

Rapport de l'épreuve écrite de Chimie 1, 2008, filière PC Claude ANIES, professeur agrégé en CPGE

Le sujet de chimie 1, construit autour d'une synthèse du *Linderol A*, portait sur un ensemble de problématiques, couvrant différentes notions au programme des classes préparatoires de PCSI et PC.

La chimie organique reste, en général, la partie privilégiée des candidats. Au contraire, la chimie inorganique, aussi bien de 1^{ère} que de 2^{nde} année, est abordée avec beaucoup moins de succès. Les meilleures copies se trouvent parmi les candidats traitant correctement l'ensemble des questions. Celles-ci, dans l'ensemble, ne présentent aucune difficulté car très proches des connaissances de cours qu'un élève de CPGE, voir de pré-bac, se doit de maîtriser !

La plupart des candidats sont le plus souvent gênés par leurs connaissances trop approximatives. Il y a de nombreuses réponses confuses dues à une mauvaise interprétation des questions. Le vocabulaire précis et adapté n'est pas toujours maîtrisé. Enfin, la rédaction, la présentation des résultats, la précision d'écriture des mécanismes réactionnels peuvent faire défaut dans certaines copies.

Rares sont les candidats qui respectent l'ordre des questions. Ils ne sont pas pour autant pénalisés, tant que le correcteur peut clairement identifier, par le respect de la numérotation, les réponses aux questions posées par le sujet.

Questions 1 : Stéréochimie du Linderol A

Cette partie portait sur des questions usuelles de stéréochimie. Elle a été abordée par l'ensemble des candidats, mais de façon très inégale.

La définition de la chiralité est souvent mal énoncée conduisant alors à des conclusions du type : « le (-)-*Linderol A* est achiral car non superposable à son image dans un miroir » ! Il y a confusion entre présence de carbones asymétriques sur la molécule et chiralité de la molécule. Certains candidats peuvent commettre des erreurs dans le décompte des stéréocentres. En ce qui concerne la détermination de leur configuration absolue, il est nécessaire que le candidat fasse paraître clairement le classement des 4 substituants, en respectant la numérotation adoptée par l'énoncé.

Les représentations en perspective de la conformation dite « chaise » du cyclohexane et du cycle à 6 atomes de carbone du *Linderol A* conduisent à des erreurs : direction des liaisons axiales ou équatoriales non respectées, représentations d'énantiomère ou de diastéréoisomère du cycle.

Questions 2 : Formation de l'éthanol

L'approximation d'Ellingham est correctement citée. Cependant, l'équation de la réaction de formation de l'éthylène gazeux est dès plus farfelue. La notion d'état standard de référence n'est pas assimilée pour une grande majorité des candidats !

Beaucoup ne donnent pas d'expression correcte de la constante d'équilibre de formation d'éthanol à partir d'éthylène. La plupart du temps, ils ne tiennent pas compte de la quantité de matière totale en constituant gazeux.

Le calcul de la valeur de $\Delta_r G^\circ$ ne pose que très rarement problème. On note cependant, dans certaines copies, l'absence d'unités correctes associées à sa valeur numérique ! Le calcul de α est tributaire de l'expression de K . Il est, le plus souvent, faux, voire exprimé en mole !

Les lois de déplacement d'équilibre sont correctement citées mais sans être correctement appliquées à l'équilibre étudié. Il y a de nombreuses confusions entre une réaction *exo-* et *endothermique* et le lien avec le signe de $\Delta_r H^\circ$!

L'unité de l'affinité chimique est souvent absente. Cependant, la relation entre le signe de cette grandeur et le sens d'évolution est correct. Certains candidats confondent encore affinité chimique et affinité chimique standard !

La fonction d'état dont les variations sont constantes au cours de la transformation *adiabatique* semble être citée un peu au hasard. Le calcul de la variation de température maximale conduit, lorsqu'il est abordé, à une valeur négative, sans aucune logique avec l'énoncé !

Questions 3 : Diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

C'est généralement un ensemble de questions correctement traitées jusqu'à la question 3-1-5. On note cependant quelques erreurs sur la miscibilité du mélange (liquide). En effet, certains candidats évoquent même une miscibilité partielle eau-éthanol !

La notion d'idéalité du mélange liquide, au vu du diagramme binaire, est mal maîtrisée. On lit parfois dans certaines copies des inversions entre la courbe de rosée et d'ébullition.

Nombreux sont les candidats qui notent la présence, dans les domaines II et IV, d'un seul liquide et d'une phase gazeuse, en contradiction éventuellement avec leur réponse précédente. Il y a, par ailleurs, confusion entre azéotrope et eutectique.

L'allure des courbes d'analyse thermique de *refroidissement* sont parfois mal représentées : problème de rupture de pente, représentation de courbes d'échauffement et non de refroidissement ! Pour la courbe correspondante à la composition de l'azéotrope, la justification du palier à partir du calcul de la variance est la plupart du temps mal justifié.

Peu de candidats abordent l'exploitation du diagramme. Le théorème des moments chimiques est le plus souvent mal maîtrisé. La lecture de la composition des phases présentes est souvent erronées. L'analyse, en fonction de la composition initiale du mélange à séparer, de la nature du distillat et du résidu de distillation est souvent fautive...

Questions 4 : Utilisation de l'éthylène dans la synthèse de polymère

Cette partie est dans l'ensemble mal traitée. L'expression de la vitesse d'amorçage v_a (confondue avec celle d'initiation) est souvent fautive en raison de la mauvaise application de l'AEQS. Les réponses aux deux dernières questions concernant la cinétique de polymérisation sont correctes sans que les précédentes ne le soient, ce qui laisse l'examinateur quelque peu songeur quant à l'origine douteuse de la solution...

