

CONCOURS CCP-PC 2010 RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE 2

Pascal LOISEAU, Maître de conférences à Chimie ParisTech
Monique SAVIGNAC, Professeur honoraire.

Comme chaque année le sujet de Chimie 2 était composé de deux parties indépendantes. La première partie s'intéressait à la métallurgie à travers différents aspects de la préparation et des propriétés du nickel tandis que la seconde proposait la synthèse totale d'une asbestinine, la 11-acétoxy-4-déoxyasbestine, métabolite secondaire d'une variété de coraux.

Par rapport à l'an dernier, le sujet de cette année avait la particularité d'être sans calculatrice autorisée. Aussi, il était plus court et plus abordable, et le barème adopté au moment de la réunion de coordination a permis d'attribuer assez facilement des points. Néanmoins, le résultat est assez décevant : l'interdiction de la calculatrice a probablement contribué à déstabiliser certains candidats et leurs raisonnements n'étaient pas toujours très clairs. De plus, une grande hétérogénéité a été constatée, comme l'an dernier. Seules de rares copies vides ou quasi-vides ont été relevées, mais très peu de candidats ont donné l'impression de dominer l'ensemble du sujet, très diversifié tant sur les thèmes abordés que sur leurs difficultés. Enfin, on peut regretter que les candidats ne prennent pas le temps de réellement lire l'ensemble d'une partie avant de l'aborder. Cela leur permettrait de saisir la logique du problème posé et d'éviter beaucoup d'erreurs compte tenu des informations contenues dans le texte.

Ces remarques se reflètent dans la moyenne (décevante) obtenue par l'ensemble des candidats qui est de **9,20** en **2010** voisine de celle de **2009 (9,19)**.

Il est bon de rappeler que :

* Les épreuves du Concours portent sur **les programmes de première et deuxième années**. On constate que les questions portant sur la première année sont toujours moins bien connues.

* Il est absolument impératif de **lire attentivement chacune des parties dans sa globalité afin de répondre correctement aux questions et de voir leur enchaînement logique**.

De plus, un grand nombre de questions sont indépendantes les unes des autres, comme l'indique l'avertissement dans l'en-tête, ce qui permet aux candidats de continuer de traiter le sujet.

* Il est également rappelé dans l'en-tête du sujet que « *toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, la précision et la concision de la rédaction* ». Malgré cet avertissement, la présentation des copies est très variable, certaines s'apparentant à des brouillons. Le niveau d'orthographe est très faible ainsi que le langage utilisé. **Les réponses doivent être justifiées et rédigées, les résultats essentiels mis en évidence.**

* Les notations utilisées dans le texte doivent être respectées ainsi que les consignes données.

Partie A

La partie A de chimie générale avait pour fond la métallurgie :

- Les sous parties A-I et A-II (des questions A-II.1 à A-II.10) faisaient appel à des concepts de thermodynamique, tout d'abord pour étudier la pyrométallurgie du nickel et les paramètres influençant le déplacement des équilibres mis en jeu (sous partie A-I), et ensuite pour envisager de façon plus formelle la formation de solutions solides (sous partie A-II). La sous partie A-I, la plus facile de tout le sujet de chimie générale, a été la plus abordée. Les erreurs les plus fréquentes ont été des erreurs de signe, de calcul ou d'homogénéité dans les réponses fournies, avec quelques imprécisions au niveau des lois de déplacements chimiques. Le début de la sous partie A-II (questions A-II.1 à A-II.4), proche de questions de cours, a révélé des réponses surprenantes et totalement aléatoires : les concepts de base de thermochimie sont mal assimilés par les candidats. La sous partie A-II abordant l'étude de l'enthalpie libre de mélange d'une solution solide (questions A-II.5 à A-II.10) était la plus difficile à appréhender malgré l'absence d'obstacles calculatoires, et elle a été la moins traitée.
- La fin de la sous-partie A-II (des questions A-II.11 à A-II.14) abordait les aspects cristallographiques d'une solution solide idéale entre le nickel et le cuivre. En général, les premières questions ont toujours été traitées, contrairement à la dernière d'entre elles qui devait aboutir à une démonstration de la loi de Végard.
- La dernière sous partie A-III était consacrée à la chimie des solutions et au procédé de nickelage électrochimique. Globalement abordée par la plupart des candidats, peu ont su réellement appliquer leurs connaissances : beaucoup d'erreurs dans les calculs de solubilité ou de pH. Comme l'an dernier, la compréhension des mécanismes électrochimiques était mauvaise et la différence entre électrolyseur et générateur n'est pas assimilée.

