

3 - CHIMIE

3.1 - Épreuves écrites

3.1.B - CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet de cette année se composait de 2 parties indépendantes. L'énoncé comportait 10 pages et 31 questions (12 pour la partie chimie physique et 19 pour la partie chimie organique). Les deux parties qui constituaient l'épreuve étaient indépendantes. Environ 50% des points étaient attribués à chacune des 2 parties. Elles ont été, en moyenne sur l'ensemble des candidats, également abordées et d'une réussite sensiblement équivalente. Certains candidats ont abordé l'intégralité du sujet, ce qui montre que sa longueur était bien adaptée à la durée de l'épreuve. Le traitement, avec un minimum de rigueur, de la Partie B couplé à la compréhension des diverses étapes intervenant dans la neutralisation des effluents permettait d'obtenir facilement une note supérieure à 10. Le sujet ne comportait aucune difficulté particulière et n'introduisait aucun concept nouveau.

Mis à part quelques exceptions, lesquelles ne sauraient mettre le correcteur dans de bonnes dispositions et traduisent quasi systématiquement le faible niveau des candidats concernés, la grande majorité des copies est présentée de façon convenable. On trouve cependant quelques néologismes surprenants, par exemple "singleton" (pour singulet), ainsi que quelques confusions de vocabulaire, par exemple "complexification" (pour "complexation"). Le jury a été très surpris de constater qu'un grand nombre de candidats ignore la signification de l'expression "milieu alcalin", laquelle signifie simplement "milieu basique". L'orthographe des noms propres est parfois aléatoire : "le nickel de Rayleigh" (sic). On trouve également quelques formulations bizarres : "A pH trop bas, la réaction est plus paresseuse", et quelques tournures de phrase contradictoires: "Les approximations de Slater sont proches de la réalité tout en étant assez éloigné" (sic)... ce qui laisse généralement le correcteur dans la plus grande perplexité.

Il est rappelé aux candidats l'utilité de lire intégralement le sujet avant de se lancer dans la rédaction question par question sans avoir le moindre recul sur la question posée. Il leur est par ailleurs conseillé d'avoir systématiquement à l'esprit des ordres de grandeurs des quantités pouvant être rencontrées : potentiel d'ionisation, masses volumiques, enthalpie, entropie, etc.

II) REMARQUES PARTICULIERES

A – CHIMIE PHYSIQUE

Atomistique (questions n°1 et 2)

La connaissance de la classification périodique semble assez aléatoire. Par exemple, considérer l'hydrogène comme un alcalin tout en précisant que les éléments de cette famille sont des métaux est difficile à pardonner pour des chimistes ; cette erreur grossière devrait disparaître avec l'utilisation de représentation de la classification périodique plaçant l'élément H hors de la première colonne.

La définition de l'énergie d'ionisation n'est pas toujours bien assimilée et l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale n'inspire souvent comme commentaire que : "c'est proche" ou "c'est éloigné" sans faire référence au modèle et à ses limites (qu'il est bon d'évoquer succinctement, ce qu'ont fait certains candidats d'ailleurs).

Un certain nombre de candidats concluent à la non-validité du modèle de Slater au vu de calculs numériques qui leur donnent une énergie d'ionisation soit très faible (bien en dessous de un eV), soit très élevée (plusieurs dizaines ou centaines d'eV) : avec un tel écart par rapport à la valeur expérimentale, il faut d'abord s'assurer que l'application numérique est juste avant de conclure trop hâtivement.

Cristallographie (question n°3)

En dépit de quelques confusions entre réseau c.c. et réseau c.f.c., cette question a été plutôt bien traitée dans l'ensemble y compris les applications numériques même si trop de candidats oublient de vérifier la vraisemblance de la valeur numérique d'une masse volumique ; dans les copies, les valeurs varient entre 10^{-20} et 10^{20} kg.m^{-3} !

Solutions aqueuses (questions n°4 à 10)

La question 4 est bien traitée dans l'ensemble mais on trouve encore des confusions inacceptables entre K° , constante d'équilibre, et Q, quotient (ou produit) de réaction.

