

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE 1

Remarques générale concernant les copies des candidats :

- Présentation des copies :

Les copies sont dans l'ensemble bien présentées, résultats encadrés à la règle ou soulignés, orthographe correcte. C'est un point positif. Les quelques copies dont la présentation laisse à désirer (écriture illisible, multiples ratures, encre trop claire, résultats jamais encadrés, questions non numérotées..) ont été sanctionnées par l'ensemble des correcteurs.

- Manque d'attention sur la question posée :

Par exemple à la question « *Tracer le diagramme d'Ellingham du carbone* » : beaucoup de candidats tracent les trois droites au lieu de donner les trois domaines d'existence/prédominance des espèces. Autre exemple, à la question : « *Conclure sur la réduction de l'alumine par le carbone* » : certains répondent « l'aluminium réagit avec le CO_2 car pas de domaine commun », c'est juste mais ici c'est hors-sujet !

On recommande (à nouveau) une **lecture attentive** de l'énoncé pour **répondre précisément** aux questions posées.

- Mauvaise lecture d'énoncé :

Par exemple à la question : « *Quelle est la nature du résidu solide éliminé par filtration* » alors qu'il est écrit dans l'énoncé « *on élimine un résidu solide de couleur rouille* », puis plus loin « *$\text{Fe}(\text{OH})_3$ solide rouille* ».

Malgré toutes ces indications, les réponses proposées sont parfois :

- « Al_2O_3 ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ » alors que l'énoncé précise qu'il s'agit d'un solide blanc
ou
- « un complexe » bien qu'il ne s'agisse pas d'un « précipité » ou d'un « résidu solide ».

Pour le diagramme d'Ellingham, les réactions doivent être écrites avec UNE mole de O_2 ; les réactions électrochimiques associées à l'électrolyse de l'alumine ne se produisent pas en solution aqueuse.

Dernier exemple : à la fin du sujet de chimie organique, page 11, on fait réagir BzCl dans la pyridine. L'énoncé précise à la page 7 : $\text{Bz} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ benzoyle.

Beaucoup de candidats ont pris C_6H_5 à la place. Le type de mécanisme addition/élimination ne marche plus et propose des mécanismes de type S_N !

Dans ce qui suit, on indique, entre parenthèses, les moyennes brutes des notes attribuées à un ensemble de question.

Enfin, le souci de ce rapport est de faire le point sur l'état actuel des connaissances des candidats de cette session en chimie et de préparer au mieux les futurs candidats en espérant qu'ils tiendront compte des remarques.

1- Etude comparative de quelques propriétés de l'aluminium et du magnésium

1.1 Atomistique

- 1.1.1 Les règles sont généralement bien connues, même si la confusion des noms (Hund, Pauli, etc.) est fréquente. Ce qui, cependant, pose problème est l'énoncé **précis** des règles : on trouve encore cette année des « *électrons qui ne peuvent pas être appareillés* ». Pour le principe d'exclusion de Pauli, il est préférable, pour éviter toute ambiguïté, de se référer aux quatre nombres quantiques plutôt qu'à « *l'état quantique* », notion plutôt vague.
- 1.1.2 Les configurations électroniques et le nombre d'électrons de valence des atomes sont généralement corrects.
- 1.1.3 La place dans la classification (numéro de la colonne) peut poser problème à certains candidats.
- 1.1.4 Le nombre d'oxydation maximal du magnésium et de l'aluminium est correct. Par contre, le nombre d'oxydation nul n'est que trop rarement cité (*moyenne pour ces 4 questions : 7,65/10*) !

1.2 Energie de première ionisation

- 1.2.1 Dire que l'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire pour former l' « *ion* » correspondant ne suffit pas. L'état physique, la température ne sont que trop rarement précisés.
- 1.2.2 Erreurs fréquentes dans le nombre d'électrons à prendre en compte pour le calcul de σ et donc dans le calcul des charges effectives. Des charges effectives de signe négatif sont même proposées par certains candidats !
- 1.2.3 Les limites du modèle de Slater et la non distinction des électrons de type s et p ne sont pas maîtrisées (*moyenne pour ces 3 questions : 3,02/7*).