I – La pyrométallurgie du nickel

Commentaires

- I.1** Toujours traitée et souvent correctement, cette question a pourtant fait l'objet d'erreurs de signe pouvant traduire une méconnaissance de l'origine de la relation de l'enthalpie libre standard, ou encore plus fréquemment d'oublis de la pression P^0 dans l'expression demandée. La notion de pression de corrosion, pourtant au programme, est globalement méconnue. A sa place, la formulation la plus rencontrée fut « pression de vapeur saturante ».
- I.2** Environ 50% des candidats ne semblent pas connaître la relation entre affinité et enthalpie libre, commettant pas là même de nombreuses erreurs de signe ou confondant enthalpie libre et enthalpie libre standard. De plus, un nombre non négligeable de candidats confond signe et sens de variation de l'affinité. Ils peuvent aussi conclure qu'une réaction chimique est déplacée dans le sens direct si l'affinité augmente.
- I.3** La majorité des candidats a remarqué que le nickel allait se corroder sans nécessairement savoir que la pression partielle d'oxygène est de l'ordre de 0,2 bar. Le blocage cinétique a systématiquement été mentionné, presque de manière réflexe, mais très peu de candidats ont su conclure à un phénomène de passivation ou de formation d'une couche protectrice d'oxyde.

- I.4 L'écriture de la réaction de corrosion de NiO par CO n'a posé aucun problème particulier et les états étaient presque toujours précisés.
- I.5 La loi de Hess est bien connue et assez peu d'erreurs ont été commises, avec soit l'oubli du facteur $\frac{1}{2}$ ou l'écriture d'un facteur 2.
- I.6 Lorsque cela leur est demandé, les candidats savent rappeler la signification de la variance même s'ils oublient trop souvent de préciser qu'elle permet de déterminer le nombre de paramètres *intensifs* libres (et indépendants).
- I.7 Moins d'erreurs qu'à la question I-1 (pas de P^0 dans le calcul demandé !) ont été relevées dans l'expression du rapport des pressions partielles à l'équilibre α_{eq} .
- I.8 Plutôt mieux faite que la question I-2, l'erreur la plus fréquemment rencontrée pour cette question, qui concernait la prévision du sens de déplacement de l'équilibre (3), a été de comparer α à 1.
- I.9 La prévision du sens de déplacement de la réaction de production de CO en fonction de la température était en général bien vue. Néanmoins, beaucoup de candidats se contentent du signe de ΔrG^0 pour conclure, et une certaine confusion entre la loi de Le Chatelier et la loi de Van't Hoff a pu être notée.
- I.10 Le calcul de la variance de l'équilibre (4) n'introduisait pas de difficultés supplémentaires par rapport à celui de la question I-6.
- I.11 Environ la moitié des candidats a essayé de répondre à cette question, mais peu d'entre eux ont su manier la différenciation de l'affinité ou aller au terme du calcul, alors que l'approche était des plus classiques.
- I.12 Alors que des calculs de variance étaient à plusieurs reprises demandés aux candidats dans ce problème, rares sont ceux qui ont eu l'initiative de faire un simple calcul de variance pour prévoir la coexistence possible de deux équilibres. A la place, des arguments peu convaincants ont pu être avancés, portant par exemple sur le signe des enthalpies libres standard.
- I.13 Alors que le calcul demandé de la pression à l'équilibre ne présentait pas de difficultés particulières, de très nombreuses erreurs ont été commises. Peu de candidats sont arrivés au résultat, sachant que l'oubli (fréquent) de P^0 dans l'expression n'était pas sanctionné.
- I.14 De nombreux candidats n'ont pas traité cette question sur le déplacement des équilibres qui demandait uniquement d'appliquer le principe de Le Chatelier, pourtant bien connu et énoncé des candidats.

