

EPREUVE DE CHIMIE 1

par Jean-Louis OLIVÉ, Professeur
à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Le sujet de l'épreuve écrite de Chimie 1 était cette année divisé en six parties indépendantes, trois d'entre elles, la deuxième, la quatrième et la sixième, étant sensiblement d'égale importance du moins en ce qui concerne la notation, les trois autres ayant moins de poids dans la note définitive.

Ce sujet proposait l'étude d'un composé pharmaceutique, commercialisé sous le nom de Viagra. Il envisageait la synthèse du principe actif, le sildenafil, et l'étude physico-chimique de certains constituants intervenant dans cette synthèse, dans l'excipient ou encore dans l'enrobage. Le candidat était donc, dès l'abord, confronté à une page entière de réactions traduisant les principales étapes de cette synthèse, puis à une liste des constituants de l'excipient et de l'enrobage et, afin qu'il ne soit pas trop dérouté, il était prévenu que toutes les étapes et tous les produits ne seraient pas nécessairement étudiés.

Les deux premières parties étaient consacrées à la chimie organique ; la première envisageait certains aspects de la synthèse du sildenafil et la deuxième faisait essentiellement appel aux réactions de substitution électrophile appliquées dans un premier temps à l'éthoxybenzène, modélisé par le phénol et ses orbitales moléculaires calculées par la méthode de Hückel. La troisième partie concernait l'étude thermodynamique de solutions constituées d'acide nitrique et d'eau. La quatrième partie abordait l'étude de la réduction d'un dérivé aromatique nitré par le chlorure stanneux, à partir du diagramme $E = f(\text{pH})$ de Sn , puis celle de la stabilité de l'étain ; la cinquième envisageait le rôle de l'hydrogénophosphate de calcium présent dans le noyau de l'excipient à partir de calculs de pH de solutions. L'étude du dioxyde de titane, un des constituants de l'enrobage, faisait enfin l'objet de la dernière partie du sujet proposé.

Jugé tout à fait dans le programme, équilibré, bien dosé et très large, le sujet a permis une bonne sélection et, sur l'ensemble des copies, toutes les questions ont été abordées. Certains correcteurs ont cependant reconnu s'être attendus, à la lecture du sujet, à de meilleures réponses de la part des candidats.

Les statistiques déterminées pour chaque question ou groupe de questions, à partir des feuilles de notations remplies pour chaque copie par les correcteurs, traduisent leur compréhension et leur résolution par les candidats.

Partie I : Aspects de la synthèse du sildenafil

La plupart des correcteurs s'accordent pour reconnaître que cette partie a été plutôt bien traitée.

La proposition d'un mécanisme pour la synthèse de **B** (alkylation SN_2 d'amine secondaire), la justification de l'ion ammonium intermédiaire et le choix du solvant le mieux adapté (questions 1.1 et 1.2) n'ont donné lieu qu'à des réponses à moitié satisfaisantes, et ceci dans plus de 84% des copies.

Par la suite, les correcteurs ont noté beaucoup d'erreurs dans le mécanisme de la saponification (question 2) pour lequel 58% seulement des candidats n'ont pu obtenir que 60% de la note maximale. Les questions 3 et 4 (synthèse du composé **H** et rôle de la triéthylamine, obtention du sildenafil par action de la tétrahydropyrazine **K** sur le chlorure de sulfonyle **J**) ont été assez bien traitées dans 75% des copies.

Partie II : Méthode de synthèse du composé G (chlorure de l'acide 2-éthoxy benzoïque)

Les conditions de la réaction de nitration de l'éthoxybenzène, et surtout l'application de la théorie des orbitales frontières pour la détermination de l'interaction prépondérante, pour celle de l'orbitale à étudier et celle de l'isomère nitré du phénol majoritaire (questions 5.1 et 5.2), ont donné lieu à de bonnes réponses (72% de la note maximale) dans 75 et 88% des copies respectivement. Cependant certains correcteurs ont été navrés de constater qu'un nombre non négligeable de candidats ne connaissaient pas l'acide nitrique ou confondaient acide nitrique et acide nitreux !

