

CONCOURS CCP-PC 2009

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE 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 indépendantes. La première partie étudiait quelques concepts relatifs à la problématique des piles à combustions tandis que la seconde proposait la synthèse de deux fragments d'analogues de composés bactériens naturels, les épothilones.

L'ensemble des correcteurs a jugé le sujet plus facile que les années précédentes. Il avait d'ailleurs été conçu avec cet objectif. Malheureusement cela ne se reflète que faiblement dans la moyenne obtenue par l'ensemble des candidats qui est de **9,19** en 2009 pour **8,86** en 2008. Cette épreuve était la dernière d'une série très chargée d'épreuves des différents concours ce qui peut expliquer ce mauvais résultat.

Le sujet de cette année, plus simple que l'an dernier, était très transversale et abordait de façon indépendante des domaines très divers du programme de PCSI et PC. Même s'il faut reconnaître l'existence de quelques (rares) candidats montrant une assez bonne maîtrise du cours et une bonne appréhension des phénomènes, le jugement global reste décevant avec une importante hétérogénéité des notes. Des réponses restent sans rapport avec certaines questions posées et de nombreuses confusions et/ou non-sens sont constatés.

Rappelons que :

* Les épreuves du Concours portent sur **les programmes de première et deuxième années**. On constate, comme chaque année, 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 est très faible accompagné parfois par celui du langage. **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 données.

Partie A (Chimie générale)

A quelques exceptions près, toutes les questions de **la partie A** ont été abordées :

- La **partie I**, essentiellement consacrée à la cinétique, a souvent été traitée presque dans son ensemble, avec plus ou moins de précisions. Elle rappelle aux candidats que le sujet de concours peut porter sur les programmes de première et deuxième années.
- Le début de la **partie II**, utilisant la relation de Nernst, est plutôt bien fait malgré quelques étourderies. En revanche, la fin de cette partie sur l'utilisation des courbes $i = f(E)$ a été bâclée et très mal traitée, ce qui démontre que ces courbes sont globalement très mal comprises.
- Le début de la **partie III**, consacrée à la description d'une pile, a quasiment toujours été abordé malgré de nombreuses erreurs et imprécisions. L'approche thermodynamique de cette pile qui suivait n'a, par contre, jamais été correctement traitée dans son intégralité. La suite de cette partie, faisant état d'un diagramme de phase solide-liquide, a toujours été abordée, mais très souvent de manière superficielle. Le traitement de la fin de cette partie, d'ordre cristallographique, s'est le plus souvent limité à un dessin et une description de la maille.

I – La réaction de synthèse de la vapeur d'eau

- I-1** L'expression littérale de la loi de Kirschhoff est bien connue, mais son utilisation a posé de nombreux problèmes d'intégration : l'intégrale de $\Delta_r C_p(T) \cdot dT$ a souvent été assimilée à $\Delta_r C_p(300) \cdot (1000-300)$, ou alors $\int_{300}^{1000} T dT$ a pu être calculée comme $700^2/2$! Dans le cas où les calculs étaient justes, il est à noter qu'une partie non négligeable des candidats a arrondi ses résultats à de nombreuses étapes, conduisant à une grande imprécision dans la valeur finale.
- I-2.** Il est curieux que cette question sans grande difficulté apparente n'ait été traitée correctement que dans la moitié des cas : le calcul d'erreur relative, expressément demandé, ne figurait pas toujours, ou alors pouvait être déterminé à partir du rapport $\Delta_r H^0(1000)/\Delta_r H^0(300)$.
- I-3.** Deux réponses étaient acceptées pour justifier que la réaction globale ne traduisait pas un acte élémentaire : une trop grande molécularité ou un trop grand nombre de liaisons à former et à rompre en une seule étape. Pourtant, cette question basique n'a pas souvent eu de réponse correcte. Régulièrement a été proposée comme réponse le fait que les coefficients stoechiométriques étaient différents de 1. Certains justifient le fait que ce ne soit pas un AE en faisant allusion au mécanisme indiqué plus bas (« ce n'est pas un AE puisqu'il se déroule en 6 étapes... »), en invoquant la formation d'intermédiaires ou encore le fait que les réactifs n'étaient pas dans leur état fondamental.
- I-4.** La description du mécanisme proposée a presque toujours été traitée par les candidats. Cependant, cette question témoigne du caractère assez approximatif avec lequel les candidats peuvent répondre. Pour décrire le mécanisme, des réponses comme « mécanisme en boucle » ou « mécanisme par stades » ont souvent été proposées. De même, pour la description des étapes, des confusions assez fréquentes entre « phase d'initiation » et de « transfert » ont été notées, sans compter un nombre non négligeable de « phase d'initialisation ». Quant à la question de réflexion demandant de justifier le caractère divergent du mécanisme, très peu de candidats ont su la traiter correctement. Des réponses comme « plusieurs étapes donc le mécanisme diverge », « existence de deux

terminaisons possibles » ont souvent été données lorsque cette question a été (rarement) traitée.

