

EPREUVE ECRITE DE CHIMIE 2

Pascal LOISEAU Maître de conférences à l'ENSCP
Monique SAVIGNAC Professeur honoraire.

Comme chaque année le sujet de Chimie 2 était composé de deux parties totalement indépendantes. La première partie étudiait certaines propriétés des éléments azote et oxygène sous leurs formes simples, moléculaires et associées à l'hydrogène tandis que la deuxième partie proposait la synthèse de deux fragments de l'érythronolide B, précurseur d'un antibactérien.

Des remarques d'ordre général et malheureusement identiques aux années précédentes peuvent être rappelées afin d'améliorer la préparation des candidats :

* Les épreuves du Concours portent sur **les programmes de la première et la deuxième année**. 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 « *toute démonstration illisible ou incompréhensible serait 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 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.

* L'utilisation des calculatrices doit être fait à bon escient. Retranscrire le schéma de la maille de NaCl sans changer le nom des atomes ne donne pas de point !

Partie A : Chimie générale de l'azote et de l'oxygène.

La partie A du sujet abordait quelques aspects de chimie générale relatifs à la réactivité de l'azote et de l'oxygène. Dans une première partie, elle s'intéressait à la construction et à l'interprétation des diagrammes d'orbitales moléculaires (OM) des molécules de diazote et de dioxygène. La deuxième partie était dédiée à l'étude thermodynamique du diagramme binaire N₂-O₂. La troisième partie du sujet portait sur la réaction de formation de l'ammoniac et abordait la description structurale de la magnétite Fe₂O₃, catalyseur de cette réaction. Quant à la dernière partie, elle s'intéressait aux molécules d'eau et d'ammoniaque, et au comportement acido-basique du couple NH₄⁺/NH₃. Les questions abordaient des sujets de première ou de seconde année, étaient de difficulté très variée et pouvaient pour un grand nombre être traitées de manière indépendante.

I – L'azote et l'oxygène

I-1 et I-2. Orbitales atomiques (OA) de l'azote et de l'oxygène. Calculs des charges effectives

Elémentaire, l'écriture de la configuration électronique de N et O ne pose pas de problème ainsi que la désignation des orbitales de valence (malgré des oublis concernant les OA 2s).

Par contre, la représentation des OA a souvent (pour la moitié des cas environ) été omise ou traitée avec des erreurs (oublis de signe ou des orbitales 2s).

Les calculs de charges effectives étaient le plus souvent faux : erreurs dans la lecture du tableau, dans la façon de calculer les charges effectives

I-3 et I-4. Energie orbitaire. Formules de Lewis

Le calcul des charges effectives étant le plus souvent faux, il en était de même pour celui des énergies orbitales qui en découlait. Seule une poignée d'étudiants a su indiquer une limite du modèle de Slater : le plus souvent, cette question n'était pas traitée, ou on pouvait trouver la mention du passage de n à n^* , mais qui ne constitue pas une limite du modèle de Slater (d'autant qu'il ne s'applique pas à N et O).

Bien que facile, il est inconcevable que des étudiants puissent se tromper sur la structure de Lewis de N_2 ! La question relative au nombre et à la nature des liaisons n'a pas été bien comprise : les candidats se sont souvent contentés de commenter le nombre de liaisons et leur caractère covalent sans préciser leur nature σ ou π .

I-5. Règles de construction des OM

Un nombre assez satisfaisant de copies a réuni les deux critères d'interactions des OA. Le décompte global des OM formées a posé un peu plus de problèmes : leur nombre a pu par exemple être confondu avec celui des OM remplies. A l'occasion, certains candidats ont profité de cette question pour réciter inutilement leur cours, au-delà de ce qui était alors demandé.

I-6. Expressions des OM

Les conditions de normalisation et la signification de S étaient en général justes, mais plus d'erreurs étaient commises dans les calculs de N_+ et N_- .

I-7a-b. Théorie de Hückel

La question de cours portant sur α et β a été assez correctement abordé même si de nombreuses confusions sont à signaler entre ces 2 paramètres et S. On peut alors suspecter des recopies sans compréhension de données figurant dans la calculatrice. Le signe de α et β était plus aléatoire.

