

CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet 2005 se composait de deux parties totalement indépendantes, chacune d'elle contenant, comme à l'accoutumée, diverses sous-parties pouvant être abordées séparément.

La première, introduction à l'*astrochimie*, permettait de tester les connaissances des candidats en thermodynamique, cinétique chimique et structures moléculaires (structures de Lewis, diagramme d'OM) et d'appliquer l'ensemble à des problèmes originaux.

La seconde partie, "*Synthèse de la morphine*", permettait d'évaluer les candidats en chimie organique. Cette année encore, il s'agissait d'un problème de synthèse totale 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 se laissant guider par les indications de l'énoncé ou en raisonnant par analogie. L'utilisation d'orbitales moléculaires issues de calculs de type Hückel fait désormais partie des grands classiques et ne peut plus être ignorée des candidats.

Très rares ont été les excellentes copies. Le jury a été surpris de la faiblesse de très nombreux candidats, en particulier pour la partie de chimie organique dont la structure et l'esprit suivaient, cette année encore, les approches 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 la première partie du sujet, ce qui, en général, se traduit sinon par un manque plus ou moins flagrant de connaissances, du moins par l'impossibilité de les appliquer à des exercices moins standard que ceux rencontrés au cours des années de préparation.

La présentation des copies est globalement correcte. Cependant, l'orthographe laisse souvent à désirer : en particulier, un trop grand nombre de candidats oublie que le français écrit est une langue possédant 3 accents qu'il pourrait être judicieux d'utiliser à bon escient... Dans certaines copies, l'accentuation est complètement absente.

L'attention des candidats est attirée sur tout l'intérêt 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 ! Il ne faut pas hésiter à utiliser de la couleur pour mettre en valeur les résultats. Le jury déplore encore d'avoir eu à lire des copies s'apparentant à des brouillons plus ou moins compréhensibles.

II) REMARQUES PARTICULIERES

Chimie minérale

Q2. De surprenantes confusions ont été faites entre "linéarité" et "planéité". La théorie VSEPR pouvait être utilisée pour cette Question : elle conduit aux bons résultats... pourvu qu'elle soit appliquée avec suffisamment de rigueur.

Q3. Il s'agissait d'une question très classique... qui fut très mal traitée. De nombreux candidats n'ont pas jugé utile de faire l'effort de rédaction nécessaire à la définition de l'enthalpie libre standard de réaction. Peu de copies fournissent une justification de sa faible dépendance en température dans le cas présent.

Q4. Souvent abordée. Mais de nombreuses erreurs dans l'expression des différentes vitesses.

Q5. Question de cours... particulièrement mal traitée pour ce qui concerne le postulat de Hammond et la définition d'une coordonnée de réaction.

Q6 - Q7. Ne présentaient aucune difficulté.

Q8. L'application numérique est très rarement faite, même par les candidats ayant traité correctement toutes les questions antérieures. Les applications numériques ne doivent pas être négligées.

Q9 - Q11. Ces questions ont été souvent abordées avec justesse.

Q12. Là encore (cf. Q8) l'application numérique est rarement faite... ou rarement faite correctement. Une régression linéaire (qui implique dans la pratique la réalisation d'un schéma) s'impose et est la seule réponse totalement rigoureuse attendue par le jury.

Q13. Les candidats doivent avoir à l'esprit que les propriétés de symétrie (ici : centre d'inversion ou non) permettent de résoudre, ou du moins de simplifier, beaucoup de choses de façon rapide et élégante.

Q14. En général bien traitée... mais des erreurs dans l'application numérique.

Q15. Question souvent abordée. En général mal traitée. Le fait que la limite de I_n quand n tend vers l'infini soit zéro n'autorise pas à conclure que la suite (I_n) forme une suite décroissante... Il est dommage d'avoir à rappeler ce point à des élèves de Mathématiques Spéciales. La démonstration, certes un peu longue, de la décroissance, s'obtenait soit par dérivation, soit par le calcul du rapport I_{n+1}/I_n .

Q16. Application numérique très rarement faite.

Q18. Encore une fois cette année ont été constatées, dans un nombre étonnamment élevé de copies, de TRES nombreuses erreurs dans le *signe des paramètres α et de β* de la méthode de Hückel. De telles erreurs ne sont plus admissibles. On rappelle donc ici *encore une fois* qu'ils sont *tous les deux négatifs*. On rappelle aussi que la *"notation de Dirac" ("bra-ket") n'est pas au programme...* d'ailleurs la plupart des candidats qui ont tenté de l'utiliser se sont trompés dans sa manipulation, "oubliant" ou ne justifiant pas "la non-utilisation" du complexe conjugué dans la manipulation des "bras". *Les candidats, doivent être avertis, et ils le sont désormais, que le hors-programme est, au Concours Mines-Ponts, rarement payant (sur certains points, il ne l'est explicitement pas)... et que l'éventuelle indulgence du jury quant à son utilisation s'envole systématiquement dès la plus petite erreur ou le moindre manque de justification.*

Q21 - Q28. Questions peu abordées... Les candidats n'ont visiblement pas aimé d'avoir à travailler avec des radicaux linéaires, dont, souvent, ils n'ont pas su déterminer le nombre d'électrons σ et π .

Chimie organique

Certaines remarques intéressantes des points précis de chimie organique ont déjà été faites dans les 4 années rapports auxquels le jury conseille vivement aux candidats de se référer.

On insistera ici sur quelques points particuliers.

Les données spectroscopiques sont bien utilisées.

