

EPREUVE ECRITE DE 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

582 candidats ont composé. La meilleure copie s'est vu attribuer la note de 20 sur 20 et la moins bonne 0,08 sur 20. La moyenne et l'écart type sont respectivement de 8,41 et de 3,83 sur 20 sur la totalité des candidats. Pour les 260 premiers candidats, ils sont respectivement de 11,35 et 3,33.

REMARQUES GENERALES

Les concepteurs de cette épreuve ont souhaité évaluer avant tout la maîtrise générale de la chimie plutôt que les connaissances très poussées dans certains domaines. En effet, même si une épreuve de "haut niveau" basée sur l'approfondissement de quelques aspects particuliers de la chimie est un exercice intéressant, ce type d'épreuve favorise souvent les candidats qui ont eu l'occasion d'aborder ces aspects en CPGE (en allant même au-delà du programme officiel), mais qui pourraient avoir des lacunes graves dans le reste du programme. Par conséquent, cette année, le sujet avait pour ambition de "couvrir large" et le barème a largement tenu compte des aptitudes des candidats au raisonnement.

Les deux problèmes ont été traités de manière relativement équilibrée, avec toutefois une légère tendance en faveur du second (chimie organique). Le meilleur candidat de l'épreuve a traité correctement environ 80% du problème et le moins bon environ 4 %. Ces éléments, ainsi que les données statistiques, nous permettent de conclure que l'épreuve a été suffisamment sélective.

PROBLEME 1

Ce problème commençait par des questions simples sur la structure du soufre, pour terminer par des questions plus élaborées sur la cinétique de mécanismes réactionnels qui interviennent dans la chimie atmosphérique et la production de pluies acides. Curieusement, les réponses les plus fantaisistes ont été données dans les questions les plus simples (du moins, du point de vue des correcteurs) et les candidats ont souvent bien réussi les questions de cinétique relativement

alambiquées et calculatoires. Le jury a été relativement impressionné par l'habileté générale des candidats dans ces questions et a même noté que de moins en moins en candidats se lançaient dans les calculs de manière complètement "aveugle".

Le problème faisait appel à la capacité des candidats à répondre aux questions sur des espèces inhabituelles, par analogie avec les connaissances et les raisonnements figurant au programme : analogie entre la forme cyclisée du soufre et le cyclohexane, calculs du nombre de molécules dans un cristal moléculaire, polymérisation du soufre, diagramme d'orbitales moléculaires de S_2 , degrés d'oxydation dans les composés "peroxo" soufrés. Les correcteurs félicitent les candidats qui n'ont pas seulement une tête "bien pleine" mais également "bien ordonnée" et qui ont su faire les liens nécessaires entre les choses connues et inconnues.

De manière générale, les questions relatives à la thermodynamique sont assez mal traitées : confusions fréquentes entre grandeur de réaction et grandeur standard de réaction, entre enthalpie et enthalpie libre, sans oublier les candidats qui, pour obtenir une relation aussi simple que celle demandée à la question A10, font appel à la relation de Clapeyron ou à celle de Gibbs-Helmholtz ! La justification des calculs est souvent bâclée : on trouve fréquemment des expressions mêlant grandeurs littérales et numériques, certaines variables ne sont pas explicitées ($P = cRT/M$), de sorte que le correcteur a fréquemment des doutes sur la bonne compréhension du candidat vis-à-vis du raisonnement conduisant à la solution.

Même s'il a été noté un progrès dans ce domaine, il reste néanmoins que les arguments justifiant le principe de construction du diagramme d'énergie des orbitales d d'un complexe sont rarement donnés de manière précise : on se contente fréquemment d'expliquer que certaines orbitales sont (dé)stabilisées sans vraiment expliquer pourquoi. La réponse à la question B6 s'est souvent limitée à l'argument "en chauffant, on confère l'énergie nécessaire aux électrons pour passer au niveau supérieur...". Peu de candidats ont pensé au rôle joué par l'énergie d'appariement dans la configuration électronique du complexe selon la température.

