

Composition de Chimie, Filière PC

Rapport de MM. Narcis AVARVARI et Mathieu PUCHEAULT, correcteurs.

La composition de chimie comprenait deux problèmes indépendants. Le premier traitait de la synthèse et de l'étude des propriétés d'un hydrocarbure polyénique cyclique. Le deuxième problème s'intéressait aux différentes propriétés de complexation et oxydo-réductrice d'un élément, le cuivre.

Il était possible d'aborder toutes les questions pendant les quatre heures de l'épreuve ce que plus de 20% des candidats a pu faire. Cependant, il est important de veiller à répondre effectivement aux questions posées et de ne pas se contenter d'écrire le bilan et le mécanisme de la réaction. De plus, la précision et la concision des réponses sont souvent le reflet direct du niveau de compréhension. Nous ne pouvons qu'encourager vivement les candidats à réfléchir à quels mots clés doivent figurer dans la réponse pour apporter le maximum d'information et d'éviter les longues envolées lyriques (dépassant quelques fois la page!) pour répondre à une question ne nécessitant qu'une ligne ou deux.

Au risque de nous répéter, il nous paraît évident qu'une bonne connaissance du cours des deux années de CPGE est absolument obligatoire pour espérer obtenir une note convenable. Très peu de bonnes copies ont été rendues cette année et nous avons constaté une baisse sensible du niveau des candidats en chimie. Enfin un conseil au candidat, toujours le même : lisez l'énoncé ! En ce faisant, il était possible de répondre sans risque à au moins une dizaine de questions, ce qui assurait quelques points facilement gagnés.

Tableau de répartition des notes :

$0 \leq N < 4$	43	3,2%
$4 \leq N < 8$	420	30,8%
$8 \leq N < 12$	705	51,6%
$12 \leq N < 16$	191	14,0%
$16 \leq N \leq 20$	6	0,4%
Total	1365	100 %
Nombre de copies : 1365		
Note moyenne 9,02		
Écart-type : 2,69		

Peu de très bonnes copies, et seules 9 copies ont été sanctionnées par des notes éliminatoires, inférieures à 2.

Premier problème

Synthèse et propriétés d'un hydrocarbure polyénique. Aromatique ou non aromatique ?

1.1.a. Question de cours réussie tant bien que mal par une majorité de candidat. La nomenclature IUPAC semble toujours poser de sérieux problèmes aux candidats. (79%)

1.1.b. Question de cours, il est bien évident que tenter d'équilibrer une équation bilan sans comprendre ce qui se passe dans la réaction conduit généralement à des espèces folkloriques. (39%)

1.1.c. Encore une question de cours, sur la géométrie VSEPR. De nombreux candidats n'ont pas su compter le nombre d'électrons autour du soufre, ce qui conduisait inévitablement à une géométrie incorrecte. (71%)

1.1.d. La définition de l'aromaticité est en général connue. (89%)

1.2.a. Peu de candidats ont su tirer toutes les conclusions des informations RMN fournies dans l'énoncé en particulier de la différence de déplacement chimique des deux singulets du dernier composé A-C(CH₃)₂OH. (42%)

1.2.b. Ceux qui avaient les bonnes conclusions en **1.2.a** ont en général bien répondu à cette question.

Les quatre questions suivantes ont posés beaucoup de problèmes aux candidats qui n'ont pas compris la méthode de Huckel. Cette méthode est pourtant particulièrement simple et efficace pour appréhender les propriétés des molécules de petites tailles et/ou symétriques.

