



CONCOURS COMMUN INP

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

1 / REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de chimie, filière PC, du CCINP 2024 est constitué de deux problèmes indépendants :

- le premier, de chimie générale, traite essentiellement du zirconium métallique, de son hydrure ZrH_2 ainsi que de l'utilisation de son oxyde ZrO_2 , la zircone, en tant que co-catalyseur dans la synthèse du méthanol ;
- le second, de chimie organique, aborde la synthèse des salicylilhamides A et B.

Pour cette session, et *a priori* pour les suivantes, l'usage des calculatrices était **interdit**. Cette interdiction a montré que de très nombreux candidats ont du mal à mener correctement un calcul sans cet outil. Les résultats sont souvent farfelus notamment lorsque des puissances de 10 sont mises en jeu. **Point positif**, un nombre conséquent de candidats ne renoncent pas aux applications numériques : les valeurs numériques correctes de $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ (question **Q16-17**) figurent bien dans les copies.

Les deux parties couvrent un large spectre des différents thèmes de chimie abordés au cours des deux années de CPGE de la filière scientifique. Pour le premier problème, sont rencontrés des thématiques suivantes :

- architecture de la matière : atomistique, classification périodique ;
- cristallographie à travers l'étude de la structure CFC du zirconium métallique, de ses sites interstitiels et de l'hydrure de zirconium ;
- construction du diagramme énergétique des orbitales moléculaires du dihydrogène et interprétation de la modification de la liaison H-H lors de sa coordination au zirconium ;
- étude du mécanisme simplifié de la polymérisation par coordination du propylène ;
- étude thermodynamique de la synthèse du méthanol : calculs de variance pour un système particularisé, d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre standard de réaction, relation entre la constante thermodynamique d'équilibre et le rendement de la réaction, interprétation de l'influence de la pression ou de la température sur un état d'équilibre ;
- aspect cinétique et thermodynamique d'une réaction exothermique ;
- réactions simultanées ;
- étude d'un procédé industriel de rectification continue d'un mélange eau – méthanol.

Pour le second problème, les points suivants sont abordés :

- groupes caractéristiques : ester, amide, alcool et diène ;
- détermination de stéréodescripteur de centres stéréogènes ;
- étude du cycle catalytique de la réaction de Stille ;
- étude expérimentale et mécanistique d'une réaction d'acétalisation ;
- formation de liaison C-C à partir d'allyborane et par synthèse magnésienne ;
- activation électrophile ou nucléophile d'alcool ;
- macrolactonisation avec activation nucléophile ;
- analyse des pictogrammes de sécurité, des mentions de danger et conseils de prudence ;
- cinétique chimique de la réaction radicalaire ;
- formation d'un alcool primaire par hydroboration suivie d'une hydrolyse oxydante.

Le sujet comporte à la fois :

- des questions de cours : règles de construction de la configuration électronique, maille conventionnelle du cfc et étude de l'habitabilité des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques ;
- ou des questions d'application directe du cours : calculs de variance, d'enthalpie, d'entropie standard de réaction à partir de données thermodynamiques ;
- des études nécessitant davantage de réflexion : interprétation de l'évolution du rendement en fonction de la pression, de la température, de la sélectivité de deux réactions concurrentes et analyse rétro-synthétique ;
- et des questions directement en lien avec les aspects expérimentaux : distillation fractionnée, conditions opératoires optimales pour une réaction d'acétalisation.

Quelques questions ne sont pas guidées et proposent aux candidats des tâches relativement complexes qui nécessitent :

- la lecture et l'appropriation de documents aux formats divers : textes, schémas de structures ou représentations orbitales, données chiffrées ou graphiques ;
- la mise en place d'une stratégie pour exploiter ces informations et répondre à diverses questions liées à leur analyse ;
- la proposition et la critique de stratégies de synthèse.

De nombreuses questions étaient indépendantes et aucune question réellement bloquante. Les candidats ont ainsi eu la possibilité de traiter un maximum de questions avec la possibilité de rebondir sur d'autres parties du sujet. L'ensemble des candidats ont abordé les deux problèmes sans privilégier l'un par rapport à l'autre.

