

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 traite de la synthèse du motif « aryldihydrofurane » présent dans de nombreux alcaloïdes. La synthèse envisagée ici utilise la vanilline comme précurseur.

Le sujet est partagé en neuf parties indépendantes qui recouvrent l'essentiel du programme de première et deuxième année. La plupart des candidats ont traité le problème dans l'ordre de l'énoncé si bien que la thermochimie, la synthèse du polymère et la chimie des solutions ont été les parties les moins abordées.

Les notions de première année PCSI sont les plus mal traitées, voire ne sont pas traitées du tout. C'est le cas pour le modèle de Slater, la cinétique et le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène. **Les candidats doivent savoir que la préparation du concours s'effectue sur deux ans et que le programme des trois trimestres de PCSI est important pour les concours.**

Le problème propose des questions qualitatives d'analyse de résultats obtenus ou des questions de réflexion. Le jury attend des réponses argumentées par une démarche scientifique et non une discussion de style café du commerce avec des réponses faites au hasard. Ainsi s'il faut dégazer une solution de Coca-Cola avant de doser l'acide phosphorique, c'est pour retirer le dioxyde de carbone contenu dans la solution qui fausserait le dosage. Ce n'est pas pour éviter que l'ampoule de coulée n'explose sous la pression ! Si lors du dosage acide base effectué pour suivre la cinétique, de l'eau glacée est utilisée, c'est pour réaliser une trempe et bloquer la cinétique et non pour empêcher des vapeurs toxiques d'acide chlorhydrique. Le souci de cohérence n'est vraiment pas assez développé. Ainsi, lors de la recherche de structure d'une molécule, des candidats trouvent un indice d'insaturations de cinq et proposent une molécule qui ne possède pas cinq insaturations. De même il n'est pas rare que la molécule proposée ne soit pas cohérente avec les indications retirées du spectre RMN.

La présentation des copies est très variable. Si certaines pourraient servir de modèle, d'autres s'apparentent à des brouillons. **Le jury rappelle que la numérotation des questions doit être respectée, que les réponses doivent être justifiées et rédigées et que les résultats essentiels doivent être mis en évidence.** Certaines copies sont incompréhensibles

car les règles élémentaires de l'orthographe ne sont pas respectées. L'infinitif semble être totalement interchangeable avec le participe passé pour les verbes du premier groupe.

Le jury déplore un manque général de rigueur dans l'exposé des mécanismes en chimie organique (flèches de déplacement de doublets qui ne partent pas des doublets ou orientés dans le mauvais sens ...).

La calculatrice était interdite, les calculs demandés étant tout à fait faisables.

Partie 1 : Etude du composé 9 à partir de la vanilline 1.

C'est la première étape qui a posé le plus de problème et qui a donné lieu au plus grand nombre de réponses fantaisistes.

La réaction d'acétalisation est bien connue, ainsi que le rôle de l'APTS mais la réaction est rarement indiquée comme renversable.

Les conditions opératoires de l'ozonolyse ne sont pas connues. Les réponses comme « O₃, H₂O » paraissent bien succinctes.

Les hydrogènes acides n'ont pas toujours été bien identifiés : les H benzéniques ou les H du groupe méthyle de l'ester ont été proposés. L'effet - M du groupe C=O n'est pas systématiquement proposé comme justification.

Partie 2 Détermination de la structure du produit 10

L'observation principale est l'incohérence entre les réponses : une fonction aldéhyde est par exemple identifiée en RMN1H et en IR mais n'apparaît pas dans la formule proposée pour le composé 10. Il semblerait que de nombreux candidats aient voulu absolument placer la fonction ester signalée dans les données.

Partie 3 : Obtention du motif « aryldihydrofurane »

Si on fait abstraction des erreurs de formule développée pour CH₃SO₂Cl, le mécanisme d'obtention du composé 15 (AN/E) est correctement décrit. L'intérêt et le rôle de la triéthylamine ne sont que très rarement bien explicités. Le caractère basique du tertiobutylate de potassium et la substitution nucléophile intramoléculaire lors du passage du composé 14 au composé 15 sont également bien décrits.

Par contre les questions 3.5 à 3.7 font partie des plus mal traitées. L'existence de deux carbones asymétriques ne suffit pas à affirmer qu'une molécule est chirale. Les notions fondamentales de stéréochimie (énantiométrie , diastéréoisométrie , détermination de configuration absolue) ne sont pas maîtrisées. De plus, les candidats ont souvent mal répondu à la question concernant le nombre de stéréoisomères que possède le composé 15 : 15 est une molécule, donc ici un stéréoisomère de configuration. Chirale, 15 possède un seul

énantiomère (et non deux), et deux diastéréoisomères (et non quatre). En revanche, si **15** avait été un composé décrit par une simple formule plane (de stéréochimie non précisée), il aurait été possible d'affirmer qu'un tel composé pouvait présenter quatre stéréoisomères de configuration.

Les candidats ont identifié sans hésitation la réaction de Wittig.

Partie 4 : Synthèse d'un nouvel aldéhyde aromatique

Curieusement les réponses sont ici très contrastées et finalement les 3 bonnes formules (composés **20, 21, 22**) n'ont été trouvées que par un nombre réduit de candidats.

Manifestement la fonction nitrile pose problème : son nom d'abord (on trouve amine, amide, imine ...) et ensuite son caractère de dérivé d'acide qui par définition redonne l'acide par hydrolyse.