Le calcul du déterminant séculaire, pourtant simple, a curieusement révélé de surprenantes difficultés parmi les candidats. Lorsque la résolution de ce déterminant était juste, l'attribution des énergies des OM liantes et antiliantes était le plus souvent fautive. Les candidats ont probablement oublié de tenir compte du signe des différents paramètres pour établir leur attribution.

I-7c. Energies de stabilisation et de déstabilisation

L'attribution des énergies des OM étant souvent fautive, les calculs des énergies de stabilisation et de déstabilisation des OM ne pouvaient que s'en trouver erronés.

I-8. Représentation des OM

Cette question de cours rarement traitée témoigne de la méconnaissance des élèves concernant la forme des OM. De plus, une confusion entre les OM σ_z et π_z a régulièrement été observée.

I-9. Diagramme énergétique des OM du dioxygène

Si l'allure des diagrammes d'OM était souvent connue, son adaptation aux données de l'énoncé (axe d'approche selon z) était assez souvent ignorée. Beaucoup d'imprécisions ou d'erreurs sont également à noter concernant la nature σ ou π des OM formée à partir des OA 2p. Enfin, de très nombreux candidats ne savent pas déterminer la valeur du spin électronique à partir de leur diagramme, alors que d'autres donnent le spin mais font une association fautive avec la paramagnétisme ou le diamagnétisme. En conclusion, cette question de cours n'a quasiment jamais été traitée juste dans sa totalité.

I-10. Géométrie de H_2O_2

Cette question a rarement été traitée, montrant la difficulté des étudiants à exploiter le diagramme d'OM de O_2 pour expliquer la géométrie de H_2O_2 . Ainsi, le critère de gêne stérique a souvent été invoqué à tort pour répondre aux questions.

I-11. Diagramme énergétique des OM du dioxygène

Les remarques concernant cette question sont identiques à celles de I-9. Néanmoins, l'intervention d'interactions entre les OA 2s et 2p dans le cas de N_2 est assez bien connue.

II – Distillation de l'air

II-1 et II-2a. Polarité. Définition de grandeurs thermodynamiques

Si les candidats sont en général capables de dire que O_2 et N_2 sont deux molécules apolaires, la mention du type d'interaction rencontrée est beaucoup plus floue. Quand elle ne se résume pas à des interactions de Van der Waals, elle peut faire par exemple état d'interactions covalentes !

A peine la moitié des candidats a été en mesure d'indiquer que les termes $\mu_{i,\phi}^*(T,P)$ et $V_{i,\phi}(T,P)$ se réfèrent au corps pur : la réponse alors trouvée était le plus souvent celle d'état standard. Ce type de réponse est symptomatique de cette partie II, pourtant la mieux traitée de toute la partie A de chimie générale : elle témoigne d'un manque général de rigueur dans les notations et les démonstrations.

II-2b-c. Expressions des potentiels chimiques

L'expression du volume molaire d'un gaz parfait est connue de tous. Cependant la suite des questions est très mal traitée : les relations ne sont pas ou très mal intégrées, avec de nombreuses erreurs de calcul. A ce niveau, il s'agit de lacunes d'ordre mathématique assez alarmantes. Très peu de candidats savent justifier l'approximation qui consiste à négliger le terme dépendant du volume molaire du liquide dans l'expression de son potentiel chimique : ils se contentent de dire que c'est parce que le liquide est incompressible, ou lorsqu'ils vont plus loin, que P est proche de P^0 pour un corps incompressible !

II-3. Description d'un équilibre à P et T constant

L'expression des variations d'enthalpie libre dans les phases gaz et liquide n'a pas posé de problème, contrairement à l'écriture des relations traduisant que le système était fermé : trop souvent il a été conclu à l'égalité des variations des quantités de matière entre l'état gazeux et liquide. Par conséquent, la démonstration complète jusqu'à l'égalité des potentiels à l'équilibre n'était qu'exceptionnellement faite et correcte.

II-4. Démonstration loi de Raoult

Si les noms de loi de Raoult (parfois Raoul !) et de pression de vapeur saturante sont largement connus, très rares sont les candidats à savoir retrouver leurs expressions.

II-5. Equations des courbes d'ébullition et de rosée

L'équation de la courbe d'ébullition est donnée dans la majorité des copies. Par contre, le calcul de la courbe de rosée a posé de nombreuses difficultés. Parfois son expression a été donnée sans démonstration et sans être correctement adaptée à l'énoncé, là où on peut suspecter un simple recopiage de résultats figurant dans la calculatrice.