À noter que certains candidats utilisent toujours des notions **hors programme** telles que les lois de modération de Le Chatelier ou le calcul de variance par application de la règle de Gibbs. Ils sont alors **sanctionnés**.

D'autres ne respectent pas les **notations** de l'énoncé, notamment en RMN où la numérotation des atomes est imposée par l'énoncé. Cette dernière est trop souvent modifiée par le candidat ce qui rend compliqué la correction des copies et ce d'autant plus que le candidat omet parfois de préciser le nouvel « étiquetage » des protons ou des atomes de carbone auxquels sont liés les protons à l'origine du signal à attribuer.

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question. Toutefois, deux questions en particulier sont très mal traitées :

- la première concernant les règles de construction de la configuration électronique, restitution directe du cours (question **Q1**), est le plus souvent des plus confuses. Les noms des règles sont mal orthographiés ou confondus avec d'autres noms de physico-chimiste, le nom d'une règle ne correspondant pas à son énoncé.
- les bilans de matière sur les débits massiques du procédé industriel de rectification continue et la détermination du taux de reflux ne sont que très rarement abordés (question **Q25**).

En chimie organique, les mécanismes réactionnels ont été globalement écrits de manière rigoureuse. Toutefois, dans certaines copies les actes élémentaires ne sont pas correctement équilibrés. Beaucoup de candidats n'écrivent pas le mécanisme réactionnel attendu pour la réaction étudiée. Certains écrivent un mécanisme non demandé. Ils perdent donc ainsi un temps précieux.

En revanche, des difficultés ont pu être mises en évidence dans la prise en compte ou la justification des conditions opératoires. Trop de réponses ne sont pas assez explicites. De nombreuses imprécisions de langage sont relevées, des justifications ou des conclusions sont erronées, voire absentes ou contradictoires. Une rédaction de qualité nécessite l'emploi de termes scientifiques adéquats. Or, certains candidats restent flous dans leurs éléments de réponse.

La rédaction et la présentation des copies sont hétérogènes. Une encre lisible, une écriture claire, sans rature, des schémas précis et des représentations topologiques spatiales correctes, incluant

les doublets non-liants, sont autant d'atouts.

Nous conseillons aux futurs candidats de prendre connaissance de l'ensemble du sujet et de lire attentivement chacune des questions. L'énoncé essaie d'être le plus explicite possible afin de guider au mieux les candidats dans leur réflexion. Le contenu des annexes avec des informations importantes doit être pris en compte pour la résolution de certaines questions.

Enfin, les membres du jury encouragent les futurs préparationnaires à poursuivre leurs efforts d'assimilation et de compréhension des connaissances de cours abordées au fil des deux années de préparation.

2 / REMARQUES SPÉCIFIQUES

Dans ce paragraphe, nous reprenons le fil de l'épreuve afin d'indiquer les erreurs et maladroresses les plus fréquemment commises, ou au contraire les réponses attendues par le jury.

Problème 1 : Le zirconium et la zirconite

Q1. Comme cela a été précédemment souligné, les règles de construction sont généralement mal nommées et très mal explicitées. Il y a des confusions entre les nombres quantiques, l'état quantique de spin électronique dans le cas d'un niveau énergétique dégénéré d'orbitales atomiques et un nombre insuffisant d'électrons pour saturer ce niveau, des contresens avec un remplissage des orbitales atomiques présentant le nombre quantique principal n le plus grand.

Q2. Il y a parfois des erreurs sur les orbitales atomiques à remplir après la 5s. La détermination du nombre d'électrons de valence pouvant poser problème, le nombre d'oxydation maximal trouvé est alors +II (et non +IV). Pour le nombre d'oxydation minimal, trop de candidats n'utilisent pas la mention que le zirconium est un élément métallique et que son nombre d'oxydation minimal est donc nul car un métal ne se réduit pas !