II – Approche thermodynamique des solutions solides

Commentaires

- II.1 Avec stupéfaction, on découvre qu'un nombre très important de candidats ne connaît pas la différence entre « extensif » et « intensif ». Toutes les combinaisons de

réponses ont été rencontrées, dans ce qui est souvent apparu comme un hasard total. Par exemple, G a pu être qualifiée d'extensive comme la pression et la température ou comme la quantité de matière et le volume ! Sans parler des candidats qui peuvent confondre enthalpie libre et enthalpie libre standard. Cette notion de base est tout de même importante au niveau de la thermodynamique et il semble donc qu'une grande partie des candidats ne maîtrise pas cette partie de leur cours.

- II.2** Les définitions des grandeurs demandées étaient en général données sans trop d'erreurs. Néanmoins, la définition du potentiel chimique a été éludée par un nombre significatif de candidats, ou alors écrite de manière approximative (variables fixées absentes de l'écriture de la dérivée partielle).
- II.3** Les expressions qu'il était demandé de retrouver étaient souvent bien établies par les candidats qui ont traité cette question, même si certains d'entre eux, s'aidant de la réponse, ont plutôt eu tendance à vérifier les formules.
- II.4** L'analyse de la courbe $G = f(n_A)$ ne nécessitait pas d'avoir su répondre aux questions précédentes. Pour beaucoup, une tangente a été dessinée mais le raisonnement s'est arrêté là : les candidats n'ont en général pas su interpréter les intersections aux axes pour déterminer les potentiels chimiques.
- II.5** Cette première question, sans difficulté, semble avoir effrayé les candidats. Assez peu de candidats ont en effet essayé de fournir une expression de l'enthalpie libre de mélange. De plus, de nombreuses erreurs ont été commises, soit en exprimant l'enthalpie libre de mélange à l'envers ($G_i - G_f$), soit en ne comprenant manifestement pas la signification de μ^* .
- II.6** Tout comme la question précédente l'expression demandée a révélé une faible maîtrise de la thermochimie par les candidats. Ils ont le plus souvent évité cette question ou écrit $\mu^* = RT \cdot \ln(a)$.
- II.7** Cette question a été encore plus rarement traitée que les deux précédentes : elle semble plutôt avoir été réservée aux meilleurs candidats. Néanmoins des erreurs ont souvent été commises en indiquant par exemple que $a = 1$ pour une solution idéale. Même lorsque la question était bien abordée, le calcul des tangentes a le plus souvent été omis.
- II.8** Personne ou presque n'a su complètement répondre à cette question. L'allure de la courbe pouvait être correcte avec parfois une bonne interprétation des pentes à l'origine, mais l'interprétation graphique n'a jamais (ou presque) su être proposée.
- II.9** Les rares candidats à avoir abordé cette question ont en général su apporter des réponses correctes pourvu que leur expression initiale de l'enthalpie libre de mélange était juste.
- II.10** Voici la question la moins traitée de toute la partie A de chimie générale. Les candidats qui ont su y répondre (en particulier II-10.b) doivent se compter sur les doigts d'une ou deux mains.

- II.11** Cette question fait parti de celles qui ont toujours (ou presque) été abordées. La structure cfc était toujours juste (à quelques très rares exceptions près) et le nombre d'atomes par maille n'a pas posé trop de problèmes, contrairement à la coordinence qui était majoritairement fausse (6 au lieu de 12 par exemple).
- II.12** Une bonne lecture de cette question permettait d'y répondre, et les candidats ont effectivement su le plus souvent proposer la bonne solution.
- II.13** Les remarques pour cette question sont identiques à celles de la question précédente, malgré un plus faible taux de réussite.
- II.14** Cette question a rarement été abordée et le plus souvent de manière fautive et très incomplète. Seuls les quelques candidats ayant su exprimer le rayon atomique moyen ont pu s'en sortir.

