

### **3.1.B - CHIMIE - filière PC**

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

Le sujet 2006 se composait de deux parties totalement indépendantes :

- la première relevant du programme de chimie générale,
- la seconde de la chimie organique. Chaque partie contenait, comme à l'accoutumée, diverses sous-parties pouvant être abordées séparément.

La première partie, dédiée à la physicochimie des alcalins et à leur application aux piles à lithium, visait en particulier à tester les connaissances des candidats en cristallographie, thermodynamique et oxydo-réduction.

La seconde partie s'intéressait quant à elle à la synthèse de l'androstérone, hormone mâle dérivée de la testostérone et ayant la DHEA comme précurseur biochimique. Cette année encore, il s'agissait d'un problème faisant intervenir de nombreuses réactions du programme ainsi que quelques réactions plus originales que les candidats les plus sérieux ont su traiter sans difficulté en mettant en œuvre l'ensemble de leurs connaissances de chimie organique. Notons que l'utilisation d'orbitales moléculaires issues de calculs de type « Hückel simple » fait désormais partie des grands classiques, au même titre que la réaction de Wittig ou que la réaction de Diels-Alder.

Le sujet 2006 était, dans une assez nette mesure, à la fois plus facile et plus court que ceux des années précédentes. Le jury a donc été assez surpris de ne rencontrer que de trop rares copies excellentes. Certains candidats ont cependant abordé toutes les questions proposées.

Le jury a également été surpris du très faible niveau d'un nombre croissant de candidats et s'inquiète de rencontrer de plus en plus souvent, en série PC, des copies dont l'absence de contenu traduit l'absence totale de maîtrise de la discipline.

Notons aussi, chez de très nombreux candidats, que les notions de concision, précision, rigueur du raisonnement semblent inconnues.

La présentation des copies est globalement correcte, quoi que quelques « brouillons » apparaissent encore. Rappelons qu'il est indispensable que les questions restent numérotées selon l'ordre qui est le leur dans le sujet. L'utilisation de la couleur reste recommandée afin de faire ressortir résultats ou éléments d'argumentation importants.

Enfin, l'orthographe laisse de plus en plus souvent à désirer (accentuation, accords, etc...). Certaines copies virent à la pure phonétique.

Le jury rappelle que la note finale prend en compte l'ensemble de ces aspects « externes », un futur ingénieur devant pouvoir exposer des idées scientifiques ou techniques dans un style à la fois scientifiquement rigoureux et grammaticalement correct.

De façon générale, l'ensemble des remarques faites dans les rapports des années précédentes reste valable. Le jury invite vivement les candidats à en prendre connaissance.

#### **II) REMARQUES PARTICULIERES**

##### **Chimie minérale**

Q1-Q5. Questions parfois assez bien traitées. Q2 et Q3 laissent cependant l'impression d'un manque de culture chimique chez trop de candidats.

Q6-Q10. Les questions de cristallographie telles que celles posées sont de très grands classiques. Cependant, les problèmes de « sites » et de rapports de rayons ioniques dans une structure (Q9 et Q10)

ont rarement été abordés avec bonheur. Le jury invite les candidats à ne pas négliger cet aspect du cours, aspect essentiel dans le développement de nouveaux matériaux.

Q11. Le fait de ne pas disposer de calculatrice ne dispense aucunement de procéder aux applications numériques. Les données fournies aux candidats, en particulier cette année, permettaient une estimation simple et rapide de la masse volumique. Les candidats sont également invités à réfléchir quelques secondes à l'ordre de grandeur du résultat qu'ils trouvent et à fournir une unité.

Q12-Q15. Questions souvent bien traitées. L'approximation d'Ellingham est un grand classique. Le jury invite les candidats à ne pas fournir une réponse trop elliptique : si l'approximation repose bien, à la base, sur l'hypothèse  $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$ , il faut également préciser comment  $\Delta_r G^\circ$  est reliée à cette quantité.

Q16. De nombreuses erreurs dans le critère définissant le sens d'évolution du système. Le second principe de la thermodynamique appliquée à la chimie ne relève pas de « pile ou face ».

Q17-Q20. Les diagrammes binaires semblent rester une « bête noire » pour de nombreux candidats, l'interprétation du diagramme (Q17) posant à elle seule problèmes à trop d'entre eux. Q18 a été très peu abordée. En l'absence de toute indication contraire, il est conseillé aux candidats de considérer les courbes d'analyse thermique (Q20) comme des courbes de refroidissement et non des courbes de réchauffement.

Q21. L'application numérique est rarement faite.

Q22. Question très souvent abordée, mais beaucoup d'erreurs « de report » sont à mentionner (oublis de coefficients, de charges, etc..).

Q23. L'écriture des réactions doit tenir compte du pH. Dans cette question, on est, comme l'indique l'énoncé à pH = 10, le cation  $H^+_{aq}$  (ou  $H_3O^+$ ) n'a donc pas lieu d'intervenir.

Q24. La détermination des pôles et les justifications associées donnent lieu à toutes les fantaisies. Visiblement, il s'agit là d'une autre « bête noire » des candidats, et ce point doit être travaillé.

Q25-Q26. Ces questions n'ont été que très peu abordées.

### **Chimie organique**

Certaines remarques intéressantes des points précis de chimie organique ont déjà été faites dans les rapports des 5 années précédentes : les candidats doivent s'y référer.