Partie 5 : Obtention de l'éthane-1,2-diol

La question 5.1 fait partie des plus mal traitées. Un manque de rigueur, beaucoup de confusions sont à déplorer (pour énormément de candidats « inerte => sans influence »). La loi de Le Châtelier est souvent mise en avant comme justification ; l'inconvénient de l'air relève trop souvent de considérations cinétiques !

Si le sigle MCPBA est connu, il n'en est pas de même de sa formule développée (on trouve R-O-O-R, RC(O)-O-O-R)

La question 5.3 est dans l'ensemble peu et mal traitée. Quelques candidats ont donné une structure avec 16 électrons mais en général ils ont corrigé d'eux-mêmes l'erreur d'énoncé demandant la « configuration électronique du dioxygène ». En revanche, la grande majorité des candidats a oublié le cours de 1^{ère} année sur les OM du dioxygène et les OM sont rarement représentées.

La cristallographie est en général bien traitée, mais on note l'oubli, assez fréquent, de la constante N_A d'Avogadro, dans l'expression de la masse volumique du cristal d'argent.

Les calculs de Slater (encore une partie du programme de 1^{ère} année oubliée) ne sont que très rarement menés à bout correctement (parfois le calcul du Z^* est juste posé, les candidats renâclant à faire un calcul numérique très simple ...). Le calcul de l'énergie d'ionisation a donné lieu à de très nombreuses erreurs de raisonnement.

L'état gazeux n'est que très rarement signalé dans la définition de l'énergie de première ionisation. De nombreuses fois, on peut lire « les énergies d'ionisation de Cu et Ag sont identiques car ils sont dans la même colonne de la classification périodique ».

De trop nombreux candidats ne savent pas exprimer la constante d'équilibre de la réaction redox à cause d'erreurs de coefficients dans l'expression littérale.

L'exploitation des courbes intensité-potentiel révèle une très mauvaise compréhension des phénomènes électrochimiques. Les principales erreurs concernent les réactions aux électrodes. Les candidats savent qu'à l'anode (resp. la cathode) il se produit une oxydation (resp. une réduction) mais proposent des réactions chimiques et non des réactions électrochimiques dont le sens doit être clairement indiqué.

Concernant le procédé de purification du cuivre, rares sont les réponses précises, claires et sans contradictions. Il ne suffit pas d'énoncer toutes les réactions d'oxydation et de réduction possibles, même celles qui ne sont pas suggérées (couples H^+/H_2 ou O_2/H_2O), pour être sûr de ne rien oublier. Le raisonnement, qui s'appuie sur les courbes $i = j(E)$ est nécessaire et impératif.

Partie 6 : Etude de la cinétique d'une réaction d'hydrolyse

L'acide chlorhydrique est un acide fort en solution aqueuse et donc l'écriture HCl dans l'équation de dosage n'est pas acceptable.

En ce qui concerne la cinétique, la nécessité d'une trempe, la méthode de dégénérescence d'ordre et les conclusions classiques de la méthode intégrale sont relativement bien connues. L'adaptation au volume a néanmoins posé quelques difficultés : si l'expression littérale $c_0 \cdot V_p = c_a \cdot V_a$ a toujours été trouvée, il y a eu énormément d'erreurs sur les volumes à considérer.

Les réponses sont parfois expéditives : « la courbe représentative de la fonction $1/V_a = f(t)$ est une droite et cela traduit un ordre deux pour la réaction ». Quelques explications supplémentaires sont nécessaires !

L'expression du coefficient directeur kC_a / V_p n'est que très rarement trouvée.

A ce niveau on peut signaler que certains candidats ont perdu du temps à ré-établir les conclusions pour tous les ordres (0, 1 et 2).

Partie 7: Etude du mélange binaire éthane-1,2-diol-eau

Pour la description du diagramme, beaucoup de réponses sont incomplètes et imprécises ; la nature des phases se limite à liquide ou solide (voire gazeuse !).

Le point remarquable s'est vu rebaptisé de «point invariant», «point indifférent», ...

La confusion entre fraction molaire et fraction massique conduit à une mauvaise réponse pour la question 7.4

En ce qui concerne l'utilisation du glycol comme antigel, les candidats ont du mal à formuler clairement leur réponse : c'est le mélange eau-glycol qui a une température de cristallisation inférieure à $0^\circ C$ et non l'eau pure.

Partie 8 : Utilisation de l'éthane1,2-diol pour la synthèse de polymères

Rarement traitée cette partie montre qu'il y a encore beaucoup de travail pour que cette nouvelle partie du programme soit mieux considérée ; même la formule de l'unité de répétition du PET est rarement correcte ! De même, la plupart des candidats ne savent pas définir un matériau thermoplastique.

Les mécanismes contiennent des erreurs classiques : ignorance du rôle du sodium face à un alcool, intervention d'une catalyse par ions H^+ en milieu basique (et réciproquement), départ de groupes chargés négativement en milieu acide, etc.

Partie 9 : Dosage de l'acide citrique

Les réponses à la question 9.1 montrent à quel point il peut être dangereux de faire de la chimie compte-tenu des nombreux risques d'explosion ! Plus sérieusement, le CO_2 et son caractère acide ne sont que très rarement proposés.

Si les pKa sont bien associés aux points d'intersection, leur valeur est souvent lue directement sur l'échelle de gauche .. , d'où la valeur commune de 7.

La relation à l'équivalence et donc la valeur de la concentration sont rarement correctes.