

CHIMIE - filière PC

L'énoncé comportait onze pages et soixante questions. L'épreuve était constituée de deux parties A et B indépendantes.

PARTIE A : CHIMIE GÉNÉRALE

"Quelques aspects de la Chimie du chrome".

LE TRIOXYDE DE CHROME VI

L'usage d'ordinateur ou de calculette était interdit. Dans ces conditions, le calcul numérique d'enthalpie standard, d'entropie standard d'une réaction est inexact pour une majorité de candidats qui manquent de rigueur, qui ne savent plus effectuer des opérations élémentaires et qui attachent peu d'importance au signe du résultat numérique.

Il est surprenant de constater la fréquente confusion entre degrés Celsius et Kelvin et même pour T qui désigne parfois un temps (!).

La signification physique de D_rG° est ignorée. Il s'en suit des confusions graves relativement à la notion d'affinité chimique et à la prévision de l'évolution des systèmes.

RÉDUCTION DE L'OXYDE DE CHROME III PAR L'ALUMINIUM

L'utilisation du diagramme d'Ellingham est en général correcte. Le caractère concret d'une situation expérimentale donnée échappe totalement à bon nombre de candidats. Ainsi, à des températures de l'ordre de 2100°C il nous est proposé fréquemment d'utiliser une ampoule à décanter pour séparer deux phases non miscibles d'alumine et de chrome.

La configuration électronique de l'ion Cr^{3+} révèle souvent une confusion entre A et Z; pour cet élément de la première série de transition, l'ionisation est systématiquement ignorée, cette lacune témoigne du peu d'intérêt porté aux notions élémentaires d'atomistique ... Par contre la géométrie des ions selon la théorie VSEPR paraît correctement assimilée.

LES IONS DU CHROME III

Cette partie est souvent mal traitée.

Les questions précises appelaient des réponses également précises. Le chromate de sodium en solution aqueuse libère la base conjuguée du (ou des) couple(s) conférant un caractère basique à la solution. Pourquoi discourir longuement au lieu de conclure ? Les connaissances de base seraient-elles à ce point mal assimilées ?

La valeur de la constante K'_2 est systématiquement fautive, quand bien même le calcul est réalisé à partir d'équilibres correctement formulés. Le phénomène est alors interprété de façon incohérente, illogique et souvent la conclusion est une périphrase de l'énoncé.

Dans le cas de l'égalité des concentrations des ions chromates avec celle des ions hydrogène chromates on observe systématiquement un résultat faux à partir d'un calcul algébrique élémentaire.

PROPRIÉTÉS OXYDO-RÉDUCTRICES

Cette partie est mal traitée ; cet échec systématique peut être dû au manque de temps. La notion de stabilité dans l'eau s'appuyant sur l'analyse du diagramme potentiel-pH est très imprécise. La passivation est souvent confondue avec la corrosion ou l'immunité chimique.

Le diagramme indiquait une pente négative pour la droite séparant les domaines de Cr_2O_3 et CrO_4^{2-} . Aussi, même à partir d'une loi de Nernst incorrectement formulée, bon nombre de candidats se sont "arrangés" pour aboutir au résultat exact.

TENEUR EN CHROME DE LA CHROMITE

Cette partie est systématiquement mal traitée, quand elle a été abordée... Le manque de temps explique la médiocrité des réponses.

ÉTUDE D'UNE CINÉTIQUE DE COMPLEXATION

Peu de candidats ont disposé d'un temps suffisant pour aborder cette partie particulièrement intéressante. Les indications de l'énoncé conduisaient à une réaction du 1er ordre, ce qui n'a pas échappé à des candidats disposant de connaissances précises en cinétique chimique. Les résultats sont fournis sans commentaire, ni raisonnement.

En définitive, ce problème offrait un très large éventail de questions de difficultés variables mais les thèmes abordés étaient beaucoup trop nombreux.

Cependant, les questions précises, dans le cadre de la thermodynamique chimique, ont permis de révéler une mauvaise assimilation des notions de base. Les correcteurs ont regretté que les questions faisant appel à un raisonnement rigoureux aient été systématiquement délaissées par manque de temps.

