

CONCOURS CCP- PC 2010
RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE 1

Claude ANIES
Professeur agrégé

Présentation générale du sujet

Le sujet de chimie de cette année comporte deux parties indépendantes, la calculatrice étant interdite pour cette épreuve. La première de ces deux parties porte sur l'étude de quelques propriétés physico-chimiques du mercure et de ses oxydes. Elle fait notamment appel à de nombreux thèmes abordés en première et seconde années des classes préparatoires option *PC* :

- structure électronique de l'atome de mercure et de ses ions, du chlorure mercurique ;
- cristallographie du cinabre HgS ;
- thermodynamique ;
- chimie des solutions aqueuses, diagramme E-pH et courbes i-E.

La seconde partie, à dominante organique, aborde la synthèse d'un intermédiaire-clé de la *forskoline*. Elle s'appuie, elle aussi, sur différentes réactions étudiées au cours des deux années de préparation.

Aucune question n'était particulièrement difficile pour des candidats maîtrisant bien leurs connaissances de cours.

Remarques générales sur les copies

De façon générale, il est rappelé aux futurs candidats les points suivants auxquels sont particulièrement attentifs les correcteurs :

- propreté des copies, écriture lisible ;
- respecter les notations du texte ;
- applications numériques (même en l'absence de calculatrices !), unités...

A noter que les examinateurs sanctionnent les candidats usant d'une encre trop claire car ne facilitant pas la lecture des copies. Il est ainsi vivement conseillé d'éviter l'encre « bleu clair » trop délavée...

Analyse globale des résultats

Les deux parties du sujet sont traitées de manière équivalente, tant sur le plan quantitatif que sur la qualité des copies avec toujours une légère préférence pour la partie organique. Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chacune des questions. On note cependant que les parties consacrées aux solutions aqueuses et plus particulièrement à la solubilité de l'oxyde mercurique HgO dans l'eau sont les plus mal traitées.

Il a été tenu compte de la longueur apparente du sujet, l'attention des correcteurs s'étant focalisée sur la qualité de la rédaction des copies.

Des remarques d'ordre général et identiques encore une fois aux années passées peuvent être formulées afin d'améliorer la préparation des futurs candidats :

- il est **absolument impératif** de lire attentivement chacune des parties dans son entier afin de répondre correctement aux questions et de voir leur éventuel enchaînement logique ;
- certaines questions sont indépendantes les unes des autres, il est donc possible de les traiter intégralement ;
- maîtriser parfaitement les connaissances de cours avant de démarrer toute réflexion...



Commentaires sur les réponses données par les candidats

Première partie : Etude de quelques propriétés du mercure

1.1.1 : Question bien traitée en général. Cependant, dans certaines copies, les orbitales « *f* » sont remplacées par des orbitales « *e* » et un nombre d'électrons « farfelu » dans les orbitales *f* (12, 20, 24, ...) apparaît !

1.1.2 : Question bien traitée mais parfois il ne s'agit pas, pour certains candidats, des électrons 6s qui partent en premier !

1.1.3 : Question peu abordée et quand elle l'est, très mal traitée. Ainsi, toute la classification périodique (ou presque) y passe avec une petite préférence pour Cu,

Be, Mg⁺, He⁺ (mauvaise lecture de l'énoncé) alors qu'on attendait simplement l'atome d'hydrogène !

