

Composition de Chimie, Filière PC

Rapport de MM. Narcis AVARVARI et Mathieu PUCHEAULT, correcteurs.

L'épreuve de chimie comportait deux problèmes indépendants.

Le premier problème consistait en l'étude de la structure et réactivité de deux classes de composés organiques, à savoir les nitriles et les isonitriles, avec, dans les deux cas, des applications dans la synthèse de composés d'intérêt pharmacologique. Les deux parties étaient totalement indépendantes. Comme précisé dans le paragraphe d'introduction du sujet, des analogies avec la réactivité des dérivés carbonylés pouvaient être très utiles pour la résolution de nombreuses questions. Toutefois, une bonne maîtrise des notions de base de la synthèse organique et des mécanismes réactionnels étaient nécessaires pour bien appréhender les questions soulevées. L'appel à des données thermodynamiques et spectroscopiques permettait parfois de justifier la réponse choisie.

Le deuxième problème proposait une étude thermodynamique (**première partie**) et cinétique (**deuxième partie**) du phénomène de corrosion sèche des métaux, appliquée dans le cas particulier de l'alliage fer-chrome. Les deux parties étaient indépendantes et abordaient les aspects thermodynamiques liés aux différents types d'oxydation d'un alliage fer-chrome solide (**Partie I**), ainsi que des aspects cinétiques tels la chimiosorption, cinétique de diffusion et formation de couches poreuses (**Partie II**). La bonne connaissance des notions thermodynamiques associées aux équilibres solide-gaz était nécessaire pour aborder la première partie. Afin de résoudre la deuxième partie il fallait tenir compte des spécificités du phénomène de diffusion avec les notions de flux et couches d'oxydation.

Très peu de bonnes ou très bonnes copies ont été recueillies à la fin de l'épreuve.

Aucun candidat n'a traité correctement plus de 90% de l'épreuve, ayant ainsi la possibilité d'obtenir la note maximale de 20/20, cependant aucune copie n'a été sanctionnée par une note inférieure à 2, éliminatoire. Les notes des candidats français se répartissent selon le tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	21	1,6 %
$4 \leq N < 8$	351	27,3 %
$8 \leq N < 12$	729	56,6 %
$12 \leq N < 16$	177	13,7 %
$16 \leq N \leq 20$	10	0,8 %
Total	1288	100 %
Nombre de copies : 1288		
Note moyenne 9,38		
Écart-type : 2,48		

Le pourcentage de réponses ayant eu le maximum de point aux questions est indiqué entre parenthèses pour chaque question.

Premier problème

Vers la synthèse de composés hétérocycliques

Les deux parties indépendantes du problème étaient constituées de quelques sections également indépendantes, ce qui permettait aux candidats de passer aux questions suivantes en cas de difficultés. Cette année encore une fois, le fait de ne pas lire avec attention tous les paragraphes du sujet a porté préjudice à la compréhension et à la résolution du problème. Même si les informations ne paraissent pas primordiales pour la résolution des exercices proposés, celles-ci la facilitent souvent en guidant les candidats vers une méthode spécifique ou en donnant des éléments de réponses. Par exemple, il était clairement mentionné dans le paragraphe introductif que la réactivité des nitriles et isonitriles s'apparentait à celle, connue, des dérivés carbonylés. Cependant, nous avons constaté que dans de nombreuses copies cette suggestion n'a pas été prise en compte, en particulier dans la partie traitant les isonitriles. Également, la justification des réponses données sur la base des données thermodynamiques indiquées au début du problème a été faite assez rarement. Néanmoins, cette première partie a été globalement bien réussie par une majorité de candidats.

A. Les nitriles

1.a) La première partie de la question n'a pas posé problème, mais beaucoup moins de candidats ont indiqué une molécule isoélectronique à l'ion cyanure. Le monoxyde de carbone était une bonne réponse (50%).

1.b) Cette question de cours a posé problème à un peu moins d'un quart des candidats (79%).

1.c) Encore une question de cours très bien réussie (95%).

1.d) Beaucoup de candidats n'ont pas réalisé que la question concernait l'acétonitrile et non pas l'ion cyanure, alors que d'autres ont apporté des justifications bizarres (43%).

2.a) Une simple analyse du tableau des données IR était suffisante afin de faire les attributions correctement (98%).

2.b) Seulement la moitié des candidats a identifié le composé **4b** (52%).

2.c) Ce mécanisme a posé beaucoup de problèmes car il supposait d'avoir identifié correctement le composé **4b** (18%).

