

## CONCOURS CCP - filière PC - Session 2012

### RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE 2

Comme chaque année le sujet de Chimie 2 était composé de deux parties totalement indépendantes. La première partie étudiait l'élément fer : les ligands CO et CN poisons du fer pour le transport de l'oxygène, sa métallothermie, sa chimie en solution et une étude cinétique. La deuxième partie abordait la synthèse diastéréosélective d'un précurseur d'un produit naturel, l'acide berkelique.

Le sujet de cette année avait la particularité d'être « sans calculatrice autorisée » et présentait assez peu d'applications numériques. Il abordait des questions suffisamment variées aussi bien dans les thèmes choisis qu'en terme de difficultés pour qu'un élève ayant appris son cours et ayant travaillé puisse avoir une note correcte. La longueur du sujet semble être raisonnable puisqu'un nombre non négligeable de candidats ont abordé l'ensemble des questions. Cependant, très peu de candidats ont donné l'impression de dominer l'ensemble du sujet et on trouve un nombre non négligeable de copies vides ou quasi-vides.

Enfin, comme chaque année, on peut regretter que les candidats ne prennent pas le temps de lire l'ensemble de chacune des parties avant de la traiter. Cela leur permettrait d'éviter beaucoup d'erreurs compte tenu des informations contenues dans le texte. Une lecture trop rapide des questions posées conduit souvent à répondre à côté !

Cette année 4 points ont été introduits dans le barème pour la présentation ce qui a permis de différencier les bonnes copies des copies très médiocres. Sur la forme, il semble qu'un effort assez général ait été fourni pour rendre des copies acceptables sur le plan du soin et de la rédaction. Il reste cependant encore des efforts à faire sur l'orthographe et la rédaction, en particulier dans la justification et la mise en évidence des résultats.

La moyenne, très décevante, de **7,99** est le reflet de ces remarques malgré un barème de notation très généreux.

En résumé, il est bon de rappeler que :

\* Les épreuves du Concours portent sur **les programmes de la première et de la deuxième années**. On constate que les notions de première année sont les plus mal traitées.

\* 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 étaient indépendantes les unes des autres, ce qui permettait aux candidats de continuer de traiter le sujet.

\* Il était rappelé dans l'en-tête du sujet que « *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. Le niveau d'orthographe et parfois du langage est très faible. **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 a été moins bien traitée que la partie B alors qu'un grand nombre de questions étaient abordables et de cours. Certains candidats n'ont manifestement pas du tout été à l'aise avec les applications numériques étant donné l'interdiction de calculatrice (problèmes pour manipuler le log et les puissances), même si le barème privilégiait les expressions littérales aux valeurs.

### I – Les ligands cyanate et carbonyle

La partie I était consacrée à la construction des diagrammes d'orbitales moléculaires de  $\text{CN}^-$  et  $\text{CO}$  et leur interaction avec les orbitales des cations fer. Cette partie a été particulièrement mal traitée, voire délaissée. Il s'agissait pourtant au début de pures questions de cours et les candidats n'ont pas fait la différence entre diagramme corrélé et non corrélé. Les deux dernières questions étaient les plus difficiles mais étaient guidées si bien que les candidats pouvaient y répondre en faisant appel aux connaissances de leur cours.

**I.1** Question toujours traitée et souvent correcte. Les erreurs les plus fréquentes concernent la configuration électronique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Les valeurs des nombres quantiques  $n$  et surtout  $l$  pour les orbitales  $d$  ont été oubliées par beaucoup de candidats (2 % de réponses sans attribution de points).

**I.2-3** Question sur l'électronégativité bien traitée la plupart du temps. Des confusions sur l'ordre des énergies relatives des OA entre C, N et O suivant leur électronégativité comparée, avec des évolutions pas toujours monotones, ordonnées correctement par un candidat sur deux environ (17 % de réponses sans attribution de points).

**I.4** La formule de Lewis de  $\text{CO}$  ainsi que la représentation et l'expression du moment dipolaire sont souvent satisfaisantes, même si les erreurs peuvent paraître trop fréquentes pour une question aussi classique. Par contre, l'écart à la valeur expérimentale n'a été que très peu (et mal) justifié. Beaucoup ont mal lu l'information donnée, en considérant que les 2 % représentaient l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale (25 % de réponses sans attribution de points).