1.3 Etude cristallographique de l'aluminium et du magnésium

- 1.3.1 La maille conventionnelle *cfc* est bien dessinée, ce qui n'est pas toujours le cas de la maille *hc*.
- 1.3.2 Le rapport c_{Mg}/a_{Mg} , lorsqu'il n'est pas connu, est généralement bien retrouvé (*moyenne pour ces 2 questions : 3,23/7*).
- 1.3.3 On relève des erreurs dans le calcul du nombre de motifs de la maille *hc*. La notion de coordinence est confondue avec celle de la multiplicité.
- 1.3.4 Le calcul de compacité ne pose pas de problème. On relève encore des compacités supérieures à 1 (*moyenne pour ces 2 questions : 2,86/5*) !
- 1.3.5 Les représentations dans les trois plans de coupe demandés posent un véritable problème dans le dernier cas où certains des centres des sites T ou Ω sont oubliés.
- 1.3.6 Les valeurs limites des rayons des atomiques « logeant » dans chacun de ces sites sont connues. La démonstration de leur expression un peu moins (*moyenne pour ces 2 questions : 2,49/7*).
- 1.3.7 Il n'y a pas de réel problème pour cette question si les précédentes ont été correctement traitées.
- 1.3.8 Si la taille des atomes ne permet pas d'envisager des alliages d'insertion dans le site interstitiels, il ne peut alors s'agir que d'alliage de substitution. Ce n'est manifestement pas une évidence pour les candidats traitant cette dernière question (*moyenne pour ces 2 questions : 1,59/5*).

1.4 Diagramme de phases Aluminium/Magnésium

- 1.4.1 Les formules des composés définis D_1 et D_2 sont généralement bien établies.
- 1.4.2 Le diagramme binaire est plutôt dessiné correctement en ce qui concerne la courbe de *liquidus*. Le *solidus* pose plus de problème. La composition dans les différents domaines en est alors affectée (*moyenne pour ces 2 questions : 3,38/5*).
- 1.4.3 De nombreuses définitions, diverses et variées, du point d'eutexie sont citées, certaines rigoureuses, d'autres plus fantaisistes et confondues avec celle d'un point indifférent.
- 1.4.4 Si les courbes de refroidissement sont souvent bien tracées, un mélange dans les méthodes de calcul de la variance apparaît fréquemment : sur un même diagramme, variances générales et variances particularisées se succèdent (*moyenne pour ces 2 questions : 4,21/10*).

1.5 Etude de la réduction de l'alumine

- 1.5.1** L'approximation d'Ellingham n'est pas « $C_p^\circ = 0$ », ou encore « $\Delta_r G^\circ$ indépendant de T », ou encore « $\Delta_r C_p^\circ$ indépendant de T » !
- 1.5.2** Les droites (1), (2) et (3) sont bien identifiées, mais, trop souvent sans la moindre explication liée à l'entropie ou à la variation du nombre de mole total en constituant gazeux (*moyenne pour ces 2 questions : 1,87/4*).
- 1.5.3** Il y a de nombreuses erreurs dans l'attribution des domaines d'existence/prédominance du carbone et de ses oxydes, le plus souvent les domaines étant inversés. La dismutation de CO à basse température est mal perçue.
- 1.5.4** De nombreux candidats mènent, jusqu'à leur terme, les calculs de $\Delta_r G^\circ$ pour le couple Al/Al₂O₃ sur le domaine de température considéré. C'est nécessaire pour la question suivante.
- 1.5.5** Cette dernière question et la discussion qu'elle amène quant à la réduction possible, en fonction de T, de l'alumine par le carbone ou le monoxyde de carbone ne peut correctement être traitée que si l'ensemble l'a été (*moyenne pour ces 3 questions : 3,08/10*). Il est regrettable que de nombreux candidats concluent cette étude sur la réduction possible de l'aluminium par le dioxyde de carbone !

1.6 Analyse de la teneur en Al d'un minerai

Les questions de chimie des solutions sont toujours aussi mal traitées par la majorité des candidats. Les trois dernières ne sont que très rarement abordées alors qu'il s'agit d'un exercice des plus classiques.