- I-5.** Cette partie calculatoire, basée sur l'utilisation de l'AEQS, débutait bien en général. Les erreurs les plus fréquentes portaient sur l'absence du facteur « 2 » intervenant dans l'AE (i), remplacé par « 1 » ou « 1/2 ». Néanmoins, l'aboutissement du calcul jusqu'à la détermination finale de $[HO^*]$ a fait l'objet de très nombreuses erreurs.
- I-6.** L'expression des concentrations en gaz en fonction de la pression totale a rarement été traitée, et encore plus rarement correctement. Beaucoup de candidats n'ont pas hésité à écrire $[H_2] = 2P$ et $[O_2] = P$ sans se soucier de l'homogénéité, ou alors pris $[H_2] = [O_2]$ comme proportions stoechiométriques. La suite de la question, demandant quelques calculs, n'a donc que très épisodiquement été trouvée juste.
- I-7.** Cette question indépendante portant sur la pression d'explosion de la réaction a été peu traitée. Il suffisait d'indiquer qu'alors le dénominateur tendait vers zéro. Parmi les candidats à avoir bien répondu à cette partie de la question, nombre d'entre eux ont pourtant cherché à donner explicitement l'expression de la pression alors que celle-ci n'était pas demandée. Les paramètres (température et enceinte) dont dépendait cette pression n'ont quasiment jamais été cités.

II – Propriétés électrochimiques de l'eau

- II-1.** Il s'agissait dans un premier temps d'écrire les équations et les potentiels redox des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O . Cette question très simple a quasiment toujours été abordée. On peut regretter de nombreuses erreurs dans l'application de la formule de Nernst : inversion entre oxydant et réducteur au numérateur, mention d'une concentration ou d'une pression en eau, confusion entre logarithme népérien et logarithme décimal, erreurs de signe liées à la transformation des $[H^+]$ en pH lorsque cela était fait, ...
L'écriture de la demi-équation redox correspondant au couple H^+/H_2 en milieu basique a fait l'objet de très nombreuses erreurs où cohabitaient alors des ions H^+ et HO^- . La suite de la question portant sur la détermination de E_{H_2O/H_2}^0 a donc rarement été traitée correctement. De plus, certains étudiants écrivent une simple égalité des potentiels standard au lieu de l'égalité des potentiels pour calculer E_{H_2O/H_2}^0 .
- II-2.** Le calcul des potentiels standard apparents n'a pas posé de problème dans la mesure où les réponses précédentes étaient justes. Par contre, la détermination de l'équation chimique thermodynamiquement favorisée avec le fil de zinc a été mal traitée et trop rarement justifiée. Il semble que bon nombre de candidats n'aient pas prêté attention à la mention « d'eau désaérée » indiquée dans l'énoncé en proposant le plus souvent une réaction entre Zn et O_2 . Dès lors, l'écriture de la bonne équation chimique entre Zn et H^+ pouvait reposer sur une fausse justification invoquant une minimisation de la différence des potentiels apparents ! La constante d'équilibre de cette réaction n'a été trouvée que de façon très exceptionnelle. Quant à l'évolution du pH, certains proposent une diminution du pH liée à une consommation d'ions H^+ ...
- II-3.** La valeur du pH au seuil de corrosion, nécessitant l'écriture de la condition d'électroneutralité de la solution, n'a jamais été trouvée : il serait donc éventuellement nécessaire de réintroduire ce principe de base de chimie des solutions. De plus, un certain nombre de calculs a pu aboutir à un $pH > 14$ sans critique particulière. Dès lors, seule la détermination du potentiel d'oxydoréduction du couple du zinc pouvait être juste. La question sur l'allure des courbes $i = f(E)$ est très rarement traitée et encore plus rarement de façon correcte. En particulier, la disposition des courbes pour un

fonctionnement spontanée est très souvent fautive ou représentée avec un trop grand écart entre les parties anodique et cathodique.

