

3.1.B - CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Comme les sujets des années précédentes, le sujet 2010 était composé de deux parties totalement indépendantes.

La première partie était consacrée à l'étude du zircon, $ZrSiO_4$ (s) : structure cristalline, étude thermodynamique de la stabilité du zircon, de son amorphisation par auto-irradiation et datation du zircon par mesure de radioactivité de l'uranium (impureté du zircon naturel). La fin de cette partie permettait d'étudier quelques propriétés du zirconium en solution aqueuse.

La deuxième partie était subdivisée en deux sous-parties : la première était consacrée à l'étude d'une synthèse de la fluviricine B1 et la seconde proposait l'étude de synthèses par polymérisation radicalaire et anionique du polyméthacrylate de méthyle. Cette partie permettait aux candidats d'aborder de nombreuses parties des programmes des classes de PCSI et PC, telles que la stéréochimie, la structure, réactivité et synthèse en chimie organique, les mécanismes réactionnels en cinétique homogène et les équilibres chimiques.

Comme tous les ans, de très nombreuses questions faisaient appel à des notions *simples* du programme ou à de la culture scientifique *de base*. Nous continuons à exhorter les futurs candidats à poursuivre leurs efforts pour maîtriser ces notions et acquérir cette culture scientifique de base. Ces efforts sont payants pour de nombreux candidats. Ils se démarquent très nettement de ceux qui appliquent un « par cœur » toujours inefficace.

Comme les années précédentes, le jury a été particulièrement impressionné par la pertinence et la grande qualité de rédaction de certain(e)s candidat(e)s : que ces brillant(e)s candidat(e)s soient ici félicité(e)s.

De manière générale, nous rappelons aux candidats *qu'affirmer n'est pas démontrer*. Donc, lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question. Toute réponse sans justification est bien-sûr nulle et non avenue.

Cette année encore, le jury a constaté qu'il reste encore des efforts à faire dans l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique où *tous* les doublets non-liants des parties réactives doivent impérativement être écrits pour *toutes* les étapes du mécanisme. En effet, c'est la structure électronique de valence d'une molécule qui permet d'expliquer une bonne partie de sa réactivité.

De plus, l'écriture de certaines étapes des mécanismes doivent être soigneusement justifiée, comme par exemple le choix du mécanisme d'une substitution nucléophile de type S_N2 plutôt que de type S_N1 .

La présentation des copies est toujours globalement correcte. 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 les flèches réactionnelles) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles.

Enfin, les correcteurs ont noté avec satisfaction une amélioration de l'orthographe dans les copies. Que les futurs candidats poursuivent ainsi.

II) REMARQUES PARTICULIERES ET CONSEILS AUX CANDIDATS

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

Chimie Générale

Q1 : La règle empirique de Klechkowski¹ permet de donner l'ordre de remplissage des sous-couches électroniques (n, l) et non des orbitales atomiques $\psi_{(n,l,m)}$. En effet, dans cette règle, il est question des nombres quantiques n, l mais pas de m . Qu'il soit rappelé ici aux futurs candidats qu'« énoncer » une loi, une règle ou un principe, ne se limite pas à en donner le nom.

1 En fait la règle empirique a été découverte par E. Madelung (1936), et V. Klechkowski a donné le premier la justification théorique de la règle du « $n+1$ croissant » en 1962 (J. Chem. Ed., **1979**, 56 (11), p. 714)

Q2 : Trop de candidats écrivent « gaz parfaits » au lieu de « gaz monoatomiques ».

Q3 : Cette question simple a été très décevante. Dans le modèle du cristal ionique parfait, les ions sont assimilés à des sphères dures. Les anions et les cations sont ainsi considérés comme des sphères tangentes. Le rayon ionique est donc le rayon de la sphère rigide qui modélise cet ion. Un nombre inquiétant de candidats évoque « le rayon ionique d'un atome »... Il est maladroite de définir le rayon ionique comme la moitié de la distance entre 2 centres d'ions identiques tangents car ceux-ci se repoussent et sont rarement en contact.

Q4 : Dans cette question également, la confusion entre ion et atome est très (trop) fréquente.

Q5 : Les correcteurs sont conscients que cette question est délicate. Néanmoins, il était important de donner les grandes idées. A savoir qu'un solide cristallin est un empilement tridimensionnel tripériodique. Qu'un réseau cristallin est constitué par un ensemble de points munis de 3 vecteurs de bases (**a,b,c**), l'ensemble permettant de décrire le solide cristallin. Qu'une maille (qui n'est pas forcément élémentaire) est un parallélépipède dont on peut déduire tout le solide cristallin par translation suivant les 3 vecteurs de base (**a,b,c**). Enfin, que les noeuds du réseau sont des points de l'espace dont l'environnement est équivalent. Beaucoup de candidats croient que les noeuds d'un réseau se trouvent forcément aux sommets des mailles.