III – Procédé de dépôt électrochimique

Commentaires

- III.1** Cette première question, très largement abordée, n'a jamais (à quelques très exceptionnelles exceptions près) été correctement traitée. Bien que les conservations de la matière et de l'électroneutralité ne figurent plus au programme, les réponses fournies par les candidats étaient révélatrices d'un faible niveau en chimie des solutions. Des réponses farfelues ont été proposées comme invoquer le fait que les sulfates n'étaient pas électro-actifs pour expliquer que le pH ne bougeait pas.
- III.2a** L'équation de précipitation de l'hydroxyde de nickel était presque toujours donnée et juste, malgré quelques erreurs du type NiO au lieu de Ni(OH)₂ par exemple.
- III.2b** Par contre, beaucoup d'erreurs de calcul de la solubilité ont été commises, et un certain nombre de candidats oublient de préciser l'unité.
- III.2c**
En général, l'acidification du milieu (voire la complexation) a été bien vue pour augmenter la solubilité, même si son énoncé pouvait être un peu confus (retirer des ions HO⁻ par exemple). Malgré tout, il reste inacceptable de voir parfois écrit qu'une acidification augmente le pH !
- III.3** Assez souvent abordé, cette question a été totalement massacrée ! Alors que le texte rappelait que l'acide sulfurique était un diacide, une quantité très faible de candidats a effectivement réalisé que cet acide apportait deux protons au milieu.
- III.4** Le schéma de l'électrolyseur était le plus souvent confus, incomplet ou truffé d'erreurs, par exemple sur la polarité et l'attribution de la cathode et de l'anode (confusion entre pile et électrolyseur ?). Dans la plupart des schémas, il manquait également le générateur, à la place était indiqué un voltmètre, un pH-mètre, voire rien du tout.

- III.5** Les candidats ont en général cherché à répondre à cette question, avec souvent de bonnes choses. Néanmoins les réponses étaient souvent incomplètes avec l'oubli assez fréquent du couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$, l'intervention du couple Fe^{2+}/Fe , et avec des erreurs de répartition des réactions entre la cathode et l'anode ou de calcul des potentiels standard apparents.
- III.6** Cette question, moins traitée que les précédentes, avait néanmoins le mérite de souvent voir présentées par les candidats des courbes de polarisation en accord avec les résultats de la question III-5.
- III.7** Cette question a été assez peu traitée et le plus souvent de façon incomplète ou partiellement erronée. Les réactions en compétition à la cathode ont rarement été identifiées et la réaction bilan, pouvant mettre en jeu des ions Fe^{2+} ou étant mal équilibrée, était presque toujours fautive.
- III.8** Le montage à trois électrodes n'est manifestement pas bien connu des candidats. Peu de candidats ont cherché à déterminer la surtension associée au couple du nickel. Malgré tout, pour ces candidats, le résultat était souvent juste si l'on ne tient pas compte du signe. Par contre, il est resté très exceptionnel que la bonne valeur de la surtension associée à l'hydrogène soit trouvée.
- III.9** Assez peu de copies ont abordé, et en général avec beaucoup d'erreurs, cette question de la vitesse de dépôt. Par une simple analyse dimensionnelle, une expression pouvait être proposée sans aucune explication, mais il manquait alors toujours la prise en compte du coefficient stoechiométrique 2.
- III.10** Cette question a presque toujours été ignorée. Malgré tout, pour les candidats qui ont réfléchi au problème posé, l'existence d'un palier de diffusion a pu être proposée.

Partie B

Comme nous l'avons rappelé précédemment, un problème de synthèse totale nécessite une analyse approfondie de l'ensemble de l'énoncé avant de répondre aux questions car de nombreuses indications peuvent se trouver dans la suite du sujet, notamment dans l'étude des schémas.

