

## 3 - CHIMIE

### 3.1 - Épreuves écrites

#### 3.1.B - CHIMIE - filière PC

#### **I) REMARQUES GENERALES**

Le sujet de cette année se composait de 2 parties totalement indépendantes.

La première, une approche du génie chimique, sans présenter de difficultés particulières, a visiblement surpris nombre de candidats : un tiers d'entre eux ne l'a pas, ou quasiment pas, abordée. Cette partie ne nécessitait pourtant pas d'autres connaissances que celles qu'un candidat de la filière PC est supposé avoir acquises au cours de ses années préparatoires. Encore fallait-il les maîtriser suffisamment, dans leurs concepts, leurs fondements et leurs interactions avec d'autres disciplines afin de les appliquer à un sujet certes original mais essentiel à l'industrie chimique.

Nettement plus classique pour les candidats, la seconde partie, chimie organique (synthèse de l'occidentalol), trouvait son originalité tant dans sa modernité que dans l'utilisation de calculs de type Hückel. Cette partie illustre clairement le niveau de chimie organique attendu dans l'épreuve écrite de chimie PC et balayait la quasi-totalité du programme.

Ne relevant cette année qu'un infime nombre de copies extrêmement brillantes, le jury a cependant eu la satisfaction de lire de très bonnes copies, lesquelles traduisaient clairement, tant dans leur contenu que dans leur présentation et leur rédaction, une excellente maîtrise et mise en œuvre des connaissances tant en chimie-physique qu'en chimie organique.

Les meilleures notes ont en général récompensé les candidats qui, tout en ayant de solides connaissances en chimie organique, ont fait l'effort de traiter, au moins partiellement, la première partie. Plusieurs candidats l'ont même traitée dans son intégralité, ce dont le jury les félicite particulièrement.

Le jury a également noté avec satisfaction le louable effort de présentation fait dans la plupart des copies : soulignement ou encadrement des résultats, présentation en général correcte du numéro de la question, couleurs, etc. Il est évidemment attendu qu'un tel effort se prolongera dans les années à venir et que consentiront également à cet effort les quelques candidats qui s'obstinent à confondre la copie qu'ils rendent avec le brouillon qu'ils doivent garder.

L'orthographe, toutefois, laisse assez souvent à désirer. Quelques rares copies relèvent de la pure phonétique, d'autres d'un déchiffrement paléographique qui lasse et indispose assez rapidement le lecteur.

**Il est également rappelé que des questions de cours peuvent être posées** : c'était ici le cas, par exemple, de la question 27 de la partie B, question qui restera dans la mémoire du jury et dans les annales du Concours comme la question de cours la plus lamentablement traitée depuis de nombreuses années dans une épreuve de Chimie PC. Certes, dans cette

épreuve écrite, son poids n'était pas déterminant, cependant, dans une épreuve pratique, la méconnaissance complète de la chromatographie aurait sans doute conduit à un résultat désastreux pour les candidats.

Signalons enfin que plusieurs questions, dans l'une et l'autre des deux parties, se trouvaient être totalement indépendantes du reste du problème ou pouvaient être traitées en admettant les résultats des questions précédentes.

## **II) REMARQUES PARTICULIERES**

### **Partie A : introduction au génie de la réaction chimique**

- Q1 : simple bilan de matière.
- Q2, Q3 : trop de réponses non justifiées. Les notions de système ouvert / fermé / isolé / isotherme / uniforme/ stationnaire / à l'équilibre donnent lieu à de nombreuses confusions alors que, vues dans le programme de chimie, elles le sont également dans le programme de physique. Signalons au grand nombre de candidats qui semblent le penser qu'une constante n'est pas nécessairement nulle et conseillons leur d'éviter des phrases du genre (sic) :

*« Un état stationnaire est un état pas exactement à l'équilibre, mais un état qui lui est semblable. »*