En général, la théorie de Hückel et celle des orbitales frontières sont connues et assez bien utilisées dès lors que le décompte d'électrons π est correct. Souvent, les substituants sont oubliés... Les réactions de Diels-Alder et de Wittig sont assez bien connues. De façon surprenante, comme les années précédentes, des réactions plus "élémentaires" sont moins maîtrisées par les candidats.

Le sujet mettait en avant cette année les aspects régio- et stéréochimiques.

Dès la **Question 27**, beaucoup de candidats ont montré leur manque de rigueur : i) la définition de la chiralité n'est pas connue : cette propriété ne repose pas sur l'existence ou non de carbones asymétriques, ii) le fait qu'il existe des carbones asymétriques n'implique pas nécessairement une activité optique (laquelle peut d'ailleurs exister même sans carbones asymétriques...)... Il est très fortement conseillé aux candidats de réfléchir sérieusement, durant leurs années de préparation, à ces notions de chiralité et d'atomes asymétriques afin d'éviter les confusions ou extrapolations trop fréquemment

rencontrées dans les copies. Dans les questions relatives à ce genre de problématiques, il est par ailleurs d'une importance essentielle d'être extrêmement précis dans les réponses. Par exemple, dire, comme cela a figuré dans plusieurs copies, que "*deux énantiomères ont des propriétés physicochimiques différentes*" est faux. Il est impératif de préciser "dans un environnement chiral". Dire que "*l'activité biologique de deux composés énantiomères est différente*" peut être considéré comme juste : en effet, le fait de se référer à un environnement biologique sous-entend implicitement, mais clairement, un environnement chiral.

A nouveau, et malgré les rapports précédents, on trouve encore des "argumentations" de ce style : "*F possède des formes mésomères alors que son tautomère n'en a pas*". Faux. Toute molécule présente des formes mésomères, quitte à impliquer des formes relevant de l'hyper conjugaison. De même dire qu'une espèce "*présente plus de formes mésomères*" qu'une autre est en général faux (en toute rigueur, on ne peut guères comparer que des espèces ayant même nombre d'électrons... et qui possèdent alors le même nombre de formes mésomères). En déduire qu'une espèce est plus stable qu'une autre de par ce seul argument est également inexacte... Ce qui importe est moins le nombre de formes mésomères que le nombre (en toute rigueur le poids) de formes mésomères chimiquement représentatives.

On notera (**Q48 - Q53**) que certains candidats semblent avoir été "troublé" par le fait qu'on leur fasse étudier un modèle qui, au final, ne "colle" pas avec l'expérience, et ont cherché par tous les moyens à concilier les deux...

L'influence du solvant (**Q34**) a souvent été abordée... mais sans grand succès en général. Les candidats doivent réfléchir plus avant au rôle d'un solvant dans la stabilisation, ou non, des réactifs, des produits ou des intermédiaires / états de transition. Cette réflexion peut en particulier, mais sans exclusive, reposer sur l'analyse des interactions charge/dipôle, dipôle/dipôle ou sur l'analyse de la possibilité, ou non, d'établir des liaisons hydrogène entre solvant et soluté.

Le jury, tout en notant que ses recommandations ont été suivies quant aux points suivants, rappelle cependant aux candidats l'extrême attention qu'ils doivent porter aux flèches (point de départ, courbure, point d'arrivée, demi flèche vs. flèche entière, etc.) dans l'écriture des mécanismes et l'attention qu'ils doivent mettre à l'équilibration, ou non, des étapes intermédiaires. La stoechiométrie des réactions bilans, de même que celle des étapes réactionnelles, doit être respectée.

III) CONCLUSION

Les candidats sont invités à se reporter aux rapports 2001, 2002, 2003 et 2004 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**,
- 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 (sélectionnées parmi beaucoup d'autres...) ne figurent pas dans ce rapport dans le but de se moquer des candidats, anonymes, qui les ont rédigées. Elles visent simplement à rappeler à l'ensemble des candidats futurs qu'il est possible, un jour d'épreuve écrite, d'écrire d'"immortelles" bévues, plus ou moins pénalisantes, mais qu'une simple relecture aurait permis d'éviter...

- "La réaction qui se produira le plus rapidement sera celle qui est la plus rapide" (c'est juste... mais ne constitue guères une réponse susceptible de rapporter des points...),

- "Le Debye n'est pas le système SI" (c'est exact... mais aucun physicochimiste n'utilise le système SI pour donner les moments dipolaires moléculaires... et cela ne dispense pas de répondre de façon littérale aux questions posées !),

- "Cette réaction suit la cinétique qui la régit" (à moins que ce ne soit l'inverse ?),

- "Je crois que c'est la seconde fois qu'appliquer l'AEQS à tout m'est fatal" (heureusement... il ne fallait pas l'appliquer une troisième fois...),

- "Le *log*, inventé pour écraser les exposants rempli (*sic*) bien sa mission" (brave bête !),

- "Une base permet d'*anioniser*" (et un acide de *cationiser* ?),

- "Le composé peut être *détrimental* à l'intégrité physique" (voilà une tournure bien compliquée et un très bel anglicisme pour dire qu'un composé est susceptible d'être toxique, voire létal),

- "Il y a une erreur dans le sujet : le DMF est le DiMéthylFurane" (Et bien non ! Pour la totalité des organiciens de la planète, c'est le N, N-DiMéthylFormamide),

- "un mélange pur" (voilà un cas qui laisse rêveuse la thermodynamique...),

- "*Le chimiste connaît parfaitement la composition de sa solution*" (voilà une vision particulièrement optimiste de la discipline !).