- II-4.** Un grand nombre de candidats mentionne effectivement le lien entre surtension et cinétique lente, mais sans poursuivre : le principe et l'utilisation des courbes $i = f(E)$ ne sont pas compris. Par conséquent, il est très exceptionnel de trouver une copie faisant un usage correct des courbes $i=f(E)$.
- II-5.** Il s'agissait de nouveau d'un calcul de pH nécessitant d'écrire l'électroneutralité de la solution. Cela n'a jamais été fait, si bien qu'une partie des points était accordée pour le calcul du pH de précipitation au seuil de corrosion : il s'agit de la réponse la plus souvent trouvée (pH = 9). Le rôle attendu de passivation de l'hydroxyde de zinc est généralement correctement indiqué, même si cette question a le plus souvent été ignorée.

III – Principe d'une pile à combustible

- III-1.** Cette question, très largement traitée, demandait de représenter une pile pourtant bien décrite dans le sujet et connue a priori depuis la classe de terminale. Et pourtant, que d'erreurs témoignant d'un manque de maîtrise : absence d'arrivées de gaz ou de fils permettant de fermer le circuit, mise en court-circuit (non sanctionnée), inversion des pôles de la pile, erreurs de sens de circulation des électrons, ...
- III-2.** La réaction globale de fonctionnement de la pile a été donnée en très grande majorité. Par contre, le rôle de l'électrolyte est très rarement expliqué de façon satisfaisante et juste. Assez souvent, les candidats indiquent qu'il permet la circulation des électrons (des électrons peuvent d'ailleurs être représentés à la question précédente dans la jonction électrolytique) ou encore qu'il permet une acidification du milieu.
- III-3.** Cette question sur le calcul de l'enthalpie libre de réaction de synthèse de l'eau liquide a très mal été traitée, alors que la plupart des candidats ont tenté d'y répondre. L'équilibre liquide-vapeur de l'eau est le plus souvent ignoré, et il semble que les candidats aient assimilé la chaleur latente de fusion molaire de l'eau à une enthalpie libre puisque la détermination de l'entropie est très rarement entreprise.
- III-4.** Les quelques candidats qui ont essayé de déterminer la f.e.m. de la pile en fonction de la température se sont (presque) toujours trompés : ils se sont limités à essayer d'établir les expressions pour $T = 300 \text{ K}$.
- III-5.** Cette question qui utilise les résultats des deux précédentes pour une application numérique n'a semble-t-il été traitée correctement qu'une ou deux fois parmi toutes les copies.
- III-6.** Cette partie proposait une approche thermodynamique du calcul du rendement de la pile. Les deux premières questions, nécessitant seulement d'appliquer le premier principe de la thermodynamique, n'ont pas assez souvent été abordées si l'on tient compte de leur simplicité. L'établissement de la relation entre le rendement thermodynamique et les grandeurs standard de réaction ont plus rarement été traitées, même quand les questions précédentes avaient été faites correctement. L'application numérique du rendement était toujours fautive car elle impliquait d'avoir correctement répondu à la question III-3.
- III-7.** Seules quelques très rares copies ont tenté de calculer la consommation d'hydrogène de la pile : la bonne réponse n'a été trouvée que de manière très exceptionnelle alors qu'il s'agissait d'une question digne d'un baccalauréat S.
- III-8.** Le diagramme de phase Fe-Ti proposé pouvait effrayer quelques candidats mais les questions posées restaient simples et/ou très guidées. La première question sur la qualification de quelques points remarquables du diagramme a presque toujours été abordée, assez souvent correctement, mais de nombreuses réponses farfelues ont pu être données pour cette question de cours : trop de candidats confondent

par exemple « eutectique », « azéotrope » et « hétéroazéotrope » ou proposent « points congruents » pour « points eutectiques ».

La lecture du diagramme pour la détermination des composés définis D et E était très souvent faite, mais peu d'étudiants ont su lire les limites de solution solide (notion pourtant détaillée dans l'énoncé), tout particulièrement y_1 : la valeur $y_1 = 0,775$ au lieu de $0,225$ était la plus souvent rencontrée (erreur d'inattention ?).

La détermination des phases en présence dans différentes parties du diagramme a été relativement bien faite, même si quelques uns y ont vu un diagramme d'équilibre liquide-vapeur au lieu de solide-liquide. L'erreur la plus fréquente a été de proposer Fe au lieu de $Fe_{1-x}Ti_x$ pour désigner les différentes phases.