La suite était plus délicate. Deux grosses erreurs apparaissent fréquemment :

- Certains candidats pensent et prétendent que pour montrer qu'une espèce prédomine en solution, il suffit de vérifier que la constante d'équilibre d'une réaction où cette espèce intervient en tant que produit est grande devant un.
- La valeur d'une constante d'équilibre est reliée à la cinétique des réactions étudiées : " la constante est grande devant 1 donc la vitesse d'apparition du précipité est grande. "

Par ailleurs, les courbes fournies n'ont pas toujours été suffisamment exploitées ; pourtant, elles permettraient d'obtenir beaucoup d'indications concernant les réponses aux questions posées.

En ce qui concerne la question 9, rappelons que l'on ne distille pas un précipité... et qu'il vaut mieux éviter pour la séparation les ampoules à décanter, lesquelles se bouchent très facilement.

Thermodynamique (questions 11 et 12)

Lorsqu'elle a été traitée, la question 11 a été plutôt bien réussie ; le calcul de la constante et le bilan de matière ne posaient guère de problèmes ; l'équation finalement obtenue (et qu'on ne devait pas résoudre) différait de celle indiquée par l'énoncé (un facteur $\frac{1}{2}$ et non un facteur 2) et certains candidats n'ont pas manqué de le remarquer à juste titre. Cette erreur n'était pas pénalisante pour la suite, et le jury en a évidemment tenu compte dans sa notation.

La question 12 a montré combien le niveau des candidats en thermodynamique est déplorable (sans doute la question la plus mal traitée de l'ensemble du sujet) ; souhaitons que les confusions entre H, ΔH , $\Delta_r H$ étaient dues au fait que cette question était la dernière de cette partie et que nombre de candidats n'y ont pas consacré suffisamment de temps. Les lois de déplacement et de rupture des équilibres sont mal connues : la loi de Van't Hoff et la relation de Van't Hoff sont confondues ; les définitions de réactions endothermique et exothermique sont souvent confondues ou reliées au signe de $\Delta_r G$ ou à celui de $\Delta_r G^\circ$... ; les dimensions des grandeurs de réaction sont souvent erronées (J au lieu de J.mol^{-1} par exemple pour $\Delta_r H$)

Peu de candidats ont vu que la question 12b pouvait être traitée sans avoir répondu à la question 12a, l'énoncé précisant que la réaction dégageait de la chaleur.

B - "SYNTHÈSE D'UN PARFUM : LE LILIAL"

B - I. SYNTHÈSE DU LILIAL A PARTIR DE B.

I-1 ETUDE DES COMPOSES A ET B

1. Question bien traitée dans l'ensemble.
2. Beaucoup de candidats oublient d'indiquer l'ordre de priorité selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog. Ainsi, dans un très grand nombre de copies, l'attribution R ou S n'est pas justifiée.
3. Certains candidats ne trouvant pas de C* dans la molécule en concluent qu'il " n'y a pas de configuration pour l'aldéhyde B " ; ces candidats semblent ignorer que la notion de " configuration " n'implique pas la présence de carbone asymétrique. Les correcteurs ont même rencontré des candidats qui, certains de leur analyse, ont cru déceler à cette question un geste d'humour de la part des concepteurs du sujet (lu dans une copie : " pas de C*, ... taquin va ! "). Nous rappelons que l'humour est un art délicat qui n'a pas sa place dans les épreuves de concours.

Le jury a admis, sans préjuger de ce qu'il en sera pour l'avenir, la nomenclature cis / trans.

4. Question bien traitée dans l'ensemble. Les liaisons fonctionnelles du composé B les plus "caractéristiques" ont presque toujours été indiquées. Par contre, il est impératif d'éviter les tournures trop elliptiques, telles que : "On peut voir le groupement phényle".

5. L'attribution des différents signaux a posé peu de problèmes : consulter l'intégration suffisait pour conclure ; seule la distinction entre les deux types de H du cycle (valeurs de δ à 7,15 et 7,45 ppm) était délicate (tBu est donneur d'électrons et C=C est attracteur) et a rarement été faite.