Q3. La plupart des candidats ne maîtrisent pas l'organisation de la classification périodique en lien avec la configuration électronique. La plupart oublie donc qu'à la 6^e période, se rencontrent les lanthanides, éléments de transition du bloc f entre le lanthane ^{57}La et l'hafnium ^{72}Hf pour lesquels les 7 orbitales 4f sont remplies à 14 électrons. Ainsi le numéro atomique de l'hafnium est de $40+18+14 = 72$ avec remplissage des orbitales atomiques 4f entre autres et non 58 comme on le rencontre dans de trop nombreuses copies.

Q4. La nature de la réaction d'oxydoréduction entre le dihydrogène et le zirconium est le plus souvent apparentée à une complexation ou une insertion ou encore une réaction acido-basique. Une justification avec la variation du nombre d'oxydation est attendue.

Q5. Globalement les candidats représentent correctement la maille conventionnelle du cfc et situent correctement les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. Toutefois, on note des confusions entre ces deux types de sites, l'oubli d'un des 4 sites octaédriques (celui au centre du cube de la maille cubique). Le programme officiel stipule : « *Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité* ».

Q6. La détermination de l'habitabilité des sites interstitiels n'aboutit pas forcément à l'expression correcte des rapports des rayons attendus. La mention de valeur limite devant conduire à l'écriture d'une inégalité n'est pas systématique alors que l'énoncé mentionne une insertion « sans déformation du réseau cfc ».

Q7. Question sans réelle difficulté si les sites tétraédriques ne sont pas confondus avec les sites octaédriques et si la détermination du nombre d'atomes de zirconium appartenant en propre à la maille conventionnelle a elle aussi été réalisée. Très souvent la valeur de 1 est prise pour le nombre d'atomes de zirconium, ce qui conduit à une formule erronée....

Q8. Le volume V de la maille (mention explicite de l'énoncé) est confondu avec le volume d'un atome assimilé à une sphère ou encore le volume de l'ensemble des atomes de zirconium appartenant en propre à la maille. L'expression de la capacité volumique d'absorption en dihydrogène est alors erronée.

Q9. Il s'agit généralement d'une question très bien traitée même si on relève dans certaines copies des diagrammes énergétiques d'orbitales moléculaires correspondant à une molécule diatomique telle que le dioxygène.

Q10. Les deux conditions d'interaction entre orbitales de même symétrie et énergétiquement proches sont le plus souvent citées. Toutefois, on relève des réponses redondantes en lien avec la symétrie et le recouvrement orbitalaire. De nombreuses copies font apparaître des raisonnements très flous concernant l'identification des interactions orbitalaires, énonçant notamment que certaines orbitales du zirconium interagissent avec H_2 , mais sans préciser la nature des orbitales de H_2 ou des orbitales d du zirconium qui sont concernées. Les candidats utilisant un tableau de symétrie ne prennent pas toujours des opérations de symétrie contenues dans la molécule proposée, ce qui les amènent à conclure sur de mauvaises interactions. Enfin, la représentation de la molécule est parfois non respectée (représentation linéaire $Zr...H-H$) pour déterminer les orbitales d à prendre en compte.

Q11. Deux diagrammes énergétiques distincts sont attendus dans cette question. L'un de ces diagrammes doit montrer la « donation » électronique $H_2 \rightarrow Zr$ par l'interaction de l'orbitale occupée σ^{liante} du dihydrogène interagissant avec une des deux orbitales d du zirconium de même symétrie (d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$). L'autre diagramme doit montrer la « rétro-donation » électronique $Zr \rightarrow H_2$ par l'interaction de l'orbitale vacante $\sigma^{anti-liante}$ du dihydrogène interagissant avec l'orbitale d_{yz} . La conclusion est alors que la liaison H-H est alors affaiblie par ces deux effets, ce qui permet de modéliser la rupture de celle-ci lors de la formation de l'hydruure de zirconium. Lorsqu'elles sont abordées, les notions de donation et rétrodonation sont le plus souvent bien présentées même si de nombreux candidats ne vont pas malheureusement au bout de leur réflexion.

