

CONCOURS CCP-PC 2011

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE 2

Franck FERREIRA, Maître de conférences à Paris VI
Sophie LE CAER, Chercheur CNRS

Le sujet de Chimie 2 était plus facile que ceux posés les précédentes années, ce qui a permis aux candidats de traiter davantage de questions et d'obtenir de meilleures notes.

Le sujet proposait des thèmes variés sur le programme des deux années, avec des questions suffisamment indépendantes les unes des autres pour permettre aux étudiants de les aborder dans l'ordre qui leur convenait le mieux. Il était donc possible à un étudiant ayant travaillé le programme des deux années d'obtenir une note tout à fait honorable. Par ailleurs, un excellent élève était capable de traiter le sujet dans son intégralité. Le sujet mettait l'accent sur les techniques expérimentales, que les élèves se doivent de maîtriser.

Notons enfin que trop de copies sont illisibles, et truffées de fautes d'orthographe. On attend d'un futur ingénieur qu'il soit capable d'écrire correctement en français, de justifier ses réponses, de répondre aux questions en faisant des phrases, et non en plaquant quelques mots les uns à la suite des autres. La présentation, la rigueur, le raisonnement et l'orthographe devraient être des notions préalablement acquises par tous les candidats.

Partie A :

La partie A de chimie générale avait pour thème de fond, l'argent.

La sous-partie A.I traitait d'atomistique, la sous-partie A.II consistait en un dosage conductimétrique. La sous-partie A.III, la moins abordée et la moins réussie, abordait les équilibres rédox et les aspects cinétiques de la formation de nanostructures d'argent. Enfin, la partie A.IV, qui a été la plus traitée, était consacrée à des aspects thermodynamiques et aux oxydes.

Partie I : Configuration électronique et géométrie des complexes d'argent

I.1. et 2. Les élèves connaissent généralement la différence entre deux isotopes. La masse molaire de l'argent naturel a souvent été calculée correctement, même si certains étudiants ne s'étonnent pas de trouver une masse molaire de 10^{-20} g.mol⁻¹ ou de plusieurs dizaines de kilogrammes par mole....

I.3. et 4. Les élèves savent généralement utiliser les règles de construction destinées à l'établissement d'une configuration électronique. Certains candidats pensent qu'il faudrait remplir les orbitales *4d* avant les orbitales *5s*. D'autres, heureusement plus rares, font intervenir des orbitales *5p*, voire *4f*... Notons que l'anomalie de remplissage par rapport à la règle de Klechkowsky n'est pas toujours justifiée correctement.

I.5. Les calculs de Slater ont posé des problèmes à de nombreux candidats qui n'ont pas pensé à écrire simplement la définition de l'énergie d'ionisation en fonction des énergies des orbitales. Lorsque les calculs ont été faits correctement, l'écart, entre la valeur calculée et la

valeur expérimentale, n'a pas été justifié proprement. Les candidats ne peuvent se limiter à évoquer les « limites » du modèle de Slater, sans détailler davantage leur réponse.

I.6. Le calcul du rayon atomique de l'argent a été globalement très mal traité, alors qu'il s'agissait d'une simple application numérique, puisque la formule était donnée dans l'énoncé, de nombreux candidats ayant pris Z^* au carré.

I.7. De nombreux candidats ont nommé le complexe de manière fantaisiste : « nitrate d'argent », « diammoniac d'argent ».....Rappelons ici que la nomenclature des complexes est explicitement au programme.

Quelques candidats ont vu que ce complexe était utilisé dans le test de Tollens.

Partie II : Dosage des ions chlorure

II.1. La première question traitait du principe d'une cellule conductimétrique et demandait le schéma du montage de dosage. Il s'agissait ici de décrire un appareil utilisé par les élèves en séance de travaux pratiques. Il est à déplorer que trop peu de candidats connaissent le principe de fonctionnement d'un conductimètre. En règle générale, les candidats confondent cellule conductimétrique et électrodes de potentiométrie. De même, solutions tampon et étalon sont confondues. Trop d'élèves écrivent $G = \frac{1}{\sigma}$. Certains pensent même que la constante de cellule se mesure avec une règle.....

Le schéma général du montage est en général correct, mais trop rarement annoté avec la verrerie et l'appareillage.

II.2.a. L'écriture de la réaction de dosage est généralement correcte. Il existe cependant des cas où tous les ions (même spectateurs) n'ont pas été notés, et ce, malgré les consignes de l'énoncé. Enfin, des candidats ont considéré que le nitrate d'argent et le nitrate de sodium étaient solides en solution aqueuse, ce qui met en évidence un certain nombre de lacunes...