- Q4, Q5, Q6 : très souvent, justifications ou rigueur nettement insuffisantes dans l'établissement des relations demandées.
- Q7 : nombreuses erreurs d'unités. Rappelons que l'épreuve se faisant sans calculatrice, il n'est jamais exigé des candidats de calculer, de tête, des logarithmes ou des exponentielles... et que si on leur demande, comme c'était le cas, une « valeur numérique », c'est qu'elle peut être obtenue, certes plus ou moins facilement, avec les quatre opérations élémentaires... S'il est besoin de quantités particulières, la valeur de celles-ci est donnée dans l'énoncé.
- Q8, Q9 : nombreuses erreurs de calculs et/ou de raisonnements.
- Q10, Q11, Q12 : l'établissement des relations demandées se faisait sans difficulté, et ce quasi indépendamment de toutes les questions précédentes. Notons que la notion de « dégénérescence d'ordre » est parfois visiblement sinon inconnue, du moins mal comprise. Notons également qu'un nombre surprenant de candidats ne savent pas résoudre une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants. Quant à la résolution de l'équation différentielle du second ordre avec second membre, elle a tourné au cauchemar pour une bonne partie des candidats l'ayant abordée. Quelle qu'ait été la technique de résolution retenue, le jury a évidemment tenu compte de la longueur qu'impliquait la correcte et rigoureuse résolution de cette équation. Plusieurs candidats sont cependant arrivés à un « temps de séjour optimal » correct.
- Q13 : très peu traitée, quoique sans difficulté particulière et totalement indépendante du reste.

### **Partie B : synthèse de l'occidentalol**

La partie de chimie organique a été, dans la plupart des cas, mieux traitée et plus approfondie que la partie précédente. Le jury rappelle toutefois aux candidats que les réactions de Diels-Alder et de Wittig ne sont pas des curiosités académiques mais sont des

réactions essentielles de la chimie fine contemporaine. Il ne peut admettre qu'elles ne soient pas connues et reconnues des candidats.

- Q1 : le fait que l'énoncé de cette année ne demandait pas l'énoncé explicite des règles CIP ne dispense aucunement les candidats de donner un minimum de justifications aux configurations absolues qu'ils proposent, et en particulier une indication quant au classement qu'ils ont fait des différents substituants.
- Q2 : la formule du toluène est parfois totalement inconnue, ou bien confondue avec une autre. Il en va de même, dans quelques copies, de celle de l'acide nitrique. Si les conditions de la nitration, les règles de Holleman, et la réduction (par exemple par  $\text{Fe}/\text{H}^+$ ) sont assez bien connues, le mécanisme de la nitration est parfois très « exotique » et souvent incomplet. La formation de l'électrophile est parfois très fantaisiste.
- Q3 : le mécanisme de la nitrosation des amines laisse trop souvent à désirer, de même que l'écriture des réactions-bilans demandées. Là encore, la formation de l'électrophile  $\text{NO}^+$  relève de l'exploit chez quelques candidats.
- Q4 : la  $\text{S}_{\text{N}}2$  et le rôle de  $\text{OH}^-$  sont généralement bien vus.
- Q5 : le spectre est en général bien décrit (position des pics et multiplicité) et bien interprété (attribution et justification des multiplicités). Il est vrai que le peu d'entrées dans la table des déplacements chimiques fournie ne laissait guère d'ambiguïté. On veillera cependant au vocabulaire utilisé : à l'expression « infâme multiplet », il est suggéré de préférer « multiplet mal résolu ». L'expression « peigne aromatique » est risquée, entre autres car la résolution du pic aromatique est loin d'être toujours aussi claire que sur le spectre proposé.
- Q6 : tout en repérant ici une réduction, un trop grand nombre de candidats ne voient pas que le réducteur est justement le lithium (métal). Beaucoup lisent mal l'énoncé et considèrent que c'est le cation  $\text{Li}^+$  qui est réactif, et, sans doute influencé par la chimie des énolates, le considèrent alors comme un « assistant électrophile ». Pour d'autres, Li (voire même  $\text{Li}^+$ ) est un « catalyseur » (parfois un « pseudo-catalyseur », *sic*), ou une base (Lewis, Brønsted)... ou encore un acide (Lewis, Brønsted). Un minimum de réflexion sur l'équation-bilan fournie aurait permis d'éviter de telles erreurs.
- Q7 : la tautomérie céto-énolique est en général bien vue, ainsi que le produit final dont la stabilité s'explique par conjugaison. La simple réponse « *le produit est stabilisé car il existe des formes mésomères* » est insuffisante... car toutes les molécules à système  $\pi$  présentent des formes mésomères sans être pour autant conjuguées.
- Q8 : le mécanisme de la transestérification est mal connu, en particulier au niveau de la réversibilité, ou non, de ses différentes étapes.
- Q9 : pour cette cyclisation accompagnée d'une décarboxylation, le jury a naturellement accepté tout **mécanisme sensé** débutant par une protonation.
- Q10 : trop de candidats oublient que  $\beta$  est une grandeur **négative**. Erreur conceptuellement encore plus grave, beaucoup de candidats n'ont pas vu que c'était l'ensemble de I et de J qui était pris comme modèle de B, ce qui les a conduits à proposer 2 HO et 2 BV (un couple pour I... et un couple pour J).
- Q10, Q11, Q12, Q13 : de nombreuses erreurs ont été commises dans le décompte des électrons à prendre en considération. Par ailleurs, et dans la mesure où l'énoncé n'exige pas de détails, le jury admet que soit donnée directement l'expression du déterminant séculaire, lequel, faut-il le rappeler, doit correspondre à une matrice symétrique.