Q12. On relève dans certaines copies des erreurs de structures de l'anion cyclopentadiényle en lien avec la non maîtrise de la nomenclature, certaines structures acycliques étant représentées, d'autres avec des atomes de carbone trivalents porteurs d'une charge négative.

Q13. Un seul des deux complexes résultant de l'insertion-1,2 est généralement représenté. Le problème de régiosélectivité lors de cette étape est donc très mal perçu. La plupart du temps, au lieu des deux régioisomères attendus, on trouve ce qui semble s'apparenter à des stéréoisomères de conformation mais en représentation plane... La charge positive est souvent oubliée.

Q14. La macromolécule résultant d'une β -élimination n'est que trop rarement correctement représentée, les structures étant le plus souvent incomplètes, l'unité de répétition mal identifiée. La β -élimination est souvent proposée avec l'halogène et non avec le centre métallique, qui disparaît sans explication de la molécule. Un manque de rigueur est relevé sur la position des groupements méthyles et de l'alcène dans la macromolécule.

Q15. Le calcul de variance nécessite de recenser les paramètres intensifs, facteurs d'équilibres, et les relations entre ces paramètres. Le système étant particularisé, seuls les réactifs étant introduits, en proportions stœchiométriques, on attend que les candidats précisent les deux relations supplémentaires qui existent entre les paramètres de composition. Le plus souvent, les candidats se contentent de préciser qu'il y a une (et non deux) relation supplémentaire, sans que cette relation soit précisée. La relation de stœchiométrie est parfois fausse ($3X_{H_2} = X_{CO_2}$ ou $X_{H_2} = X_{CO_2}$). La relation liant X_{MeOH} à X_{H_2O} est très souvent absente.

Q16. On relève parfois des expressions littérales fausses sans nombres stœchiométriques algébriques, des valeurs numériques sans unités pour l'enthalpie et l'entropie standard de réaction, des commentaires erronés. La plupart des candidats font l'effort néanmoins de donner une valeur numérique. Le commentaire sur les signes de ces deux valeurs sont généralement corrects. Toutefois, le signe de l'entropie standard de réaction n'est pas assez systématiquement relié à la diminution de la quantité de matière en espèces gazeuses dans le système et donc du désordre.

Q17. La valeur numérique correcte de l'enthalpie libre standard de réaction est conditionnée à la réussite de la question précédente. Quelques candidats continuent de proposer une définition du rendement comme rapport d'une quantité de matière de produit obtenu sur la somme des quantités de matière des réactifs ! Certains confondent l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$, reliée à la constante thermodynamique d'équilibre, et la grandeur non standard dont le signe donne le sens d'évolution. Le commentaire en lien avec la valeur est donc le plus souvent erroné.

Q18. Cette question nécessite de dresser un tableau d'avancement en tenant compte de l'introduction initiale des réactifs en proportions stœchiométriques, de relier l'avancement chimique au rendement puis d'utiliser la relation de Guldberg et Waage. On note des erreurs dans les activités en voyant apparaître pour ces espèces gazeuses des concentrations ou une activité de l'eau égale à 1 alors qu'elle n'est pas solvant !!! L'expression de la constante d'équilibre en fonction du rendement a posé vraiment problème pour bon nombre de candidats.

Q19. De nombreux candidats se contentent de « lire » les courbes sans en donner une interprétation avec l'aide par exemple de la comparaison du quotient de réaction qui diminue si la pression augmente alors que la constante d'équilibre thermodynamique reste inchangée à température fixée. D'autres discutent de l'influence de la pression sur la constante d'équilibre thermodynamique ou citent la loi de modération de Le Chatelier qui n'est plus au programme depuis de nombreuses années.

Q20. Cette question est mieux traitée que la précédente, la relation de Van't Hoff permettant d'interpréter l'influence de la température sur la constante d'équilibre étant généralement connue. On relève néanmoins des discussions sur l'évolution de l'enthalpie libre standards de réaction ou en lien avec le signe de l'entropie standard de réaction.

