

EPREUVE DE CHIMIE

Durée : 3 heures

PRESENTATION DU SUJET

Le problème illustre différents aspects de la chimie du nickel en trois parties indépendantes :

- Analyse thermodynamique de l'oxydation en voie sèche de différents métaux et du nickel en particulier.
- Modélisation microscopique de l'oxydation d'une plaque de nickel : étude thermodynamique et structurale de ce modèle.
- Utilisation du nickel en chimie organique lors de la synthèse de deux médicaments.

COMMENTAIRE GENERAL DE L'EPREUVE

Ce sujet très généraliste a été conçu pour traiter plusieurs parties des programmes des classes PCSI et PC, avec un bon équilibre entre la chimie organique et la chimie générale. Il s'appuyait sur des notions classiques ne présentant pas de difficultés ; beaucoup de groupes de questions étaient indépendants les uns des autres, le candidat pouvait ainsi « avoir du grain à moudre pendant trois heures » et avancer dans l'épreuve en fonction de ses connaissances.

Si la présentation des copies est en générale acceptable, elle est dans certains cas fort peu soignée : copies rédigées au crayon ou tout à fait illisibles... La rédaction laisse le plus souvent à désirer : langue française maltraitée, fautes d'orthographe à répétition, périphrases embrouillées plutôt que d'utiliser le langage scientifique clair et précis, résultats mal mis en évidence... Dans quelques copies, la confusion règne à la fois sur la forme et sur le fond.

ANALYSE PAR PARTIE

1^{ère} Partie : Etude de la réaction d'oxydation d'un métal

Cette étude thermodynamique, pourtant classique, n'a été que très moyennement réussie dans l'ensemble. Notons toutefois que quelques candidats l'ont faite correctement, dénotant une bonne maîtrise de la thermochimie.

Rares sont les candidats qui définissent la variance précisément : ils occultent généralement le caractère intensif des paramètres d'état concernés. Si l'approximation d'Ellingham est bien connue, peu de copies ont donné l'expression du $\Delta_r G^\circ$ sur les deux domaines ($\text{Ni}_{(s)}$ et $\text{Ni}_{(l)}$) ; Rappelons que la question N suit la N-1 ! : dans la question précédente, il était demandé d'expliquer le changement de pente sur une courbe d'Ellingham...

La justification qualitative des déplacements d'équilibre, quand elle n'est pas absente, a donné lieu à de bien nombreux calculs... ou à des justifications approximatives voire fantaisistes : une augmentation de température, à pression constante d'après le sujet, correspondrait à une augmentation de pression. Quelques rarissimes candidats ont réalisé que pour une variance de 1, la modification d'un paramètre intensif, l'autre étant maintenu constant, entraînait nécessairement une rupture d'équilibre.

Le tracé en fonction de la température de $RT\ln[p(O_2)/P^\circ]$ semblait être une question facile, pourtant de nombreuses droites ne passent pas par l'origine...

Les questions A6, A7, et A8 ont été souvent mal traitées ; le concept d'affinité chimique n'est pas connu avec précision, de trop nombreux candidats ne connaissant pas le critère d'évolution d'un système chimique.

2^{ème} Partie : Modélisation de l'oxydation d'une plaque de nickel

Cette partie concernait essentiellement l'étude cristallographique l'adsorption du dioxygène à la surface du métal.

Elle débutait par une question sur les signes des grandeurs de réaction : les candidats confondent $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$; le signe de l'entropie de réaction n'est pas toujours négatif et souvent non justifié ; plusieurs candidats ne font pas la différence entre endo et exothermique !

Le cours de cristallographie, concernant la maille cubique à faces centrées est bien connu dans l'ensemble ; la question B3, un peu originale, a dérouté les candidats qui donnent le plus souvent une maille cubique comme maille bidimensionnelle !

L'étude du comportement du film d'oxyde par rapport au substrat métallique passait par le calcul du rapport de Pilling-Bedworth ; ce calcul a été bien mené pour MgO et NiO le piège de Nb₂O₅ n'ayant été que peu souvent détecté.

3^{ème} Partie : Le nickel en chimie organique

Deux synthèses de médicaments étaient présentées permettant de traiter des questions recouvrant une bonne partie du programme.