PARTIE B

CHIMIE ORGANIQUE : LE TERPINÉOL

I - ÉTUDE STRUCTURALE ET SPECTROSCOPIQUE DU TERPINÉOL

Une série de questions permettaient de vérifier la bonne compréhension du modèle utilisé pour l'étude.

Cette partie préliminaire est en général bien traitée.

Le spectre I.R. est correctement décrit.

La spectroscopie de RMN proposait l'analyse du spectre de l'éthanol, molécule didactique induisant le spectre de RMN du terpinéol, d'interprétation plus délicate. L'étude du spectre de RMN de l'éthanol obligeait le candidat à formaliser par un écrit un langage verbal utilisant des termes anglais mal assimilés. La notion de déplacement chimique δ , mesuré par rapport au signal du TMS choisi comme référence interne, est le résultat d'un phénomène de blindage, souvent ignoré. Le cas des "hydrogènes" magnétiquement équivalents qui fournissent la valeur de δ de chaque signal, la multiplicité du signal qui est le résultat du couplage spin-spin des protons sont souvent mal compris. Les dissertations qui en résultent sont souvent aussi longues que confuses.

Signalons toutefois la qualité remarquable de certaines copies où après avoir rappelé très précisément la signification de d, J et I les spectres sont clairement analysés, les résultats étant rassemblés dans un tableau.

La figuration d'une courbe d'intégration sur le spectre aurait aidé bon nombre de candidats qui ont mélangé I.R. et RMN pour justifier les intensités relatives des pics (!).

Force est de constater que l'utilisation des spectroscopies hertziennes pour vérifier les structures des composés s'impose à l'évidence. La culture scientifique ne peut ignorer l'Histoire des Sciences : un candidat conclut que c'est à cause de l'insuffisance des renseignements fournis par le spectre I.R. que Perkin a proposé en 1904, une structure inexacte pour le terpinéol (!) Rappelons que les spectrographes I.R. ont été d'usage courant à partir de 1955 seulement et la RMN après 1960.

II - SYNTHÈSE HISTORIQUE DU TERPINÉOL

La stabilisation du carbanion issu du 2-cyano-acétate d'éthyle est en général bien vue, par analogie avec le cas du méthylène activé du malonate de diéthyle. La seconde alkylation sur le même carbone est souvent source d'erreurs.

Les questions étaient certes nombreuses, mais les réponses précises découlaient du bilan de la réaction.

Le mécanisme d'une S_N2 est bien traité alors que la bromation par un mécanisme S_N1 est ignorée

Pour les questions 18 à 25 l'abondance des détails fournis devait faciliter la résolution. Ce ne fut souvent pas le cas.

Comment interpréter l'erreur fréquente suivante : un organomagnésien opposé à un acide carboxylique fournit un dégagement de H_2 , de I_2 ou de HI ? Le caractère expérimental de la chimie de base échappe aux candidats. Cependant, quand, dans les mêmes copies, la stéréochimie des synthèses diéniques est correctement traitée en faisant appel à la théorie des orbitales frontières, il est permis de s'inquiéter de la qualité des connaissances acquises ou même de leur justification.

Le caractère réversible d'une réaction d'estérification est fréquemment ignoré.

Dans la question 27 on relève encore trop souvent des réponses du type : le terpinéol possède un carbone asymétrique, il présente donc une activité optique.

III - SYNTHÈSE DE DIELS-ALDER :

Cette réaction, bien connue de l'ensemble des candidats a dû retenir particulièrement leur attention en cours d'année. Même les étudiants ne possédant véritablement pas un niveau convenable de connaissances en chimie organique récitent le couplet entendu, ignorant souvent la nécessité pour le substrat d'utiliser un diène de conformation s-cis.

En définitive, pour cette partie B, une note supérieure à la moyenne a été obtenue par la majorité des candidats. Le nombre de questions posées, une trentaine, est sans doute trop élevé dans la mesure où il apparaît que des éléments brillants ont manqué de temps pour développer des points importants permettant de valoriser leurs connaissances, tout en élargissant l'éventail des notes.

Il faut noter une amélioration nette dans la présentation générale des copies, tout en déplorant l'insuffisance de la rédaction qui laisse parfois au correcteur l'impression fâcheuse qu'il a en main une simple fiche de QCM (question à choix multiple) remplie à la hâte.