**I.5** Une question très simple mais qui a donné lieu à une très grande variété de réponses : une partie significative des étudiants semble donc ignorer le sens du mot « isoélectronique » (46 % de réponses sans attribution de points).

**I.6.a** Le diagramme corrélé a été oublié des candidats. Très peu y ont pensé alors qu'il s'agissait d'une question de cours. Les règles de construction ne sont que très rarement énoncées (« règles de combinaison » et « préciser les OA qui interagissent entre elles » sont deux phrases synonymes pour les élèves...) (62 % de réponses sans attribution de points).

**I.6.b** La représentation des OM est très méconnue et les seuls étudiants ayant essayé de répondre à cette question se sont contentés de représenter les OA qui interagissaient entre elles (non sanctionné). L'hybridation  $s-p$ , hors programme, n'intervenait que pour un point dans le barème de cette question portant que 6 points (74 % de réponses sans attribution de points).

**I.7** Le diagramme d'OM de  $\text{CN}^-$  proposé par les candidats était souvent incorrect, compte tenu de leur réponse erronée à la question précédente. Cependant, l'effet de la dissymétrie des OA est mieux noté et les calculs d'indice de liaison sont assez fréquemment justes (72 % de réponses sans attribution de points).

**I.8** Question rarement abordée. La dissymétrie observée pour les plus hautes orbitales moléculaires occupées de type  $\sigma$  pour CO n'a pas été comprise et souvent mal justifiée (96 % de réponses sans attribution de points).

**I.9** La liaison au fer par l'atome de C est donnée grâce à la formule de Lewis dans le meilleur des cas, le reste de la question concernant les OM n'a quasiment jamais été abordé (79 % de réponses sans attribution de points).

**I.10** Question rarement abordée. La plupart des candidats n'ont pas réussi à faire le parallèle avec leurs connaissances (93 % de réponses sans attribution de points).

## **II – Métallothermie du fer**

Cette sous-partie constituait un exemple très classique d'application des diagrammes d'Ellingham. Elle a donc été très largement abordée. Pourtant, elle révèle que l'usage des diagrammes d'Ellingham est très mal maîtrisé et mal compris.

**II.1** Cette question de cours a révélé que les candidats ne semblent pas connaître la relation entre affinité et enthalpie libre alors qu'ils commettent de nombreuses erreurs de signe et qu'ils confondent souvent enthalpie libre et enthalpie libre standard. L'expression de l'affinité chimique reste encore méconnue d'un très grand nombre d'élèves. Cependant, ils connaissent les positions respectives du métal et de son oxyde dans le diagramme ... sans comprendre (50 % de réponses sans attribution de points).

**II.2** Question très largement abordée. Si le domaine de température où FeO se dismute est faux une fois sur deux, l'écriture de l'équation bilan de la réaction de dismutation est généralement correcte. Le diagramme de Chaudron n'est que partiellement juste en général, car incomplet ou comportant des droites excédentaires (25 % de réponses sans attribution de points).

**II.3-4** On voit apparaître à la question 3 des équilibres chimiques supplémentaires à ceux attendus, qui ne sont pas en accord avec le diagramme de Chaudron et qui montrent que l'utilisation de ces diagrammes n'est pas assimilée.

Globalement, la question 4 a été traitée correctement par ceux qui connaissaient l'expression de l'affinité chimique (56 % de réponses sans attribution de points).

**II.5** Cette question a été peu et mal traitée. Peu de candidats ont compris comment exploiter le diagramme d'Ellingham, ou ils rencontrent des difficultés à tracer les droites à considérer. Même certains candidats qui ont pu expliquer correctement la méthode graphique donnent des résultats en contradiction totale avec la question précédente (86 % de réponses sans attribution de points).

**II.6** La détermination des situations possibles de corrosion était souvent juste mais le nombre de candidats à avoir répondu à cette question était très faible (83 % de réponses sans attribution de points).

## **III – Chimie en solution**

La chimie des solutions a toujours constitué pour nos étudiants un sujet difficile. Cela s'est encore confirmé cette année : il est possible qu'un grand nombre de candidats passent à côté de cette partie sous prétexte qu'il s'agit de solutions aqueuses et donc du programme de première année. La méconnaissance des méthodes d'étude et de calcul simple en pH et en oxydoréduction (détermination de  $E^\circ$ , calcul de constantes d'équilibre) peut paraître préoccupante. De plus, cette partie demandait de réaliser des applications numériques, essentiellement en manipulant des logarithmes, ce qui a probablement aggravé cet état de fait.