Q8 : Cette question a été particulièrement redoutable, tout simplement car 80% des candidats n'ont pas écrit les équations de réaction avec les états physiques :

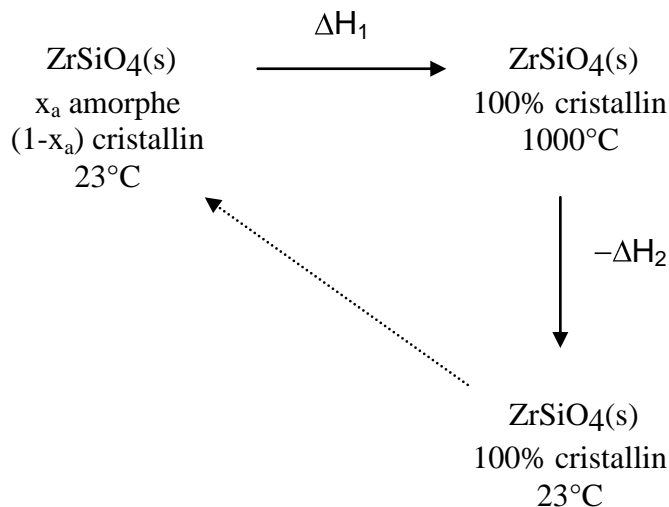
- (1) $\text{ZrO}_2(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{ZrSiO}_4(\text{s})$
- (2) $\text{ZrSiO}_4(\text{s}) = \text{ZrO}_2(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{aq})$
- (3) $\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{SiO}_2(\text{aq})$

Il vient $\Delta_r G(1) = \Delta_r G^\circ(1) = \Delta_r G^\circ(3) - \Delta_r G^\circ(2)$. Certains candidats écrivent la relation précédente avec les enthalpies libres de réaction $\Delta_r G(i)$, ce qui est faux. Pratiquement aucun candidat ne pense à justifier que $\Delta_r G(1) = \Delta_r G^\circ(1)$.

Q13 : Rappelons que les termes « isotope », « élément » et « nucléide » désignent des *ensembles* de particules qui ont certains points communs dans leur composition nucléaire. La phrase, très fréquemment rencontrée dans les copies, « un isotope est un atome qui a le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons », n'a donc aucun sens. D'une part parce qu'écrire qu'« un isotope est un atome » revient à écrire qu'« un ensemble de particules est une particule », d'autre part parce que dans la deuxième partie de la phrase, on ne sait pas avec quoi est faite la comparaison. La définition IUPAC du terme isotope est « deux isotopes sont deux nucléides² qui ont même numéro atomique et des nombres de masse différent ».

Q18 : Beaucoup trop de candidats écrivent $H = U - PV$ au lieu de $H = U + PV$ et $\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$ au lieu de $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. De plus, l'utilisation de la relation $dH = TdS + VdP$ (quand elle n'est pas écrite $H = TdS + VdP$...) est ici assez artificielle dans la mesure où le premier principe seul suffit à montrer le résultat.

Q19 : Le cycle thermodynamique, que l'on pouvait, par exemple, écrire comme ci-dessous, est rarement écrit correctement.



1 En fait la règle empirique a été découverte par E. Madelung (1936), et V. Klechokowski a donné le premier la justification théorique de la règle du « n+1 croissant » en 1962 (J. Chem. Ed., **1979**, 56 (11), p. 714)

2 Ensemble des particules qui ont même numéro atomique et même nombre de masse

Certains candidats ont trouvé que la deuxième série de mesures peut permettre de déterminer la valeur de C_p , capacité calorifique (molaire) à pression constante du zircon cristallin. Mais aucun n'a précisé que la relation $DH_2 = C_p DT$ n'est valable que si l'on suppose C_p constant ou si l'on calcule sa valeur moyenne sur le domaine de température considéré.

Q20 : La majorité candidats n'ont pas vu que ΔH_1 et ΔH_2 étaient donnés ici en kJ mol^{-1} . En effet, si on note n la quantité de matière de zircon engagée dans l'expérience et $\Delta_{\text{am}}H$, l'enthalpie d'amorphisation du zircon cristallin, il vient d'après le cycle précédent :

$$x_a n \Delta_{\text{am}}H = n \Delta H_2 - n \Delta H_1$$

Donc, en traçant $\Delta H_2 - \Delta H_1 = f(x_a)$, on vérifie qu'on a une droite dont la pente donne la valeur de $\Delta_{\text{am}}H$.