II-6. Tracé du diagramme binaire

En général, le tracé du diagramme binaire était entièrement juste lorsque les réponses à la question précédente l'étaient.

II-7. Exploitation du diagramme binaire

Là encore, cette question sur la lecture des diagrammes binaires était le plus souvent correctement traitée lorsque les réponses à la question précédente étaient justes.

II-8. Enthalpie molaire de vaporisation

La détermination de l'expression demandée à partir de la formule de Clapeyron était juste dans presque la moitié des cas. Mais le traitement numérique complet de cette question jusqu'au calcul de l'enthalpie molaire de vaporisation du diazote n'a été mené que très rarement.

III – La synthèse de l'ammoniac

III-1 et III-2. Calculs des grandeurs standard de réaction. Température d'inversion

Beaucoup d'erreurs dans le calcul des grandeurs standard de réaction où les candidats se sont trop souvent satisfaits d'une simple et fausse identification avec l'expression $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$! De plus les unités manquaient très souvent.

Les candidats arrivent en général à montrer que la température d'inversion de synthèse de l'ammoniac est comprise entre 458 et 459 K (quitte à déterminer inutilement une température de 458,6 K à l'aide de leur calculatrice), mais ils éprouvent plus de difficultés (ou oublient ?) à conclure sur les conditions permettant d'obtenir un bon rendement.

III-3. Proportions optimales de réactifs

Le calcul de la constante d'équilibre n'a en général pas posé de problème même s'il semble utile de rappeler qu'une simple vérification de l'homogénéité de son expression aurait permis d'éviter de nombreuses erreurs. En général, l'expression de la pression totale en fonction des pressions partielles était juste, même si de trop nombreux étudiants ont jugé indispensable d'introduire les coefficients stoechiométriques de la réaction dans cette expression !

Très peu candidats ont su ou ont pensé différencier les expressions demandées pour déterminer les proportions de réactifs conduisant à un rendement maximum.

III-4 et III-5. Expression de l'avancement de réaction à l'équilibre

L'expression de l'avancement à l'équilibre était assez souvent juste malgré, là encore, des problèmes d'homogénéités (oubli de P^0) ou la non prise en compte d'une mole totale de gaz indiquée dans le texte.

Le principe de Le Chatelier pour expliquer le choix de la pression est bien maîtrisé.

Par contre, l'application numérique sur l'avancement de réaction n'était généralement pas menée à son terme.

III-6. Description structurale de FeO

Le dessin de la maille est correct tout comme le dénombrement des cations et anions. Mais les réponses sont souvent incomplètes (lecture trop rapide du texte ?) et les précisions demandées sur les sites et leurs taux d'occupation ont posé plus de problèmes.

III-7. Non stoechiométrie de $Fe_{1-x}O$

Même si les candidats peuvent se perdre dans des explications inutiles et confuses, la valeur de x a très souvent été trouvée, mais beaucoup moins le nombre d'ions associés, alors que la difficulté était identique.

III-7. Taux d'occupation des spinelles

Extrêmement peu de candidats se sont aventurés à répondre à ces questions concernant l'occupation des différents sites dans les spinelles normales et inverses que l'on cherchait à décrire. Les candidats n'ont probablement pas vu l'intérêt de lire attentivement le texte pour répondre aux questions posées.

III-8. Paramètres de maille des spinelles

Cette question a également été très peu traitée. Des calculs de paramètres de maille peuvent être indiqués, mais souvent sans aucune explication et faux.

IV – H_2O et NH_3 : leurs solutions liquides

IV-1. Géométrie des molécules H_2O et NH_3

Cette question a été abordée par tous les candidats, mais angles attendus ont toute sorte de valeurs, notamment 120° et 180° . Ainsi seule la moitié des copies répondent juste alors que ce point figure au programme de seconde (mauvaise compréhension de la question ?).

Les doublets non liants sont souvent mentionnés pour expliquer la géométrie réelle, mais les candidats ne vont pas toujours au bout de leur raisonnement.