Cette partie du sujet a été traitée pratiquement par l'ensemble des candidats. Malheureusement les réponses souvent très imprécises, quelquefois désinvoltes ne permettent pas d'obtenir le maximum des points. En particulier, le formalisme d'écriture d'un mécanisme réactionnel, tel que le déplacement des électrons, symbolisé par les flèches, les doubles flèches d'équilibre remplacées par de simples flèches, ne semble pas être important pour les candidats. Les réactions d'aldolisation, d'ouverture d'un époxyde par un magnésien, la réaction de Wittig ou la réaction de Diels-Alder, sont bien connues. En revanche, les réactions d'oxydo-réduction des alcools, des dérivés carbonyles ou des acides carboxyliques le sont beaucoup moins.

I-Synthèse du composé 3

I-1 La nomenclature est souvent mal connue en particulier la numérotation.

- I-2** Le nombre d'oxydation du chlore dans HOCl est souvent correct. Sa structure est en général trouvée, mais elle est représentée plane contrairement à ce qui est explicitement demandé dans l'énoncé.
- I-3** Cette question a été très mal traitée (71% de réponses nulles). Les réactions ne sont pas équilibrées ni en charge ni en masse, H₂ ou O₂ sont formés ainsi que HOCl en milieu basique !
- I-4** La question I-2 devait amener le candidat à envisager l'addition de Cl⁺ sur la double liaison par analogie avec l'addition de Cl₂. Elle n'a pratiquement jamais été écrite (74% de réponses nulles). On trouve très souvent l'addition de H⁺ ou de l'oxygène de HOCl, avec le terme d'addition électrophile.
- I-5** Cette question qui découle de la précédente a évidemment été très peu traitée. Les rares candidats ayant réussi la question précédente ont écrit correctement le mécanisme et montré que le racémique était obtenu.
- I-6** La bonne réponse, utilisation du MCPBA ou d'un peracide pour former un époxyde, est rencontrée dans la plupart des copies. Il y a encore confusion entre peroxyde et peracide et des propositions fantaisistes telles que OsO₄ ou Pd....
- I-7** Cette question est en général bien traitée. L'addition d'un magnésien sur un époxyde est représentée correctement bien que certains candidats n'écrivent que l'alcoolate. Les flèches étaient exigées aussi bien pour l'attaque du C^{δ+} que pour l'ouverture de l'époxyde. La justification du sens de l'addition est bonne. Cependant, on trouve quelquefois l'addition sur le carbone le plus encombré et il est difficile ensuite de retomber sur ses pieds. Un trop grand nombre ont écrit une représentation plane du composé **5**.
- I-8** Le principe est assez bien compris mais des points sont facilement perdus car les réponses ne correspondent pas souvent aux questions posées : équation-bilan et non mécanisme, les deux étapes doivent être représentées, le type de réactions (acide-base, S_N2) et pas Williamson. La **nouvelle fonction** formée est souvent un acide au lieu d'étheroxyde.
- I-9** Une lecture correcte de l'énoncé aurait évité aux candidats d'écrire l'amide puisque la réaction est faite à température ambiante (93% de réponses nulles). Cela montre que les réactions acide-base ne sont pas bien assimilées.
- I-10** Le dérivé d'acide (chlorure ou anhydride) est presque toujours trouvé ainsi que le nom de la fonction. Les acides aminés sont très souvent proposés comme famille de composés présentant cette structure !
- I-11** La détermination des configurations est correcte mais la justification n'est pas toujours écrite. Cependant, pour ce faire, il n'est pas nécessaire de développer sur une page : un ordre de priorité ou une numérotation suffisent.

II-Synthèse du tétraène

- II-1a** Cette question n'a pas été comprise, les candidats confondant en général schéma de synthèse et schéma de montage. Les réactifs et produit sont écrits sur le montage (ce qui a été compté juste) mais il faut noter qu'ils ont beaucoup de difficultés pour écrire les formules développées des composés mis en jeu.