1.3.a. Question de cours, réussie par ceux qui l'avait appris. (77%)

1.3.b. Le problème majeur des candidats a été de penser à chercher les racines doubles. (57%)

1.3.c. Une simple somme permettait de répondre à la question (42%)

1.3.d. Question plus difficile. Il faut prendre le problème dans le bon sens et faire l'analogie avec ce qui a été vu en cours pour le benzène. (13%)

2.1.a. Une bonne analogie avec les conformations du cyclohexane sur les deux cycles de la pseudo pelletierine fournissait la réponse, le reste de la réponse découlait de cette bonne visualisation tridimensionnelle de la molécule. (67%)

2.1.b. Si les structures de C et C' ont en général été bien trouvées, les nombreuses réponses folkloriques fournies pour la deuxième partie nous interpellent quand à la com-

préhension réelle des candidats sur l'attribution des relations de stéréo-isoméries entre les deux composés. (59%)

2.1.c. Mécanisme de cours. Encore une fois, à part pour certains bons candidats, les réponses fournies dans la deuxième partie de la question se sont avérées en grande partie aléatoires. (50%)

2.2.a. Le mécanisme n'était pas demandé, mais une structure précise du composé E l'était, en incluant le contre-anion. (60%)

2.2.b. Ce n'était pas un moteur au sens mécanique (!) qui était attendu. En revanche, la majorité des candidats a su équilibrer l'équation bilan. Ceux qui se rappelaient avoir lu quelque chose dans l'énoncé à propos d'un produit de solubilité ont en général bien conclu. (47%)

2.2.c. D'après l'énoncé, le mécanisme attendu était bimoléculaire. Les candidats qui ont proposé un mécanisme ne répondant pas à ce critère ne se sont évidemment pas vu attribuer de points. Encore une fois, une bonne lecture de l'énoncé en première page permettait de répondre à la dernière question. (48%)

2.3.a. Cette question récapitulait les questions précédentes et devait être appliquée sur un autre substrat. Elle a en général été bien réussie. (66%)

2.3.b. La réponse était évidente si la séquence réactionnelle de la question précédente était précise. (59%)

2.4.a. Question de cours. Certains candidats n'ont pas lu la question et ont fourni le mécanisme en prenant comme exemple A, l'éthène ou tout autre alcène. (63%)

2.4.b. Le nom de la molécule étant dans l'énoncé, il est assez invraisemblable que plus de 20% des candidats aient raisonné sur une structure incorrecte. (53%)

2.4.c. Il fallait, par exemple, s'inspirer des questions précédentes, mais certaines autres propositions pertinentes ont pu être avancées. (54%)

3.1.a. Presque une question de cours, les candidats qui le connaissaient n'ont pas été décontenancés et ont répondu correctement. Malgré tout, la stéréochimie de la réaction est restée plus aléatoire et moins de la moitié des candidats a écrit correctement les 4 isomères. (66%)

3.1.b. Question de cours. Il suffisait de savoir compter les électrons pour trouver l'interaction prépondérante dont découlait la structure des composés majoritaires. (63%)

3.1.c. Une analyse des orbitales frontières lors de la réaction du propenal sur lui-même répondait entièrement aux deux questions. (36%)

3.1.d. Très peu de candidats se sont frottés à cette question, ceux qui l'ont fait ont en général proposé un mécanisme pas forcément rigoureusement exact, mais assez pertinent pour obtenir les points. (13%)

3.1.e. Cette question a laissé dubitatif un grand nombre de candidats. Une analyse rétrosynthétique rapide en s'inspirant de l'exemple de l'énoncé fournissait à la fois une réponse à cette question mais aussi la structure de K pour ceux qui n'avaient pas répondu à la question précédente. (6%)

3.2.a. Cette question était un peu plus difficile et la présence de réactions d'oxydoréduction dans une synthèse organique a surpris de nombreux candidats. (12%)

3.2.b. Il fallait reprendre le diagramme d'OM de la question 1.3.b. et le remplir avec le bon nombre d'électrons. La réponse en découlait directement. (5%)

3.2.c. Question facile à partir du moment où la structure avait été déterminée. (9%)

3.3. Question totalement indépendante des autres. Une réaction de Diels et Alder intramoléculaire de A conduisait à un intermédiaire qui permettait de justifier la présence de N et de répondre aux questions suivantes. (13%)

Premier problème

Le cuivre : affinage, corrosion en milieu ammoniacal et complexes Cu(II) oligopeptide