Q21. Le graphe devrait permettre de conclure qu'il y a une température optimale où la réaction exothermique est favorisée du point de vue cinétique sans être complètement défavorisée du point de vue thermodynamique. On relève dans certaines copies une discussion sur un contrôle cinétique et thermodynamique alors qu'on ne considère qu'une seule réaction et que ce type de contrôle se rencontre dans le cas de deux réactions compétitives.

Q22. Là encore, de nombreux candidats se contentent de traduire avec des mots l'évolution du taux de conversion et des sélectivités en fonction de la température sans en donner une réelle interprétation. Le taux de conversion est généralement défini comme si la réaction était réalisée dans un réacteur fonctionnant en mode continu avec des concentrations d'entrée et de sortie.

Q23. Le diagramme liquide-vapeur, avec miscibilité totale à l'état liquide sans homoazéotrope, est généralement bien représenté même si on relève dans certaines copies des diagrammes avec azéotrope voire hétéroazéotrope. Cela dénote un manque d'attention dans la lecture de l'énoncé. La nature des phases dans les différents domaines délimités par les courbes d'ébullition et de rosée ne posent pas de problème. Toutefois, la composition de ces phases n'est pas complètement explicitée, notamment dans le fuseau.

Q24. Beaucoup de candidats se contentent, pour l'interprétation d'une distillation fractionnée, de représenter un « escalier » sur le diagramme isobare d'équilibre et donne une composition du distillat et du résidu en lien avec l'énoncé de la question suivante ou en désaccord avec les températures d'ébullition.

Q25. Question finale de ce cette partie peu traitée par l'ensemble des candidats même si certains parviennent à déterminer un ordre de grandeur correct du taux de reflux. Elle nécessite une réflexion sur l'analyse de la composition nécessitant le passage d'une fraction molaire à une fraction massique pour exploiter ensuite la conservation des débits massiques et celle de la matière pour le méthanol et l'eau pour la détermination du taux de reflux dans le condenseur. Les quelques candidats qui se « risquent » à aborder cette question, expriment correctement les bilans des flux massiques mais ne vont que très rarement au-delà.

Problème 2 : Synthèse des salicylihalamides A et B

Q26. Des erreurs sont relevées pour la dénomination des 4 groupes fonctionnel : amine pour amide, éther-oxyde pour ester, énone pour diène pour les plus fréquentes.... Le nom des groupes fonctionnels doit s'accompagner de la structure de la molécule ou de la représentation de la fonction. Une simple liste ne permet pas de savoir si le candidat connaît les noms des groupements fonctionnels.

Q27. Le classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold et Prelog est généralement très bien fait, avec une arborescence correcte. Il y a toutefois quelques erreurs dans la détermination des stéréodescripteurs. Le choix de passer au rang supérieur pour analyser la priorité des atomes n'est pas toujours maîtrisé ainsi C(H,C,C) serait moins prioritaire que C(H,H,C(O,C,H)). Quelques candidats continuent à citer l'électronégativité comme justification des règles CIP.

Q28. On attend une justification pour la nature des étapes **a** et **d** avec la variation du nombre d'oxydation puisqu'il s'agit respectivement d'une addition oxydante et d'une élimination réductrice.

Q29. Le catalyseur est généralement bien identifié bien qu'il soit parfois confondu avec la triphénylphosphine PPh₃ ou avec le vinylstannane. Le rôle de l'acétate de palladium en tant que précurseur de catalyseur peut cependant ne pas être bien perçu.

Q30. La structure de l'alcène formé à l'issue de l'étape **d** ne pose pas de réelles difficultés. Toutefois, certains candidats commettent des erreurs dans la représentation topologique en rajoutant le plus souvent un carbone.

Q31. L'équation-bilan de la réaction de Stille est correctement écrite si les deux questions précédentes sont correctement traitées.

