

3.1.B - CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet 2008 était composé de deux parties totalement indépendantes, chacune d'elle comprenant diverses sous-parties pouvant être abordées séparément.

La première partie était consacrée à l'étude des propriétés physico-chimiques des dérivés oxygénés de l'azote (principalement du monoxyde d'azote) : étude de la formation du monoxyde d'azote par décomposition du chlorure de nitrosyle ; étude de la décomposition thermique du pentaoxyde d'azote ; titrage du monoxyde d'azote en solution aqueuse ; diagramme d'orbitales moléculaires et propriétés complexantes du monoxyde d'azote.

La deuxième partie permettait d'étudier une voie de synthèse classique de prostaglandines d'après des travaux de Corey et al, publiés en 1969. L'étude de ces synthèses permettait d'aborder de nombreuses réactions du programme en mettant l'accent sur la stéréochimie des produits obtenus.

Cette année, le jury a eu la désagréable surprise de constater un net laisser-aller dans l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique (ce qui constitue une régression par rapports aux candidats du concours 2007). Si le jury tolère qu'à chaque étape des mécanismes réactionnels, les candidats n'écrivent pas les doublets non liants des « grosses » molécules que dans leurs parties réactives, tous les doublets non liants des parties réactives doivent alors être écrits. Ce que trop de candidats considèrent comme un gain de temps - omettre des doublets non liants dans les parties réactives - se traduit concrètement par une perte de points.

Dans les moins bonnes copies, de nombreuses erreurs aberrantes concernent les bases de la chimie (de première et deuxième année), et pourraient être facilement évitées par un travail d'apprentissage de ces bases, tourné vers la compréhension et non vers un évident par cœur qui n'est jamais payant.

Dans les meilleures copies, le jury a particulièrement apprécié la rigueur des raisonnements, la concision des réponses ainsi que la solidité des acquis qui permet alors aux candidats de s'adapter aux questions moins classiques. Que ces candidats soient ici félicités.

La présentation des copies est toujours globalement correcte, mais nous rappelons que la numérotation des questions selon l'ordre indiqué sur le sujet **doit être systématique**.

Le jury réitère son conseil d'utiliser de la couleur pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles.

Nous rappelons également que dans un graphe, les candidats doivent toujours préciser les grandeurs reportées en abscisses et en ordonnées. De même, en chimie, une grandeur doit toujours être donnée avec son unité (en chimie, comme en physique, un chiffre sans unité n'a pas de sens).

Nous invitons enfin les candidats à poursuivre leurs efforts en orthographe, pour que nous lisions de moins en moins souvent des phrases telles que (les contenus « scientifiques » des deux phrases suivantes n'engagent que leurs auteurs) :

« Lors de cette réaction il ne faut pas qu'il est d'eau, mais elle a besoin d'être catalyser (sic). »

ou bien :

« Globalement les constantes d'équilibre augmente avec la température (sauf rares exceptions) (sic) »

II) REMARQUES PARTICULIERES

Nous espérons que ces quelques remarques pourront être utiles aux futurs candidats.

Chimie Générale

Q1 : Lorsque l'on demande de « proposer une structure de Lewis », il est inutile d'expliquer ici le principe de la méthode VSEPR. Nous rappelons que cette méthode donne la géométrie autour d'un atome central : ce n'est donc pas la molécule qui est AX_2E_1 mais l'atome central (ici l'atome d'azote).

De nombreux candidats se sont crus obligés de préciser que « la molécule est plane », ce qui est évident pour une molécule triatomique !!

Q2 : Il fallait évidemment dire en quoi consiste l'approximation d'Ellingham – par exemple : en l'absence de changement d'état, on considère que $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ varient peu dans le domaine de température considéré – et non se contenter d'écrire « d'après l'approximation d'Ellingham, ... »

De même, pour l'influence de la température sur la constante K , il faut énoncer la loi de Van't Hoff. Rappelons que confondre $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r G$ est une faute très grave...

Q3 : Le terme « loi d'action de masse », qui a été proposé par les norvégiens C.M. Gulberg et P. Waage en 1864, tend à devenir obsolète : on parle plutôt de la loi de Gulberg et Waage.

