

EPREUVE ECRITE DE CHIMIE 1

**Florence DESANGES-LEVECQUE, Professeur Agrégée en CPGE
au Lycée Jacques Decour, Paris**

Le sujet de l'épreuve de Chimie 1 traitait de la synthèse d'un précurseur de l'Ouabaïne, stéroïde naturel extrait des feuilles de *Digitalis*.

Le sujet était partagé en six parties indépendantes qui recouvraient une large partie du programme de première et deuxième année. La plupart des candidats ont abordé toutes les parties du problème mais, dans l'ensemble, la chimie organique a été la partie la mieux traitée et la thermochimie la moins bien.

Le sujet était d'un niveau et d'une longueur adaptée à ce type d'épreuve. Il a permis de bien classer les candidats. Les correcteurs ont rencontré quelques excellentes copies.

Le jury tient à attirer l'attention des futurs candidats sur l'importance qui est accordée au soin apporté à la rédaction et à la présentation des copies. Les explications données doivent l'être de façon concise et précise. Beaucoup de copies sont mal écrites, voire illisibles. Les correcteurs déplorent qu'un grand nombre d'étudiants n'utilisent pas les notations de l'énoncé, particulièrement pour la numérotation des atomes de carbone qu'il convient de désigner par le numéro indiqué sur l'énoncé plutôt que de le nommer « cerclé vert » ou « cerclé rouge ». De plus, les candidats ne mettent pas suffisamment leurs résultats en valeur.

Enfin, beaucoup de copies seraient bien meilleures si les candidats faisaient un effort de cohérence et lisaient l'énoncé de façon plus attentive.

Partie 1 : Etude de la synthèse du composé 4

La nomenclature est mal maîtrisée, la question 1.1. a été mal traitée dans l'ensemble. Les dénominations sont souvent fantaisistes.

Un grand nombre de candidats ont proposé une forme énolique à deux groupes OH, ce qui était incompatible avec les données RMN.

L'étude des spectres RMN a été généralement bien menée (par les élèves ayant écrit la bonne structure de l'énol). Toutefois, il faut savoir être concis lors de l'interprétation des données RMN, sans oublier de commenter la multiplicité. De plus, certains candidats lisent mal l'énoncé et commentent le spectre RMN de 2 et non de 2 bis. Une fois encore, le souci de cohérence devrait les empêcher de faire de telles erreurs.

L'existence de deux sites électrophiles sur le composé 1 est bien connue mais le signe de l'intégrale coulombienne ne l'est pas. Les raisonnements portant sur les orbitales frontières sont bien acquis.

Les mécanismes sont bâclés par certains élèves qui indiquent sur un même schéma plusieurs étapes successives (ce qui rend le schéma vite incompréhensible) ou qui omettent d'indiquer le déplacement des doublets à partir de la troisième étape d'un mécanisme ... De plus les flèches sont encore parfois écrites dans n'importe quel sens même si une amélioration générale se fait sentir. Le jury tient à préciser qu'il a sanctionné les copies peu rigoureuses dans l'écriture des mécanismes.

Le mécanisme de la cétylisation intramoléculaire a été bien décrit mais celui de la crotonisation a eu beaucoup moins de succès.

Partie 2 : Synthèse du composé 2

De trop nombreux candidats confondent réducteurs et oxydants et proposent, par exemple, le trioxyde de chrome pour réduire une cétone en alcool (question 2.1.)

La définition de la chiralité est trop souvent fautive, incompréhensible ou imprécise (question 2.2.).

A la question 2.3, certains élèves considèrent Cl^- comme une base, capable de fixer H^+ sous forme HCl , qui réagit alors avec la pyridine. Sinon cette question a été bien traitée dans l'ensemble.

Partie 3 : Décomposition thermique du DMSO

La structure de Lewis du DMSO est souvent fautive : les candidats ont omis de compter le nombre d'électrons de valence apportés par les atomes et ont oublié par conséquent le doublet non liant sur le soufre (et parfois même aussi ceux des oxygènes !).

A la question 3.3., de trop nombreux élèves pensent que le DMSO est un solvant protique car il possède six atomes d'hydrogène...

A la question 3.4. on attendait des étudiants qu'ils fassent référence à la loi de Coulomb pour justifier la bonne dissociation des paires d'ions ; très peu ont bien répondu à cette question.

La détermination de la vitesse initiale v_0 à partir de la courbe $[\text{DMSO}] = f(t)$ a été souvent mal traitée (question 3.6.).

Les candidats ont souvent mal lu le tableau de valeurs. Beaucoup d'erreurs ont été relevées lors du calcul de $\ln [\text{DMSO}]$ et $\ln (v_0)$: des facteurs 10^3 et 10^6 ont été oubliés ou remplacés par leurs inverses. De plus, l'unité de k est souvent fantaisiste.

La question 3.9. a été mal traitée : la plupart des espèces intervenant dans le mécanisme sont des espèces radicalaires. Pour bien comprendre ce qu'il se passait, il suffisait d'envisager une rupture homolytique au sein de la molécule de DMSO ou de prendre le temps de dénombrer le nombre d'électrons de valence apportés par les atomes pour établir les structures de Lewis. Le jury regrette le manque de cohérence de certains candidats qui proposent des structures de Lewis avec des charges globales non nulles alors que les espèces sont neutres.

A la question 3.12., il fallait sommer les étapes de propagation pour trouver le bilan de la réaction ; certains additionnent les quatre étapes ce qui n'est pas correct.

La relation demandée à la question 3.13. a été établie par plus de 90 % des candidats. Malheureusement, les questions suivantes ont connu moins de succès.

Partie 4 : Diagramme binaire eau-benzène

Le tracé du diagramme binaire a été bien effectué dans l'ensemble. Toutefois l'identification des domaines du diagramme n'est pas toujours claire et prête à confusion. Il faut faire figurer de façon claire sur le diagramme si le liquide d'une part et la vapeur d'autre part constituent une ou deux phases (la mention « L+V » ne suffit pas).

La lecture du diagramme est dans l'ensemble maîtrisée.

Les notions d'eutectiques et hétéroazéotropes sont souvent confondues (question 4.4.).

Les questions 4.6.3. et 4.6.4. concernant l'entraînement à la vapeur ont été souvent mal traitées. Le schéma rencontré le plus souvent est celui d'une simple distillation voire d'un chauffage à reflux.

Le potentiel chimique est méconnu et peu de candidats osent aborder cette partie. Les notations utilisées pour écrire le potentiel chimique sont souvent confuses.

Le calcul de l'équation de la courbe de rosée a été peu et souvent mal abordé.

Partie 5 : Obtention du composé 15

L'interprétation de données infra-rouge ne pose pas de difficultés.

La réaction de Wittig est bien connue.

La question 5.5. a rarement été appréhendée correctement.

Partie 6 : Synthèse du chlorure de t-butyldiphénylsilane

La structure du diamant est bien connue. Toutefois, les applications numériques débouchent souvent sur des énormités sans aucun esprit critique de la part des candidats.

La partie sur la silice est peu abordée : sans doute parce qu'elle était située en fin de sujet.

Enfin la dernière question dans laquelle il fallait calculer un pH a été peu traitée, mais la plupart des candidats l'ayant traitée ont trouvé le bon pH.

En conclusion, ce sujet en abordant de nombreux points du programme de Chimie de première et deuxième année, a permis aux candidats de montrer leurs compétences, et a su jouer son rôle sélectif.