

EPREUVE ECRITE DE CHIMIE 1

Jean-Louis OLIVÉ, Professeur à l'E.N.S.C. de Montpellier

Le sujet de l'épreuve écrite de Chimie 1 se rapportait à divers aspects soulevés par la synthèse d'un précurseur du Kalihinol C appartenant à une famille de diterpénoïdes marins, les kalihinanes. Ce sujet était cette année divisé en sept parties indépendantes, d'inégale importance du moins en ce qui concerne la notation. Il ne présentait pas de difficultés majeures et faisait tout d'abord une large place à la chimie organique avant de traiter de cristallographie, de l'étude thermodynamique d'un métal et de son oxyde et de faire appel, enfin, à la chimie des solutions.

Jugé tout à fait dans le programme, le sujet s'adressait à des candidats maîtrisant les fondamentaux du cours de première année et de deuxième année et a permis une bonne sélection. Il n'a pratiquement jamais été traité en totalité convenablement, mais il a donné à chaque candidat la possibilité d'approfondir les domaines qu'il connaissait le mieux afin d'en tirer le meilleur avantage.

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 1 : Etude stéréochimique du Kalihinol C

Les réponses apportées à la question 1.1 montrent que la notion de chiralité se résume pour beaucoup à l'existence de centres asymétriques, ce qui constitue une définition incomplète.

La question 1.2 relative au nombre de centres asymétriques du Kalihinol et à la configuration absolue de certains d'entre eux a été bien traitée dans l'ensemble.

Les réponses à ces deux questions ont été satisfaisantes à 70% dans 97% des cas.

Partie 2 : Détermination de la structure du produit de départ 2

Les questions portant sur le nombre d'insaturations (2.1) et l'attribution des bandes de vibration en spectrométrie IR (2.2) ont conduit, en général, à des réponses satisfaisantes, à 89%, pour 97% des candidats.

Par la suite, si l'attribution des signaux du spectre RMN du composé **1** et la justification de leur multiplicité (question 2.3) ont donné lieu à des réponses acceptables (73% de la note maximale dans 90% des copies), la structure du composé **1** (question 2.4) n'a guère tenu compte dans l'ensemble des résultats établis précédemment (nombre d'insaturations non respecté, formule brute incorrecte, déplacement chimique des protons en désaccord avec les données, ...). La réponse à la question 2.5 a découlé de la précédente, la chimiosélectivité étant généralement bien traitée avec les données dès que la structure de **1** était exacte.

Partie 3 : Etude de la synthèse du triène 8

La structure du composé 3 a pu être correctement établie dès lors que les réponses aux questions précédentes étaient tout à fait satisfaisantes. Cependant le nombre d'équivalents de LDA n'a été que rarement justifié et le mécanisme attendu pour le passage de 2 à 3 est demeuré incomplet dans la mesure où l'action du LDA sur la fonction hydroxyle de 2 n'était pas envisagée. Le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium, lors de l'hydrolyse finale, n'a pratiquement jamais été indiqué (57% environ des candidats ont obtenu 46% de la note attribuée à l'ensemble de cette question).

Les questions 3.2 et 3.3 concernant le réactif permettant la formation du dérivé 5 à partir de 4 et la structure du composé 6 à partir des données IR en particulier ont été assez bien traitées (réponses satisfaisantes à 64% dans 80% des copies). De nombreuses copies ont proposé cependant la

saponification de l'ester **4** pour obtenir l'alcool **5**, ce qui est inexact, au lieu d'envisager la réduction de l'ester par LiAlH_4 qui permet le passage direct à l'alcool de structure souhaitée.

Les réponses à la question 3.4 relatives à la formule topologique du phosphonium **7** et à l'équation-bilan de la réaction du $n\text{-BuLi}$ sur ce même phosphonium sont demeurées souvent confuses et insuffisantes (réponses dans 27% des copies pour une moyenne ne représentant que 17% de la note maximale).