La première question n'a posé de problème qu'à ceux qui ne connaissaient pas la saponification ; le composé [C] a été le plus souvent trouvé et son spectre RMN correctement analysé. Il y eut cependant de nombreuses incohérences pour le nom de ses fonctions : aldéhyde, cétone, voire les deux à la fois pour une fonction acide carboxylique. Quant à nommer le composé, l'exercice semble difficile....

La question de rétrosynthèse de [C] à partir d'un dérivé monohalogéné possédant un carbone de moins a montré l'imagination foisonnante de candidats qui ne maîtrisent pas suffisamment la chimie organique ; ils sont parfois dénués de tout scrupule pour inventer des réactions défiant les règles simples de la discipline : il n'a pas été rare de voir un organomagnésien donner une réaction d'addition nucléophile sur un composé ayant un hydrogène labile....

La question C2 a été mal traitée, ce qui a entraîné des conséquences pour la suite du problème : l'ion dichromate est souvent perçu comme un réducteur ce qui menait à une alkylation de Friedel et Crafts et non pas à une acylation ! par ailleurs, à la question C3, KMnO₄ a pu être présenté comme un bon réducteur !

Quand le mécanisme de l'acylation était donné, il était le plus souvent correct : l'utilisation des flèches mécanistiques est en général maîtrisée, l'intermédiaire de Wheland correctement représenté ; restent quelques erreurs dans l'étape de retour à l'aromaticité.

Les questions C5 et C6 ont été rarement justifiées, ce qui ne permettait pas d'acquérir la totalité des points (le classement des groupements selon les règles de Cahn-Ingold-Prélog pouvait par exemple manquer).

Pour certains mécanismes d'acétylation, certains candidats ont regroupé des étapes et écrit plusieurs processus sur le même intermédiaire réactionnel jusqu'à rendre l'ensemble incompréhensible. Le jury rappelle aussi que cette réaction est réversible.

La question C8 qui terminait la synthèse de l'ibuprofène a été souvent oubliée !

La synthèse de la cantharidine débutait par une question de stéréochimie qui a été fautive dans plus de 60% des copies : beaucoup oubliant que pour être chirale, l'image spéculaire de la

structure ne doit pas lui être superposable ; c'est ainsi que des candidats affirment que la molécule est chirale tout en justifiant qu'elle ne l'est pas !

Peu de spectres RMN ont été proposés et quand il y en avait un, il n'était pas justifié.

La question concernant la réaction de Diels Alder a été souvent et bien traitée.

La réduction des fonctions acide carboxylique a par contre été fantaisiste : beaucoup de copies parlent d'alcool et donnent un produit possédant des fonctions étheroxyde !

L'intérêt du chlorure de méthanesulfonyle permettant d'obtenir un meilleur groupe partant que l'ion hydroxyde est passé inaperçu et l'enchaînement des réactions de la question D5 a rarement permis de récolter l'ensemble des points.

Ceux qui ont traité les dernières questions l'ont en général fait correctement.

ANALYSE DES RESULTATS

Le barème était adapté à la diversité et au grand nombre de questions et favorisait les questions simples ainsi que les questions proches du cours, les résultats sont acceptables puisqu'un nombre non négligeable de candidats a cherché à glaner des points par ci par là...

Les notes obtenues s'étalent du médiocre à l'excellence ; un candidat maîtrisant bien les bases du programme pouvait obtenir un total de points très honorable et se distinguer ainsi de ceux qui appliquent approximativement des recettes sans comprendre leurs cadres d'utilisation.

Toutes les questions, prises individuellement, ont été correctement résolues par un certain nombre de candidats. La première partie de thermodynamique, étude classique, a été la plus réussie alors que la cristallographie, partie un peu plus originale, a été la moins bien traitée ; la chimie organique quant à elle, n'a pas toujours été abordée.

Après un traitement informatique ramenant le barème à 20, la moyenne de l'épreuve s'élève à 8,62 (écart-type de 3,35).

CONSEILS AUX FUTURS CANDIDATS

Rappelons que l'apprentissage régulier tout au long de l'année du cours et des travaux dirigés constitue un passage incontournable pour les candidats à ce concours, qui pour la majorité des épreuves démarre chacune des parties par des questions très proches du cours. La préparation à la formation d'ingénieur ne consiste pas à apprendre une collection de recettes mais surtout à raisonner avec rigueur et précision.

Par ailleurs, la rédaction des copies (et plus tard des comptes rendus scientifiques) se doit d'utiliser un vocabulaire scientifique clair et précis : on ne saurait que trop conseiller aux candidats d'éviter des développements fumeux.