

CONCOURS CCP- PC 2009
EPREUVE ECRITE DE CHIMIE 1
Claude ANIES
Professeur agrégé
Présentation générale du sujet

Le sujet de cette année comportait deux parties indépendantes. La première consistait en une étude de quelques propriétés physico-chimiques du soufre et de ses oxydes. Cette première partie faisait notamment appel à de nombreux thèmes abordés en première année des classes préparatoires :

- structure électronique des atomes et calcul d'énergie d'ionisation à partir du modèle de Slater,
- chimie des solutions aqueuses : solubilité du dioxyde de soufre et dosage acido-basique suivi par pH-métrie

La première partie s'appuyait également sur des thèmes abordés en seconde année des classes préparatoires :

- étude cristallographique de la blende,
- potentiel chimique et loi de Henry
- étude thermodynamique d'un équilibre chimique en phase gazeuse,
- diagramme binaire solide-liquide avec composé défini.

La seconde partie à dominante organique traitait de la synthèse du pseudoptérosine et faisait elle aussi appel à l'ensemble des connaissances acquises en classes préparatoires.

Les compétences évaluées sont :

- les études qualitative et quantitative de divers résultats expérimentaux : énergie d'ionisation, solubilité du dioxyde de soufre ;
- la proposition de modèles théoriques et leur analyse critique (modèle de Slater) ;
- la maîtrise du vocabulaire scientifique adapté (énergie d'ionisation, chimio-, régio et stéréosélectivité, contrôle frontalier...)
- justification des choix effectués (nature du solvant, catalyseur d'hydrogénation) et des conditions requises pour effectuer une transformation chimique souhaitée.

Analyse globale des résultats

Les deux parties du sujet ont été traitées de manière quasi-équivalente, tant sur le plan quantitatif que sur la qualité des copies avec 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 au modèle de Slater, aux solutions aqueuses et au diagramme binaire sont de très loin les plus mal traitées.

Les candidats possèdent des connaissances solides mais certaines questions de cours telles que les règles de construction d'une configuration électronique, de la structure cristallographique de la blende, de l'expression des potentiels chimiques, du calcul de pH, sont dans certaines copies très mal traitées.

Une réflexion est engagée sur la conception de sujet de chimie 1 sans calculatrice.

Des remarques d'ordre général et identiques encore une fois aux années précédentes peuvent être formulées afin d'améliorer la préparation des 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 ;
- Un point positif à souligner, les copies sont correctement rédigées et bien présentées avec rigueur. Il faut que ça continue !

Commentaires sur les réponses données par les candidats

Première partie : Etude de quelques propriétés du soufre

Question 1.1

Il y a souvent une confusion entre le nom de la règle et la règle elle-même permettant de construire une configuration électronique.

On note des erreurs de calcul des électrons de valence !

Il y a des oublis dans les nombres d'oxydation : les valeurs extrêmes étant ***exigées*** !

Question 1.2

Il y a confusion entre énergie d'ionisation et énergie d'attachement électronique, ce qui entraîne inexorablement des valeurs erronées d'énergie d'ionisation calculées à partir du modèle de Slater.

Le calcul des charges effectives à partir des constantes de Slater est souvent erroné, les valeurs pouvant être données en outre en eV !

Très peu des candidats ayant fait un calcul correct d'énergie d'ionisation constatent l'incohérence de leur résultat avec les valeurs mesurées. Les limites du modèle ne sont donc que très rarement discutées entre les éléments de la 5^{ème} et 6^{ème} colonne !

Question 1.3

Il y a parfois des confusions entre la structure blende et d'autres structures de cristaux ioniques au programme. De nombreuses erreurs sont commises dans la dernière représentation demandée.

La notion de coordinence est mal maîtrisée.

Question 1.4

Les notions d'état standard d'un gaz, d'un soluté ainsi que l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un soluté sont souvent très mal maîtrisées.

On note des réponses inhomogènes dans l'expression de la constante de Henry, le nom de la loi étant rarement connu !

Question 1.5

Il y a parfois des inversions dans les domaines de prédominance du dioxyde de soufre hydraté et de ses bases conjuguées. La solubilité est très souvent mal exprimée, comme l'interprétation qualitative de son évolution en fonction du pH.

Question 1.6

Il y a des erreurs dans le calcul des constantes d'équilibre des réactions ayant lieu au cours du dosage acido-basique. La condition sur les valeurs de pKa afin de visualiser 2 sauts de pH pour un diacide n'est pas correctement énoncée. Les calculs de pH deviennent pour certains candidats de simples lectures de pH !

Question 1.7

Il y a de nombreuses erreurs, injustifiables, de calculs dans la constante d'équilibre alors que la calculatrice était autorisée ! La notion de rendement et sa relation avec les quantités de matière n'est que trop rarement traitée.

