

## 8. Rapport relatif à la composition de chimie

Le sujet, qui aborde différents domaines de la chimie où interviennent des solides, est constitué de quatre parties indépendantes.

- La première débute par une étude thermodynamique des différents états du corps pur, avant d'aborder les aspects énergétiques et structuraux de solides cristallins.
- La deuxième concerne les réactions de précipitation, avec une étude du dosage de l'ion aluminium par la soude, suivi par conductimétrie, et de la stabilisation du degré d'oxydation (I) du cuivre par précipitation.
- La troisième est consacrée à la catalyse hétérogène et comprend une analyse de l'adsorption de molécules sur une surface métallique, une étude cinétique d'un mécanisme en catalyse hétérogène ainsi qu'une étude de la stéréochimie de la réaction d'hydrogénation catalytique.
- La quatrième traite de la synthèse peptidique sur support polymérique par le procédé Merrifield.

La plupart des candidats ont abordé les différentes parties. Mais, trop souvent, ils se contentent de réponses aux seules questions qui leur semblent directement et facilement accessibles. De là, l'impression d'une approche à la fois superficielle et fragmentaire de l'ensemble du sujet.

Cette dispersion nuit aux candidats. Elle empêche en effet une réflexion approfondie. En outre, le fait systématique de ne pas aller au-delà des réponses aux questions les plus élémentaires, pratiquement proposées par tout le monde, ne permet pas aux candidats de se distinguer. Les résultats obtenus indiquent que ceux qui ont montré leur capacité à résoudre l'ensemble d'une ou de plusieurs parties ont largement bénéficié de leur effort et ont obtenu des notes honorables, voire très bonnes.

Globalement, l'épreuve permet de bien classer les candidats, les notes s'échelonnant entre 0 et 20.

Cette année encore, certains points généraux méritent d'être soulignés.

Le manque de précision du vocabulaire employé (mélange « pas tout à fait » racémique, configuration « plutôt » Z, « substance », « corps » ou « individu » chimique pour espèce chimique), et des définitions qui sont données montre que certains candidats négligent cet aspect, alors qu'il constitue une qualité essentielle pour qui veut enseigner. Les questions où interviennent des graphiques basés sur des données numériques, comme l'étude cinétique, sont souvent négligées, alors que l'étude et le développement des sciences physiques reposent largement sur l'exploitation de données numériques issues de travaux expérimentaux.

La chimie organique souffre d'un manque de rigueur dans l'écriture des réactions chimiques ou dans les transferts d'électrons permettant d'explicitier les mécanismes.

Enfin, en ce qui concerne la rédaction des copies, les remarques du rapport de l'épreuve écrite de chimie du concours précédent restent pertinentes. Soulignons enfin que des réponses trop succinctes ou trop elliptiques sont toujours sanctionnées.

Les remarques suivantes traduisent certaines erreurs fréquemment observées dans les copies.

### Partie I

Le corps pur est souvent compris comme étant constitué d'un seul élément.

Pour la définition des énergies des réactions chimiques, l'état physique des espèces chimiques mises en jeu n'est pas toujours précisé.

Le calcul de la variance donne parfois lieu à des réponses incohérentes (par exemple, une variance négative !). Les différents termes intervenant dans le calcul doivent toujours être définis.

La signification de la constante de Madelung est parfois confondue avec l'écrantage électronique du noyau atomique.

La définition de l'énergie potentielle d'équilibre est parfois basée sur  $E = 0$  et non sur une dérivée nulle.

La maille hexagonale compacte peut être représentée selon un prisme à base hexagonale ou à base de losange. Mais le nombre d'atomes composant la maille doit être déterminé correctement, ce qui n'est pas toujours le cas. D'autre part la figure donnant la position des atomes doit être lisible.

## Partie II

Une confusion fréquente est commise sur la signification de la constante  $\beta_4$ , confondue avec la constante de formation du complexe  $\text{Al}(\text{OH})_4$  à partir de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Le tracé de la courbe de solubilité ( $\log S$  fonction du pH) est rarement effectué.

L'utilisation de la méthode de la réaction prépondérante n'est pas toujours évoquée pour justifier le calcul du pH.

L'interprétation de la pente des droites conductimétriques ne tient pas toujours compte de tous les ions (en particulier les ions  $\text{Na}^+$  apportés par l'ajout de soude sont souvent oubliés). Une étude qualitative de la courbe peut aider le raisonnement. Globalement cette question est rarement bien traitée.

La construction du diagramme  $E = f(\text{pI})$  est souvent mal effectuée : l'ion  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  est fréquemment pris en compte, malgré la question II.3.1.

## Partie III

Le catalyseur est souvent vu comme une espèce chimique qui déclenche ou favorise la réaction, alors que son rôle est cinétique et doit donc être associé à un accroissement de la vitesse de réaction.

Les exemples de catalyse font très rarement appel à des réactions de type industriel : ils restent la plupart du temps cantonnés à des expériences de laboratoire. Les catalyseurs cités n'appartiennent qu'exceptionnellement à 2 familles chimiques différentes.

Le sens du transfert d'électrons entre H et Ni n'est pas toujours correct, la définition de l'électronégativité, liée à l'attraction des électrons dans une liaison, étant mal utilisée.

Les diagrammes d'orbitales moléculaires du dihydrogène et de l'éthylène sont rarement complets.

Le modèle de réaction catalytique, basé sur l'isotherme de Langmuir, est parfois mal utilisé dans l'application au cas de la réaction d'oxydation de CO dans les pots catalytiques, car la stoechiométrie de la réaction n'est pas identique à celle étudiée théoriquement dans le paragraphe précédent : un modèle de mécanisme peut être utilisé de façon indépendante du bilan réactionnel. Cette étude du pot catalytique est inspirée d'un travail de S.B. Schwartz *et al.* (*J. Phys. Chem.* (1986) 90, 6194).

La définition d'une réaction bimoléculaire reste souvent incomplète, limitée à l'interaction entre deux molécules.

Le classement des substituants selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog fait fréquemment appel à leur grosseur ou à leur masse (parfois même au poids), au lieu du numéro atomique.

## Partie IV

Les candidats confondent souvent la délocalisation électronique et un mouvement d'électrons.

Les formes mésomères ne doivent pas être considérées comme des formes réelles, mais comme des écritures de formes limites servant à interpréter la délocalisation des électrons : ainsi, on ne doit pas dire « stabilisé par l'existence de formes mésomères ».

La réaction de polymérisation du styrène est rarement bien écrite, en particulier il manque souvent des atomes de carbone au motif polymérique.

Rappelons qu'il n'y a aucune relation entre la nomenclature L d'une molécule et le caractère lévogyre de la substance.

Enfin, dans les exemples de structures de peptides, certains candidats évoquent l'hélice de l'ADN. Les grandes classes de molécules biologiques semblent parfois confondues.