Q21 et 22 : La majorité des candidats écrivent correctement $s = [\text{Zr}^{4+}] + [\text{Zr}(\text{OH})_5^-]$, mais lors du calcul du pH de début de précipitation de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (s), *quasiment tous* les candidats écrivent $[\text{Zr}^{4+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sans écrire (et encore moins vérifier) l'hypothèse faite que $[\text{Zr}(\text{OH})_5^-] \ll [\text{Zr}^{4+}]$ à ce pH.

Q24 : Bien des candidats font la faute *énorme* d'écrire que « le logarithme d'une somme est la somme des logarithmes. »

Chimie Organique

Q30 : Le mécanisme demandé comportait une étape de déprotonation en α d'un groupement carbonyle, suivie d'une étape de substitution nucléophile. « Justifier brièvement la réponse » revient à *écrire* la stabilisation par mésomérie de l'anion type énolate, obtenu après déprotonation *et* de justifier le choix du mécanisme de substitution nucléophile.

Q32 : Quasiment aucun candidat ne justifie que l'anion type énolate, formé à la Q30 est localement plan. Ce qui est pourtant impératif pour pouvoir parler de « face » ou « plan » la (le) moins encombré(e) pour l'attaque préférentielle.

Q33-35 : Très peu de candidats ont vu qu'il fallait écrire l'équation de réaction avec *deux* molécules d'alcool benzylique. En effet, on peut interpréter ceci en considérant que le n -nutyllithium déprotone une première molécule d'alcool benzylique (ce qui libère du butane gazeux). Puis, l'acoolate formé, attaque le centre le plus électrophile de 3 par un mécanisme type « addition-élimination » et enfin, l'anion cyclique ainsi éliminé déprotone une deuxième molécule d'alcool benzylique. Pratiquement 50% des candidats font attaquer directement l'acool benzylique sur 3 !!

Q36 : Des candidats confondent oxydant et réducteur !!

Q37 : Les trois atomes d'azote de l'azoture ne sont pas dans un cycle mais dans une chaîne linéaire.

Q39 : Ici, en l'absence de toute précision expérimentale, les candidats pouvaient tout à fait supposer que les 4H de LiAlH_4 sont réactifs et/ou modéliser ce réducteur par 4 ions H^- . Toutefois, il doit clairement apparaître dans la réponse qu'il faut *deux* ions H^- pour réduire l'ester *et qu'il faut une étape d'hydrolyse* pour obtenir l'éthanol et le propanol.

Q42 : L'énoncé suggérait ici une réduction de 10 par LiAlH_4 puis l'oxydation de l'alcool obtenu en aldéhyde. La moitié des candidats a bien vu ceci, mais *pratiquement aucun* n'a écrit l'étape d'hydrolyse (deuxième étape de la réduction par LiAlH_4) dans les conditions opératoires. Rappelons qu'aucune réaction au programme de PC ne permet d'écrire la réduction d'un acide carboxylique en aldéhyde.

Q44 : Peu de candidats précisent qu'une époxydation est plutôt faite à froid (autour de 0°C).

Q45 : « Milieu basique » ne signifie pas forcément présence d'ion hydroxyde !!

Q47 : Les deux réponses « mécanisme par stade » ou « (pseudo-)mécanisme en chaîne » étaient possibles mais devaient obligatoirement être justifiées pour être correctes. On rappelle que la traduction française de l'anglais « initiation » est « amorçage » (ce qui éviterait aux candidats de parler d'étape d'«initialisation»...).

Q48 : Beaucoup d'erreurs à cause du coefficient 2 dans la vitesse d'apparition du radical A'. Pour l'étape de terminaison (phase 3), il fallait faire proprement la différence entre les cas $i = j$ et $i \neq j$.

Q51 : Il manque souvent la lacune électronique pour les atomes de carbone carbocationiques

Ici, il faut écrire *tous* les doublets non-liants car les structures mésomères décrivent la structure électronique de valence de la structure étudiée.

Q53 : De même qu'à la question Q32, pratiquement aucun candidat ne justifie que le monomère méthacrylate de méthyle est plan *avant* de parler de « plan » ou « face » d'attaque.

Q54 : Très souvent, les candidats précisent, à juste titre, que dans la polymérisation anionique, il n'y a pas de terminaison. Mais, ils oublient presque toujours de préciser que les centres actifs « initiaux » (formé par réaction du n-butyllithium sur *une* molécule de méthacrylate de méthyle) sont formés quasiment tous *au même instant*, en début de polymérisation (contrairement à la polymérisation radicalaire), ce qui permet aux chaînes polymères de croître de manière identique.

Q58 : La moitié des candidats répondent « volume molaire » au lieu de « volume molaire partiel ». Le théorème de Schwarz (du nom du mathématicien allemand Hermann Schwarz) s'écrit sans t.