

CONCOURS CCP- PC 2011
RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE 1

Jacques ARZALLIER

Professeur de chaire supérieure

Le sujet abordait les solutions ioniques organiques. Avec ce thème, la plupart des notions des programmes de chimie de PCSI et PC étaient mises à contribution.

Toutes les questions ont été abordées avec succès, ce qui montre la faisabilité du sujet, cependant, peu de candidats ont traité la totalité du sujet alors que celui-ci était assez court.

Le premier constat est que les notions du programme sont trop souvent connues superficiellement : beaucoup de questions très proches du cours sont mal traitées. Par ailleurs, un effort de rigueur s'impose :

- Un minimum de nomenclature est nécessaire, l'anisole, molécule inscrite au programme, ne doit pas être confondue avec le toluène ou le phénol, l'acylation n'est pas la chloration ;
- Les flèches de transfert d'électrons dans les mécanismes gagneraient beaucoup à être plus précises, tant en ce qui concerne leur point de départ, doublet de liaison ou doublet non liant, qu'en ce qui concerne le site d'attaque sur lequel elles aboutissent. Quand une réaction est inversable, les doubles flèches de réaction s'imposent ;
- Les définitions doivent être connues de façon précise, l'application du critère d'aromaticité a été, à cet égard, révélateur d'un manque de rigueur ;
- Les applications numériques, tout particulièrement lorsque la calculatrice est autorisée, doivent être conduites à leur terme, avec le bon nombre de chiffres significatifs. Bien entendu une valeur n'a de sens qu'avec une unité correcte.

Il est sans doute utile de rappeler que les épreuves de concours portent sur le programme de première et de seconde années : les notions du cours de PCSI sont les plus mal traitées.

Comme déjà écrit dans le rapport 2010, il est à nouveau conseillé aux candidats de bien lire entièrement chaque question, beaucoup d'informations contenues dans l'énoncé ne sont pas exploitées. Par exemple, un calcul d'affinité demande d'exprimer cette grandeur en fonction des quantités de matière : beaucoup de candidats l'expriment en fonction des concentrations, si bien qu'ils ne peuvent pas exploiter correctement le résultat obtenu.

Enfin, la présentation des copies laisse à désirer dans de trop nombreux cas, rédiger une copie est un acte de communication : il ne suffit pas d'avoir compris, il faut encore le démontrer, en fournissant des explications claires, chaque fois qu'elles sont demandées, et en construisant des raisonnements corrects.

Partie A :

Trop souvent les courbes d'analyse thermique, hors de la composition du point eutectique, ne font pas apparaître de palier. Le liquide est parfois confondu avec une solution aqueuse d'ions Zn^{2+} . La signification des domaines n'est pas assez explicite : la notation $AgCl(s) + ZnCl_2(s)$ est ambiguë s'il n'est pas mentionné que ce domaine correspond à deux phases solides ; de

même que $\text{AgCl}(l) + \text{ZnCl}_2(l)$ n'a pas de sens s'il n'est pas précisé que la phase liquide est unique et qu'elle contient AgCl et ZnCl_2 .

En cristallographie le rapport $\frac{r_+}{R_-}$ est souvent établi correctement, mais la conséquence sur la coordinence de l'ion Zn^{2+} est rarement établie.

Partie B :

La notion de chiralité est mal connue.

La lecture des copies montre que l'écriture d'atomes d'azote pentavalent ne gêne absolument pas les candidats.

Le critère d'aromaticité n'est pas énoncé avec assez de rigueur, trop souvent seul le décompte des électrons est pris en compte. Quant à l'approximation de Hückel, elle est souvent confondue avec l'approximation de Born-Oppenheimer.

La rédaction montre parfois un manque de réflexion : une espèce chimique n'est pas stabilisée par mésomérie, mais par la délocalisation qui en découle, un dessin sur une feuille de papier ne saurait être responsable de la stabilité d'une molécule.

Les valeurs des nombres **a** et **b** nécessaires pour compléter le déterminant séculaire sont souvent données, ce qui témoigne d'une bonne compréhension de ces notions théoriques, même dans des copies très faibles par ailleurs.

Partie C :

La chimie des polymères est mal assimilée en général, ainsi le divinylbenzène assurant la réticulation des chaînes est peu mentionné, et beaucoup de réponses sont très fantaisistes.

Une lecture plus attentive du texte éviterait beaucoup d'erreurs, par exemple la nature acidobasique du milieu n'est pas prise en compte : $n\text{ArNH}_2$ est protoné en milieu acide, il faut donc écrire $n\text{ArNH}_3^+$ dans le bilan demandé à la question I.2.2.

La chimie des solutions, au programme de première année, est probablement la plus mal traitée. La courbe du titrage des ions iodure par les ions argent est rarement obtenue, elle est souvent confondue avec une courbe de titrage conductimétrique, et à ce titre, linéarisée. Le choix des électrodes relève de la plus haute fantaisie : toutes les électrodes habituellement utilisées en travaux pratiques sont proposées comme électrode de travail : verre, platine, ecs. Enfin, rares sont les candidats qui ont calculé de façon correcte la concentration demandée, alors qu'il s'agissait d'un simple calcul d'équivalence.

Partie D :

La RMN est bien comprise.

Là aussi, il y a des difficultés à proposer une structure qui soit compatible avec la nature acido-basique du milieu : un amidure ne peut être obtenu par action de potasse.

La régiosélectivité de la substitution électrophile aromatique est mal expliquée, faute d'avoir expliqué, dans un premier temps, que le contrôle de la réaction est supposé être cinétique. La comparaison des intermédiaires de Wheland n'a de sens que dans ce cas.

Enfin, peu de candidats font mention des deux dernières étapes du mécanisme : reformation du chlorure d'aluminium, et complexation, par celui-ci, de la cétone formée. L'étape d'hydrolyse est alors incompréhensible.

Partie E :

Il est regrettable que peu de candidats fassent preuve de réflexion dès qu'il s'agit d'une interprétation qualitative : beaucoup constatent l'incohérence entre les énergies d'ionisation et les potentiels standards, mais peu proposent un début d'explication.

L'écriture du bilan d'une réaction faisant intervenir deux couples red-ox est laborieuse : il est sans doute utile de rappeler que le bilan à privilégier est celui qui indique le devenir des espèces majoritaires mises en réaction. Trop souvent pour expliquer le phénomène mis en jeu lors de la mise en contact du sodium et de l'eau, le dioxygène, les ions oxonium, ou même parfois les électrons, sont de la fête.

Le calcul de la constante thermodynamique pour cet équilibre est un obstacle, quasi infranchissable, pour nombre de candidats : la mise en équation est des plus laborieuses et le résultat souvent erroné.

L'utilisation des courbes $i = f(E)$ est rarement nette et laisse des doutes sur la compréhension de cette notion.

Les calculs de conductivité peuvent être bien conduits, mais l'application numérique donne rarement lieu à un résultat correct avec une unité cohérente.

Partie F :

Cette partie a souvent été abordée et dans ce cas, bien traitée.

La justification de l'acidité des hydrogènes en α des carbonyles n'est pas toujours justifiée par la délocalisation de la charge de l'anion énolate et donc par l'écriture de formes mésomères de ce dernier. Cela éviterait pourtant, à certains candidats, d'imaginer que c'est l'hydrogène aldéhydique des aldéhydes qui est mobile.

En conclusion, il faut encourager les futurs candidats à bien maîtriser les notions du programme par un apprentissage régulier du cours et la pratique des exercices. Une lecture attentive du sujet et une rédaction soignée, seront alors, l'aboutissement heureux de leur travail.