

3 – CHIMIE

3.1 – Epreuves écrites

3.1.B – CHIMIE – filière PC

L'énoncé comportait 13 pages et 39 questions. Les deux parties qui constituaient l'épreuve étaient indépendantes.

I) Quelques propriétés de l'aluminium

Etude structurale de l'aluminium

Trop de candidats ont oublié que Z correspond au nombre de protons et non au nombre d'électrons car Z fait référence à l'élément et non à l'atome.

Pour certains, Al est un isolant... comme nombre de métaux d'ailleurs (!).

La question sur la géométrie du chlorure d'aluminium conduit à des réponses surprenantes ; pour beaucoup, le chlorure d'aluminium est AlCl en ce qui concerne le monomère et Al_2Cl_2 en ce qui concerne le dimère (pourtant la stoechiométrie du chlorure d'aluminium était donnée 3 lignes plus bas !). Que l'énoncé s'intéresse à la géométrie d'une espèce comme AlCl n'a pas surpris ces candidats qui prétendent démontrer (notation de Lewis et théorie VSEPR à l'appui) que AlCl est linéaire.

La nature de la liaison assurant la cohésion du métal est inconnue ; une fois sur deux la réponse est ...covalente (!).

Exceptée la propriété de conduction, les métaux ne semblent avoir aucune propriété ni physique ni chimique (le programme de spé illustre pourtant le caractère plus ou moins réducteur des métaux par exemple).

La maille CFC est bien dessinée ainsi que les sites même si les rapports limites sont rarement établis certainement à cause de lacunes importantes en géométrie (par exemple, calculer la hauteur d'un tétraèdre régulier pose problème).

La compacité est parfois confondue avec la multiplicité de la maille.

Le calcul numérique de la masse volumique a posé problème à de nombreux candidats.

Etude du binaire

Cette partie est souvent bien traitée même si trop de candidats oublient que les composés définis ne sont définis qu'à l'état solide (et non en phase liquide) et confondent la notion d'eutectique avec celle d'hétéroazéotrope voire avec celle de point critique.

En revanche, le calcul de la variance et surtout sa signification pose problème : que penser d'une variance de 2 sur un palier ou d'une variance de 0 en dehors d'un palier ? Certains candidats oublient de préciser au correcteur s'ils « comptent P » dans leur calcul.

L'aluminium en solution

Cette partie est très mal traitée en général.

On sent toute la différence entre les candidats qui utilisent des « ballons ou bêchers de précision (!) » et ceux qui pensent à homogénéiser leur solution avant d'avoir ajouté de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge eu égard à la variation de volume. Il n'est pas difficile de distinguer ceux qui ont compris leurs travaux pratiques de ceux qui se sont contentés de suivre des protocoles tout au long de leur formation.

La conductimétrie et la nomenclature des complexes sont rarement assimilées ; on lit trop souvent qu'une unique électrode suffit pour mesurer le pH.

Propriétés rédox

Cette partie est la mieux traitée même si peu de candidats ont eu le temps d'aller jusqu'à l'obtention du nickel de Raney.

La notion de passivation, les diagrammes E-pH et les courbes $i=f(E)$ sont bien assimilés.

II) Le Naproxène

Préparation de l'acide 2(S)-chloro-propanoïque

Si la réaction de diazotation est souvent connue (la diazotation des amines primaires aromatiques est étudiée en cours de spé), l'acide nitreux est parfois confondu avec l'acide nitrique ; cette constatation conduit à s'interroger sur la façon dont les candidats assimilent leur cours.

On constate une confusion fréquente entre la métastabilité rédox de l'acide nitreux (raison de sa formation in situ) et son aptitude à fournir NO^+ par autoprotolyse ; on rencontre souvent des phrases du type : « l'acide nitreux est formé in situ car il est instable : il se transforme en NO^+ ».

Le sel (appellation de l'énoncé !) RN_2Cl est presque toujours représenté par une liaison covalente.

Préparation de l'ibuprofène

L'acylation de Friedel et Crafts est assez bien connue : réactif, exemple et proportion de catalyseur, mécanisme et régiosélectivité (même si on peut déplorer l'absence de justification de la régiosélectivité par un diagramme d'énergie potentielle, le postulat de Hammond et la notion de contrôle cinétique). Cependant beaucoup de candidats ignorent la formation d'un complexe cétone- AlCl_3 et oublient de fait qu'il convient de l'hydrolyser afin d'obtenir le produit réactionnel.

Les considérations protocolaires sont souvent mal assimilées : schémas de distillation faux ou incomplets avec un réfrigérant « à l'envers », supports élévateurs en position basse lors du chauffage...Même la nécessité d'un milieu anhydre pour réaliser l'acylation n'est quasiment jamais évoquée.

La question de RMN est très bien traitée ; la rédaction peut cependant souvent être améliorée (par exemple en rassemblant les résultats dans un tableau).

L'intérêt de la cétalisation n'a pas échappé au candidat (même quand elle est confondue avec la cétolisation !) ; le mécanisme est souvent correct mais le caractère renversable (et non réversible) est rarement souligné.

Pour beaucoup de candidats, une $\text{S}_{\text{N}}2$ s'accompagne d'une inversion absolue de configuration.

Préparation du naproxène

La configuration des carbones asymétriques ne pose pas de problème ; la suite a souvent été délaissée vraisemblablement par manque de temps. Les candidats qui l'ont abordée ont en général correctement traité les deux questions mécanistiques (n°16 et 17) sans toutefois justifier la stabilité exceptionnelle du carbocation intermédiaire.

On peut noter que nombre de candidats tiennent à faire intervenir un alcoolate dans leur mécanisme alors que l'énoncé précise que le milieu est acide.

III) CONCLUSION

En conclusion, ces deux problèmes offraient un large éventail de questions très diversifiées, indépendantes et de difficultés variables. En ce qui concerne le premier problème, les correcteurs déplorent une connaissance trop superficielle de l'atomistique, de la cristallographie et des solutions aqueuses pour beaucoup de candidats ; concernant la chimie organique, la spectroscopie semble assimilée mais les protocoles (conditions opératoires, matériel, précautions...) et les réactions étudiées en chimie organique sont mal dominés.

Néanmoins, les correcteurs tiennent à féliciter certains candidats brillants qui, par des réponses claires, concises et pertinentes, ont su répondre à la quasi totalité des questions posées montrant ainsi l'étendue de leurs connaissances et leur aptitude à raisonner.