Concernant les erreurs les plus souvent rencontrées, le jury les classera en trois catégories.

A- Les contradictions à l'intérieur de la copie (erreurs qui ne devraient pas exister)

Certains candidats mentionnent que la pression partielle de SO_2 qu'ils déterminent (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7}$ bar) est "très faible" (heureusement d'ailleurs, bien que des pressions de plusieurs bars aient été trouvées dans certaines copies...), mais ces mêmes candidats trouvent des concentrations molaires d'espèces soufrées en solution de 10 M (voire plus, le record est à 75701,3 M). Après avoir déduit que l'on ne pouvait raisonnablement pas arracher plus de 6 électrons au soufre, un nombre non négligeable de candidats trouve un degré d'oxydation de +VIII (voire +X !!) à la question suivante.

B- Les affirmations (erronées) sans fondement ou les raisonnements erronés

Les correcteurs ont relevé des "non sens" tels que "C'est une dismutation, donc c'est thermodynamiquement réversible." D'après un nombre non négligeable de candidats, la réaction D_4 en fin de problème serait "acido-basique". Ont-ils oublié que la présence d'ions H^+ dans le bilan n'implique pas obligatoirement une réaction acido-basique et que bon nombre de réactions d'oxydoréduction impliquent cette espèce ? Pour terminer, ce n'est pas parce que l'on parle de "pluies acides" que la teneur globale en élément soufre dans l'eau augmente obligatoirement en milieu acide. Le résultat d'ailleurs va dans l'autre sens.

C- Enfin, le "bêtisier"

Quelques candidats ont trouvé un spin 1/2 avec 2 électrons célibataires. Nous rappelons que

l'élément soufre s'écrit avec un seul "f", même si nous comparissons avec les candidats qui l'ont écrit avec deux "f". Lorsqu'il est demandé de raisonner par analogie avec le cyclohexane pour déduire deux structures possibles (il fallait bien sûr entendre par là "deux conformations"), un bon nombre de candidats répondent en donnant une structure de type cyclohexane et une autre de type benzène (avec parfois des doubles liaisons un peu partout). Les réponses les plus fantaisistes se trouvent dans la question A.1 qui devrait permettre un démarrage en douceur en donnant des "points cadeaux" aux candidats qui se sont déplacés. Ainsi, les correcteurs ont pu voir les définitions suivantes de la métastabilité : "forme qui naît d'un équilibre très délicat" (certes, on a souvent un équilibre délicat, mais le correcteur n'est pas censé lire entre les lignes), "cohésion assurée", "une forme est métastable si sa structure permet à la molécule d'être stable", "stable en substitution méta", "forme physique mal définie oscillante", "forme qui est une forme que l'on obtient malgré le fait que l'on ne soit pas dans les conditions avec lesquelles elle peut exister".

PROBLEME 2

Remarque générale : les mécanismes au programme (addition-1,4, saponification, décarboxylation, addition électrophile, substitution nucléophile, élimination) sont en général bien traités, mieux que les années précédentes. Toutefois, il semble important de rappeler qu'un mécanisme réactionnel n'est pas qu'une simple suite d'intermédiaires et éventuellement d'états de transition. Le passage d'une espèce transitoire à la suivante doit être expliqué par des déplacements électroniques (flèches).

Les 2 parties du problème de chimie organique ne présentaient pas de difficulté majeure, et insistaient sur des parties fondamentales du programme. Les résultats de l'épreuve montrent que ces bases sont loin d'être acquises par un grand nombre de candidats.

D6-D8 : les questions sur le choix des réactifs, conditions opératoires, etc... donnent souvent lieu à des réponses très simplistes : l'éthanolate est une "bonne base", le mélange éthanol-eau un solvant "sympathique" ! De plus l'éthanolate de sodium est parfois une base plus faible que la soude !!!

D7 : Il arrive trop souvent que le mécanisme de saponification ne soit pas connu.

D9 : Lors d'une réaction de décarboxylation, des étudiants pensent que c'est du méthane qui se dégage !