- 1.2.1 : Question sans réelle difficulté.
- 1.2.2 : Trop de géométrie plane (!) ou coudée, la théorie VSEPR devrait être mieux maîtrisée.
- 1.2.3 : Question très rarement abordée, la nomenclature des complexes étant le plus souvent totalement ignorée.
- 1.3.1 : Il y a une grande confusion dans les différentes structures cristallographiques des cristaux ioniques. De plus, beaucoup de candidats représentent une maille dans l'espace et ne répondent donc pas à la question. Cette partie de cristallographie est mal traitée, de manière générale, ceci étant vraisemblablement dû à l'absence de calculatrice.
- 1.3.2 : Beaucoup de candidats répondent 8 motifs (pour 4 Na⁺ + 4 Cl⁻), coordinence étonnante (4, 8, 12,...), confondue le plus souvent avec le nombre de motifs chez certains élèves !
- 1.3.3 : Beaucoup de candidats posent la bonne formule littérale pour le paramètre *a* mais ne prennent pas la peine de faire l'application numérique. Quelques confusions entre compacité et masse volumique.
- 1.3.4 : Rares sont les candidats qui connaissent les inégalités demandées ainsi que la méthode pour les démontrer, notamment la première de ces inégalités attendue en priorité !
- 1.3.5 : Pas de problème pour les rares candidats qui ont donné les inégalités.
- 1.4.1 : Il y a une mauvaise maîtrise de la notion des nombres d'oxydation. Trop de structures du type SO, SO₄²⁻, H₂SO₄, S₂O₄ sont proposées pour SO₂ ! L'équation-bilan est souvent bien donnée avec mention des états physiques.
- 1.4.2 : On note parfois un manque de rigueur dans la définition de la variance. Ainsi, la définition de la variance ne fait pas systématiquement apparaître la notion de paramètres *intensifs*.
- 1.4.3 : Le calcul de variance est généralement bien fait.
- 1.4.4 : On note des erreurs pour le calcul de l'enthalpie standard de réaction à la température du changement d'état du mercure.
- 1.4.5 : Mêmes erreurs que celles précédemment évoquées pour l'entropie standard de réaction.
- 1.4.6 : Question facile ; mais nous notons des problèmes d'unité (entre l'enthalpie et l'entropie standard de réaction).

- 1.4.7 :** L'allure du diagramme d'Ellingham est souvent acceptable, ainsi que l'attribution des domaines. Il y a, par contre, quelques hésitations sur la notion de prédominance et existence.
- 1.4.8 :** La droite attendue est tracée ou citée, ainsi que la bonne conclusion quant à l'obtention de mercure pour les meilleurs candidats seulement.
- 1.5.1 :** La mention « saturée » pour l'électrode au calomel est souvent oubliée. La composition est rarement correcte.
- 1.5.2 :** La formule de Nernst est souvent fautive (erreur dans le rapport suivant le log !).
- 1.5.3 :** Cette question ainsi que la suivante, **1.5.4**, sont rarement abordées.
- 1.5.5 :** Il y a parfois des erreurs de signe dans l'expression de dG.
- 1.5.6 :** Question de cours traitée sans grande difficulté.
- 1.5.7 :** La notion d'activité pour le mélange non idéal est mal maîtrisée.
- 1.5.8 :** C'est une question rarement abordée. Les correcteurs apprécient très peu des relations, non réellement démontrées, mais conduisant comme par « miracle » à celle de l'énoncé !!!
- 1.5.9 :** La majorité des candidats ne tiennent pas compte des bornes d'intégration et donnent alors une relation fautive !
- 1.6.1 :** L'allure du diagramme de prédominance des espèces solubles est souvent correcte mais nous notons beaucoup plus de difficultés pour l'obtention des expressions des frontières.
- 1.6.2 :** Il s'agit malheureusement d'une partie du programme toujours aussi largement « délaissée » par de trop nombreux candidats. La définition de la solubilité ne semble pas maîtrisée pour une grande majorité d'entre eux.
- 1.6.3 :** Les valeurs des pentes sont rarement correctes.
- 1.6.4 :** Question classique assez bien traitée (allure et frontière) !
- 1.6.5 :** C'est une question, mêlant solubilité et complexation, manifestement fort problématique pour la plupart des candidats.
- 1.6.6 :** Question rarement abordée.
- 1.7.1 :** Le calcul des nombres d'oxydation ne pose pas de problèmes.
- 1.7.2 :** L'attribution des différents domaines, là aussi, ne pose pas de problèmes mais beaucoup d'erreurs sont relevées, à nouveau, dans les notions d'existence et de prédominance.
- 1.7.3 :** L'étude de la stabilité dans l'eau aérée et désaérée est souvent bien faite mais plus surprenant, c'est par ce raisonnement que certains candidats attribuent les zones de corrosion, passivation et immunité du mercure.