On insistera ici cependant sur trois points particuliers, le contenu des rapports précédents ne semblant pas avoir été assimilé :

- flèches : le jury est particulièrement attentif à l'écriture des flèches, tant dans les équations-bilans (réactions complètes ou équilibrées) que dans l'écriture des mécanismes réactionnels,

- nom des réactions : certains candidats pensent « briller » en pensant avoir reconnu une réaction particulière et en indiquant le nom qui lui serait usuellement donné... mais que le sujet ne demande pas. La manœuvre est risquée car si ce nom est correct le candidat n'en bénéficiera pour autant d'aucun point supplémentaire, et, si ce nom est incorrect, sans être pénalisé, le candidat aura mis le correcteur dans de mauvaises dispositions. On a ainsi vu, cette année, baptisées certaines réactions de « Wagner-Meerwein » ou de « Dieckman » alors qu'elles n'avaient aucun rapport avec les réarrangements de Wagner-Meerwein ou avec la cyclisation de Dieckman,

- techniques expérimentales : le jury insiste à **nouveau** sur le fait que des questions d'ordre purement expérimental peuvent être posées. Ceci peut concerner par exemple et sans exclusive des points de sécurité, la description de tel ou tel type de montage, ou les principes sous-tendant telle ou telle méthode d'analyse chimique.

Q27. De nombreuses erreurs ont été faites par manque d'observation attentive de la molécule A. Rappelons que les attributions R/S doivent être justifiées. Il ne s'agit pas nécessairement de rappeler par écrit le détail des règles permettant d'établir le classement des différents substituants, mais il faut au moins que figure explicitement l'ordre de priorité utilisé.

Q28. L'analyse des spectres IR et RMN conduit à la bonne structure dans de nombreuses copies. L'attention des candidats est cependant attirée sur le fait que, cette année, au vu du faible nombre de données indiquées dans l'énoncé (tables IR et RMN), les possibilités d'erreur étaient assez réduites.

Q29. Le milieu doit être basique.

Q30. La nomenclature n'est pas optionnelle. Les règles de l'IUPAC en vigueur doivent être appliquées.

Q32. Le jury constate, encore et toujours, de nombreuses confusions entre tautomérie et mésomérie.

Q33-Q35. On se reportera aux rapports des années précédentes pour des commentaires complets quant à l'utilisation des orbitales frontières. Rappelons ici simplement que les paramètres  $\alpha$  et de  $\beta$  de la méthode de Hückel sont négatifs tous les deux. Notons que de nombreux candidats n'ont pas su utiliser leurs réponses justes (Q33 et Q34) pour répondre de façon correcte à Q35.

Q36. Il n'était pas attendu ici de grands développements relatifs à la synthèse (ou à l'induction) asymétrique (ou énantiosélective). Constaté que l'on introduit la (S)-proline implique de comprendre que le milieu devient chiral pour donner un énantiomère spécifique, et que, en toute vraisemblance, introduire la (R)-proline conduira à l'autre énantiomère.

Q37. Les propriétés acides de l'APTS n'ont pas toujours été vues.

Q38. Le mécanisme, très classique, doit prendre en compte le fait que l'on est en milieu acide.

Q39-Q40. La régiosélectivité de la réduction par l'hydrure est rarement justifiée de façon rigoureuse.

Q41-Q42. Questions rarement traitées intégralement de façon correcte.

Q43. Chromatographie : voir remarque préliminaire. Les candidats doivent travailler ce point, travail susceptible de leur servir tant à l'écrit qu'à l'oral.

Q44-Q45. Rares sont les candidats à repérer les 3 sites nucléophiles et à procéder à la O-alkylation.

Q46-Q47, Q49. Questions rarement abordées.

Q48. L'hydrogénation cis est en général bien vue.

Q50, Q53. La réaction de Wittig est bien repérée, les produits souvent justes.

Q51. La régiosélectivité de l'hydroboration n'est pas toujours justifiée de façon convaincante.

Q52. Le système  $\text{CrO}_3$ /pyridine est connu de beaucoup de candidats.

Q54. La réaction de Diels-Alder est bien vue en général, les conformations de W et X telles qu'elles figurent dans l'énoncé guidant beaucoup les candidats.

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

Les candidats sont invités à se reporter aux rapports des années précédentes dans lesquels ils trouveront 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**,
- 8- de fournir des **expressions littérales simplifiées** au maximum,
- 9- de **ne pas négliger les applications numériques**,
- 10- d'**éviter le hors programme**...

#### **Florilège rapide.**

Les quelques "perles" suivantes ne figurent pas dans ce rapport dans le but de se moquer des candidats, anonymes, qui les ont rédigées. Elles visent simplement à rappeler qu'il est possible, un jour d'épreuve écrite, d'écrire d'"immortelles" bévues, plus ou moins pénalisantes, plus ou moins inconscientes, mais qu'une simple relecture aurait permis d'éviter.

- « Les métaux sont transparents » (chacun aura pu constater par lui-même que les coques des bateaux sont transparentes),
- « Les métaux sont solides à température ambiante » (exemple, le mercure...),
- « Les métaux sont oxydés par des espèces polluantes naturelles telles que O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O » (*sic*... ça laisse sans voix),
- « Les métaux sont de très bons réducteurs... » (jusque là, ça va) « qui possèdent des propriétés oxydantes » (ah, ben là, ça va plus !),
- « Le composé défini est Li<sub>166</sub>Cl<sub>834</sub> » (là, le correcteur est très déçu car la copie ne mentionne pas le raisonnement ayant abouti à cette structure... surprenante),
- « les mamelles de l'aldéhyde... » (c'est... imagé ! peut-être un peu trop...)?
- en parlant d'une interprétation RMN : « ça code pour... » (il est vrai que, parfois, ça décode beaucoup dans les copies !);