Q32. On relève des erreurs dans représentation spatiale du vinylstannane **2** lorsque le candidat donne une représentation de celui-ci en « zig-zag ». Son énantiomère est ainsi représenté, voire un diastéréoisomère. Certains candidats oublient ainsi que la rotation de la molécule par rapport à un axe contenu dans le plan de la feuille modifie la position dans l'espace des groupements en dehors du plan (les groupements « vers l'avant » passent « vers l'arrière » et inversement).

Q33. La justification du caractère acide des protons de l'allylborane nécessite une discussion sur la stabilisation par mésomérie des bases conjuguées correspondantes et la représentation de formes mésomères limites. Certains candidats proposent les protons éthyléniques en écrivant une forme mésomère impossible ou les protons en α du B, au prétexte que l'atome de bore serait plus électronégatif que l'atome de carbone. Cette réponse signifie que ces candidats ont une mauvaise maîtrise de l'évolution de l'électronégativité dans le tableau périodique ou de la position des premiers éléments dans le tableau périodique.

Q34. La principale sélectivité de la transformation, en lien avec la chiralité de l'allylborane, à savoir la stéréosélectivité est le plus souvent bien perçue.

Q35. La représentation du diol **6'** ne pose pas généralement de problèmes contrairement à l'identification du principal réactif, le méthoxybenzaldéhyde, nécessaire pour réaliser cette acétalisation. De nombreux candidats proposent du dibromométhoxybenzyle ou un méthoxybenzyle sans aucun groupe fonctionnel supplémentaire. Pour les conditions expérimentales optimales, on peut lire dans certaines copies l'utilisation d'eau comme solvant, puis quelques lignes plus loin, d'un montage Dean-Stark pour éliminer l'eau !!! d'autres proposent le THF alors qu'il ne respecte pas les conditions d'utilisation d'un Dean-Stark (le THF et l'eau sont miscibles) ou encore l'APTS alors que c'est un solide et qu'il est utilisé comme précurseur du catalyseur !!! Le fonctionnement du Dean-Stark est conditionné au choix d'un solvant organique adéquat non miscibles à l'eau et moins dense que l'eau comme par exemple le cyclohexane.

Q36. Dès lors où les conditions opératoires de la réaction d'acétalisation ont été clairement données à la question précédente, le mécanisme est correctement écrit. À noter cependant que

certain candidats écrivent un mécanisme de type S_N2 au lieu d'une élimination suivie d'une addition nucléophile dans l'écriture du mécanisme d'acétalisation.

Q37. Pour répondre à cette question, le candidat doit s'interroger sur le schéma de Lewis de l'ozone (des structures cycliques n'ayant pas été sanctionnées) et l'écriture de formes mésomères limites montrant la distribution des charges. La géométrie autour de l'atome central doit alors montrer que l'ozone est polaire. Beaucoup affirment que l'ozone n'est pas polaire car composé d'atomes d'oxygène entre lesquels il n'y a pas de différence d'électronégativité.

Q38. De très nombreux candidats parlent d'activation sans préciser la nature de cette activation. Le rôle de la pyridine est généralement bien identifié. Certains représentent un chloroalcane et non un ester sulfonique, voire un carbocation.

Q39. Pour cette formation particulière d'alcynure de bromure de magnésium, la mention des constantes d'acidité données en annexe doit permettre aux candidats d'être guidés dans leur réflexion. Toutefois, nombreux citent des réactifs ou une base qui ne permettent pas la formation de l'organomagnésien souhaité ou encore une synthèse magnésienne classique à partir de bromoéthyne et de magnésium.

Q40. En général, la séquence réactionnelle attendue nécessite un nombre restreint de transformations, dans le cas présent : une oxydation contrôlée de l'alcool primaire suivie de l'addition nucléophile d'un organomagnésien. Une discussion sur la stéréosélectivité (en lien avec la question **Q34.**) et le caractère acide de l'un des protons de l'alcyne terminal (en lien avec la question **Q39.**) est ensuite attendue. Très peu de candidats soulignent ces deux inconvénients majeurs en lien avec la séquence proposée.