Ce problème est constitué de trois parties quasi-indépendantes, ayant cependant comme fil conducteur commun l'élément cuivre. Une première partie propose l'étude de la purification du cuivre par le procédé d'électrolyse à anode soluble, avec les phénomènes électrochimiques adjacents. La deuxième partie se propose d'aborder le phénomène de corrosion du cuivre en milieu ammoniacal. Les équilibres de complexation en fonction du pH, ainsi que la relation de Nernst seront très utiles afin de traiter les questions posées. Enfin, lors de la troisième partie, l'interaction de l'ion Cu^{2+} avec l'oligopeptide tétraglycine sera étudiée en fonction du pH du milieu. De manière générale, la connaissance et l'application des équilibres redox, acide-base et de complexation en solution, ainsi que les courbes intensité-potentiel ont été nécessaires pour traiter correctement ce problème.

1.1 Question de cours, généralement traitée correctement dans son intégralité par une grande majorité des candidats (70%).

1.2 Le cuivre impur joue le rôle de l'anode soluble, donc il s'oxyde, tandis que la cathode est formée par du cuivre raffiné sur lequel le cuivre de la solution se dépose par réduction (76%).

1.3 L'anode de cuivre impur se solubilise lors du processus (81%).

1.4 L'acide sulfurique empêche la précipitation du Cu sous forme d'hydroxyde en même temps la conductivité ionique est bien meilleure (voir valeurs des mobilités ioniques). Beaucoup de réponses seulement partielles (1%).

1.5 Présence d'un palier de diffusion en réduction, alors qu'il n'y en a pas en oxydation, car c'est l'électrode même qui s'oxyde. Même remarque que précédemment (16%).

1.6 L'intensité obtenue, qui représente le rapport entre la charge et le temps, est relativement élevée, donc le processus sera plus rapide que celui à potentiel contrôlé (16%).

1.7 Risque de solubiliser les impuretés ou d'observer d'autres processus redox (43%).

1.8 L'argent restera sous forme réduite, alors que le zinc passera en solution. De manière étonnante, peu de candidats ont répondu complètement à cette question (15%).

1.9 La vitesse des deux processus est la même (28%).

2.1 En écrivant les équilibres dans les deux milieux en fonction du pH on déduit la valeur du celui-ci. La première partie de la question a été abordée avec plus de succès que la deuxième (10%).

2.2 Formation de l'ion Cu^{2+} dans le premier cas, alors que dans le deuxième l'ion Cu^{2+} est complexe par le NH_3 (58%).

2.3 La relation de Nernst appliquée dans les deux cas, avec l'égalité des potentiels, conduit à la valeur demandée (27%).

2.4 Palier de diffusion pour la réduction du O_2 , alors que pour l'oxydation du Cu il n'y a pas de diffusion. Beaucoup de réponses partielles (12%).

2.5 Les deux potentiels sont disjoints, donc la corrosion sera efficace (25%).

2.6 L'ion Cu^{2+} résultant sera sous forme complexée, le facteur limitant étant la concentration de l'oxygène en solution (16%).

3.1.1 La comparaison des spectres d'absorption, et en tenant compte du fait que la couleur observée est complémentaire de celle absorbée, permet l'identification correcte de l'évolution de la couleur entre les quatre complexes. Beaucoup de réponses partielles (6%).

3.1.2 Le placement des espèces sur l'échelle de pH n'a pas posé de problème. Par contre, plus difficile s'est avérée la représentation correcte de la courbe de titration, car il fallait tenir compte de la faible différence entre les trois premières valeurs de pKa (6%).

3.2.1 Le complexe le plus chargé, présent en plus grande quantité à pH élevé, s'oxyde le plus facilement. Très peu de candidats ont abordé cette question (5%).

3.2.2 Il faudra tenir compte du rapport entre les intensités de courant des deux processus. La constante d'acidité correspondante en sera déduite. Comme précédemment, très peu de candidats ont répondu à cette question (2%).