Les courbes de refroidissement ont été représentées avec très peu de rigueur si bien qu'elles n'ont le plus souvent rapportées aucun point : il manquait le plus souvent les compositions sur les différents segments et la discussion sur la variance était généralement omise (mais correcte quand elle était abordée). En ce qui concerne la courbe de refroidissement de H, la réponse correcte n'a été rencontrée qu'une ou deux fois : les candidats n'ont pas prêté attention aux différentes variétés allotropiques du titane.

- III-9.** La première question de cristallographie a été très largement traitée. La structure de la maille cubique est, généralement, correctement représentée et sa composition également bien déterminée. Le calcul du nombre de sites octaédriques par maille a parfois donné lieu à des erreurs grossières, comme l'oubli du partage de certains sites avec plusieurs mailles. Par conséquent, la suite de cette question sur la description des sites interstitiels est souvent traitée mais a donné lieu à beaucoup d'erreurs. La représentation des sites interstitiels et le calcul de leurs distances au centre ont été peu abordés. Le calcul des distances est en particulier rarement fait et juste.

Très rares sont les candidats à avoir essayé de déterminer le site préférentiel d'insertion de l'hydrogène, sachant qu'un raisonnement purement logique et sans calcul pouvait suffire.

Malgré de nombreuses erreurs, la valeur du paramètre de maille a assez souvent été trouvée.

La fin de cette question **III-9.** a le plus souvent été ignorée : la formule de l'hydrure idéal a parfois été rencontrée, mais presque aucune valeur correcte pour le volume et la pression équivalente de gaz H_2 .

Partie B

Synthèse totale d'épothilones hypermodifiées.

Rappelons qu'un problème de synthèse totale nécessite une analyse approfondie de l'ensemble de l'énoncé avant de répondre aux questions car de nombreuses indications peuvent se trouver dans la suite du sujet.

Cette partie est globalement plus mal traitée que la **partie A**. Elle était pourtant tout à fait accessible à un candidat connaissant son cours et capable de raisonner en chimie organique. Malheureusement on s'aperçoit que peu de candidats maîtrisent convenablement les notions de bases. De plus, les réponses souvent très imprécises, quelquefois désinvoltes ne permettent pas d'obtenir des points.

- I-1** Question très simple mais qui a été lue trop rapidement et donc mal traitée. Il y a confusion entre équation-bilan et mécanisme. La première étape n'est pas toujours écrite complètement et de plus certains candidats pensent qu'il y a une erreur dans l'énoncé,

transformant NaH en NaOH ! Le mécanisme de la deuxième étape est bien connu mais des candidats ont utilisé l'acronyme PMB au lieu de la formule développée pour le représenter.

- I-2** Les réactions de réduction et d'oxydation semblent assez mal comprises. Pour un certain nombre de candidats, LiAlH_4 réduit les esters ou les acides en aldéhydes ; l'hydrolyse acide est très souvent oubliée après l'utilisation de l'hydrure. Parmi les réactifs d'oxydation d'un alcool en aldéhyde, le réactif de Sarret est bien connu mais quand il s'agit de préciser les espèces mises en jeu, toutes les écritures sont trouvées : CrO_3^- , Cr^{3+} , CrO_3^{2-} ...
- I-3** Voilà typiquement une question très simple mais également très mal traitée à cause d'une lecture trop rapide. D'où une confusion dans les réponses entre la diisopropylamine et le LDA. La VSEPR est souvent fautive car les candidats ont écrit une liaison N-Li covalente.
- I-4** Les fonctions sont bien reconnues. La fonction alcène est souvent oubliée, le terme α -énone est employé pour l'ester insaturé, et cétone ou étheroxyde à la place d'ester!
- I-5/I-6** La réaction d'aldolisation est bien connue mais les équilibres sont en général oubliés. Cependant des candidats ont fait réagir le LDA sur l'ester insaturé !
- I-7/I-8** Ces questions qui découlaient de la précédente ont été assez mal comprises. Le nombre de C^* formés variait de un à trois. Pour ceux qui ont donné la bonne réponse, ils ont ensuite oublié l'existence du C^* présent dans la molécule donc n'ont pas trouvé la relation de diastéréoisomérisation. Il s'ensuit des développements longs sur la séparation des énantiomères complètement hors sujet (la partie correcte du raisonnement a cependant été validée). La structure de l'isomère majoritaire **10** est trouvée sans problème même si certains cherchent à la justifier bien que ce ne soit pas demandé.
- I-9** La substitution nucléophile est en général trouvée. Certains candidats citent simplement « Williamson ».
- I-10** Cette question de cours, souvent posée, a été fréquemment bâclée. Soit le catalyseur était cité sans H_2 , soit il était oublié ou farfêlé. Le mécanisme d'adsorption et désorption était très mal présenté et il a été souvent impossible de mettre des points. La syn addition est connue pour un certain nombre de candidats.
- I-11** On retrouve ici les problèmes rencontrés en **I-2** : les réactifs sont mal écrits, ou bien c'est une liste de noms de réactifs sans que l'on sache s'ils oxydent l'alcool en aldéhyde ou en acide. Le milieu acide nécessaire avec KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ n'apparaît pratiquement jamais.
- I-12** La définition du rapport frontal est connue mais le nom est souvent oublié ou déformé « rapport frontalier » ! Le rôle d'éluant pour le mélange de solvants n'est pas souvent cité. La polarité des solvants demande encore des efforts de compréhension : confusion entre aprotique et apolaire ou polarité et proticité. Un grand nombre confond hexane et cyclohexane. La question plus difficile sur la proportion des solvants n'est pratiquement pas traitée.
- I-13** La question relative aux bandes et raies en infrarouge n'a pas été notée. L'attribution des bandes est en général bonne mais l'accord entre le spectre et la structure est oublié fréquemment.
- I-14** La RMN a été bien traitée souvent en respectant la consigne d'un tableau, mais trop de candidats ne précisent pas quels protons sont couplés entre eux. De plus les candidats veulent attribuer tous les protons de la molécule ce qui les conduit à indiquer plusieurs protons pour un même signal malgré l'intégration !! La notation a été assez généreuse.
- I-15** La réaction de Wittig est maintenant bien connue, cependant la préparation de l'ylure pose quelques problèmes : beaucoup d'erreur dans les charges, la nature de la base et même l'ordre des réactifs.