II-1b Cette question aurait dû être traitée par tous les candidats puisque la synthèse magnésienne fait l'objet d'un TP en classe préparatoire (et aux concours !). Les conditions anhydres sont connues (mais pas toujours clairement expliquées) ainsi que l'action de l'eau sur le magnésien (qui conduit parfois à la formation d'un alcool). Mais le couplage de Wurtz est fréquemment écrit alors que le magnésien est déjà formé.

II-1c La notion de relargage semble complètement inconnue. Lorsque le terme est cité, il est bien souvent mal expliqué. L'hydrolyse acide est trop rarement évoquée et le rôle de NH_4Cl n'a pas été compris.

II-1d Le calcul du degré d'oxydation de l'iode dans NaIO_4 est correct mais son action sur le diol est rarement expliquée.

II-1e Les réponses à cette question sont vagues : 2 phases pour biphasique ce qui est un peu court comme explication, le rôle de NaHCO_3 n'est pas expliqué, mais par contre celui de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dans les dosages est souvent juste quand les candidats répondent à la question (on trouve « indicateur coloré » !).

II-1f La question sur l'évaporation du solvant sous vide n'a pas été notée. Les candidats ne comprennent pas la différence entre évaporation du solvant et purification de l'aldéhyde par distillation, ce qui conduit à des explications aberrantes. Peu de candidats se sont donnés la peine de représenter le montage d'une distillation. Il faut insister sur la différence entre colonne Vigreux et réfrigérant, un tube lisse ne peut pas faire office de colonne. Les résultats sont de ce fait très mauvais (81% de réponses nulles).

II-1g Question de RMN très simple et en général bien traitée. Pour expliquer les couplages, il est nécessaire de préciser que les H sont équivalents.

II-1h Question d'infra rouge bien traitée.

II-2 La synthèse du réactif, le pent-4-énal, en **II-1** permettait d'aborder simplement la question **II-2**. Les réponses à cette question sont caractéristiques d'une lecture trop rapide puisque certains candidats ont proposé une substitution nucléophile entre un énolate et un dérivé ayant un carbone portant un groupe hydroxyle et un atome de chlore ! Une partie des candidats a trouvé qu'il s'agissait d'une réaction de type aldolisation, le mécanisme est souvent écrit correctement mais les équilibres sont rarement figurés. BuLi est trop souvent proposé comme base !

II-3 Très peu de bonnes réponses (63% de réponses nulles). Les candidats ont très souvent compté tous les carbones asymétriques. Ceux qui ont trouvé que seuls 2 carbones asymétriques se formaient ont ensuite représenté le schéma classique énantiomères/diastéréoisomères sans penser à la présence des autres carbones asymétriques.

II-4 Question en général bien traitée.

II-5 Question assez bien traitée mais les candidats semblent brouillés avec les équations bilan : $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ est très souvent oublié. Certains déprotonnent pour former l'ylure avec Br^- .

II-6 Question assez bien traitée.

II-7 Question assez bien traitée quand elle est abordée.

III- Synthèse de la 11- acétoxy-4-déoxyabestinine

III-1 La notion de groupe protecteur est assez bien comprise, par contre le rôle des différents groupes est en général très mal expliqué.

III-2 Question assez bien traitée.

III-3 La conformation chaise est fréquemment bien représentée mais les substituants sont rarement bien positionnés.

III-4 Cette question, quand elle est abordée, est traitée à moitié : la formation de l'anion intermédiaire est correcte mais les candidats, ensuite, ne justifient pas la formation du composé **15**. Certains écrivent le départ du groupe méthyle pour former l'anion.

III-5 Question bien traitée quand elle est abordée.

III-6 Cette question très simple a donné des réponses variables : les équations bilan ne sont pas toujours écrites, seul le mécanisme de la 1^o étape était demandé et certains candidats ont écrit une page de mécanisme sur la 2^o étape. D'autres ont confondu hydroboration et hydrobromation.

III-7 On trouve de bonnes idées qui montrent un certain recul dans la stratégie de synthèse.