6. La plupart des candidats ont visiblement compris l'origine du couplage, mais ont eu du mal à rédiger des explications de façon claire et concise, ce qui complique la tâche pour la question suivante. La distinction entre couplage 3J et couplage 4J n'apparaît que dans trop peu de copies.

- signal observé à 2,05 ppm : le couplage avec le H de C=C a souvent été indiqué
- signal observé à 7,15 ppm et signal observé à 7,45 ppm : le couplage de H_b du cycle avec le seul H_a du cycle qui lui est voisin (et réciproquement) a souvent été indiqué.

Sur le spectre on pouvait constater qu'il n'y avait pas de couplage (4J) entre le H aldéhydique et le H de C=C (singulet à 9,8 ppm) ni couplage (4J) entre les 2 H_b et le H de C=C (H_b doublet non dédoublé à 7,45 ppm).

7. Question mal traitée dans l'ensemble : compte-tenu de ce qui précédait, on pouvait déclarer que seuls les 3H de CH₃ étaient couplés au H de C=C et donc que la théorie prévoyait 4 pics.

I-2. SYNTHESE DU LILIAL A PARTIR DE B

8. La réaction d'hydrogénation ou de dihydrogénation de C=C est souvent qualifiée de déshydrogénation. Cette hydrogénation doit impérativement être catalytique, ce que beaucoup oublient.

9. Les autres sites insaturés de la molécule ont souvent été évoqués mais les moyens pour contrôler la régiosélectivité sont souvent farfelus : mettre un équivalent de H₂, faire des S_EAr sur le cycle ...quand le candidat n'indique pas que la régiosélectivité "se contrôle toujours toute seule".

10. Question bien traitée dans l'ensemble.

11. La majorité des candidats ont réalisé la crotonisation en milieu acide, alors que l'énoncé précise explicitement que l'on est en présence de soude, et qu'en conséquence, c'est le mécanisme E₁cb qui s'opère... lequel n'est pas, sauf exception, assez rigoureusement décrit dans les copies ; le mécanisme de la E₁cb est constitué de 2 étapes et non d'une seule et la stabilisation particulière du "carbanion" (qui est ici un énolate) qui permet de justifier d'un tel mécanisme est rarement signalée.

B - II SYNTHESE DU LILIAL A PARTIR DE C.

II-1 SYNTHESE DU TERT-BUTYLBENZENE

12. Préparation du tert-butylbenzène : question proche du cours bien traitée dans l'ensemble mais le mécanisme est insuffisamment explicité dans la majorité des copies.

Il y avait plusieurs possibilités de catalyseur acide de Lewis et de réactif potentiellement électrophile (alcène par exemple) ; toutes les réponses cohérentes ont été évidemment acceptées.

13. L'intérêt d'utiliser un excès de benzène (lié au fait que le groupe fixé est **activant** et rend la S_EAr plus rapide sur le composé tert-butylbenzène que sur le benzène (constante de vitesse plus élevée)) et de "jouer" ainsi sur les concentrations relatives des 2 réactifs de ces 2 réactions concurrentes pour limiter la 2^{ème} S_EAr est mal compris. Les réactions d'alkylation étant complètes, il n'y a pas lieu d'invoquer un déplacement d'équilibre.

En revanche, le fait d'isoler le produit en distillant le mélange a été bien assimilé.

II-2 FORMATION DU COMPOSE C

14. Question proche du cours bien traitée dans l'ensemble. Certains candidats ont montré leur maîtrise des formules mésomères et, en invoquant un contrôle cinétique et le postulat de Hammond, ils ont montré leur rigueur concernant cette considération de régiosélectivité (ce qui a été pris en compte dans la notation).

En ce qui concerne la justification des règles de Holleman, dire sans autre commentaire qu'un groupement alkyl a un effet +M est incorrect. On ne saurait trop conseiller d'éviter le recours à la notion d'hyperconjugaison, insuffisamment connue des candidats et qui les conduit à des erreurs grossières (voir question 15).