Partie 4 : Structure cristalline de la chromite ; obtention du trioxyde de chrome

La représentation de la maille conventionnelle du réseau cfc (question 4.1.1) a donné lieu dans l'ensemble à de bonnes réponses. On peut regretter toutefois que certains candidats n'aient pas bien lu l'énoncé qui demandait simplement la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique et que d'autres aient pu confondre structure cfc et structure cc.

Les questions suivantes (4.1.2 à 4.1.4) relatives au nombre d'ions O^{2-} , puis Fe^{2+} , Cr^{3+} par maille et à la formule de la chromite ont été abordées dans plus de 90% des copies avec une moyenne correspondant à 77% de la notation maximale. Cependant le degré d'oxydation du chrome est demeuré souvent non précisé et, par la suite (questions 4.1.5 et 4.1.6) on a pu constater de nombreuses erreurs dans les conditions géométriques d'occupation des sites octaédriques et tétraédriques ainsi d'ailleurs que dans les applications numériques concernant la masse volumique de la chromite (question 4.1.7).

La configuration électronique du chrome n'a pas été toujours correctement donnée bien que l'énoncé ait spécifié qu'il s'agissait d'un élément n'obéissant pas à la règle de Klechkovski, alors que le degré d'oxydation maximal du chrome et son nombre d'oxydation dans le chromate de sodium et le trioxyde de chrome ont donné lieu à des réponses tout à fait satisfaisantes (questions 4.2.1 et 4.2.2)

Les structures de Lewis pour l'ion CrO_4^{2-} et pour CrO_3 (question 4.2.3) ont été dans l'ensemble correctement données mais la prévision de la géométrie de ces deux éléments à l'aide de la méthode VSEPR (question 4.2.4) est demeurée souvent imprécise et erronée.

Partie 5 : Etude de la synthèse de la lactone **19, précurseur du Kalihinol C**

Cette partie a dans l'ensemble été assez bien traitée, à l'exception de quelques points, par 70% des candidats qui ont su obtenir pratiquement plus de 50% des points attribués aux différentes questions.

La structure du composé **9** (question 5.1) ne semble pas avoir posé de difficultés aux candidats, même si on a pu noter quelques erreurs dans la position de la double liaison résultant du type de réaction (Diels-Alder) bien précisé, lui, dans la plupart des copies.

De façon identique les structures des composés **11** et **12**, (question 5.2), **13**, résultant d'une réaction de Wittig (question 5.3) et **18** (question 5.6) ont été correctement données dans l'ensemble, même si dans ce dernier cas certains candidats ont envisagé d'arrêter l'hydrogénation de l'alcyne, en présence de nickel de Raney, au stade de l'alcène.

Dans la question 5.4, l'action d'un organomagnésien sur un alcyne "vrai" n'a été donnée correctement que dans un faible nombre de copies et la réaction d'un organomagnésien sur un ester, conduisant à un alcool tertiaire après hydrolyse, semble très mal connue ou oubliée. Beaucoup de

réponses proposent l'obtention d'une cétone, après addition-élimination de RMgX sur l'ester ! Par la suite, si le mécanisme de l'addition nucléophile de l'organomagnésien "acétylénique" sur la cétone est en général correct, l'hydrolyse nécessaire en fin de réaction est souvent attendue en vain (question 5.5). Ces dernières questions et la question 5.7, concernant le mécanisme de la formation de la lactone **19**, par une réaction analogue à celle d'un alcool avec un chlorure d'acyle, n'ont été abordées que par 35 à 45% des candidats qui n'ont obtenu que 27 à 37% des notes maximales.

Partie 6 : Dosage d'une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$

Cette sixième partie a, sans nul doute, été la moins bien traitée par les candidats qui ont paru peu inspirés, voire rebutés, par cet aspect de chimie des solutions.

