

## **I. STATISTIQUES DE L'ÉPREUVE**



## **II. OBSERVATIONS GÉNÉRALES**

L'épreuve de chimie doit permettre de vérifier la capacité du candidat à critiquer des valeurs, un protocole, mettre en œuvre une démarche de résolution, s'adapter aux différentes situations. Il ne saurait se résumer en une restitution mécanique des connaissances qui doivent plutôt servir de soubassement à la construction de la résolution des questions. Ainsi, pour plusieurs questions de l'épreuve, le candidat ayant exercé son esprit critique et d'initiative se distingue souvent positivement.

## **III. COMMENTAIRES SUR LES DIFFÉRENTES PARTIES DU SUJET**

Ce sujet sur le vin permettait l'étude d'un produit courant en couvrant une large partie du programme : chimie des solutions (propriétés acido-basique et d'oxydoréduction, dosages), chimie organique (écriture des schémas de Lewis, mécanismes réactionnels, synthèse, ...). Mises à part certaines rares copies, les candidats ont traité de manière équitable les parties A et B.

### **Chimie des solutions**

Les candidats ont montré une certaine maîtrise dans l'écriture des schémas de Lewis même si on peut regretter l'oubli du doublet non liant du soufre par certains alors que la nucléophilie du soufre est évoquée plus loin dans le sujet, ce qui aurait dû permettre à ces candidats de corriger leur erreur.

L'étude des propriétés acido-basiques de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  a été difficile pour de nombreux candidats. Le jury a relevé les difficultés suivantes. Confusion entre constante d'acidité et constante de basicité. Diagramme de distribution (ou courbes de répartition) mal exploité voire non compris (malgré le fait que sa signification soit rappelée). Méthode des tangentes utilisée comme « une recette », « un couteau suisse » alors qu'elle n'a pas d'utilité ici. Confusion entre pH à l'équivalence et pKa d'un couple acide/base. Incompréhension parfois du terme « inflexion ». Perte de temps à commenter l'allure *complète* de la courbe pH-métrique alors qu'on demandait d'étudier avec attention le *début* de la courbe. Incompréhension du fait que  $\text{H}_2\text{SO}_3$  se comporte comme un acide fort (il est dissocié à plus de 90 % au début du dosage) avec toutes les conséquences que cela entraîne : valeur du pH initial, absence d'une première inflexion. Peu ont constaté qu'à la deuxième demi-équivalence les courbes de distribution (des espèces chimiques  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ ) se croisent et qu'on a alors  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}]$  et  $\text{pH} = \text{pKa}_2$ .

Par contre on peut se féliciter que la plupart des candidats sache utiliser un diagramme de prédominance acido-basique et réussisse à conclure efficacement à partir de ce diagramme.

On rappelle que si deux espèces chimiques forment un couple oxydant/réducteur, elles ont *nécessairement* des nombres d'oxydation *différents*, alors que si elles forment un couple acide/base ces nombres sont *identiques*.

Le dosage du  $\text{SO}_2$  total qui ne présentait pas de difficulté particulière a posé, de manière surprenante, de très sérieuses difficultés de divers ordres. L'action de la solution aqueuse de soude a orienté des candidats vers un dosage « hybride » mélangeant acide/base et oxydant/réducteur voire un dosage par titrage en excès ou en retour, alors qu'il s'agissait un « simple » titrage d'oxydoréduction : la question 9 (pourtant bien traitée) amenait d'ailleurs les candidats à aller dans cette voie et les couples oxydant/réducteur étaient donnés. A propos de l'équation de la réaction, elle a été souvent écrite à l'« envers » et la relation à l'équivalence est devenue parfois une relation entre un réactif et un produit. Ces erreurs démontrent des incompréhensions profondes de la notion de dosage par titrage et le manque de recul de certains candidats.

Le jury a apprécié que les candidats développent les étapes de leur raisonnement. Ainsi, il est **indispensable** d'écrire l'équation de la réaction avant d'écrire une relation entre quantité de matière à l'équivalence **entre les réactifs** (fort heureusement les nombres stœchiométriques valaient 1 ici !).

### Chimie organique

De nombreux candidats ont rencontré des difficultés en chimie organique. Nous allons reprendre quelques points « saillants ». Le jury tient à préciser qu'il a valorisé les candidats qui ont utilisé correctement le formalisme des flèches courbes, développant ainsi une succession cohérente d'étapes dans l'écriture des mécanismes réactionnels.

