
EPREUVE ECRITE DE CHIMIE**ENS : PARIS - LYON - CACHAN**

Durée : 4 heures

Coefficients : **PARIS 6** **LYON 5** **CACHAN** opt phy 3/opt chim 6**MEMBRES DE JURYS : V. ALAIN, Y. BOURET, D. BOURISSOU, S. CALMETTES, L. GUY, B. LE GUERNIC, N. LEVY, F. MIOMANDRE.**

679 candidats ont composé pour cette épreuve, dont la moyenne et l'écart-type sont respectivement de 9 et 3,64 sur 20.

L'épreuve de chimie se composait de deux problèmes indépendants :

Le premier traitait de la formation de particules à partir d'espèces en solution aqueuse. Dans la partie A, on abordait successivement les propriétés de l'eau coordinante à travers le diagramme d'orbitales moléculaires de l'eau, puis en utilisant le concept d'électronégativité moyenne d'un composé moléculaire. Ce concept permet de prédire assez simplement la répartition des charges partielles dans une entité moléculaire : appliqué aux complexes « aquo » des cations métalliques, il permet de prévoir les propriétés acido-basiques des molécules d'eau coordinantes et donc le taux d'hydrolyse de ces complexes. La partie A a été abordée par la grande majorité des candidats : la sous-partie sur les orbitales moléculaires (A.1) a été souvent correctement traitée, à l'exception de la question A.8 qui abordait la relation entre doublets non liants dans la représentation de Lewis et orbitales non liantes. Toutefois, on doit mentionner que plusieurs candidats n'ont pas compris ce que signifie « représenter les orbitales », se contentant comme réponse de représentation de... niveaux d'énergie. Dans la partie sur l'électronégativité, on regrettera les orthographes souvent fantaisistes des noms d'éminents scientifiques comme Pauling (devenu Polling ou Polly..), Debye (Debaille !); la question du sens physique de certaines réponses resurgit avec des charges partielles atomiques de l'ordre du coulomb... ou supérieures à 1 ! Le résultat de la question A.3.1 a été rarement démontré de manière correcte, un grand nombre de candidats partant d'une relation fautive pour exprimer l'électronégativité de la molécule d'eau, alors qu'un simple bilan des charges permettait d'obtenir la bonne équation. La définition de la coordinence n'est pas toujours connue (le nombre de ligands a souvent été cité comme définition). Enfin, les rares candidats ayant abordé la question A.4.3.3 ont préféré un raisonnement purement mathématique pour prévoir l'évolution de l'électronégativité seuil, à l'utilisation du même raisonnement les ayant conduits au bon résultat en A.3.4.3.

Dans la deuxième partie de ce problème (partie B), on s'intéressait aux caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des processus de nucléation-croissance. Cette partie a été très peu abordée, si ce n'est pour tenter d'y grappiller quelques points ici et là, mais il faut quand même mentionner quelques très bonnes copies de candidats ayant bien compris l'existence d'un seuil de nucléation spontanée dépendant de la tension interfaciale et de la sursaturation. Certains candidats ont tenté d'intuiter la réponse à la question B.1.2.2 sans utiliser l'expression du potentiel chimique pour le précurseur dans chaque phases, ce qui a conduit fréquemment à des erreurs de signe. Le rapprochement

entre l'équation (11) et la relation d'Arrhénius n'a été que très rarement observé, limitant l'obtention de bonnes réponses aux questions B.2.1 et B.2.2.

Le deuxième problème était composé de trois parties indépendantes, permettant de couvrir largement l'ensemble du programme de chimie organique. Le thème fédérateur était la parfumerie et les produits odorants d'origine animale. De manière générale, les mécanismes au programme sont à peu près connus même s'il faut rappeler qu'un mécanisme réactionnel n'est pas une suite d'intermédiaires réactionnels. En effet, il manque assez souvent les flèches de déplacement d'électrons permettant de comprendre ces mécanismes.