Q4 : Le quotient réactionnel est traditionnellement noté Q_r , et non Π , et ce, dès la classe de Terminale S. Pour les candidats peu familiers avec ce genre de question, un rapide calcul différentiel donne $dA = -RT dQ_r / Q_r = -RT dP / P$, en écrivant le critère d'évolution à T et P constantes (que les candidats oublient souvent d'écrire), $A d\xi > 0$, la réponse en découle facilement.

Q7 : On utilise en cinétique, et ce même pour des gaz, les concentrations molaires volumiques dont la relation avec les pressions partielles devait explicitement être écrite : $P_j = RT [j]$.

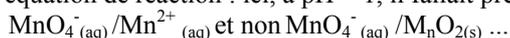
La constante cinétique k doit absolument être donnée avec son unité.

Q9 : La confusion entre mécanisme par stades et en chaîne est fréquente. Rappelons que dans un mécanisme en chaîne, un ou plusieurs intermédiaires réactionnels sont continuellement régénérés par la répétition d'un cycle d'étapes élémentaires, appelé *propagation*. Tandis que dans un mécanisme par stade, chaque étape élémentaire du mécanisme n'est effectuée qu'une fois.

Q10 : De nombreux candidats semblent ne connaître que l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) pour résoudre les problèmes de cinétique... L'utilisation de l'*approximation de l'équilibre rapide* (qu'il fallait utiliser ici) est pourtant aussi fréquente que celle de l'AEQS !! Très peu de candidats ont trouvé que $v = 2 v_2$.

Q13 : Déterminer numériquement signifiait ici « par le calcul », il a toutefois été tenu compte des déterminations graphiques.

Q14 : Dans plus de 80% des copies, les candidats n'étudient pas la superposition qualitative des diagrammes potentiel-pH de l'azote et du manganèse et donc se trompent sur les espèces qui interviennent dans l'équation de réaction : ici, à $\text{pH} = 1$, il fallait prendre en compte le couple



Q16. De manière très surprenante, comme en 2007, cette question a été très mal traitée dans la majorité des copies. Rappelons encore, à titre purement indicatif, l'énoncé des 4 règles (en fait deux règles et deux principes)...

Dans un atome polyélectronique :

Principe de Stabilité : les sous-couches (n, l) sont remplies par ordre d'énergie $E_{n,l}$ croissant.

Règle empirique de Klechkovski : l'énergie $E_{n,l}$ associée à une sous-couche (n, l) augmente comme $n+l$ et à $n+l$ constant, $E_{n,l}$ augmente comme n .

Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons ne peuvent pas avoir quatre nombres quantiques identiques.

Règle de Hund : lors du remplissage d'orbitales atomiques dégénérées, la configuration la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins parallèles est maximal.

La règle de Klechkovski ne se résume pas au Principe de stabilité, ni à un dessin qui est un moyen mnémotechnique pour se souvenir de l'ordre énergétique des sous-couches (cette règle donne l'évolution de l'énergie des sous-couches et non celles des orbitales atomiques). Le fait qu'il ne peut y avoir que deux électrons dans une orbitale atomique est une conséquence du Principe de Pauli et non le principe lui-même. Pour la règle de Hund, il doit clairement apparaître qu'elle concerne le cas où on remplit des orbitales atomiques dégénérées.

Q17 : On demande ici *UNE* structure de Lewis

Q21 : Beaucoup de candidats écrivent que O est plus électronégatif que N mais mettent les orbitales atomiques de N et O au même niveau !! L'interaction entre deux orbitales atomiques d'énergies différentes pose problème à de nombreux candidats.

Q22 : Il fallait ici faire *explicitement* le lien entre les constantes de force k des oscillateurs harmoniques et les longueurs d'onde λ , ce qui utilise des connaissances sur les oscillateurs harmoniques vues en première année, en physique.

Q26 : Pour déterminer le degré d'oxydation du cation central d'un complexe, le plus simple est de le déduire de la charge des ligands et de la charge du complexe. Ici, on déduit de la formule $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$ qu'on a $\text{Ru}(\text{py})_4^{2+}$ et donc, comme la pyridine est une molécule neutre, que le ruthénium est ici +II.

