

EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS LYON

Coefficients : PARIS 6

LYON 4,5

**MEMBRES DE JURYS : A. BASTIN, L. BONNEVIOT, F. DALLEMER, M. DARZAC,
B. SCHOLLHORN, F. VIGNE**

Sur les 1017 candidats inscrits, 582 d'entre eux ont passé l'épreuve écrite de chimie. Cette épreuve comportait deux parties distinctes pouvant être traitées indépendamment l'une de l'autre. La première partie faisait appel à des notions de chimie générale (propriétés du graphite, diamant et nanotubes de carbone, composés d'insertion intervenant dans la chimie des électrodes, électrochimie des piles et des accumulateurs). La deuxième partie traitait de chimie supramoléculaire (chimie des cyclotrivératrylènes et des cryptophanes) et faisait appel à des notions de chimie organique et de réactivité, de chiralité et de complexation entre molécules "hôte" et "invité".

Une note moyenne de 8,41 sur 20 a été attribuée aux candidats avec un écart-type de 3,83. Trois copies remarquables ont mérité la note de 20/20, le minimum étant à 0,8. Très peu de copies n'ont traité que l'une des deux parties et pratiquement toutes les questions ont eu au moins une réponse correcte. En dehors des copies les plus faibles, on peut être satisfait de bonnes connaissances de base et de la capacité des candidats à s'adapter à un contexte nouveau. Mais un effort de réflexion doit être encore fait. Notons qu'il n'y a pas eu de copie illisible, mais certaines ont été par trop minimalistes. Même si la concision est appréciée, il est de bon sens qu'une réponse doit être accompagnée du raisonnement ou du calcul qui la justifie, même si cela n'est pas demandé explicitement dans le texte.

Première partie

Les connaissances de base de cristallographie semblent acquises, du moins pour la structure cubique à faces centrées. La formule KC_8 (B.I.2) a été trouvée assez souvent ainsi que le décompte des atomes dans la structure bidimensionnelle (A.III.3.a). Par contre l'existence de forces de Van der Waals entre les plans dans le graphite a été presque toujours omise.

En ce qui concerne la thermodynamique (A.II) les candidats ont manqué de recul en ne voyant pas qu'il s'agissait du changement d'état d'un corps pur, donc d'un système monovariant. A la pression standard, la règle de Le Châtelier ne pouvait s'appliquer qu'à la seule température

d'équilibre, au demeurant irréaliste. Très peu de candidats ont discuté le signe de $\Delta_r G^\circ$, la plupart se limitant à étudier sa variation en fonction de la température. L'expression du potentiel chimique et de l'enthalpie libre de la réaction en fonction de la pression ont été trouvées dans de nombreuses copies.

La partie A.III testait les connaissances en chimie orbitale et la capacité à les étendre à des systèmes bi- ou tridimensionnels. Les diagrammes de bandes sont généralement connus, mais la relation avec des niveaux d'énergie pouvant être construits à partir d'OA et occupés par les électrons de valence reste floue : pour le diamant (A.III.2), les schémas faisant apparaître un gap entre la partie occupée de la bande 2s/2p (2p simple a été accepté) et la partie vide ont été très rares.

Dans le même ordre d'idée, le niveau de Fermi du graphène (A.III.3.f) a été placé souvent au hasard, d'où des interprétations fantaisistes de l'augmentation de la conductivité pour les composés d'insertion (B.I.1). Toutes les questions ayant trait aux orbitales moléculaires (classement selon le signe du recouvrement, méthode de Hückel, lien avec la couleur) ont été traitées convenablement, avec quelques fois un manque de précision dans le vocabulaire. Pour les systèmes conjugués, la distinction entre orbitales σ et π ne semble pas connue, les candidats faisant systématiquement référence aux molécules diatomiques au lieu de considérer la symétrie par rapport au plan de la molécule. La difficulté principale de la partie sur les nanotubes (A.III.5) a été le calcul d'un produit scalaire. Une autre approche théorique, le modèle du champ cristallin, était considérée dans C.II.3. L'éclatement des niveaux d dans un champ octaédrique a été donné correctement lorsque la question a été traitée, de même que le remplissage électronique en champ faible (lorsque le nombre d'électrons était exact). Notons qu'il est plus intéressant dans cette approche de donner le nom des orbitales d plutôt que la notation e_g et t_{2g} . Un petit nombre de candidats est allé jusqu'à la justification de la déformation de l'octaèdre.