**III.1-2** Il s'agissait de questions de cours très simples : la totalité des étudiants y ont donc répondu. Les définitions des acides et bases de Brønsted sont très souvent correctes, mais la qualification des propriétés acides et basiques du couple  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  a révélé des réponses surprenantes et hautes en couleur ! (11 % de réponses sans attribution de points).

**III.3** Les candidats ont souvent réussi à aboutir au résultat connu des domaines de prédominance, soit en corrigeant l'erreur d'ordre de l'énoncé, soit par une erreur de calcul (non sanctionnée). (54 % de réponses sans attribution de points).

**III.4** Reconnaître une solution tampon et citer ses propriétés sont plutôt bien connus. Néanmoins, le calcul du nombre de moles du sel KCN à dissoudre dans un litre d'eau pur pour obtenir une telle solution était presque toujours faux (55 % de réponses sans attribution de points).

**III.5** Question assez peu traitée et transparente pour ce qui est de la méthode à employer : la réaction prépondérante. Difficile de trouver une copie où elle est correctement et entièrement utilisée, en particulier pour la vérification des hypothèses. L'expression du pH pour une solution de base faible n'est pas connue par cœur, mais certains candidats ont néanmoins pris le temps de la redémontrer. De plus, il y a eu de très nombreuses erreurs de calculs dans la manipulation du log. (82 % de réponses sans attribution de points).

**III.6-7.a** Beaucoup de bonnes réponses pour le calcul du potentiel d'oxydoréduction. Un peu plus d'erreur pour les calculs de pH de précipitation avec des conclusions parfois délaissées ou erronées (43 % de réponses sans attribution de points).

**III.7.b-c** On observe de très nombreuses erreurs de signe dans le calcul des pK, constantes d'équilibre associées aux réactions d'oxydoréduction entre les couples  $\text{Fe}^{n+}/\text{Fe}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . L'écriture des réactions d'oxydoréduction se produisant lors de l'attaque de Fe par HCl a été un peu plus satisfaisante même si le dégagement de  $\text{H}_2$  a pu être cité comme par automatisme. (70 % de réponses sans attribution de points)

**III-8** Question sur l'espèce du fer prédominante peu abordée avec des réponses souvent fausses (88 % de réponses sans attribution de points).

**III-9** Question jamais abordée ou presque. Quasiment aucun candidat n'a su donner le nom du complexe (95 % de réponses sans attribution de points).

**III-10** Une question très classique sur la détermination de la valeur de  $E^\circ$  pour le couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Elle a pourtant été totalement négligée par les candidats, peut être en raison de sa place en fin d'énoncé ... (95 % de réponses sans attribution de points).

#### IV – Cinétique chimique

La sous partie IV de cinétique chimique, ne présentant pas de difficultés majeures, a été peu abordée (en raison de son positionnement en fin de partie) et rarement traitée correctement dans son intégralité.

**IV.1-2** La définition d'un acte élémentaire est bien connue des candidats et la majorité d'entre eux y ont répondu. Quand ce n'est pas le cas, les candidats justifient souvent que la réaction n'est pas un acte élémentaire par le fait qu'on leur donne un mécanisme en plusieurs étapes dans la suite du sujet ... L'expression de la constante d'équilibre a fait l'objet de beaucoup d'erreurs, en particulier avec un rapport inverse des constantes de vitesse (64 % de réponses sans attribution de points).

**IV.3** Très peu de candidats ont su donner l'expression finale de la vitesse (difficulté à mener et simplifier les calculs). Pourtant, ils ont bien trouvé la relation  $v_2 = v_4$ , ce qui témoigne d'une bonne utilisation de l'AEQS. (60 % de réponses sans attribution de points).

**IV.4** Comme cette question était en rapport avec la précédente, elle a été peu traitée. Si la valeur de  $K$  était trouvée, peu d'étudiants évoquaient la solution tampon pour fixer  $[H^+]$  (92 % de réponses sans attribution de points).

