

## - CHIMIE - filière PC

### I) REMARQUES GENERALES

Le sujet 2003 se composait de deux parties totalement indépendantes, chaque partie contenant, comme à l'accoutumée, diverses sous-parties pouvant être abordées séparément.

**La première**, intitulée "*Etude de quelques métaux de transition*" balayait très largement l'ensemble du programme de PC : y était en effet abordés des thèmes aussi divers que l'atomistique, la cristallographie, la thermodynamique, la chimie des solutions et l'oxydoréduction. Cette partie ne comportait guère de difficulté, au moins jusqu'à la Question 17 incluse. Le nombre de candidats ayant abordé avec bonheur les Questions 18 à 25 chute très nettement.

**La seconde partie**, "*Synthèse de l'aspartame*", permettait de tester les connaissances des candidats sur le programme de chimie organique. Cette année encore, il s'agissait d'un problème de synthèse faisant 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. 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 tout mécanisme plausible et réfléchi.

Très rares ont été cette année les excellentes copies pour un sujet paraissant globalement plus facile que celui de l'année 2002 et, en tout état de cause, plus "classique". La partie de chimie organique n'a pas souvent été traitée avec toute la rigueur que le jury est en droit d'exiger. La partie de chimie minérale a mis en évidence de grossières erreurs ou méconnaissances de la part de trop nombreux candidats.

Félicitons cependant les candidats ayant obtenu les notes les plus élevées. Remercions-en d'autres dont les bévues ont parfois pu faire sourire le jury... à défaut d'être créditées de beaucoup de points.

Si la présentation des copies est globalement correcte, l'orthographe laisse à désirer, de même que le niveau de langue, et ce, semble-t-il, un peu plus chaque année.

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, ils ne doivent pas hésiter à utiliser de la couleur pour mettre en valeur leurs résultats.

Nous poursuivrons ce rapport par quelques remarques particulières et conseils, suivis d'un court florilège.

### II) REMARQUES PARTICULIERES

Q1. En général bien traitée.

Q2. Les règles sont souvent connues, mais pas toujours le nom qui leur est associé. Plusieurs candidats confondent la règle de Klechkowski (laquelle fournit un ordre énergétique des OA) avec le principe d'*aufbau* (lequel précise simplement que les OA "se remplissent" par ordre d'énergie croissante au moyen de deux électrons).

Q3. L'exception du chrome est assez bien connue et justifiée correctement.

Q4. Beaucoup d'erreurs, tant dans le décompte électronique que dans la valeur des angles de liaison.

Q5-Q7. 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 (Q7) : le calcul de l'énergie de stabilisation relève souvent de la plus haute fantaisie. Si la levée de dégénérescence des orbitales par un champ octaédrique est généralement connue (Q6), notons que certains candidats ne savent pas représenter les orbitales 3d (Q5)

Q8. En général bien traitée. Les candidats seraient bien inspirés de procéder à une analyse dimensionnelle de l'expression de la compacité qu'ils donnent... mais également de simplifier au maximum les expressions littérales qu'ils ont établies.

Q9. RAS

Q10. Question de cours... souvent mal traitée. Les résultats sont rarement justifiés.

Q11-Q12. Assez trivial... surtout si on sait faire quelques additions de façon juste et si on ne confond pas les logarithmes népérien et décimal. De nombreux candidats commettent une impardonnable erreur conceptuelle en considérant que si  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont indépendants de T (ce qui ici est exact car le calcul numérique, juste, montre que  $\Delta_r C_p^\circ = 0$ ), alors  $\Delta_r G^\circ$  et, en conséquence, K le sont également.

Q13. Trivial... mais énormément d'erreurs dans le signe de la pente de la droite !

Q14. Beaucoup de candidats semblent confondre "pur" et "idéal".

Q15-Q16. Bien traitées en général par ceux des candidats les ayant abordées. Pour de nombreux candidats, l'écart à l'idéalité se manifeste par la "fugacité".

Q17. En général, juste. L'application numérique est immédiate si on se rappelle que 8 est le cube de 2. On regrettera, trop souvent, l'absence d'unité.

Q18-Q21. Abordées avec peu de succès. Applications numériques très souvent fausses. L'équilibration des équations et demi-équations redox (stoechiométrie, conservation de la charge) semble être un vrai calvaire pour certains. Pour Q19, une estimation du pH est nécessaire afin de savoir quelles sont effectivement les espèces en présence.

Q22. Les candidats ayant vu que le couple intervenant à droite était  $O_2/O^{2-}$  doivent se compter sur les doigts d'une main.

Q23. Question très rarement abordée.

Q24-Q25. Questions très simples, pouvant être traitées indépendamment des questions précédentes. Certains candidats l'ont bien vu.

Q26. Si le pK du groupement amino était évident (9.6), il n'était pas aisé de distinguer les pK des deux acides carboxyliques. Le jury a accepté les deux réponses possibles. Par contre, il a sanctionné ceux des candidats qui faisaient intervenir des amidures.

Q27. Beaucoup trop d'erreurs...