IV-2. Moment dipolaire des liaisons

Cette question sur le calcul des moments dipolaires a été peu et assez mal traitée. Lorsque le calcul du moment dipolaire était juste, il s'accompagnait toujours de la bonne justification sur l'évolution des électronégativités.

IV-3. Ionicité des liaisons

Même constat que précédemment pour cette question sans difficulté, rarement abordée et qui découlait de IV-2.

IV-4 et IV-5. Permittivité des solvants. Evolution du pH avec la température

La relation entre la permittivité et le pouvoir dispersif des solvants n'est pas connue pour beaucoup ; les conclusions sur la solubilité des composés ioniques peuvent alors être assez floues.

Le calcul du pH en fonction de la température a été peu traité. Les candidats ont pu penser à utiliser la loi de Van't Hoff, mais très peu de calculs ont réussi à aboutir. Quant à l'évolution du caractère acido-basique, il était exceptionnel de trouver la bonne réponse, « toujours aussi neutre », ce qui montre que les candidats ne trouvent pas le temps de prendre un peu de recul par rapport au sujet lorsque cela leur est demandé.

IV-6. Etude d'une solution tampon

Située en fin de partie de chimie générale, ces questions ont été peu abordées ou alors souvent ratées. Le plus souvent, une seule propriété des solutions tampons était mentionnée (oubli fréquent de l'insensibilité à la dilution).

L'expression littérale du pH était très souvent juste lorsqu'elle était donnée, mais les hypothèses permettant son utilisation était toujours absentes : ceci témoigne d'une mauvaise maîtrise de la méthode de la réaction prépondérante.

Le calcul de C/C' était en général juste lorsqu'il était fait.

La dernière question sur la prise en compte d'un effet de dilution n'a jamais été abordée, à quelques très rares exceptions près.

Partie B

Dans le problème de Chimie Organique, on se proposait d'étudier la synthèse de deux fragments précurseurs de la synthèse de l'érytronolide B, elle-même précurseur des érythromycines. Ces composés présentent des propriétés antibactériennes importantes.

Le niveau était accessible à tout candidat connaissant le cours de première et deuxième année et sachant raisonner en Chimie Organique. Une lecture attentive du sujet permettait aisément de trouver un nombre important d'indications facilitant le traitement des questions. Il est frappant de noter l'absence totale de rigueur dans l'écriture des mécanismes réactionnels ainsi que dans la représentation spatiale des molécules. Cela a bien évidemment pénalisé les candidats. De plus ils manquent souvent de précision dans l'écriture des équations-bilan : absence de contre-ion, coefficients stoechiométriques. Les réactions équilibrées semblent ignorées.

I- Synthèse du fragment A

Cette partie est très mal traitée car les candidats sont en général passés complètement à côté de la réaction acide-base conduisant à la formation de sels !

I-1 Le calcul du nombre d'insaturations ne pose en général pas de problème et la structure proposée est souvent correcte. On trouve cependant des structures qui ne correspondent pas au nombre d'insaturation ! Les candidats savent en général nommer la molécule même s'ils oublient la stéréochimie. Il n'en était pas tenu rigueur si la structure est correcte. La réaction d'époxydation ainsi que l'utilisation d'un peracide sont connues par une grande majorité de candidats.

I-2 Cette question a été très mal traitée. Les candidats se sont contentés d'examiner si la molécule était chirale sans réfléchir au mécanisme de la réaction qui n'était pas explicitement demandée. On trouve souvent que la molécule est inactive sans justification.

I-3 Les réponses à cette question sont en général correctes, mais on trouve cependant des termes tels que « amide », « ammine », aromatique, chirale.

I-4 La question précédente devait orienter les candidats vers la réaction acide-base attendue à température ambiante entre l'acide carboxylique et l'amine. Les candidats proposent en général une réaction « d'addition-élimination » conduisant à l'amide ou même l'ouverture de l'époxyde ! La réponse aux questions suivantes devient alors difficile.

I-5 Parmi les candidats ayant écrits la formation des sels, certains se sont contentés de représenter seulement l'anion carboxylate oubliant la structure chirale de l'amine. De ce fait ils n'ont pas vu que les sels étaient diastéréomères. Il a été tenu compte du raisonnement sur la séparation des diastéréomères dans le cas des candidats ayant représentés les amides correctement. Il faut noter une grande confusion entre les termes « énantiomère et diastéréomère » dans un grand nombre de copies.