**IV.5-6** Ces dernières questions étaient indépendantes. Les unités de vitesse et de constante de vitesse restent souvent méconnues. Le nom de la loi d'Arrhénius est parfois évoqué mais son expression est trop souvent fautive. La dernière question de calcul de  $K_a$  n'a quasiment jamais été abordée (79 % de réponses sans attribution de points).

## Partie B

La synthèse diastéréoselective d'un précurseur de l'acide berkelique était divisée en trois parties indépendantes qui faisaient appel à des notions très différentes de chimie organique, ce qui aurait dû permettre aux candidats d'engranger le maximum de points. Cette partie du sujet a été abordée par pratiquement l'ensemble des candidats, malheureusement les réponses sont trop souvent imprécises, ce qui ne permet pas d'obtenir de très bonnes notes. De plus, comme il a été dit précédemment, un nombre non négligeable de candidats répondent à côté de la question posée ou perdent leur temps à écrire un mécanisme qui n'est pas demandé. Une amélioration est à noter dans le formalisme d'écriture des mécanismes réactionnels pour le déplacement des électrons symbolisés par des flèches ; par contre, la notion d'équilibre dans les réactions acide-base semble avoir complètement disparu. Si bien que le barème a dû être modifié pour ne pas avoir des notes trop catastrophiques mais il faut absolument revenir sur cette notion. Les réponses aux questions de cours telles que la distillation azéotropique et la chromatographie sur couche mince ont été catastrophiques.

### I-Synthèse de l'éther d'énol

**I-1** Les questions sur la formule de Lewis et le site nucléophile sont bien traitées.

**I-2** La réaction de C-alkylation est en général vue, le mécanisme est souvent bien décrit mais très peu d'élèves donnent les bonnes conditions opératoires : toutes les bases sont proposées sans se préoccuper de la compatibilité avec le substrat. (Elles ont presque toutes été exceptionnellement acceptées). Par contre, les équilibres acide-base sont rarement écrits, la régi chimie pas souvent justifiée. La fonction nitrile n'est pas reconnue alors qu'il suffisait de lire les tables d'IR pour trouver le nom. On trouve « cyano, amine, imine et même cyanosé » !

**I-3** Cette question est très mal traitée. Si l'hydrolyse de la fonction ester est en général connue, celle de la fonction nitrile ne l'est pas du tout. Certains candidats ont écrit une substitution de CN par Ac. D'autres hydrolysent en amide. Pourtant un examen des structures des produits formés ensuite donnait la solution. De plus, certains perdent leur temps à écrire le mécanisme de l'hydrolyse de l'ester qui n'était pas demandé (72 % de réponses sans attribution de points).

**I-4** La décarboxylation est bien traitée quand elle est abordée (83 % de réponses sans attribution de points).

**I-5** Cette question de cours semble mal connue (65 % de réponses sans attribution de points). On trouve de tout : diagramme à azéotrope à maximum de température, diagramme à hétéroazéotrope et même diagramme à

un seul fuseau. On trouve des montages de distillation à la place du schéma du principe... Une explication correcte de la distillation n'est jamais donnée et les produits obtenus dans le résidu et le distillat souvent inversés.

**I-6** La question a été moyennement bien traitée (75 % de réponses sans attribution de points) car il fallait connaître Y. Quand Y est connu, la réduction de la fonction acide (pas au programme) ne pose pas en général de problème par analogie avec la réduction des esters. On trouve cependant beaucoup de substitution nucléophile !

**I-7** La réaction de Wittig est bien connue (47 % de réponses sans attribution de points) mais la question est souvent mal lue : l'équation-bilan n'est pas toujours écrite, le réactif pas toujours représenté (on trouve souvent  $\text{Ph}_3\text{P} + \text{CH}_3\text{-Br}$ ). La force motrice de la réaction est en général méconnue (force de la liaison  $\text{P}=\text{O}$ ). De plus certains candidats écrivent le mécanisme de la réaction qui n'est pas au programme et pas demandé.

**I-8** Beaucoup de candidats confondent principe et mise en œuvre expérimentale. Très peu de candidats parlent d'une technique de séparation de produits basée sur la différence d'affinité entre 2 phases.