Les parties B et C traitaient d'électrochimie, mais de nombreuses questions diverses étaient aussi posées. Les principales erreurs ont été les suivantes :

- Trouver le $\Delta_r G$ d'une réaction globale de pile positive (B.II.2.a).
- Dans l'écriture de la vitesse de réduction, les sites d'absorption ont souvent été oubliés (B.II.3.c).
- Il n'a pas toujours été clair que le couple rédox de SOCl_2 fait intervenir le soufre(0) (C.I.1). Tout a été vu comme solide ionique conducteur, de Cl^- à SO_2 solide cristallisé ! Même avec la bonne réponse, il n'a jamais été mentionné le rôle protecteur de LiCl vis-à-vis de la réaction directe.
- Donner le même nom à l'arrangement VSEPR des paires d'électrons et à la géométrie de la molécule. L'ion complexe AlCl_4^- est connu, mais l'influence de sa formation sur la conductivité de SOCl_2 est rarement expliquée par le déplacement de l'équilibre d'autoionisation (C.I.2).
- La comparaison potentiel d'ionisation / potentiel d'oxydoréduction des alcalins demandait de voir que l'un correspond à une ionisation d'atomes en phase gazeuse et l'autre en phase aqueuse, d'où l'intervention de la solvatation, d'autant plus importante que les ions sont petits (C.I.3). Le faible poids du lithium a rarement été cité comme intérêt de son utilisation dans les piles et accumulateurs.

Deuxième partie

Beaucoup trop de candidats font subir des "additions" électrophiles à des cycles aromatiques activés. Les règles de Holleman sont souvent mal énoncées ou mal justifiées. Une écriture plus rigoureuse des mécanismes réactionnels est attendue. L'écriture des différentes formes mésomères d'un composé (ex : diazométhane) est un exercice que les candidats réussissent mal dans l'ensemble : il est rappelé que les formes mésomères les plus probables sont celles pour lesquelles la règle de l'octet est respectée pour les différents atomes et qui font apparaître le moins de dispersion de charges possible.

Concernant l'attribution de signaux en RMN ^1H , beaucoup trop de candidats se perdent dans des pages d'explication où il est très difficile d'aller chercher la réponse à la question posée. Les correcteurs ont donc apprécié les trop rares copies où apparaissait en conclusion l'attribution des différents signaux rassemblés sous forme de tableaux analogues à ceux proposés dans l'énoncé. Une confusion entre spectres IR et RMN ^1H , probablement due à une lecture hâtive de l'énoncé, a été relevée chez beaucoup de candidats.

Les points concernant la chiralité des cyclotrivératrylènes et des cryptophanes (notions de configuration, pouvoir rotatoire spécifique, énantiomérisation et diastéréoisomérisation, représentation de couples d'énantiomères, séparation de diastéréoisomères) ont été dans l'ensemble relativement bien traités.

La dernière sous-partie traitait de la complexation de molécules neutres (halogénoalcanes, alcanes) par les cryptophanes en solvant organique ou aqueux et a été réussie de façon très inégale par les candidats. Très peu d'entre eux ont su interpréter correctement les phénomènes observés et ont pu dégager des notions fondamentales en chimie "hôte-invité" comme adéquation de taille entre volume de la cavité et volume du substrat, effet de solvant, gêne à l'entrée du substrat dans la cavité par obstruction d'une des "fenêtres" d'accès,