Question 1.8

L'endo/exo-thermicité de la réaction (liée au signe de l'enthalpie standard de réaction) est souvent confuse, d'où des erreurs dans l'influence de la température sur le sens d'évolution

de l'équilibre. Le calcul de l'affinité chimique afin de prévoir l'influence de la présence de diazote est très peu abordé.

Question 1.9

Il s'agit d'une question très mal abordée. On note une confusion dans les termes azéotropes, composé défini, point indifférent... Peu de candidats sont capables de convertir une fraction massique en fraction molaire ! Lorsque l'allure du diagramme binaire est correcte, il subsiste des erreurs quant à l'attribution des domaines.

Deuxième partie : Etude de quelques propriétés du soufre

Question 2.1

Le symbole « (+) » n'est pas forcément associé au signe correct du pouvoir rotatoire. Aucun point n'est attribué aux candidats qui ne justifient pas la configuration des centres asymétriques par un classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold et Prelog. L'intérêt de partir du menthol en vue d'une synthèse énantiosélective de la pseudoptérinine est rarement vu !

Question 2.2

Le schéma de Lewis de l'ion sulfate ou du diméthylsulfate ne pose pas de problème contrairement à la géométrie autour de l'atome central. La réactivité du diméthylsulfate est très souvent mal perçue malgré l'analogie faite avec celle de l'iodométhane.

Question 2.3

Le rôle et l'intérêt du DMSO ne sont que trop rarement exposés. Il y a de nombreuses erreurs sur l'acidité des protons de la lactone **3**, ce qui entraîne inéluctablement des structures erronées de **4** et du dianion **5**. L'écriture des mécanismes est correcte mais certaines étapes acido-basiques sont négligées. Le calcul du nombre d'insaturations de **6** ne pose pas réellement de problème contrairement à la dénomination des fonctions organiques. Ce résultat n'est néanmoins pas utilisé pour vérifier la compatibilité des structures proposées. Le calcul du nombre d'équivalents de potasse et de diméthylsulfate est souvent donné sans de réels raisonnements à partir des équations-bilans.

Question 2.4

Les catalyseurs ainsi que le schéma simplifié du mécanisme de l'hydrogénation sont bien connus. Ce n'est néanmoins pas le cas de la chimiosélectivité, dont le terme même semble méconnu des candidats. L'attribution des bandes IR et des signaux de RMN se fait sans aucune difficulté dès lors que la structure de **7** est juste. A noter que certains candidats ne prennent pas le temps (ou la peine) de justifier la multiplicité des signaux de RMN.

L'utilisation de LiAlH_4 pour transformer un ester en alcool est généralement bien explicitée contrairement au choix du solvant (eau pour certains candidats !).

Question 2.5

L'hypervalence de l'iode est le plus souvent peu explicitement abordée. La valeur du nombre d'oxydation et la géométrie autour de l'iode sont fausses dès lors qu'il n'y a pas de réflexion sur le schéma de Lewis du réactif de Dess-Martin. La composition et le réactif d'oxydation des alcools primaires en aldéhyde sont connus. Le rôle de l'ion *tert*-butanolate en tant que base est correctement énoncé. Cependant, la structure de l'anion alors formé est souvent fautive. La structure de **11**, question indépendante des précédentes est correcte, la réaction de Wittig étant bien maîtrisée.

Question 2.6

Les structures de Lewis ainsi que l'écriture des formes mésomères ne posent pas de réelles difficultés. Les règles d'orientation de Holleman sont correctement énoncées mais la discussion n'est que trop rarement abordée quant au groupe favorisant réellement la réaction.

Question 2.7

Il y a de nombreuses erreurs dans la structure de **14**, le nombre d'atomes de carbone étant souvent faux. La structure de l'ylure **15** est correcte. Les candidats ne passent pas en revue les différents types de stéréoisomérisation de **16** et celle plus particulièrement concernée lors de sa formation à partir de **15**. Des erreurs sont commises sur la détermination de la HO et de la BV du 2-méthylpenta-1,3-diène lorsqu'il n'est pas tenu compte dans le calcul des électrons des groupes méthyle. Les candidats alors dans l'erreur ne semblent pas gênés en proposant une structure d'un carbocation secondaire alors qu'il y a possibilité d'obtenir un tertiaire. La position de la double liaison C=C de **17** est souvent fautive, le mécanisme de la réaction d'alkylation correcte dans la plupart des copies où ces dernières questions sont abordées. Le mécanisme du couplage en milieu acide de **18** et **19** est correct dès lors que la fonction organique a été identifiée. L'écriture de l'équation-bilan de transformation d'un alcool en bromoalcane avec PBr_3 ou PBr_5 est souvent fautive. Rares sont les candidats proposant les conditions opératoires adéquates pour coupler **18** et **20** alors qu'elles sont exposées, en cherchant bien, dans le sujet ! L'ultime étape, hydrolyse des esters, est très peu traitée.