Les réponses apportées à la question 5.3 relative à la chromatographie sur couche mince ont été peu satisfaisantes et deux-tiers seulement des candidats ont été crédités de 30% de la note attribuée à cette partie du sujet. Le principe même de ce type de chromatographie et surtout la signification des termes, phase fixe, éluant, solvant, sont très mal connus.

Par la suite, si la détermination du composé **N** (chloration d'un benzène disubstitué) (question 6) ne semble pas avoir posé trop de difficultés aux candidats, les règles de Hollemann ont semblé souvent oubliées et leur utilisation est demeurée très imprécise. Une méthode d'obtention de l'acide 2-éthoxy-5-nitrobenzoïque (question 7) à partir de **N** (passant par la carbonatation d'un magnésien par exemple) n'a été proposée, et encore de façon insuffisante (25% de la note), que dans moins de 28% des copies.

Si les réponses à la question 8 (obtention de **P** à partir de **G**) sont restées encore peu satisfaisantes celles apportées aux questions 9.1 et 9.2 (compréhension de la stratégie de synthèse adoptée) ont été bien meilleures dans 70% des copies. Enfin la question 9.3 relative à l'attribution du ou des signaux du spectre RMN de **Q** (chlorure de l'acide 4-éthoxybenzoïque) a donné lieu à des réponses assez satisfaisantes (72% des candidats ont obtenu en moyenne plus de 56% de la note globale).

Partie III : Etude thermodynamique des solutions d'acide nitrique et d'eau

Si 56% des candidats ont su apporter une réponse, à moitié satisfaisante seulement, à la question 10 concernant la vérification de la loi de Raoult à partir de l'expression du potentiel chimique d'un constituant d'une solution idéale, ils ont été plus de 68% à donner la relation existant entre le potentiel chimique et l'activité d'un constituant d'une solution réelle, avec pour référence le corps pur (question 11).

Les calculs relatifs à l'activité de l'acide nitrique avec pour référence le corps pur, à partir de données expérimentales, puis la détermination du coefficient d'activité dans chaque cas (question 12) ont été peu satisfaisants ; 26% seulement des candidats n'ont obtenu en moyenne que 19% de la note prévue.

Terminant cette troisième partie, les questions 13.1 et 13.2, concernant la loi de Henry pour les solutions diluées idéales, puis la relation entre le potentiel chimique et l'activité d'un constituant d'une solution réelle avec pour référence le corps infiniment dilué, ont été abordées dans les mêmes conditions que la question 10 précédente. Enfin la question 13.3 demandant des calculs relatifs à l'activité de l'eau référée au corps infiniment dilué n'a été envisagée que dans 6% des copies ; les réponses ont été beaucoup trop insuffisantes, pour ne pas dire nulles, ne représentant qu'une moyenne de 3% de la note prévue.

Partie IV : Etude de la réduction du chlorure stanneux

Le classement, selon le nombre d'oxydation de Sn, des espèces obtenues à partir de cet élément (question 14) et le calcul des potentiels redox standard E°_6 et E°_7 (questions 15.1 et 15.2) n'ont pas posé de difficultés aux candidats ; on trouve en effet des réponses tout à fait correctes ou assez satisfaisantes dans 86 et 82% des copies, respectivement.

Par la suite, l'étude de la dismutation et le calcul des pH limites (questions 16.1 et 16.2), la détermination des frontières verticales (questions 17.1 et 17.2), la détermination du couple présent entre les deux pH de dismutation (question 18), le placement des espèces obtenues à partir de l'étain dans les différents domaines du diagramme $E = f(\text{pH})$ (question 19) et, enfin, la démonstration que le passage de E à F dans l'étape 5 correspond à une réduction (question 20) ont été abordés de façon assez satisfaisante (50 à 64% de la notation attribuée à chaque question) par une majorité de candidats (de 58 à 75%).