D12 : lorsqu'on donne les pKa de 3 couples acide-base, il est trop fréquent de rencontrer des erreurs sur le classement par ordre d'acidité qui en résulte.

D17 : au contraire des mécanismes strictement au programme, les réponses les plus farfelues sont rencontrées pour des transformations moins classiques, bien que les candidats aient tous les éléments pour reconstituer le chemin réactionnel : lorsque le substrat et le produit sont tous deux donnés, un mécanisme est quasiment toujours trouvé ! En l'occurrence, tous les moyens étaient bons pour se débarrasser du groupe $-OCH_2CH_3$ afin d'obtenir l'isophorone ...

E1 : les candidats connaissent bien en général le mécanisme d'addition de Br_2 sur un alcène, mais ont des problèmes pour mémoriser le nom des intermédiaires. Dans certaines copies, les doublets non liants n'apparaissent pas sur tous les atomes, ce qui entraîne une perte de points dommageable.

E2 : peu de candidats connaissent l'aspect pratique (au programme de TP) de la réaction d'addition électrophile de Br_2 , ni l'état physique dans lequel se trouve Br_2 (cristaux !) dans les conditions de la réaction.

E3, E4 (et E9) : beaucoup de définitions erronées ou très alambiquées des notions de stéréosélectivité et -spécificité ont été rencontrées. Et ce n'est rien à côté de l'énoncé de la notion de régiosélectivité ! (réaction dans une région de la molécule !).

E5 : si on veut expliquer une différence de réactivité par des critères thermodynamiques (stabilités relatives d'intermédiaires réactionnels), il est important de faire un raisonnement complet (postulat de Hammond).

E6 : si quasiment tous les candidats ont trouvé les structures des produits L et M dans cette question, très peu ont reconnu des réactions d'addition -1,2 et -1,4 ; rappelons qu'aucun mécanisme n'était demandé. Réaction radicalaire, réaction de Diels-Alder ... ont souvent été données comme réponse !

E7 : le calcul de la variation d'enthalpie standard est très souvent faux, car peu de candidats ont remarqué à l'aide des données que l'énergie de dissociation d'une liaison sigma C-C dépend de la géométrie (tétraogonale ou trigonale).

E10 : même si le mécanisme proposé est généralement correct, il convient de mentionner le caractère toujours plus basique de l'ion bromure, qui, en plus de déprotonner tous les intermédiaires réactionnels, en arrive maintenant dans certaines copies à déprotonner l'eau !

E15-E16 : la réponse est parfois incohérente pour une notion élémentaire de stéréoisomérisation (les deux composés sont achiraux et forment un couple d'énantiomères ; l'un est chiral et l'autre achiral et ce sont également des énantiomères). On trouve également de nombreuses réponses sibyllines sous la forme "le mélange est optiquement actif, car Q_1 et Q_2 ne sont pas énantiomères ..." ou encore "le mélange est optiquement actif d'après la loi de Beer-Lambert ...".

E19 : les candidats connaissent les sigles mais pas les correspondances en terme de structures chimiques !!! Le DMSO a été vu sous toutes les formes possibles et imaginables. De plus, les caractéristiques des solvants sont mal connues (réponse fréquente : « c'est un solvant organique ! »)

E21 : un halogénure tertiaire ne donne pas forcément une élimination E1 ! Cela dépend des conditions expérimentales, l'élimination E2 n'étant pas (au contraire de la S_N2) très sensible à l'encombrement du carbone portant l'halogène puisqu'il n'est pas attaqué par la base. Ici, un solvant polaire aprotique et une base forte sont très en faveur d'un mécanisme E2. Lorsque ce dernier a bien été identifié, la stéréochimie de l'élimination anti a rarement été précisée.

E23-E24 : si le résultat de l'ozonolyse a permis à pratiquement tous les candidats de remonter à la structure du diène S, une fraction non négligeable pense que le milieu réducteur est nécessaire à la décomposition de l'ozonolide intermédiaire.