II.2.b. Il s'agissait ici d'une question évidente sur la définition d'une équivalence et la mise en équation qui en découle. Il est extrêmement regrettable qu'un certain nombre de candidats n'aient pas répondu correctement à cette question et aient écrit : $c_0(V_0 + V_e) = CV_{PE}$

II.2.c. Le rôle exact de l'ajout d'eau a été trop rarement donné. Il a été souvent remplacé par l'aspect pratique consistant à permettre à la cellule conductimétrique de plonger complètement dans la solution.

II. 2.d.e.f. L'écriture des concentrations des ions et des conductivités associées a été globalement satisfaisante, quand elle a été traitée.

Partie III : Etude de la synthèse et de la formation de nanostructures d'argent

C'est la sous-partie qui a été la moins bien traitée de la partie A.

III.1.a. et III.1.c. Dans ces questions, il fallait considérer la forme $B(OH)_{3(s)}$ ou $H_3BO_{3(s)}$ en milieu acide et la forme $H_2BO_3^-$ en milieu basique. De plus, la question III.1.c. mettait en jeu les ions $Ag(NH_3)_2^+$ et non les ions Ag^+ . Très peu d'étudiants ont écrit les équations rédox en utilisant les bonnes formes. Les calculs des constantes d'équilibre associées, même s'ils sont classiques, ont rarement abouti.

III.1.b. Trop peu d'élèves ont réussi à calculer le potentiel standard d'oxydoréduction du couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$, connaissant celui du couple Ag^+/Ag et la constante globale de formation du complexe. Il s'agissait pourtant d'un calcul classique, qui aurait dû être à la portée de tous les candidats. Lorsqu'il a été fait, l'unité, pourtant cruciale, a souvent été omise.

III.2. Cette partie, qui portait sur des questions de cinétique, n'a été abordée que par un très petit nombre d'élèves. La seule réponse fournie par un nombre non négligeable de copies correspond à l'expression de la vitesse de disparition de A en fonction des concentrations des espèces A et B . L'écriture de la conservation de la matière, qui permettait d'exprimer $[B]$ en fonction de $[A]_0$ et de $[A]$, a donné lieu à des relations fantaisistes. La question III.2.b. était un peu calculatoire, mais les étudiants étaient bien guidés par l'énoncé. La détermination des constantes de vitesse en utilisant les régressions linéaires a été très rarement traitée. Insistons sur le fait que les unités sont cruciales, et qu'une valeur numérique sans unité ne saurait être récompensée.

III.2.d. Il s'agissait ici d'exprimer la loi de Beer-Lambert, que tout chimiste doit connaître. Trop d'élèves pensent qu'il s'agit de la loi de « Biot », de « Biot et Savard » ou encore de « d'Alembert ».... ce qui montre les confusions qui règnent au niveau de l'ensemble du programme. Beaucoup trop d'élèves confondent le coefficient d'extinction molaire avec la longueur d'onde, voire même avec la permittivité du vide (!) ou encore oublient de donner les unités dans cette relation.

Partie IV : Oxyde et sulfure d'argent

Il s'agit de la sous-partie qui a été la plus abordée dans la partie de chimie générale.

IV.1. La question sur l'approximation d'Ellingham a généralement été traitée de manière satisfaisante, mis à part les candidats qui pensent que l'enthalpie et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas du temps ! Le domaine d'application de cette approximation (pas de changement d'état et gamme de température restreinte) n'est malheureusement pas toujours précisé.

IV.2. Certains candidats n'ont pas suivi les consignes de l'énoncé qui indiquaient pourtant clairement qu'il fallait écrire les équations-bilans en utilisant une mole de dioxygène. Insistons aussi sur le fait que la phase de chaque espèce doit être systématiquement spécifiée dans l'écriture des équations-bilans.

IV.3. Le calcul de l'enthalpie standard de réaction est généralement correct, même s'il manque trop souvent l'unité. En revanche, la discussion sur la stabilité de l'oxyde d'argent à 298 K a donné lieu à trop d'erreurs. Trop peu de copies ont commenté le signe de la pente dans l'expression $\Delta_r G_1^0(T)$: peu de candidats font le lien entre le signe de $\Delta_r S^0$ et la création ou la diminution de désordre.

IV.4. Le calcul de la pression partielle en dioxygène, mise à part les erreurs d'unité (bar/Pascal) a souvent été traité correctement mais la conclusion a souvent été donnée sans explication.

IV. 5. Un grand nombre d'étudiants a considéré les composés M_xO_y comme les métaux qui se corrodent et a ainsi classé les oxydes et non les métaux par ordre de corrosion. Cette erreur dénote l'absence complète d'esprit critique dont fait part un certain nombre de candidats. Il est par ailleurs étonnant de voir qu'un nombre non négligeable d'élèves pense que l'or est plus oxydable que le cuivre ou l'aluminium.