I-6 L'enchaînement des 3 questions aurait dû faciliter la compréhension du phénomène chimique décrit. L'acide méthanesulfonique permettait de régénérer l'acide carboxylique.

I-7 Certains candidats ont développé toute la théorie de la séparation des énantiomères sans avoir vu que c'était ce qui venait d'être fait !

I-8 L'énoncé précisant « l'époxy acide » a permis aux candidats les plus astucieux d'écrire la formule de **6** et de donner en général une description correcte du spectre RMN ¹H. Cependant les justifications doivent être claires et complètes pour obtenir la totalité des points. Un certain nombre de candidats a étudié le spectre d'un aldéhyde !

I-9 Cette question a été assez bien traitée par les candidats qui l'ont abordée. Un certain nombre d'entre eux n'a pas compris le rôle de la triéthylamine et a utilisé une base quelconque pour faire le sel de l'acide carboxylique.

I-10 La structure du méthoxypropène est souvent correcte (on trouve des formules complètement farfelues !) mais la justification de la stabilité grâce à la mésomérie est rarement explicitée.

I-11 Le mécanisme de protection de l'alcool est en général bien connu, mais les réactions sont rarement équilibrées. Peu de candidats reconnaissent un acétal même si ultérieurement certains en parlent !

I-12 La réaction d'un organomagnésien sur un époxyde semble bien comprise. Cependant la molécule est souvent écrite dans le plan ce qui ne permet pas de justifier la stéréospécificité et conduit à des explications peu claires.

I-13 L'utilisation d'acide est souvent la seule réponse donnée. Très peu de candidats ont expliqué qu'il fallait déplacer l'équilibre et comment le faire.

II- Synthèse du fragment B

Cette deuxième partie a été mieux réussie que la précédente.

II-1 Un trop grand nombre de candidats n'a pas écrit la structure du composé **12** résultant de la déprotonation du phénol ($\approx 50\%$ de bonnes réponses) ce qui entraîne l'écriture de formes mésomères à partir de la forme neutre ! De même, beaucoup écrivent que le composé **12** présente un carbone asymétrique et en déduisent qu'il est chiral.

II-2 La structure du diborane est en général correcte, mais on trouve souvent une confusion entre diborane et bore. Le nom d'hydroboration est connu mais le mécanisme de la réaction elle-même l'est moins bien : on trouve souvent une réaction ionique dans la première étape. C'est pourtant une question de cours. L'équation-bilan n'est pratiquement jamais écrite correctement mais la structure de l'alcool formé est correcte.

II-3 Les candidats n'ont pas toujours vu qu'un oxydant fort était utilisé conduisant à l'acide et non pas à l'aldéhyde. La symétrie des trois formules n'est jamais évoquée.

II-4 L'intermédiaire ponté est très rarement représenté correctement : soit la molécule est écrite dans le plan, soit la charge est oubliée. Le dérivé dibromé est très souvent écrit sans envisager l'attaque par le groupe carboxylique dans une réaction intramoléculaire qui permet ensuite d'expliquer l'attaque *anti* observée. On trouve dans un nombre non négligeable de copies que la lactone ne possède qu'un carbone asymétrique !

II-5 Le mécanisme de la saponification est en général connu même s'il est décrit sur un cas général. Par contre la formation de l'époxyde et la structure du carboxylate final ont été rarement décrites. *Ces deux questions exigeaient d'une part la représentation très soignée des molécules dans l'espace et d'autre part de réfléchir au fait que les composés précédents étaient sous forme de mélange.*

II-6 Les candidats ont souvent, soit mal répondu à la question concernant le nombre de carbone asymétrique, soit n'ont pas trouvé les 3 bonnes configurations ($\geq 50\%$ de bonnes réponses).

II-7 L'objectif de la première partie n'ayant pas été compris, les candidats n'ont pas su répondre à cette question.

II-8 Les réponses sont en général correctes. On trouve quand même comme réducteurs des composés comme l'oxyde de chrome ou le permanganate de potassium !

II-9 La réponse était souvent « Williamson » au lieu de S_N .

II-10 Cette question a été bien traitée par les candidats l'ayant abordé. La structure de **22** a été acceptée sans tenir compte de la diastéréosélectivité.