2.d) Les valeurs des énergies de liaisons données au début du problème permettaient

le calcul de la différence d'énergie entre les deux isomères et de justifier ainsi la chimiosélectivité de la réaction. Cependant, bien que la méthode fût indiquée, le manque d'enthousiasme des candidats devant un calcul numérique simple se révéla flagrant (9%).

3.a) L'analogie avec les composés carbonylés était évidente (87%).

3.b) Mécanisme *a priori* facilement identifiable, avec l'hydrolyse du produit d'addition de l'organolithien suivie par une réaction apparentée à l'équilibre entre un dérivé carbonylé et l'acétal correspondant (38%).

4.a) Les candidats ont bien réussi cette question sur un mécanisme comportant plusieurs étapes (79%).

4.b.1) Mécanisme classique d'alkylation en position α d'une cétone (86%).

4.b.2) Beaucoup de réponses incomplètes ont été recueillies, les données de pKa n'étaient en effet pas dans l'énoncé seulement pour décorer (19%).

4.b.3) Ce mécanisme de réduction des cétones par un hydrure est bien connu (82%).

4.b.4) La seule question de stéréochimie de toute l'épreuve de chimie organique n'a été traitée correctement que par peu de candidats (14%).

B. Les isonitriles

1.a) Une majorité de candidats a réussi à répondre correctement. Nombreux ont été ceux qui ont proposé beaucoup trop de structures mésomères dans l'espoir qu'ils allaient tomber aussi sur des réponses raisonnables (53%).

1.b) D'une manière générale, une réponse correcte à la question précédente a permis aux candidats concernés de formuler un raisonnement correct pour justifier cette réactivité assez peu commune (56%).

2.a) En tenant compte de la question 1.b. l'attaque du proton sur le carbone et non pas sur l'azote apparaissait clairement (55%).

2.b) L'écriture des deux formes mésomères précédentes justifiait le site d'attaque de la molécule d'eau (58%).

3.a) Pas de problème particulier pour écrire cet équilibre acido-basique qui consistait en fait en la première étape du mécanisme demandé dans la question suivante (89%).

3.b) Comme précisé dans l'énoncé, l'isonitrile intervenait comme nucléophile dans le mécanisme proposé correctement par les deux tiers des candidats (66%).

3.c) Presque la moitié des candidats a indiqué un mécanisme de type transestérification (42%).

3.d) Comme ce fut déjà le cas pour la question **A.2.d)**, l'utilisation des données thermodynamiques pour faire ce calcul numérique n'a pas motivé beaucoup de candidats (10%).

Premier problème

Corrosion sèche, protection des métaux vis-à-vis de l'oxydation

Le deuxième problème abordait sous l'angle de la thermodynamique chimique et de la cinétique des aspects de la corrosion sèche d'alliage fer – chrome. Celui-ci a généralement été moins bien réussi que le premier. Dans l'ensemble, les candidats ayant établi avec précision les équations découlant des principes de cours en les appliquant aux cas proposés, ont proposé des réponses adéquates. Il est à noter que le peu de candidats ayant eu le bon réflexe de vérifier l'homogénéité de leurs réponses ainsi que le sens physique de celles-ci (conditions limites) ont pu détecter – et quelques fois corriger – leurs éventuelles erreurs. En revanche, des réponses catégoriques ont trop souvent été avancées sans justifications, ce qui n'est évidemment pas satisfaisant (voir **I.1.c** par exemple).

Quelques très bonnes copies nous ont agréablement surpris et associé à la fois rigueur dans les calculs et compréhension des phénomènes physicochimiques. Cela a naturellement été traduit par une note bien supérieure à la moyenne des autres candidats.

I.1.a) Question de cours, qui n'a pas posé de problème. (96%)

I.1.b) La compréhension des diagrammes d'Ellingham est en général assez bonne. Malgré tout, une minorité de candidats n'a pas su lire les équations de la page précédente pour situer le couple Cr/Cr₂O₃. (78%)

I.1.c) « Le fer est inoxydable car il ne s'oxyde pas ». Cette réponse, avancée par de nombreux candidats, n'est assurément pas acceptable. C'est une tendance générale qui a pu être relevée cette année; de nombreux candidats ne prennent pas la peine d'expliquer leurs affirmations. Si cela peut être interprété alternativement comme de la fainéantise ou comme un manque de compréhension des phénomènes physiques, au final l'impression donnée n'est pas positive. (46%)