IV.6. Les méthodes de protection des métaux sont généralement bien connues.

IV. 7. Très peu de candidats arrivent à exprimer $\Delta_r G^\circ$ en faisant intervenir un changement d'état.

IV.8. Si l'écriture de la réaction d'oxydation est généralement correcte, le calcul de l'enthalpie libre standard et de la constante d'équilibre associée est plus aléatoire. Le problème provient notamment de l'absence de conversion des unités, l'enthalpie libre standard restant en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le calcul de la constante d'équilibre.

PARTIE B :

Synthèse totale de l'acide (-)-*trans*-3-hydroxypipécolique et de la (-)-swainsonine

La partie B a été abordée par la quasi-totalité des candidats. D'une façon générale, on regrette le manque de lecture de l'énoncé. Un problème basé sur l'étude d'une synthèse totale nécessite de la part du candidat une analyse approfondie de tout l'énoncé avant de répondre aux questions. Beaucoup d'indications pour répondre à une question donnée peuvent être trouvées dans les questions suivantes. La lecture des copies montre que très peu de candidats ont pris le temps de faire cette analyse qui aurait pu néanmoins leur apporter une aide non négligeable.

Quelques remarques générales :

- Les candidats sont peu rigoureux au niveau des définitions et des termes utilisés. La chimie organique regorge pourtant de termes précis qu'il faut savoir utiliser correctement.
- Les questions sur les conditions opératoires (solvant, comparaison des réactivités, questions de TP) sont dans l'ensemble assez mal traitées. Pourtant il n'y avait pas de grandes difficultés et les questions étaient bien guidées.
- L'écriture des mécanismes réactionnels laisse à désirer dans de nombreux cas. Si l'utilisation des flèches réactionnelles est généralement correcte, l'écriture d'actes élémentaires équilibrés en atomes, en charge et en doublets est souvent oubliée.
- Certaines questions faisant directement appel à des notions de cours (comme l'aromaticité, la VSEPR) ont été très mal traitées par la très grande majorité des candidats dénotant un manque de maîtrise du cours.

Dans le détail :

- I-1 La question a été généralement bien traitée. On trouve cependant quelques fois « diastéréoisomères », « isomères de configuration » ou « stéréoisomères ».
- I-2 Les candidats ont du mal à décrire clairement le principe d'une mesure telle que celle demandée ici. La notion de « pouvoir rotatoire » n'est pas toujours bien exprimée :

- « degré de polarisation », « activité optique », « indice de polarisation », « indice de polarimétrie », « polarisabilité » ou « angle de polarisation » ont été relevés. Le dispositif n'est pas souvent représenté. Le polarimètre de Laurent a été cité quelques fois.
- I-3 La définition du mélange racémique est loin d'être connue de tous, ce qui est tout de même préoccupant. Mélange de « stéréoisomères » a été ainsi rencontré assez fréquemment. La nécessité d'utiliser un réactif chimiosélectif de la fonction cétone n'a pas été vue par plus d'un tiers des candidats ayant abordé la question. L'utilisation de LiAlH_4 est ainsi l'erreur la plus fréquente. En revanche, le rôle de la pyridine est souvent connu, et les mécanismes d'addition-élimination sont correctement écrits.
- I-4 Les candidats ignorent ce qu'est une équation-bilan ! Leur demander d'écrire une équation de réaction équilibrée semble être une difficulté insurmontable... Il manque ainsi souvent HCl dans l'équation-bilan. Le rôle de catalyseur de la pyridine n'a été que très rarement évoqué contrairement à son rôle de base. La déprotonation préalable, de ROH par la pyridine voire le solvant, a été proposée assez souvent, montrant l'ignorance de la part de beaucoup de candidats des ordres de grandeur classiques des pK_a utiles en chimie organique.
- I-5 La stéréoisomérisation pose encore des problèmes. Un bon nombre de candidats n'a pas vu (ou compris) qu'un des centres stéréogènes avait une configuration fixée et a proposé 4 stéréoisomères. Le fait que les diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes est bien connu même si les méthodes de séparation proposées manquent généralement de précision.
- I-6 Le terme « conditions opératoires » ne semble pas être bien compris. Peut-être les candidats ne sont-ils pas assez exposés aux exigences de la synthèse organique en TP. Les termes « anhydre » et « aprotique » sont rarement trouvés ensemble. Le LDA est toujours présenté comme une base forte. Le fait que ce soit une base peu nucléophile n'a été mentionné qu'exceptionnellement.
- I-7 La question n'a été que rarement bien traitée. La représentation de **[5]** est rarement juste. La justification de l'utilisation des deux équivalents de LDA n'est pas très claire. Souvent seul l'hydrogène en alpha de l'ester est arraché. La justification correcte du fait que $n\text{BuLi}$ n'a pas été employé est rarement donnée. Certains pensent même que $n\text{BuLi}$ n'est pas assez basique.
- I-8a La question (facile) sur la polarisation de Si-O a rencontré un franc succès.
- I-8b Peu de candidats ont proposé l'effet inductif attracteur de CF_3 en plus de la mésomérisation pour expliquer le caractère nucléofuge de CF_3SO_3^- . Dire simplement que c'est une base faible, sans justifier pourquoi, manque de rigueur.
- I-8c La déprotonation préalable de l'alcool par la 2,6-lutidine a été souvent proposée comme au I-4. Des mécanismes très folkloriques comme l'attaque de l'oxygène du groupe CF_3SO_3^- sur le carbone portant le groupement alcool ont été proposés.
- II-1 Point rarement attribué, car il nécessitait la maîtrise à la fois de la représentation de Lewis de l'ozone et de la théorie VSEPR, méconnue d'une majorité des candidats. Il s'agit pourtant d'un classique de la chimie de lycée. Trop d'oxygènes centraux violent la règle de l'octet, et la géométrie est souvent « triangulaire », « trigonale » ou « linéaire ». L'angle proposé est la plupart du temps de 109° ou 107° .