- I-16** La réaction de saponification est bien identifiée. Le nom de la réaction donne lieu à beaucoup de fantaisie : « déestérification, rétroestérification, transestérification, hydrolysatation » !! Parfois le mécanisme est écrit en milieu acide ou même une combinaison de milieu acide et basique. Les étapes avec et sans équilibre sont rarement différenciées.
- I-17** Cette question est très souvent traitée, les trois C* sont presque toujours identifiés mais on trouve encore des erreurs dans l'attribution de la configuration et la justification bien que demandée n'est pas toujours donnée.
- I-18** Cette question est en général mal traitée. Les candidats font une confusion entre pouvoir rotatoire spécifique et pouvoir rotatoire. Les explications sont très vagues et confuses. « L'utilité » de cette mesure est quelquefois confondue avec les « unités » !
- II-1** La définition de l'aromaticité est très incomplète. Les candidats oublient en général un terme : cyclique, ou électrons délocalisés ou électrons π dans la définition. Certains citent la règle de Hückel de façon curieuse « nombre impair d'électrons » au lieu de $4n + 2$ électrons π ou n .
- II-2** Cette question très facile a posé de nombreux problèmes dus à une méconnaissance de la nomenclature : la numérotation est faite à partir de l'acide, le groupe nitro NO_2 est confondu avec le groupe amino NH_2 . On trouve même Ni ou NO_3 , CN...
- II-3** Cette question de cours est assez bien traitée quand elle est abordée. L'entité électrophile NO_2^+ est identifiée, mais sa préparation l'est un peu moins : oubli de l'acide H_2SO_4 ou acide nitrique fumant dans les conditions expérimentales ou intervention d' AlCl_3 comme catalyseur. On trouve trop souvent « addition électrophile » au lieu de « Substitution Electrophile Aromatique ». L'orientation de la substitution en méta n'a été expliquée par la stabilité des intermédiaires réactionnels qu'exceptionnellement. Les seules explications sont : COOH orienteur méta ou désactivant.
- II-4** Question assez bien traitée même s'il manque souvent une ou plusieurs informations : formule du magnésien, précautions à prendre mal expliquées, schéma du montage souvent brouillon. La réponse à ce type de question nécessite un plan clair et structuré.
- II-5/6** Les formules de **14**, **15**, **16** sont représentées sans la stéréochimie alors que c'est une synthèse énantiosélective. L'ozonolyse est citée mais souvent le réducteur est oublié.
- II-7** La réduction par LiAlH_4 est décrite mais les candidats oublient l'hydrolyse acide. Le montage de Dean-Starck est connu des candidats. Certains pensent à transformer l'acide en chlorure d'acide.