La détermination des domaines de corrosion, d'immunité et de passivation de l'étain (question 21) ou encore la stabilité de l'étain à $\text{pH} = 1$ (question 22), envisagées dans pratiquement 50% des copies, ont donné lieu à des réponses moyennement correctes.

Enfin aux questions 23.1, 23.2 et 23.3, faisant appel aux courbes $I = f(E)$, une minorité de candidats (moins de 30%) ont su apporter des réponses intéressantes, mais partielles.

Partie V : Rôle de l'hydrogénophosphate de calcium présent dans le noyau

Certes, concernant cette partie et ainsi que l'a relevé un correcteur, il eut été plus judicieux de parler de monohydrogénophosphate de calcium plutôt que d'hydrogénophosphate, mais cette imprécision n'était somme toute que relative dans la mesure où les formules des phosphates apparaissaient.

Cette partie ne comportant que trois questions relatives à des calculs de pH, à la détermination de réaction prépondérante ou au calcul de constante d'équilibre a été jugée "catastrophique" par les correcteurs (5 à 8% seulement des candidats ont été capables d'obtenir moins de 10% des points attribués à ces questions).

Partie VI : Etude du dioxyde de titane

Le début de cette dernière partie qui envisageait la détermination de rapports r/R dans un cristal ionique constitué d'anions (rayon r) et de cations (rayon R), dans le cas de cations en site tétraédrique d'anions, puis en site octaédrique et enfin en site cubique (questions 27.1

et 27.2), a donné lieu à des réponses moyennement satisfaisantes dans 56% des copies. Par la suite, l'inégalité à respecter entre le rapport r/R et les valeurs numériques limites calculées pour les occupations tétraédrique, octaédrique et cubique (question 28.1) ont fait apparaître beaucoup de confusions, surtout dans l'utilisation des signes \geq et \leq , mais aussi dans la détermination de la coordinence la plus favorable (question 28.2) et des erreurs dans la détermination de la coordinence de l'anion dans le TiO_2 rutilé (question 29) ; (questions abordées par 48 à 44% des candidats pour une note moyenne représentant 25 à 22% de la note globale).

Le calcul de la masse volumique de TiO_2 (question 30) a rarement été effectué correctement ; on note beaucoup trop d'erreurs concernant le nombre d'atomes par maille à prendre en compte et surtout les unités utilisées pour la masse volumique (15% des candidats ont obtenu une moyenne correspondant à 12% de la note prévue).

Les structures électroniques de Ti , Ti^{4+} , O et O^{2-} (question 31) ont dans l'ensemble été données, avec quelques erreurs cependant, par 62% des candidats.

Enfin, si la question 32 relative à la levée de dégénérescence des orbitales d quand un cation est dans un champ octaédrique a encore reçu des réponses assez satisfaisantes de la part de 40% des candidats, les dernières questions du sujet proposé, 33.1 à 33.4, se rapportant au schéma de bandes de TiO_2 , au nombre de niveaux par bandes, au remplissage de ces bandes, au schéma de bandes de TiS_2 et aux conclusions concernant le caractère isolant ou conducteur de TiO_2 et TiS_2 , n'ont été abordées, avec des réponses beaucoup trop insuffisantes (7% des points prévus), que dans 10 à 12% des copies.

En conclusion, le sujet proposé cette année a sans aucun doute touché un large volet du programme, donnant ainsi la possibilité aux candidats de montrer les différentes facettes de leurs connaissances et l'épreuve de chimie 1 a tout à fait rempli le rôle sélectif que l'on était en droit d'attendre.

Certains correcteurs ont reconnu avoir été plutôt agréablement surpris par la présentation des copies, mais, comme les années précédentes, beaucoup déplorent un manque de rigueur dans la rédaction et l'orthographe, dans la justification des réponses qui doivent rester succinctes mais précises et dans l'utilisation de vocabulaire non approprié.