- 1.7.4 : A nouveau, il y a un manque de rigueur flagrant dans l'écriture des formules de Nernst (inversion du rapport suivant le « log » ou oubli d'une puissance).
- 1.7.5 : Question uniquement abordée par les meilleurs candidats.
- 1.7.6 : A nouveau une question rarement abordée et le plus souvent de manière partielle.
- 1.7.7 : L'analyse du protocole expérimental ne peut être abordée si les questions précédentes ont été partiellement traitées.
- 1.8 : Les notions de « cathode » et d' « anode » ne sont pas maîtrisées, d'où des erreurs pour l'attribution des réactions électrochimiques pour les différents courants observés. Il y a une fréquente confusion entre les notions de « surtension » et de « diffusion ».

Deuxième partie : Etude d'une synthèse d'un intermédiaire-clé

- 2.1.1 : Le décompte des centres asymétriques semble poser un véritable problème à certains candidats.
- 2.1.2 : Peu de candidats respectent la numérotation imposée par le sujet.
- 2.1.3 : Les représentations en perspective ainsi qu'en Newman ne sont pas toujours bien faites !
- 2.2.1 : Etrange, mais fréquente, confusion entre cyclohexène et benzène. Beaucoup de candidats ne donnent pas de représentation spatiale de l'époxyde, et d'autres forment un alcool ou une cétone. La nomenclature est souvent bien donnée.
- 2.2.2 : De nombreuses formes mésomères sont totalement fausses (oubli de charge, ou pire certaines formes impliquent la double liaison du cycle). On lit dans de nombreuses copies une justification du choix de la double liaison par des considérations de stabilité et non en termes de « nucléophilie » ; malgré cela, fort heureusement la structure de **3** est correcte, ce qui permet de traiter la suite.
- 2.2.3 : Les points pour l'analyse IR sont facilement obtenus (simple lecture du tableau de valeurs), par contre l'analyse RMN est très décevante. Certains candidats semblent surpris qu'on ne puisse analyser seulement que quelques signaux remarquables du spectre, ce qui fausse leur jugement. Il y a un manque de rigueur notoire pour l'étude de la multiplicité des signaux. Le non-respect de la numérotation est encore une fois très pénible et porte préjudice au candidat.
- 2.2.4 : La multiplicité du signal à 6,7 ppm pose problème à beaucoup de candidats.
- 2.2.5 : Il y a confusion entre les notions de « protocole » (bien maîtrisé) et « principe » de la CCM (rarement exposé correctement).
- 2.2.6 : Le rôle du lavage est la plupart du temps mal perçu.