Q41. Les bandes observées en infrarouge sont généralement attribuées aux vibrations des bonnes liaisons même si certains parlent de groupes fonctionnels dans lesquels de nombreuses liaisons sont présentes.

Q42. De nombreux candidats utilisent un nouvel étiquetage des protons alors qu'il suffit de faire référence aux atomes de carbone qui les portent et pour lesquels la numérotation est imposée par l'énoncé. Peu interprètent la multiplicité des signaux avec le nombre et l'identification des protons auxquels sont couplés les protons responsables du signal analysé.

Q43. La plupart des candidats maîtrisent qu'un chlorure d'acyle est bien plus électrophile qu'un acide carboxylique. Toutefois la justification est le plus souvent absente ou alors, contre toute attente, la justification repose sur des arguments erronés tels que l'électronégativité. Or le chlore n'est pas plus électro négatif que l'oxygène ! La difficulté de répondre à cette question vient vraisemblablement du fait que les candidats se sont focalisés sur le caractère électrophile du carbone fonctionnel et omettent d'analyser l'aptitude nucléofuge de Cl et de OH. Pour rappel une Capacité exigible du programme officiel mentionne : « Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides, les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes et en déduire l'importance de l'activation du groupe carboxyle ». Le mécanisme de formation du composé **13** ne pose pas de problème aux candidats qui ont identifié le site nucléophile situé sur l'oxygène du phénol et l'électrophilie de la propanone. Toutefois, certains candidats proposent une S_N sur le chlorure d'acyle au lieu d'une A_N-E .

Q44. Si la formule de Planck-Einstein reliant l'énergie des photons à leur longueur d'onde est connue par un très grand nombre de candidats, très peu savent en revanche mener correctement une application numérique sans calculatrice. Le nombre d'Avogadro n'apparaissant pas dans certaines formules, l'ordre de grandeur de la longueur d'onde est alors déraisonnable. À noter que certains candidats donnent une valeur d'une fréquence et non celle attendue de longueur d'onde....

Q45. Cette question traite de la cinétique à l'échelle microscopique. De nombreux candidats oublient les coefficients stœchiométriques lors de l'application de l'A.E.Q.S. aux intermédiaires de réaction, notamment pour le brome (oubli le plus souvent du facteur 2 pour v_1 et v_{-1}). Certains oublient également les puissances dans l'expression des vitesses des actes élémentaires.

Q46. Beaucoup de candidats se contentent de reprendre quelques mentions de danger pour justifier le choix du NBS vis-à-vis du dibrome. Étonnamment, la plupart des candidats ne savent pas donner l'état physique d'une espèce chimique à l'aide des températures d'ébullition et de fusion. Les candidats oublient également que généralement les réactifs sont dilués dans des solvants, ce qui ne conduit plus à étudier les caractéristiques physiques des substances pures lors de la réaction.

Q47. De nombreux candidats ne perçoivent pas le rôle de base joué par NaH déprotonant le groupe hydroxyde et activant ainsi sa nucléophilie sous forme d'alcoolate. La nécessité de diluer afin de favoriser la réaction intramoléculaire au détriment de l'intermoléculaire est très mal perçue. De nombreux candidats affirment que la dilution va défavoriser certaines réactions acido-basiques !

Q48. Le mécanisme ne pose pas réellement de problème aux candidats dès lors qu'ils ont identifié le rôle de NaH en tant que base permettant l'activation nucléophile de l'alcool. Il est toutefois regrettable que les étapes ne soient pas correctement équilibrées dans l'écriture de mécanisme.

Q49. Si la notion de protection est très souvent bien comprise, très peu de candidats parviennent à comprendre l'intérêt du réactif TIPSOTf par rapport à TIPSCl se différenciant par leur nucléofuge.

Q50. La régiosélectivité « anti-Markovnikov » de la transformation n'a pas été perçue par de nombreux candidats. Ils proposent donc une hydratation d'un alcène acido-catalysée, menant au régioisomère du produit d'intérêt, alors qu'une hydroboration suivie d'une hydrolyse basique oxydante est attendue.