Q27 : D'après la méthode VSEPR et dans le cas du complexe étudié dans cette question, la géométrie autour de l'atome d'azote ne peut être linéaire que si cet atome est AX_2 , il y a donc deux doubles liaisons autour de l'atome d'azote qui porte donc la charge formelle +, ce qui met en évidence un transfert d'électron du ligand NO (initialement neutre) vers le cation Ru^{2+} .

Q28 : De nombreux candidats ont su corrélérer correctement longueur et caractère des liaisons étudiées : liaison Ru-N double pour Ru-NO (176 pm) et simple pour Ru-py (211 pm).

Q29 - 30 : Il était important dans ces questions de respecter l'orientation de la liaison Ru-NO (orientée d'après l'énoncé suivant l'axe z) car l'étude des recouvrements des orbitales en découlait bien évidemment. La difficulté des candidats pour répondre à ces questions découle de leur difficulté à étudier l'interaction entre deux O.A. *d'énergies différentes* (cf **Q 21**).

Q33 : Une erreur récurrente consiste à ne représenter que 3 structures mésomères symétriques pour l'anion cyclopentadiényle alors qu'il y en a 5. Pour justifier le caractère aromatique de cet anion, il convient d'énoncer la règle de Hückel correctement - elle concerne les composés *cycliques* - et donc de préciser (par exemple) que l'anion cyclopentadiényle possède $4n+2$ électrons π *délocalisés sur un cycle plan*. Une erreur dans la formulation de l'énoncé a été relevée par plusieurs candidats : c'est le couple (cyclopentadiène / cyclopentadiényle) qui a un pKa de 16 et non le cyclopentadiène.

Q34 : Il fallait bien entendu faire un schéma et représenter les orbitales frontières grâce aux données de l'énoncé. De nombreux candidats ont su expliquer correctement et par un schéma clair l'obtention de l'isomère *endo* par des interactions secondaires favorables entre la BV du diénophile et la HO du diène.

Q36 : On attendait ici le nombre et la forme des signaux attendus *a priori*, c'est à dire en appliquant (correctement) les règles de RMN au programme de deuxième année. Il est à noter que le spectre *réel* du composé B est en fait bien plus compliqué (système type AA'BB'M).

Q37 : De nombreux candidats justifient incomplètement la catalyse de cette réaction par $(\text{Cu}(\text{BF}_4)_2)$: la présence de cet acide de Lewis permet d'abaisser l'énergie de la basse vacante (BV) du diénophile *et donc de diminuer l'écart d'énergie* entre BV du diénophile et HO du diène.

Q38 : Une structure de Lewis *doit* comporter tous les doublets non liants. Certains candidats ont fait remarquer à juste titre que le nom du MCPBA est l'acide métachloroperoxybenzoïque.

Q39 : Un nombre inquiétant de candidats (plus de la moitié !!) ne savent pas écrire correctement le mécanisme de la saponification !! Il y a un net laisser-aller pour l'écriture des doublets non liants.

Nous attirons l'attention des futurs candidats que l'utilisation de couleurs pour les flèches de mouvements électroniques rend les mécanismes bien plus lisibles.

Q41 : Plus de 90% des candidats n'ont pas vu qu'on a ici une réaction acide-base.

Q46 : De nombreux candidats dessinent l'anhydride propanoïque au lieu de l'anhydride éthanoïque.

Q50 : De nombreux candidats ne représentent pas toutes les structures mésomères (il y en a 3) pour étudier la base conjuguée de L.

Q54 : Un nombre inquiétant de candidats pensent que la « phase mobile » est le produit qui migre le plus sur la plaque de CCM et que « la phase stationnaire » correspond à des produits qui ne migrent pas...

Q62 : De très nombreux candidats n'ont pas compris que pour une réaction pouvant aboutir à un état d'équilibre (comme c'était le cas ici), on doit utiliser des doubles flèches \rightleftharpoons et non des simples flèches \rightarrow pour toutes les étapes du mécanisme (ce qui n'était bien sûr pas le cas dans le mécanisme de la saponification à la **Q39**...).