- 2.2.7 :** Ces questions de pratiques expérimentales ont été mal traitées. Les étudiants n'ont pas compris l'intérêt des lavages ! On peut lire une large gamme de gaz : N_2 , H_2 , H_2O , mais rarement CO_2 !
- 2.2.8 :** C'est une question assez bien traitée.
- 2.3.1 :** Question sans réelle difficulté.
- 2.3.2 :** Beaucoup trop de structures de Lewis de l'ozone sont totalement fausses (structure cyclique à trois atomes d'oxygène, et le plus souvent, charges apparentes oubliées, règle de l'octet dépassée pour l'oxygène). La géométrie proposée est la plupart du temps fausse !
- 2.3.3 :** On lit rarement 4 électrons π délocalisés (2 le plus souvent et parfois 8 ou 10 !) mais cela n'empêche pas de faire le reste de la question ! Les orbitales HO et BV sont bien reconnues mais souvent sans justification.
- 2.3.4 :** Le théorème de Fukui est connu sauf par certains qui tentent de raisonner directement sur la relation nucléophile HO / électrophile BV.
- 2.3.5 :** Le proton acide est bien reconnu et souvent bien justifié par l'écriture de la mésomérie. Mais souvent le mécanisme proposé passe par un intermédiaire diol, incompatible avec le caractère rapide des équilibres acido-basiques.
- 2.3.6 :** La réaction de Wittig semble être une réaction fort appréciée des étudiants.
- 2.4.1 :** Le BuLi est reconnu comme une base mais parfois le proton arraché est celui du groupe méthyle et non celui de l'alcyne vrai.
- 2.4.2 :** L'erreur de la question précédente est préjudiciable pour la suite (structures de **7** et **8**) ! Mécanisme d'addition nucléophile sur le dioxyde de carbone souvent bien écrit.
- 2.4.3 :** Les précautions opératoires à prendre lors de l'utilisation d'organométalliques sont rarement mentionnées (même la condition de milieu anhydre). Il apparaît des précautions de type : « *gants, lunettes, blouse* », voire « *casque* » !!!
- 2.4.4 :** La structure de **8** est souvent correcte mais des étudiants veulent réaliser, dès cette question, une réaction de Diels et Alder. Le mécanisme très classique de l'estérification n'est pas une évidence pour tout le monde (absence de catalyse, protonation sur le OH du CO_2H et non sur le carbonyle, absence des doubles flèches de réaction indiquant que la réaction est renversable....)
- 2.4.5 :** L'APTS est souvent reconnu comme un acide fort (sauf pour certains pour lesquels c'est une base). Néanmoins, rares sont les candidats qui mentionnent la solubilité en milieu organique, le caractère de catalyseur et un rôle dans le mécanisme de l'estérification !
- 2.4.6 :** La réaction de Diels et Alder est souvent correctement reconnue.
- 2.4.7 :** La plupart du temps, les doubles liaisons du composé **9** sont mal placées.

- 2.4.8 :** Le H acide est reconnu mais peu de candidats écrivent la forme mésomère la plus contributive de type énolate.
- 2.5.1 :** Cette question rencontre beaucoup de succès ! Souvent bien faite (malgré quelques tentative d'écriture de déterminant séculaire, ou d'OM pas placées dans le bon ordre énergétique) ;
- 2.5.2 :** La règle de Hund est maîtrisée ainsi que la nomenclature des OM.
- 2.5.3 :** La configuration électronique du dioxygène singulet pose problème malgré l'aide apportée dans l'énoncé. Beaucoup de candidats rajoutent délibérément 2 électrons de manière à remplir totalement les π^* ne se rendant alors pas compte qu'il s'agit d'un anion moléculaire !
- 2.5.4 :** Cette question est très mal traitée même pour ceux qui réussissent à écrire une configuration électronique correcte du dioxygène singulet. La notion d'indice de liaison n'est généralement pas maîtrisée.
- 2.5.5 :** C'est une question qui n'est pratiquement jamais bien traitée alors que l'énoncé ne laisse pas beaucoup le choix. On note une méconnaissance de l'allure des OM du dioxygène responsable de ces erreurs.
- 2.5.6 :** La structure du composé **12** est souvent bien écrite.
- 2.6.1 :** Comme précédemment, l'IR est donné mais il y a un manque flagrant de rigueur dans l'analyse RMN. Beaucoup de candidats proposent le diastéréoisomère *E*, sans voir que cela ne correspond pas avec le spectre RMN d'une molécule *symétrique*.
- 2.6.2 :** Une structure du diol **14** est souvent proposée mais pas forcément la bonne !
- 2.6.3 :** La réaction d'estérification est souvent reconnue même dans les copies les moins bonnes.
- 2.6.4 :** La fonction alcool est généralement citée, mais pas de justification quant à la chimiosélectivité de l'estérification.
- 2.6.5 :** On ne lit que trop rarement la bonne structure pour **16**, de même pour le mécanisme (qui débute trop souvent encore par la formation d'un amidure).
- 2.7.1 :** La structure du composé **18** est très souvent correcte malgré de nombreuses propositions de type triol ou sans fonction alcène intra-cyclique.
- 2.7.2 :** Lorsque les étudiants s'y risquent, le mécanisme d'acétalisation est le plus souvent bien écrit !