Questions 5 : Synthèse du Linderol A

Cette partie de chimie organique est le plus souvent correctement traitée même si certaines questions semblent gêner quelques candidats.

Ainsi, le calcul du nombre d'insaturations pose problème, certaines structures proposées pour le malonate de diéthyle étant en contradiction avec le résultat précédent...

Les questions relatives à l'analyse IR et RMN ^1H ne présentent pas de difficultés majeures. Cependant, les vibrations IR peuvent être attribuées non pas à une liaison mais à une fonction chimique pouvant présenter éventuellement plusieurs liaisons.

L'analyse RMN ^1H doit s'appuyer sur les valeurs des déplacements chimiques, sur l'intégration ainsi que sur la multiplicité des raies. Peu de candidats remarquent que le malonate de diéthyle est symétrique !

L'extraction d'un arôme naturel se fait généralement par hydrodistillation, dont l'étude expérimentale a été menée dès la classe de seconde alors que l'étude théorique, basée sur les diagrammes binaires liquide-vapeur, est réalisée en classe de Spéciale PC. Il y a de nombreuses confusions entre analyse d'un mélange (éventuellement par CCM) et analyse structurale par IR ou RMN d'un composé *pur* dans le but d'établir sa structure !

Le rôle du carbonate de potassium est correctement perçu mais il y a des erreurs sur le nom de la fonction chimique formée ainsi que sur le mécanisme mis en jeu.

Beaucoup de candidats n'analysent pas le rôle de l'éthanol, solvant, mais aussi source de protons dans la formation du composé **8'**. Le mécanisme de formation de **8** à partir de **8'**, de type E1cb , est souvent écrit de façon concertée !

Rares sont les candidats qui s'aperçoivent que la présence des protons de la fonction phénol de la vanilline ne permet pas d'appliquer les conditions opératoires développées sur le véralraldéhyde.

Il y a de nombreuses erreurs dans la représentation de Lewis du DMSO (absence principalement du doublet non-liant porté par S), d'où des réponses fausses pour sa géométrie et sa réactivité vis-à-vis de l'iodométhane. Il y a peu de réponses correctes sur la structure du composé **10**.

L'équilibre tautomérique entre **3** et **3'** est correctement cité ainsi que la plus grande stabilité de **3** devant **3'**. La présence d'une liaison H intramoléculaire est néanmoins peu perçue.

Les précautions expérimentales à respecter lors de la formation d'un organomagnésien ainsi que les équations-bilan des réactions secondaires sont rarement complètes.

La représentation de Lewis de BF_3 , sa géométrie ainsi que celle du complexe ne posent pas de réel problème. La structure du composé **5** est parfois fautive.

Beaucoup de candidats voient en le méthanol un réactif d'estérification et non le solvant utilisé pour la réaction de saponification. Le mécanisme de cette dernière réaction est rarement complet ! La formation de dioxyde de carbone lors de la décarboxylation de **11** ainsi que le mécanisme de cette réaction sont correctement présentés lorsque le candidat aborde cette question.

Le passage de **13** à **14** selon une réaction de Wittig est correctement traité, au contraire de la réaction de dihydroxylation conduisant à **15** ou de la réaction de cétylation. Il y a donc de nombreuses erreurs sur les structures de ces deux derniers composés, l'intérêt d'utiliser la propanone en tant que solvant étant mal perçue.

La structure de **17** est correcte, mais il y a des erreurs dans celle du chlorure d'éthanoyle, ainsi que dans l'écriture du mécanisme de type SEAr . On note peu de réponses correctes sur les quantités de AlCl_3 à utiliser dans la réaction d'acylation ainsi que sur la justification.

La réaction d'hydrolyse est mal définie, son intérêt lors de la réaction précédente pas clairement expliqué. Les réponses à la question sur la transformation du composé **17** en **18** selon une réaction d'hydrolyse acide sont parfois déroutantes et du type : « réalisation d'une hydrolyse acide en milieu anhydre » !

La gêne stérique responsable de la régiosélectivité observée lors de la formation de **19** est évidente pour la plupart des élèves alors que le mécanisme de cette réaction, à proposer par analogie avec celui de la réaction d'acylation d'un alcool, l'est beaucoup moins.

Enfin, l'augmentation de la chaîne latérale en vue d'obtenir le *Linderol A* inspire très peu de candidats.

Questions 6 : Etude du cuivre et de sa chimie en solution aqueuse

Cette dernière partie porte sur la stabilité des complexes du cuivre en milieu ammoniacal. Elle est abordée par les candidats à nouveau de façon très inégale.

La configuration électronique du cuivre (exception aux règles) est le plus souvent correcte. Le décompte des électrons de valence pose cependant problème. Quant à la famille auquel le cuivre appartient : on trouve dans certaines copies alcalin, alcalino-terreux voire halogène...

Le calcul de la densité du cuivre, en adoptant un réseau de type cfc, ne présente pas de difficultés. Néanmoins on lit parfois des densités exprimées en kg.m^{-3} ! Le calcul de la coordinence pose à nouveau problème. La compacité du réseau cfc est connue.

Certains candidats éprouvent des difficultés à exprimer correctement les nombres d'oxydation du cuivre. L'attribution du domaine de prédominance du cuivre(I) est souvent fausse.

Le calcul de β_1 , ainsi que celui des pentes des segments de droite, ne posent pas de problème particulier contrairement à celui de β_2 . Le calcul du pH d'une solution aqueuse d'ammoniac, base faible, se fait sans difficultés. Cependant, on ne lit pas souvent les hypothèses à vérifier pour appliquer la formule classique du cours ! Enfin, les deux dernières questions sont correctement traitées lorsque les précédentes l'ont été...