- 1.6.1** Il y a des erreurs dans l'écriture des équations des réactions mises en jeu lors de l'hydratation des oxydes métalliques en hydroxydes métalliques. On voit notamment apparaître des espèces ioniques !
- 1.6.2** Le diagramme de prédominance/existence, lorsqu'il n'est pas inversé, laisse souvent apparaître tous les complexes successifs de Al(OH)₄⁻, d'indice de coordination de 1 à 3.
- 1.6.3** Question sans réelle difficulté (*moyenne pour ces 3 questions : 2,14/4*).

Les questions suivantes ont été particulièrement délaissées alors que l'énoncé guide les candidats.

- 1.6.4** L'équation de la réaction d'attaque en milieu basique du précipité, Al(OH)₃(s), est correctement équilibrée. La nature chimique du précipité rouille n'est pas systématiquement associée à celle de Fe(OH)₃(s), alors que l'énoncé rappelle qu'il s'agit d'un solide rouille (*moyenne pour cette question : 0,8/2*).
- 1.6.5** La réaction entre les ions hydroxyde restant et les ions oxonium est généralement oubliée. Celle entre le complexe Al(OH)₄⁻ et les ions oxonium conduisant à la formation du précipité, Al(OH)₃(s), est néanmoins mieux perçue. Seul le volume de soude versé pour lequel cette réaction a lieu est le plus souvent erroné. Le calcul de la constante d'équilibre est, lorsqu'il est traité, correct (*moyenne pour cette question : 0,3/4*).
- 1.6.6** La quantité d'alumine contenue dans le minerai ne peut être correctement déterminée que si les questions précédentes ont été traitées. Il faut également veiller à tenir compte de la stœchiométrie (*moyenne pour cette question : 0,09/3*) !

1.7 Electrolyse de l'alumine, Al₂O₃

- 1.7.1** Il convient de se poser la question : quel est l'anion de la cryolithe pour lequel on demande une écriture de Lewis ? La question, une fois la réponse trouvée, est des plus simples. Ce n'est manifestement pas une évidence pour une grande majorité de candidats puisque nombreux sont ceux qui proposent des structures de l'anion, AlF₆³⁻ de la cryolithe avec le sodium (*moyenne pour cette question : 0,52/3*) !
- 1.7.2** Les ions constitutifs de l'alumine se déduisent d'un calcul de nombre d'oxydation (*moyenne pour cette question : 0,83/2*).
- 1.7.3** De nombreux candidats identifient l'anode (graphite), la cathode (aluminium) à la question suivante, sans pour autant préciser la réaction électrochimique ayant lieu en milieu anhydre.
- 1.7.4** Même remarque qu'à la question précédente.

- 1.7.5** L'équation de la réaction d'électrolyse ne pose pas de réelle difficulté aux candidats ayant correctement répondu aux questions précédentes. Le rôle de la cryolithe, permettant d'abaisser la température de fusion de l'alumine (de 2320 K à 1230 K) et d'obtenir alors un sel fondu, n'est pratiquement pas perçu (*moyenne pour ces 3 questions : 1,39/8*).
- 1.7.6** La relation entre l'enthalpie standard de réaction et la différence de potentiels standard des couples redox mis en jeu dans cette réaction d'électrolyse n'est pas connue. Le signe de cette grandeur est le plus souvent négatif alors qu'il s'agit d'une réaction non spontanée !
- 1.7.7** Cette question indépendante du reste est le plus souvent traitée correctement. Toutefois, les deux phénomènes (surtensions et chute ohmique) ne sont pas forcément simultanément cités (*moyenne pour ces 2 questions : 0,28/4*).
- 1.7.8** La plupart des candidats éprouvent de réelles difficultés à faire le lien entre l'énergie E , la tension U et l'intensité I alors qu'il s'agit de questions traitées dès la classe de terminale. La relation entre la masse d'aluminium et le rendement semble alors des plus compliquée ! (*moyenne pour cette question : 0,07/2*).