Q28. En général bien traitée... mais le peu de données fournies dans la table des déplacements chimiques ne laissait guère le loisir de se tromper ! Pour des commentaires plus précis concernant les spectres RMN, on peut se reporter au rapport 2002 (Partie B, Q5).

Q29. (B) est en milieu basique, donc préférentiellement sous forme de carboxylate de sodium.

Q30. Peu de candidats semblent connaître la toxicité du gaz HCN.

Q31. Pour l'hydrolyse acide du nitrile, le jury a accepté tout mécanisme plausible. Cette question ne semble d'ailleurs pas avoir posé de problèmes particuliers aux candidats qui l'ont traitée.

Q32. En général assez bien, mais l'écriture de (E), (F) et (J) aurait dû tenir compte de l'acidité ou de la basicité du milieu.

Q33. Question fort souvent abordée... mais en général, les réponses sont incomplètes et/ou manquent totalement de rigueur. En particulier, le jury attendait que soit exprimé clairement quel est l'électrophile, et, donc, quel est le nucléophile. Puis il aurait aimé que soit précisé explicitement par quelle OM frontière chacun des

deux réactifs intervient. Plutôt que de parler "d'interaction gros lobe – gros lobe"... peut-être faudrait-il penser à spécifier également les termes "contrôle orbitalaire".

Q34. La première étape, formation de l'énolate, est bien vue... mais moins souvent la seconde (substitution nucléophile sur le bromure d'allyle).

Q35. Peu de candidats voient qu'il s'agit d'une protection de la fonction amine. Encore moins justifient la nécessité de cette protection.

Q36. En général bien traitée... mais parfois, le minimum de justification manque.

Q37. Cette question, déjà posée quasiment à l'identique les années précédentes, est toujours aussi mal traitée... Certains candidats semblent ne jamais avoir vu un tel montage ! Parmi les erreurs les plus fréquentes figure le sens de branchement du réfrigérant (quand réfrigérant il y a ...).

Q38. Triviale et en général bien traitée.

Q39. Trop de candidats poussent l'oxydation jusqu'à l'acide, ce qui les bloque pour la suite.

Q40. La formation de la cyanhydrine est bien vue par ceux des candidats qui disposaient du bon réactif (N).

Q41. RAS.

Q42. En général les réponses sont correctes mais incomplètes : dire qu'une molécule est nucléophile ne veut rien dire si on ne précise pas au niveau de quel groupement fonctionnel.

Q43. De nombreux candidats arrivent à proposer un mécanisme convaincant, y compris pour la décarboxylation.

Q44. Question moyennement traitée, en qualité et en quantité : elle ne présente pourtant pas de difficulté si on repère que le site électrophile est le carbone "central" de DCC.

Q45. Lorsque les candidats invoquent les "effets mésomères", le jury attend de voir des formes mésomères sur un schéma.

Q46. On ne dit pas "chlorure d'acide", mais "chlorure d'acyle" !

Q47. Il s'agit ici d'une amidification un peu particulière : formation d'une amide par action d'une amine sur un ester. On pouvait proposer un mécanisme de type addition-élimination calqué par exemple sur la transestérification.

Q48 : Très peu de candidats ont abordé cette question. Encore moins nombreux sont ceux l'ayant traitée de façon complète et satisfaisante.

On rappellera 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 et 2002 dans lesquels ils trouveront un certain nombre de remarques et de conseils détaillés.

**En particulier, il est à nouveau recommandé :**

- 1- de lire intégralement le **sujet**,
- 2- d'avoir à l'esprit des **ordres de grandeur**,
- 3- d'utiliser un **vocabulaire** clair, rigoureux et concis,

- 4- de **justifier**, sérieusement, les résultats obtenus ou les conclusions présentées,
- 5- de **s'interroger** sur la pertinence et la cohérence des résultats,
- 6- de veiller constamment à la **présentation** et à la **rédaction**,
- 7- de prendre intégralement connaissance des **rapports des années précédentes**.

**Florilège de choses lues (et que, en fait, le jury aurait aimé ne pas lire...)**

La liste n'est évidemment pas exhaustive :

*"le chrome", "l'anhydride alcanoïque", "le chlorure d'acile"  
"les orbitales atomiques se remplissent"*

*"les électrons vont s'apparier"  
"les électrons sont désappariés"  
"les électrons ont intérêt à se désapparier"  
"l'appariement des électrons fait que..."*

*"les couplages ne sont pas perceptibles"  
"on va s'offrir le calcul d'une droite"  
"une droite parfaite"  
"les éléments de transition sont durs"  
"les éléments de transition sont tous chargés positivement"  
"pour un gaz inerte, K va diminuer, donc l'équilibre sera atteint plus lentement"*

Et ce qui est sans doute une des plus belles perles de ces dernières années :

*"Les métaux de transition sont des métaux qui n'ont pas de température de fusion".*

Voilà ainsi balayés, en une phrase et sans état d'âme, quatre millénaires de métallurgie : retour, donc, à l'Age de Pierre, ses cueillettes, ses chasses et ses silex.