- II-2 Les produits de l'ozonolyse réductrice sont souvent bien connus. La séquence réactionnelle alternative a souvent été absente, ou alors seule l'oxydation par KMnO_4 a été proposée.
- II-3a Le mécanisme de déprotection a été bien traité même si dans bon nombre de cas c'est le mauvais atome d'oxygène qui est protoné initialement.
- II-3b Le rôle de la triéthylamine n'a été expliqué que dans très peu de cas, et dans encore moins de cas correctement.
- II-4 La question a été généralement bien traitée... si l'on n'est pas trop regardant sur l'ordre des étapes.
- II-5 La question a été mal traitée. Trop peu souvent l'étape de neutralisation a été citée. Quelques réponses farfelues pour la dénomination des fonctions présentes, question pourtant très simple à la base (exemple ROH = hydroxyle).
- III-1a La question a été très mal traitée. La structure a été rarement correcte. Les 4 caractéristiques de l'aromaticité n'ont quasiment jamais été réunies. Le cycle plan n'apparaît presque jamais, le nombre d'électrons délocalisés n'est pas toujours juste (10, 8).
- III-1b Le choix de l'atome d'azote le plus nucléophile n'a pas été bien traité et souvent pas justifié. Quasiment aucun candidat n'a compris que l'atome d'azote le plus nucléophile de la molécule est celui qui n'est pas engagé dans la mésomérie.
- III-2 Le réactif de Sarrett a été le plus souvent cité.
- III-3 La réaction de Wittig et la préparation de l'ylure de phosphore sont en général bien connues.
- III-4 La géométrie de la double liaison a en général été bien donnée et bien justifiée. Cependant on lit parfois comme justification que « la liaison *E* est plus stable que la liaison *Z* ». Le fait que la double liaison est conjuguée n'a pas souvent été mentionné.
- III-5 Les configurations sont généralement bonnes et bien justifiées.
- III-6 La définition du rapport frontal est généralement bien connue, mais le principe de la CCM reste encore très obscur. Beaucoup trop de candidats ont donné la mise en oeuvre expérimentale de la technique sans expliquer son principe. Peu de candidats ont su répondre que la technique est basée sur la différence d'affinité des composés pour une phase mobile et une phase stationnaire. Ici encore, on met en lumière une grande méconnaissance des principes physico-chimiques des techniques expérimentales employées couramment au laboratoire.
- III-7 Trop de candidats attribuent encore une bande sur le spectre IR à une fonction, et non à une liaison appartenant à une fonction donnée. Il manque parfois la mention de la conjugaison pour l'ester ou l'alcène alors que les données étaient transparentes.
- III-8 La question a été bien traitée dans l'ensemble. L'erreur la plus souvent relevée est l'inversion entre H^a et H^b .
- III-9 Comme en I.5., parfois 4 stéréoisomères sont donnés. La *syn*-dihydroxylation est en général bien connue.
- III-10 La question a été peu traitée mais en général correctement.
- III-11 Les réponses ont été souvent correctes quand la question a été abordée. L'erreur la plus fréquente est la déprotonation de l'amine en amidure par MeOH (voir I-4 et I-8c) !

III-12 La question a été peu abordée. Trop de candidats ont donné un composé présentant une fonction lactol, ce qui est incohérent avec la formule brute proposée !