I.2.a) Question de cours. A la différence des diagrammes d'Ellingham, dans l'ensemble bien compris, les relations classiques de la thermodynamique ne sont pas sues. Une (très) grande majorité des candidats n'est pas capable d'écrire correctement l'expression de $\Delta_r G(T)$ et oublie systématiquement les activités des solides et/ou les coefficients stoechiométriques. (27%)

I.2.b) Dès lors, de nombreux candidats se sont « arrangés » pour faire intervenir

la fraction molaire dans leur équation afin de pouvoir répondre à cette question et à la question **I.2.d**). Le tracé découlait directement des équations de la question précédente. Environ 40% des candidats ne savent (ou ne veulent) pas lire les questions. En effet, il est assez regrettable de voir que la réponse à une question comportant l'expression « *sans les calculer explicitement* » conduit une fois sur deux à un calcul, certes de quelques lignes, mais un calcul tout de même. En revanche, ceux qui ont avancé des arguments thermodynamiques ont presque systématiquement répondu correctement. (28%)

I.2.c) Question découlant immédiatement du tracé précédent, bien réussie par les candidats l'ayant abordée. (23%)

I.2.d) Ceux qui ont écrit correctement les lois de la thermodynamique n'ont eu aucun souci pour réaliser l'égalité des pressions et transformer l'expression obtenue. (22%)

I.3.a) et **1.3.b)** Ces deux questions faisaient appel au sens physicochimique des candidats. Malheureusement, étant donné les difficultés pour tracer $\ln PO_2^{\text{eq}}$ en fonction de N (**I.2.b**) seule une très faible fraction des candidats a tenté de répondre à ces questions. Ceux l'ayant fait ont généralement proposés des réponses tout à fait pertinentes et pour quelques rares copies l'ont accompagné de justifications particulièrement précises et adéquates. (4% et 2%)

II.1.a) Question de cours. Il est décevant de constater que celle-ci ne fut pas réussie par plus de la moitié des candidats (44%)

II.1.b) Dans l'ensemble, les candidats savent interpréter un digramme d'orbitale moléculaires, mais de manière surprenante ne font pas le lien avec les concepts de transferts d'électrons ou de dissociation. Cela a conduit à des réponses souvent loufoques. (21%)

II.1.c) Question bien réussie par ceux qui connaissaient leur cours. (59%)

II.1.d) L'écriture des conditions d'équilibres ($d\theta/dt = 0$) conduisait à une équation simple. Les candidats ayant essayé de résoudre l'équation différentielle de la question **II.1.c**) se sont embrouillés rapidement dans les calculs. (38%)

II.1.e) De manière regrettable, la majorité des candidats n'a pas abordé cette question. Cependant, si certains se sont risqués d'un « il faut être à l'équilibre » (voir remarques générales), certains candidats ont bien saisi les limites du modèle et proposé des hypothèses pertinentes pour limiter son applicabilité. (10%)

II.2.a) Il suffisait de recopier les formules écrites dans l'énoncé quelques lignes au dessus avec les bons coefficients et indices (48%)

II.2.b) Un bilan de matière entre t et $t + d$ fournissait l'équation différentielle demandée. (22%)

II.2.c) Par intégration avec un profil de concentration linéaire, une loi en $t^{1/2}$ était obtenue. (15%)

II.3.a) La subtilité ne résidait que dans une écriture rigoureuse de l'égalité des flux pondéré par les coefficients stœchiométriques (29%)

II.3.b) Le même raisonnement que précédemment conduisait à une loi similaire. (6%)

II.4.a) Pour ceux qui avaient répondu aux questions **II.2.c)** et **II.3.b)**, la réponse était évidente, les autres se sont souvent fourvoyés dans des explications approximatives côtoyant quelque fois l'absurde. (10%)

II.4.b) Ceux qui ont tenté de répondre à cette question ont souvent réussi pour Δm_2 , mais Δm_1 a posé plus de problème car la majorité n'a pas su retranscrire la loi parabolique sous forme d'équation différentielle. (5%)

II.4.c) Dès lors, l'intégration a conduit à une loi correcte pour Δm_2 , mais souvent fausse sur Δm_1 . (4%)

II.4.d) et **II.4.e)** Seuls les très bons candidats (5 ou 6 copies) ont abordés ces questions, finalement très simples dès lors que les équations différentielles de **II.4.a)** étaient correctement établies. (1%)

II.4.f) La réponse à cette question découlait directement de la question précédente. (1%)