
EPREUVE : ECRIT CHIMIE

ENS : CACHAN

Durée : 5 heures *Coefficients : CACHAN 6 (option Chimie) ou 3 (option Physique)*

MEMBRES DE JURYS : V. ALAIN, J.-Y. LEGROS, F. MIOMANDRE, K. NAKATANI

644 candidats ont composé. La moyenne et l'écart type sont respectivement de 8,49 et de 3,45 sur 20 sur la totalité de ces candidats. Pour les 250 premiers candidats, ils sont respectivement de 10,33 et 3,05. Les deux problèmes ont été traités de manière relativement équilibrée, avec toutefois une légère tendance en faveur du second.

PROBLEME 1

Ce problème abordait la réaction de synthèse de l'ammoniac du point de vue aussi bien thermodynamique que cinétique. Un des aspects intéressants du problème était de montrer que l'on peut se placer dans des conditions de température a priori défavorables du point de vue thermodynamique ($K < 1$), mais nécessaires pour des raisons cinétiques, tout en déplaçant l'équilibre dans le sens de la formation d'ammoniac par application d'une forte pression (loi de Le Châtelier). Un certain nombre de candidats, probablement influencés par ce qu'ils pensaient être la bonne réponse, n'hésitent pas à contredire la loi de Van't Hoff pour répondre à la question A3.1-, ou à invoquer une erreur de calcul en commentant le résultat de la question A3.3- (K doit augmenter). Le calcul de la composition du mélange gazeux à l'équilibre (A3.5-) a donné lieu à de nombreuses erreurs : oubli du nombre total de moles gazeuses dans l'expression de R_x , erreur dans la résolution numérique à la calculatrice, que la quasi-totalité des candidats a préféré à la résolution d'une simple équation du second degré. Dans les bilans de quantité de matière, de nombreux candidats introduisent des fractions molaires exprimées en mol ou mol/L, ce qui donne lieu à des développements mathématiques erronés et des résultats incohérents. L'étude du mécanisme cinétique, dont les étapes de calcul étaient soigneusement décortiquées, a été plutôt bien réussie, même si l'on peut regretter de trouver des candidats décrivant une évolution croissante de la vitesse de conversion pour une réaction tendant vers l'équilibre...

La deuxième partie du problème abordait quelques aspects des réactions acido-basiques et d'oxydo-réduction en solvant non aqueux. On notera un certain nombre d'erreurs récurrentes : géométrie tétraédrique de la molécule d'ammoniac, meilleure solvation de H^+ dans l'ammoniac en raison d'un moment dipolaire plus important que dans l'eau (!), absence de point d'inflexion pour la courbe de dosage d'un acide faible, couple redox NH_4^+/NH_3 , etc... Certains candidats s'étonnent (à bon escient) de trouver un pK_a négatif pour HF dans l'ammoniac, ou une valeur de pH > 14 pour l'équivalent dans l'eau d'une solution ammoniacale "neutre" ; en revanche, aucun scrupule à mesurer des pH négatifs (!) lors du titrage de HF en milieu ammoniacal...

De manière générale, les candidats sont plus à l'aise dans les calculs en solution aqueuse (partie B) que dans les calculs de thermodynamique ou de cinétique (partie A). Pour terminer, certains candidats (rares heureusement) relient abusivement des notions : "H₂ est une matière première" car $\Delta H^{\circ}f$ est nulle par convention, Fe₃O₄ est un mélange de Fe(II) et de Fe(III) "donc est non stoechiométrique", K est petit "donc il faut un catalyseur",... ou encore font appel à des réactions de chimie organique pour fabriquer N₂ (Sandmeyer, amorçage par l'AIBN,...).

PROBLEME 2

A peine une moitié des candidats a correctement identifié la fonction phénol dans le composé de départ de la synthèse de l'estrone. Les mauvaises réponses les plus courantes sont "alcool" ou "énol". L'écriture correcte de la réaction d'oxydo-réduction avec l'oxyde chromique a été observée chez une infime minorité des candidats : le couple CrO_3/Cr^{3+} est apparemment méconnu. Certaines questions ont été mal comprises : "Qu'est-ce que le nickel de Raney ?" est fréquemment devenu dans les copies "A quoi sert le nickel de Raney ?" ; "Quelle est la configuration du produit obtenu ?" sous-entendait la configuration relative et non absolue (aucun réactif chiral !). La plupart des réactions du problème ont été correctement identifiées (SN, hydrogénation ou bromation d'un alcène, céto-lisation / crotonisation ...). Cependant, les candidats simplifient outrageusement certains mécanismes (action de $NaBH_4$ = addition d'un H⁻ sur le C=O...) ou font des confusions (toujours dans l'action de $NaBH_4$, confusion avec celle de $LiAlH_4$ ou carrément avec l'hydroboration d'un alcène par BH_3). La réaction de Diels-Alder est connue en général, mais ses caractéristiques sont trop peu souvent énoncées. Dans le même ordre d'idée, l'utilité de la 2,4-DNPH est connue, mais sa structure est souvent fantaisiste. Très peu de candidats ont remarqué que F comportait 3 atomes de carbone asymétriques pour la représentation de l'un de ses énantiomères. Pour un grand nombre de candidats, le réactif de Jones stoppe l'oxydation d'un alcool primaire au stade de l'aldéhyde.

La partie D a souvent été peu abordée faute de temps ; les questions de RMN ont très rarement donné lieu à davantage de développements que la seule attribution des protons du méthoxy, de l'aldéhyde et du noyau aromatique dans son ensemble. Enfin, le jury a constaté d'innombrables erreurs dans les formules de l'acétylure et du formaldéhyde et des profils énergétiques farfelus pour la S_N2 .