Dans la partie C, on tentait de déterminer la structure de la civétone. On demandait de trouver la formule brute, puis à l'aide de diverses réactions de chimie organique, de déterminer le squelette et les groupes fonctionnels. Très peu de candidats ont réussi à obtenir la civétone, oubliant leurs réponses du début de cette partie. Des réponses aberrantes à la question C1.1, comme $C_{17}H_{30}O_{49}$ (!) ne choquent pas alors que la masse molaire (250 g mol^{-1}) est donnée dans l'énoncé. La plupart des candidats ont su donner le mécanisme de la réaction entre un dérivé carbonyle et la 2,4-DNPH (C3.2) mais des migrations de groupe alkyle pour donner l'alcane sont tout de même apparues ! Les détails comme l'obtention du nickel de Raney (C4.2) donnent lieu à des réponses farfelues comme : on « grille » du nickel, ou c'est un alliage Al/Zn (!) formé à très hautes températures ou encore le nickel de Raney est un réducteur puissant ! En revanche, des conditions expérimentales comme celles de la réduction de Clemmensen posent peu de problèmes.

Dans la partie D, on s'intéressait à la synthèse de la muscone à partir du (+)-citronellal. Cette partie a été plutôt bien traitée dans son ensemble. Cependant, les candidats ont parfois du mal à trouver dans leurs connaissances des réponses simples à des questions comme « réaction indésirable lors d'une acétalisation en présence d'une solution aqueuse d'HCl » (D2.2) : on lit comme réponses « hydroboration sur $C=C$ », « H_2O réagit avec l'alcool », ou encore « réduction de $C=C$ » ! Globalement, de nombreux candidats ne font aucune différence de réactivité entre solution aqueuse de HCl et HCl concentré... La nomenclature n'est pas toujours assimilée comme en témoigne la question sur la structure du diazométhane (D4.1) dont on donnait la formule brute, qui a conduit à des structures très originales. Des justifications simples sur le caractère équilibré ou total d'une réaction sont difficiles à obtenir. En effet, on lit pour la question D5.3 par exemple que : « c'est total car $SOCl_2$ est fort » ! On constate également des lacunes au niveau des conditions expérimentales, surtout pour la synthèse d'un organomagnésien qui a été en général réalisée en TP : démarrage du magnésien grâce à la lumière, ou à la pierre ponce, absence de réfrigérant, de support élévateur De plus, les candidats sont mis en difficulté lors de réactions sur des molécules possédant plusieurs groupes fonctionnels.

La partie E a été abordée par moins de candidats, faute de temps probablement. Cette partie était basée sur le schéma de synthèse de l'ambre gris. Les candidats devaient retrouver tous les intermédiaires réactionnels. Le montage de Dean-Stark (E2.2) est confondu avec une ampoule à décanter ou un entraînement à la vapeur. Le but recherché lors de l'utilisation de ce montage est connu, mais le principe physico-chimique ne l'est pas (les candidats ne retiennent de ce montage que le recyclage du « trop plein »). La réaction de Wittig (E3) est connue mais l'obtention du sel de phosphonium est plus problématique : « phosphine + Br_2 » a été proposé par exemple. Des problèmes subsistent toujours avec les valeurs de pK_a ou le caractère base forte ou faible : la pyridine est une base forte ou alors c'est une base faible... qui déprotonne un alcool (E7.2).

Pour conclure sur l'épreuve dans son ensemble, on constate cette année un rééquilibrage des réponses entre chimie générale et chimie organique, mais il est clair que les bonnes réponses font souvent défaut dès lors que le sujet s'éloigne un peu du terrain d'application directe du cours. Parfois, il est manifeste que les candidats ne lisent pas suffisamment attentivement le sujet et ne cherchent pas à en comprendre le fil conducteur, cherchant à engranger les points. Cette tactique conduit généralement à un plafonnement de la note par rapport aux candidats ayant mieux abordé une partie du problème dans son ensemble. Enfin, certaines copies mal présentées, difficiles à lire ou se contentant de réponses lapidaires et non justifiées sont automatiquement pénalisées, comme indiqué dans l'en-tête du sujet.