15. Question très bien traitée dans l'ensemble. Certaines formules mésomères sont parfois farfelues cependant car des candidats ont fait l'erreur de procéder à des déplacements d'hydrogène entre deux formules mésomères (voir question 14) ; les sélectivités 1-2 et 1-4 sont parfois confondues.

II-3 SYNTHÈSE DU LILIAL A PARTIR DE L'ALDEHYDE C

16. Toute réponse cohérente (empruntée aux réactions au programme ou suffisamment explicitée) était acceptée. Malheureusement, un certain nombre de réactions plus ou moins inventées ont souvent été proposées. On observe par ailleurs une confusion quasi-systématique entre *amide* et *imine*. L'usage en analyse qualitative organique de ce type de réaction (le test à la 2,4-DNPH) est bien connu des candidats en général.

17. Le mécanisme de cette réaction (non étudié en cours) n'a pas posé de problème en général. Les déplacements de doublets sont généralement bien transcrits, les flèches utilisées traduisant bien un déplacement d'électrons, dans le sens correct. Pour l'avenir, on pourra veiller, pour une meilleure lisibilité, à la *courbure*, donnée à ces flèches.

L'attention des candidats est attirée sur l'écriture convenable des différentes étapes, selon qu'elles sont étapes renversables, transcrites par une double flèche (cas des réactions acide-base, par exemple), ou complètes, transcrites par une flèche simple.

L'influence du pH était plus délicate mais a parfois été bien étudiée grâce à deux points importants vus en cours : l'activation électrophile des carbonyles et la perte de propriété nucléophile des amines consécutivement à une protonation.

18. Question peu ou mal traitée dans l'ensemble. La réactivité d'une double liaison carbone - azote est proche de celle d'un carbonyle car les électronégativités de N et de O sont proches et le nombre d'insaturation de la liaison est le même. Ainsi, C=N peut subir des A_N au niveau du C et exerce un effet (-M) responsable de l'acidité du (ou des) H porté(s) par le C en alpha du groupement. C'est ce dernier point qui nous intéressait ici et qui a rarement été explicité : la C-alkylation d'un énolate se généralise alors à celle d'un azaénolate. La réaction entre E et une base forte (LDA, alcoolate ou amidure par exemple) conduit à un seul azaénolate possible stabilisé par mésomérie qui réalise ensuite une S_N2 sur l'iodométhane (par exemple).

19. Les candidats qui ont abordé cette dernière question ont en général bien expliqué qu'un composé de type A placé en milieu alcalin tend à se racémiser du fait de la formation de l'énolate. En revanche, rares sont ceux qui expliquent que l'énolate est plan et que les 2 demi-espaces sont équiprobables lors de la reprotonation (idem en milieu acide avec un énol plan).

Il y a également beaucoup de candidats qui mentionnent qu'un milieu alcalin est un milieu qui contient des ions Na^+ ou K^+ .

III) CONCLUSION

Ces deux problèmes indépendants offraient un large éventail de questions diversifiées, souvent indépendantes et de difficultés relativement variables. En ce qui concerne le premier problème, les correcteurs déplorent, comme l'an dernier d'ailleurs, une connaissance trop superficielle de l'atomistique, des concepts de base, du vocabulaire scientifique (molécule pour ion, atome pour élément...), et de la thermodynamique pour beaucoup de candidats ; les connaissances en cristallographie et en solutions aqueuses semblent en amélioration. Concernant la chimie organique, la stéréochimie et les réactions étudiées en chimie organique sont mal dominées. En revanche, on peut noter une amélioration concernant les aspects pratiques (distillation, hydrolyses...) et la représentation schématique des mécanismes.

Les correcteurs tiennent particulièrement à féliciter certains candidats d'un bon niveau qui, par des réponses précises, claires, et pertinentes, ont su répondre à la quasi totalité des questions posées montrant ainsi l'étendue de leurs connaissances et leur capacité à organiser une démarche scientifique et à restituer les notions assimilées.