**I-9** 32% de réponses sans attribution de points pour une question très simple d'attribution de bandes infra rouge ! Les tables présentaient les bandes du groupe  $\text{COO-H}$  qui se recouvrent avec celles des  $\text{C-H}$  des alcanes. D'où un grand nombre d'erreurs bien difficiles à comprendre puisque la structure du produit était donnée. L'existence possible de plusieurs bandes  $\text{C-H}$  dans un spectre ne semble pas connue. De plus, certains candidats ne citent pas la liaison qui vibre mais le groupe fonctionnel, ce qui évidemment est faux. Il était demandé de conclure mais cela n'est pas toujours fait.

**I-10** Question très facile sur la détermination des configurations absolues. 18 % des candidats n'arrivent pas à trouver les 2 configurations demandées ou ne justifient pas leur proposition.

## **II Synthèse de l'énantiomère 6' de la cyclopropanone 6**

**II-1** Cette question et la suivante font apparaître la méconnaissance de la nomenclature. La formule du 1,2-diméthoxyéthane est souvent juste mais son caractère aprotique pas toujours vu. L'utilisation du solvant n'a pas été notée (37 % de réponses sans attribution de points).

**II-2** Question très facile et bien traitée si on reconnaissait la fonction acétal, malheureusement beaucoup de candidats voient 2 fonctions étheroxydes préparées par une synthèse de Williamson à partir du diol correspondant (67 % de réponses sans attribution de points).

**II-3** Le rôle de  $\text{SnCl}_2$  comme catalyseur n'est pas souvent cité mais la protection des alcools dans cette étape est souvent vue.

**II-4** La coupure oxydante par  $\text{NaIO}_4$  est assez bien connue, cependant certains candidats écrivent l'acide au lieu de l'aldéhyde (que certains appellent cétone !). La formule ( $\text{NaBH}_3$ ) fautive sur la flèche n'a posé que peu de problème puisque le borohydrure de sodium était écrit en toutes lettres dans le texte (45 % de réponses sans attribution de points).

**II-5** La définition du méthanol absolu n'est pas connue. L'équation-bilan de l'action du sodium sur le méthanol est très souvent aberrante (63 % de réponses sans attribution de points).

**II-6** Question simple, les 3 sites d'attaque nucléophile sont en général identifiés sauf pour les candidats qui ont mal lu le texte (sites nucléophiles). Par contre, l'attaque de l'anion se fait très souvent sur le carbone le plus substitué mais pas sur le carbone le plus électrophile.

**II-7** Question bien traitée quand elle a été abordée. Cependant, certains candidats n'écrivent pas la formule spatiale demandée.

### III Synthèses de l'isochromanone 5 et du précurseur 2

**III-1** La plupart des candidats identifient le cycle aromatique mais la justification est souvent approximative et la règle de Hückel pas citée ou de façon imprécise (43 % de réponses sans attribution de points).

**III-2** L'acidité du phénol est souvent assez bien expliquée mais la comparaison avec le cyclohexanol est rarement trouvée (46 % de réponses sans attribution de points).

**III-3** Cette question de cours n'est pas traitée avec la rigueur nécessaire. En général, les produits formés, le choix du catalyseur et l'entité électrophile sont corrects, par contre la discussion sur les intermédiaires de Wheland permettant de justifier la stabilité des intermédiaires ortho et para par rapport à l'intermédiaire méta n'est presque jamais faite. On trouve des chlorations sur le noyau et des réactions de Williamson ! (45 % de réponses sans attribution de points).

**III-4** Question bien traitée quand la question précédente l'était.

**III-5** La question de RMN était très facile mais certains candidats n'ont pas justifié l'absence de couplage. Certains candidats irréductibles n'ont pas présenté les résultats sous forme de tableau et sont donc sanctionnés (33 % de réponses sans attribution de points).

**III-6** Quand la question a été abordée, la fonction ester cyclique est facilement reconnue, le terme lactone bien que répété dans le sujet est peu cité ; par contre, les étapes de réduction puis d'estérification intramoléculaire ne sont que rarement décrites.

**III-7** Question de cours mais en général une seule propriété du chlorure de tert-butylmagnésium est donnée.

**III-8** Nouvelle question de cours aussi mal traitée, en général une seule addition est décrite.

**III-9** Quelques rares candidats ont pensé à faire agir le chlorure de tert-butylmagnésium comme base.

**III-10** Quand cette question est traitée, les candidats ont bien vu la réaction de Diels Alder.