2- Etude de la synthèse du taxol

2.1 Etude spectroscopique de la cyclohexane-1,3-dione

- 2.1.1** Il y a de nombreuses erreurs liées soit à une formule erronée de la cyclohexane-1,3-dione confondue avec celle d'un diol ou d'un composé aromatique, soit à la non considération du plan de symétrie afin de déterminer la multiplicité des signaux. Enfin, cette multiplicité n'est pas systématiquement justifiée, d'où une **non attribution des points** (*moyenne pour cette question : 2/4*).
- 2.1.2** L'équilibre céto-énolique est généralement envisagé mais l'énol proposé n'est pas toujours celui qui est conjugué alors que c'est forcément en désaccord avec les signaux observés en RMN. Le nombre de massif n'est que trop rarement justifié : la symétrie de la molécule n'est en rien responsable puisque l'énol est dissymétrique. La raison est liée à un autre tautomère en équilibre avec le précédent (*moyenne pour cette question : 3,33/8* !)
- 2.1.3** Il est nécessaire de réfléchir un tant soit peu pour l'attribution des bandes IR. Les tables fournies donnent des « fourchettes » de nombre d'onde observé. Il est possible de quitter ces « fourchettes » et d'observer des déplacements de nombre d'onde en raison notamment de fonctions conjuguées.
- 2.1.4** L'équilibre mis en jeu est correctement nommé. La stabilité de l'énol est due, non pas « à la mésomérie » comme on peut le lire dans nombres de copies, mais à la conjugaison ! Le mécanisme de l'équilibre céto-énolique est correctement écrit. L'oubli de flèches opposées rendant compte de la renversabilité du processus est sanctionné (*moyenne pour ces 2 questions : 3,99/8*).

2.2 Transformation de la dione

- 2.2.1** Le rôle du carbonate de potassium (agissant en tant que base faible, cf pKa fournis en données) est surprenant au vu des réponses de certains candidats : « oxydant », « desséchant »...
Pour justifier son utilisation, il convient de discuter de la stabilité de la base alors formée à partir du carbonate et de la cyclohexane-1,3-dione.
- 2.2.2** La représentation du montage à reflux devant comporter un ballon surmonté d'un réfrigérant à eau fait apparaître dans de nombreuses copies une colonne Vigreux, voire un thermomètre en tête de réfrigérant (le montage étant alors hermétique).
L'intérêt du montage est par contre bien maîtrisé (*moyenne pour ces 2 questions : 2,71/5*).
- 2.2.3** Le calcul du nombre d'insaturations de **3** est le plus souvent correct. En ce qui concerne la structure de ce composé, il est surprenant que certains candidats positionnent les deux groupes méthyles en position autre que celle en α des deux fonctions carbonyles, soit sur l'atome de 2 de la cyclohexane-1,3-dione. Le mécanisme de cette réaction dialkylation en α des deux fonctions carbonyles est sans difficulté.

- 2.2.4** Le principe de la recristallisation et le choix du solvant sont généralement bien maîtrisés. Certains candidats confondent cependant re-cristallisation et cristallisation fractionnée, fusion et dissolution... (*moyenne pour ces 2 questions : 4,05/10*).
- 2.2.5** Comme pour les ions carbonate, on découvre de nombreuses et variées propriétés de l'APTS pour justifier son utilisation : oxydant, base de Lewis, acide beaucoup plus fort que l'acide sulfurique, solvant, composé aprotique... Son rôle de catalyseur est généralement connu.
- 2.2.6** Le mécanisme de la réaction d'acétalisation est généralement bien écrit même si on note parfois l'absence des flèches en sens opposé. La structure de **4** et les techniques générales pour améliorer le rendement sont correctement citées (*moyenne pour ces 2 questions : 3,38/8*).
- 2.2.7** La structure de l'énolate formé à partir de **4** et de LDA est correctement écrite. Les structures des produits secondaires un peu moins (*moyenne pour cette question : 0,65/2*).