- Q14 , Q15 : rares sont les candidats ayant abordé ces questions avec la rigueur de raisonnement attendue (discussion sur les écarts HO/BV, comparaison des coefficients impliqués, etc.). Certains candidats semblent même ignorer jusqu'à l'existence de la réaction de Diels-Alder, d'autres se trompent dans son nom (on trouve bizarrement un nombre non négligeable de "cétolisation").
- Q16 : le jury aurait apprécié, plutôt que de voir les simples mots « *endo* » et « *exo* », souvent sans aucune explication, voir plus souvent une représentation spatiale claire et compréhensible des isomères susceptibles de se former. Il aurait également aimé ne jamais voir d'irréalistes jonctions *trans*.
- Q17 : la décarboxylation est souvent bien vue mais le schéma réactionnel associé est souvent illisible.
- Q18 : la réaction d'acétalisation est en général bien vue... mais son mécanisme, et en particulier celui des étapes réversibles, laisse souvent à désirer.
- Q19 : les candidats doivent être conscients, pour leur propre sécurité, que si, effectivement,  $\text{LiAlH}_4$  est « détruit » en milieu protique, il s'agit là d'une réaction violente.
- Q20, Q21 : le jury a eu la surprise de constater que l'action d'un organomagnésien sur un ester est très mal connue. L'analogie à réaliser ne posait guère de problème dès lors que cette action était connue.
- Q22 : les meilleurs candidats ont repéré qu'il s'agissait simplement d'une  $\text{S}_{\text{N}}2$  dont le nucléophile est, formellement,  $\text{H}^-$ .
- Q23 : bien traitée par ceux des candidats qui auront eu une vue suffisamment générale de l'ensemble de la synthèse pour y percevoir la nécessité d'une protection de fonction.
- Q24, Q25 : les candidats maîtrisant la réaction de Wittig ont répondu sans difficulté à ces deux questions.
- Q26 : triviale et totalement indépendante du reste.
- Q27 : moins de 5% des candidats ont donné une réponse sérieuse et méritant d'être considérée. 95% n'ont fait que mettre en avant soit leur totale ignorance des techniques chromatographiques, soit la plus parfaite confusion régnant dans leur esprit quant à ce sujet. Le jury rappelle ici que cette technique est explicitement au programme, tant dans sa pratique expérimentale que dans les bases physicochimiques la sous-tendant. Les notions, pourtant simples à mettre en pratique au niveau PC, d'éluant, de soluté, de phase stationnaire et de phase mobile, d'affinité avec le substrat (liaisons faibles), etc. et la façon dont ces notions interagissent entre elles pour conduire aux différents types de chromatographie semblent totalement inconnues de la plupart des candidats. Le jury regrette très vivement ces lacunes.
- Q28 : indépendante du reste et triviale.

Concernant l'écriture des mécanismes dans les problèmes de chimie organique, le jury rappelle le soin tout particulier qui doit être donné :

- 1- à l'équilibration, ou non, des différentes étapes,
- 2- au sens, et si possible à la courbure, des flèches (ou demi-flèches) utilisées pour indiquer les déplacements d'électrons.

### **III) CONSEILS AUX CANDIDATS**

Il est recommandé à nouveau de :

- **lire** intégralement le sujet avant de se précipiter sur la rédaction afin de comprendre sa cohérence, la démarche proposée et le but auquel il faut arriver,
- avoir à l'esprit des **ordres de grandeur** des quantités pouvant être rencontrées,
- utiliser un **vocabulaire** clair, rigoureux et concis,
- **justifier sérieusement** les résultats obtenus, le jury ne se laissant pas abuser par des formules trop vagues, des raisonnements trop flous ou de subreptices changements de signes entre deux lignes de calcul afin d'arriver au résultat escompté,
- toujours **s'interroger** quelques instants sur la pertinence et la cohérence d'un résultat trouvé,
- **veiller constamment** à la présentation, à la rédaction et à la mise en valeur des résultats.

Enfin, le jury conseille aux candidats utilisant des effaceurs, ou tout autre moyen de correction de leur copie, de ne pas oublier, après le temps de séchage réglementaire, de procéder aux rectifications projetées !