

CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet 2004 se composait de deux parties totalement indépendantes, chaque partie contenant, comme à l'accoutumée, diverses sous-parties pouvant être abordées séparément.

La première, intitulée "*Le cobalt*" balayait très largement l'ensemble du programme de PC : y était en effet abordés des thèmes aussi divers que structure électronique, cristallographie, non stoechiométrie et thermodynamique, chimie analytique.

La seconde partie, "*Synthèse du 7,20-diisocyanoadociane*", permettait de tester les connaissances des candidats sur le programme de chimie organique. Cette année encore, il s'agissait d'un problème de synthèse qui faisait intervenir de nombreuses réactions au programme ainsi que des réactions plus originales, que les candidats les plus sérieux et rigoureux ont su traiter sans difficulté en mettant en œuvre l'ensemble de leurs connaissances et de leur expérience tout en se laissant guider par les indications de l'énoncé. On précisera ici que lorsqu'un mécanisme réactionnel est demandé il s'agit soit d'un mécanisme explicitement au programme, auquel cas le jury attend du candidat qu'il lui présente le mécanisme officiellement enseigné, soit d'un mécanisme qui ne l'est pas explicitement, auquel cas le jury admet alors tout mécanisme plausible et réfléchi.

Très rares ont été cette année les excellentes copies. Le jury a été surpris de la faiblesse de trop nombreuses copies, en particulier pour la partie de chimie organique dont la structure et l'esprit étaient tout à fait analogues à ceux des sujets des années précédentes. Très souvent, cette partie n'a pas été traitée avec toute la rigueur que le jury est en droit d'exiger.

Par ailleurs, de nombreux candidats semblent avoir été peu inspirés par l'étude de la non stoechiométrie de l'oxyde de cobalt, partie ne comportant guère de difficulté dès lors que le système de notations utilisées avait été compris.

Si la présentation des copies est globalement correcte, l'orthographe laisse encore parfois à désirer. L'attention des candidats est attirée sur tous les avantages qu'ils ont à rendre une copie propre, lisible et claire... le minimum étant, au moins, de numéroter les questions selon l'ordre indiqué sur le sujet ! Par ailleurs, il ne faut pas hésiter à utiliser de la couleur pour mettre en valeur les résultats. Le jury déplore encore d'avoir à lire des copies s'apparentant à des brouillons.

II) REMARQUES PARTICULIERES

Chimie minérale

Q1-Q5. En général assez bien traitées. On notera cependant des erreurs inacceptables dans le calcul de la compacité, très classique. En particulier, la condition de tangence est parfois erronée. La notion d'empilement de plans de compacité maximale est très floue dans de nombreuses copies.

Q6. Très souvent mal traitée. En particulier, quand cette question est abordée correctement sur le fond, il y a généralement confusion entre les notations proposées dans l'énoncé et les notations "classiques".

Q7-Q8. Les définitions demandées sont en générales fausses ou incomplètes.

Q9-Q15. Questions abordées de façon correcte assez rarement, en particulier si la Question 6 n'a pas été bien menée à son terme. La Question 11 a donné lieu à toutes les fantaisies.

Q16-Q18. La théorie du champ cristallin semble rester très vague pour la plupart des candidats. On rappellera ici qu'elle est au programme et que les questions proposées n'avaient rien que de très classique, et ont déjà été posées, quasiment à l'identique, les années précédentes : le calcul de l'énergie de stabilisation relève souvent de la plus haute fantaisie. Si la levée de dégénérescence des orbitales d'un champ octaédrique est généralement connue, notons que certains candidats ne savent pas représenter les orbitales 3d.

Q19-Q21. Nombreuses erreurs dans la nomenclature. Chiralité du complexe pas vue par les candidats qui dans la plupart des cas proposent des dessins illisibles ou incompréhensibles. Le principe de la séparation des énantiomères semble être connu... très souvent, malheureusement, manque de rigueur dans son explication.

Q22-Q29. Très souvent abordées. En général, assez bien traitées... quoique certains candidats s'obstinent à considérer PbO_2 comme un réducteur (Q23).

Q30-Q33. Comme on devrait l'apprendre en TP, c'est l'anion I_3^- qui fournit une coloration brune, et non I_2 , lequel est très peu soluble dans l'eau. L'ensemble de ces questions, très simples, relève des TP dédiés aux dosages...

Q34-Q35. Questions fort peu abordées.

Chimie organique

Les remarques ponctuelles concernant cette partie ont déjà été faites dans les rapports de 3 années précédentes auxquels le jury conseille vivement aux candidats de se référer.

En général, la théorie de Hückel, celle des orbitales frontières, les données spectroscopiques sont bien utilisées. Les réactions Diels-Alder et de Wittig sont assez bien connues... mais, de façon surprenante, des réactions plus basiques le sont moins (estérification au moyen d'un anhydride, action d'un organomagnésien sur un ester ou un chlorure d'acyle, acétalisation).

Les aspects pratiques continuent de laisser perplexes de nombreux candidats : par exemple, on ne refroidit pas, dans un laboratoire de synthèse organique, un milieu réactionnel en utilisant de l'hydrogène, de l'oxygène ou de l'hélium liquides. Encore moins en utilisant les techniques de refroidissement par laser ou les approches de mélasses optiques ! La justification du choix d'un solvant en fonction des réactifs (Q48) donne lieu à toutes les fantaisies (idem pour Q52).

La stéréochimie des réactions de Diels-Alder est, sinon bien comprise et bien décrite, du moins "subodorée" par les candidats. Par contre, bien peu ont vu (Q60) que le rôle du menthol était celui d'inducteur asymétrique.

Les réactions un peu originales (Q54 : formation d'un silyléther, Q64 : Hörner-Wadworth-Emmons) ont la plupart du temps été bien traitées en utilisant les indications fournies dans l'énoncé.

Le jury rappelle aux candidats l'extrême attention qu'ils doivent porter en particulier aux flèches qu'ils utilisent dans l'écriture des mécanismes et à l'équilibration, ou non, des étapes intermédiaires. La stoechiométrie des réactions-bilans, de même que celle des étapes réactionnelles, doit être respectée.

III) CONSEILS AUX CANDIDATS

Les candidats sont invités à se reporter aux rapports 2001, 2002 et 2003 dans lesquels ils trouveront à nouveau nombre de remarques et de conseils détaillés.

En particulier, il est à nouveau recommandé :

- 1- de prendre connaissance des **rapports des années précédentes**,
- 2- de **lire** intégralement le **sujet**,
- 3- d'avoir à l'esprit des **ordres de grandeur**,
- 4- d'utiliser un **vocabulaire** clair, rigoureux et concis,
- 5- de **justifier**, sérieusement, les résultats obtenus ou les conclusions présentées,
- 6- de **s'interroger** sur la pertinence et la cohérence des résultats,
- 7- de veiller constamment à la **présentation** et à la **rédaction**.