A l'exception des questions 6.1.1 à 6.1.4 assez bien abordées dans respectivement 90 à 70% des copies avec des réponses représentant plus de 50% des notations prévues, toutes les autres questions, de 6.1.5 à 6.3.6, n'ont donné lieu dans l'ensemble qu'à très peu de réponses, dans

10%, 6% et moins de 5% des copies. Ces réponses extrêmement peu satisfaisantes ne représentaient qu'un très faible pourcentage des points attribués dans chaque cas (de 25% pour quelques unes à 6% et 4% pour les autres).

Ainsi parmi les remarques générales relatives à cette partie, on peut dire que les diagrammes potentiel-pH sont souvent bien identifiés mais pas toujours exploités avec pertinence ; on note des confusions entre les domaines de prédominance des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} mais également des confusions entre domaine d'existence et domaine de prédominance de certaines espèces ; beaucoup de candidats ne savent pas équilibrer convenablement une réaction électrochimique et par ailleurs la demi-équivalence n'est souvent pas considérée comme le moment du dosage où les concentrations en acide et base conjugués sont égales, ce qui conduit à des résultats peu cohérents (il arrive que l'on trouve des valeurs de pH supérieures à 15 en solution aqueuse !).

Partie 7 : Obtention du nickel de Sabatier

La question 7.1.1 relative à la définition de la variance a donné lieu à des réponses dans 72% des copies (55% des points attribués), les candidats ne précisant pas qu'il doit s'agir de paramètres intensifs et indépendants. Le calcul de la variance demandée n'a généralement pas posé de problème, mais son interprétation et son utilisation sont demeurées souvent imprécises.

Le calcul de l'enthalpie libre standard de la réaction envisagée entre $\text{NiCO}_3(\text{s})$, $\text{NiO}(\text{s})$ et $\text{CO}_2(\text{g})$ (question 7.1.2) a conduit, comme pour la question précédente, à des réponses moyennement satisfaisantes dans 74% des cas.

L'influence d'une augmentation de la température puis l'influence d'une augmentation de la pression sur l'équilibre étudié (questions 7.1.3 et 7.1.4) se sont souvent traduites par des réponses confuses et le calcul de l'affinité du système, à 298 K, pour différentes pressions de CO_2 , n'a été abordée que dans 47% des copies avec des réponses peu satisfaisantes (31% de la note maximale).

Par la suite, dans la question 7.2.1, l'approximation d'Ellingham a été généralement bien énoncée, mais concernant la question 7.2.2, la définition de la réaction de formation d'un corps pur composé, réaction de formation de ce corps pur à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence à la température considérée, n'a pas été explicitement définie.

En réponse à la question 7.2.3, bon nombre de candidats ont oublié d'écrire la réaction envisagée pour une mole de $\text{O}_2(\text{g})$, comme le précisait pourtant l'énoncé ; la question 7.2.4 demandant d'attribuer les courbes proposées aux couples envisagés a donné lieu à des réponses correctes.

Le changement de pente observé dans le diagramme d'Ellingham pour le couple NiO/Ni (question 7.2.5), correspondant à la fusion du métal, n'a pas été bien perçu ; les candidats qui ont abordé cette question (48%) se sont, pour la plupart, contentés d'écrire qu'il y avait changement d'état physique, sans autre précision sur celui-ci ni sur le constituant impliqué et sans justification.

Les équations des segments de droite correspondant au couple NiO/Ni, pour $T < T_{\text{fus}}$ et $T > T_{\text{fus}}$, n'ont été envisagées que dans 33% des copies et ont conduit à bien des erreurs (16% seulement de la note globale dévolue à cette question 7.2.6).

La possibilité de réduction de NiO par le dihydrogène gazeux et donc l'exploitation correcte du diagramme ont été rarement trouvées dans les copies (question 7.2.7).

La dernière question (7.2.8) relative à la détermination des pressions partielles des différentes espèces gazeuses présentes à l'équilibre n'a guère été abordée que par 33% des candidats qui ont obtenu en moyenne 5% de la note maximale !

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.