2.3 Action d'un alcynure

- 2.3.1** L'amidure, base permettant de former l'alcynure se retrouve parfois fixé à la triple liaison $C\equiv C$! L'équation de la réaction de formation de **6** n'est pas le plus souvent équilibrée.
- 2.3.2** La structure de **7bis** pâtit de celle de l'alcynure. Le mécanisme de sa formation ne pose pas de problème (*moyenne pour ces 2 questions : 2,31/6*).
- 2.3.3** La déshydratation de **7bis**, qui s'effectue *in situ* n'est pas systématiquement justifiée, même si le mécanisme, souvent réduit à une E_2 , est présenté.
- 2.3.4** La structure de **8** déduite de l'hydrogénation partielle de **7** est correcte. L'utilisation du catalyseur de Lindlar est bien perçue (*moyenne pour ces 2 questions : 3,53/9*).
- 2.3.5** Le décompte des électrons de valence des atomes de carbone, pour la construction des OM de l'anion carbure, est souvent faux ! Le réactif utilisé pour former l'éthyne à partir de cet anion est des plus farfelus. Généralement, les candidats proposent le dihydrogène !
- 2.3.6** Le diagramme des OM est correctement construit (*moyenne pour ces 2 questions : 1,42/6*).
- 2.3.7** L'étude de la symétrie des OM est rarement abordée, leur nomenclature est connue. La valeur de l'indice de liaison est fonction du nombre d'électrons de valence de l'ion dicarbure. Des incohérences entre cette valeur et le schéma de Lewis de l'ion sont à noter.

2.4 Formation d'un carbanion vinylique

- 2.4.1** La déprotection et la formule de **9** ont été généralement bien vues. Par contre, le choix de l'acétone se limite souvent à son caractère de solvant. Rares sont les candidats qui envisagent son rôle de réactif (*trans*-acétalisation) permettant de déplacer l'équilibre (*moyenne pour ces 2 questions : 1,92/10*).
- 2.4.2** Les protons acides sont plutôt bien identifiés ainsi que la structure du dianion. Si les candidats citent la mésomérie comme facteur stabilisant de la base conjuguée, les formes mésomères sont rarement écrites. On trouve pour le gaz dégagé N_2 aussi bien que H_2 , CH_4 ou SO_2 (*moyenne pour cette question : 2,18/7*).
- 2.4.3** Les étapes opératoires de l'étape **12** → **13** se résument souvent à une distillation ou à une recristallisation. Les différentes étapes de traitement d'un brut réactionnel n'ont pas laissé de grands souvenirs (*moyenne pour cette question : 0,66/5*).
- 2.4.4** On note du chrome sous toutes ses formes dans le réactif de Sarret (CrO_3^- , Cr_2O_3 ...).

2.5 Préparation de la chaîne latérale du taxol

- 2.5.1** La structure de l'ylure de phosphore permettant de former **17** est souvent incomplète, chargée et jamais globalement neutre... La fin de la question ne pose pas de problème (*moyenne pour ces 2 questions : 3,09/8*).
- 2.5.2** On a souvent droit aux quatre stéréoisomères de configuration de **18**. Les représentations de Cram des époxydes respectent rarement des angles de 109° . On note également des erreurs sur les relations d'énantiomérisation et/ou de diastéréoisomérisation (*moyenne pour cette question : 1,14/5*).
- 2.5.3** On observe généralement un dépassement de la règle de l'octet pour l'atome d'azote de l'anion triazoture. Le mécanisme de passage de **18** à **19** est bien écrit (*moyenne pour cette question : 1,55/4*).

- 2.5.4** L'action de l'alcool sur le chlorure de benzoyle confondu avec le chlorobenzène est trop souvent une SN_2 , au lieu d'un mécanisme de type addition-élimination. La pyridine intervient, souvent et à tort, en tant que base déprotonnant l'alcool (*moyenne pour cette question : 0,45/4*) !
- 2.5.5** Le catalyseur utilisé pour une réaction d'hydrogénation d'alcène est connu (*moyenne pour cette question : 1,21/3*).
- 2.5.6** Cette dernière question était ouverte sur l'écriture d'un mécanisme simplifié analogue à l'hydrogénation. Les réponses sont décevantes (*moyenne pour cette question : 1,3/3*).