Il est important, dans ce qui va suivre, de bien maîtriser les grands types de réaction, les notions de nucléophilie et d'électrophilie, d'identifier correctement un atome d'hydrogène labile en position «  $\alpha$  ».

Dans la question 10, beaucoup n'ont pas compris que l'ion hydroxyde joue son rôle de base en déprotonnant le groupe -OH de l'anion C, ce qui permet ensuite au groupe  $\text{SO}_3^{2-}$  d'être éliminé et de reformer l'aldéhyde initial.

La question 13.4 traite d'une réaction analogue à la réaction d'aldolisation crotonisation vue dans les questions 13.1 et 13.2 (qui ont été plutôt bien traitées). Par analogie, le benzaldéhyde reste l'électrophile sur lequel le nucléophile issu de la déprotonation de l'anhydride éthanoïque va s'ajouter. Une réaction d'addition élimination permet alors d'obtenir le groupe  $\text{CH}_3\text{CO}-$  sur la position donnée par la figure. Après une étape d'élimination E2, la molécule cible est obtenue.

Cette question de type tâche complexe est d'une difficulté supérieure à celle des autres, mais le candidat doit garder à l'esprit que pour ce type de question la démarche est valorisée (même si elle n'aboutit pas toujours) et que lorsqu'un tel mécanisme est demandé, ce même candidat doit penser à mobiliser les grands principes vus au cours de sa formation.

Le jury précise aussi que si dans cette question l'intermédiaire est donné, c'est pour aider le candidat dans sa réflexion et non pas pour que ce dernier essaie à « tout prix » de faire correspondre un mécanisme hypothétique à la formation de cet intermédiaire.

Dans la question 14, il fallait comprendre que le point de départ était l'action du carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (base) sur le phénol (acide) afin d'obtenir un phénolate (puis il s'en suivait une  $\text{S}_{\text{N}}2$  sur le dérivé bromé).

Dans la question 15, les candidats ont manqué de recul lors d'une stratégie de synthèse assez classique. Ici, l'allongement de la chaîne carbonée avec la création d'une liaison carbone-carbone devait orienter les candidats vers la synthèse d'un organomagnésien qui était ensuite mis en présence de carboglace.

La question 16 a malheureusement confirmé certaines lacunes : identification d'un atome d'hydrogène labile en position  $\alpha$  et identification du rôle de la triéthylamine  $\text{Et}_3\text{N}$  en tant que base. Ainsi, il semble opportun de faire mémoriser aux étudiants, au cours de leur formation, quelques acides et bases couramment rencontrés lors d'une synthèse en chimie organique afin qu'ils identifient clairement leurs rôles.

Le produit 2' est un anhydride d'acide formé par réaction d'addition nucléophile suivie d'élimination. Le jury rappelle que le candidat doit examiner avec attention la structure des composés proposés afin d'analyser les transformations chimiques qui ont été réalisées.

La dernière question a posé beaucoup de problème. L'activation électrophile est réalisée par  $\text{BCl}_3$ , qui est un acide de Lewis. Il joue alors un rôle tout à fait comparable à celui de  $\text{HI}$  dans la question 17 (question pourtant bien traitée). Le jury tient à attirer l'attention des candidats sur le fait que si le sujet invite à écrire, par exemple, une formule de Lewis d'une espèce chimique (question 19 précédente), c'est souvent pour l'exploiter ensuite. Ainsi, c'est bien la lacune électronique de l'atome de bore qui a un rôle prépondérant et qui permet la fixation des atomes d'oxygène de la molécule à déprotéger.

#### **IV SUGGESTIONS**

Le jury recommande aux candidats d'être plus rigoureux dans l'écriture des mécanismes réactionnels. Les flèches courbes rendent compte du déplacement des doublets d'électrons et partent donc d'un doublet et non d'une charge électrique.

L'exploitation d'un dosage doit être plus méthodique. Comme le jury l'avait suggéré les années précédentes, l'établissement d'un plan de résolution permet au candidat de mettre en valeur son raisonnement et bien souvent de le mener à son terme.

Nous conseillons aux candidats de porter attention à la forme (lisibilité, mise en valeur des résultats, qualité de la syntaxe, orthographe, soin apporté au schéma...) de leur copie.

Les copies sont globalement bien présentées mais on peut regretter que les résultats ne soient assez rarement mis en évidence.

Enfin, le jury tient à ce que la **numérotation entière** des questions apparaisse **systématiquement** **(même lorsque le candidat n'y répond pas)** afin de faciliter la correction dématérialisée des copies.