

## Composition de Chimie A, filière PC (XEULC)

Commentaires généraux :

Le sujet de l'épreuve de Chimie A se compose de deux parties A et B indépendantes. La partie A concerne la synthèse d'un complexe de platine (II), tandis que la partie B s'intéresse aux étapes de synthèse d'un alcaloïde. La partie A fait intervenir des concepts d'atomistique, de chimie des solutions et de cinétique chimique. La partie B est l'occasion de mobiliser les connaissances de chimie organique.

Le niveau global des copies est satisfaisant, la majorité des copies sont présentées proprement, les résultats sont le plus souvent mis en valeurs. Cet effort doit se poursuivre et est fortement encouragé. Nous insistons sur ce point chaque année. Cependant, certaines fautes d'orthographe et de grammaire sont toujours à déplorer ainsi que l'emploi d'un vocabulaire parfois inapproprié. Cela affecte l'évaluation globale de la copie.

Sur le fond, les questions comportant l'écriture de formules de Lewis ont posé des problèmes aux candidats, ainsi que la notion de formes mésomères et leur écriture. Quant à la représentation des orbitales atomiques, celle-ci reste le plus souvent peu précise.

Certains points, dont certains ont déjà été soulevés, sont préoccupants. En particulier, il est à noter que la cinétique chimique est souvent mal maîtrisée et laisse apparaître un certain nombre de lacunes, notamment dans l'écriture des lois de vitesse. La résolution des équations différentielles parfois approximative conduit à de multiples erreurs dans l'écriture de la solution finale. Sur les questions relatives à la chimie des solutions, le manque de discussion sur les marqueurs d'acide fort / acide faible est à déplorer, de même que la mauvaise connaissance de l'ordre de grandeur des valeurs de pKa et la mise en évidence d'acidités successives. Il nous semble impératif que ces aspects fassent l'objet de davantage de vigilance de la part des futurs candidats.

La partie chimie organique du sujet, plutôt classique, est bien traitée. Cela fait apparaître que les bases du cours sont bien connues et maîtrisées, malgré quelques lacunes sur les notions de stéréochimie. Cependant, les questions faisant apparaître des raisonnements un peu plus élaborés sont assez mal menées. Peu de mécanismes étaient demandés dans cette épreuve, et pourtant des erreurs par manque de vigilance ou de rigueur sont à déplorer dans leur écriture (simple/double flèche, charge, doublets non-liants...), ce qui a été sanctionné.

Notons que trop peu de copies traitent les deux parties de l'épreuve correctement. Les justifications sont parfois très légères, voire inexistantes lorsqu'elles ne sont pas explicitement demandées. Le correcteur attend pourtant, quelle que soit la question, un minimum d'explications et non une simple écriture du résultat. De façon générale, chaque question appelle une réponse concise mais argumentée, s'appuyant sur un raisonnement physique rigoureux. Trop de par cœur intervient la plupart du temps en lieu et place du raisonnement.

De façon certainement plus marquée qu'habituellement, les notes sont dans l'ensemble très hétérogènes, et le nombre d'excellentes copies reste faible. Saluons néanmoins quelques excellentes compositions, et un niveau global très satisfaisant malgré le contexte très particulier de cette année.

Les notes des candidats français de l'Ecole polytechnique se répartissent de la manière suivante :

$0 \leq N < 4$	63	5,21%
$4 \leq N < 8$	328	27,13%
$8 \leq N < 12$	517	42,76%
$12 \leq N < 16$	248	20,51%
$16 \leq N \leq 20$	53	4,38%
Total :	1209	100%
Note moyenne :	9,58	
Ecart-type :	3,51	

Quelques éléments détaillés :

Q1. La notation « platine (II) » de l'énoncé a pu être interprétée dans certaines copies comme du platine au degré d'oxydation -II. Par ailleurs la notion de couche de valence n'est pas forcément maîtrisée, ce qui induit des erreurs lors de la détermination de la configuration électronique du cation Pt (II) à partir de celle de l'atome, quand bien même cette dernière a été correctement établie.

Q2. Cette question a été traitée en général avec succès. Les justifications sont cependant trop souvent absentes.

Q3. Un certain nombre de copies comportent des orientations des orbitales atomiques  $d$  (représentation angulaire) fausses par rapport au repère  $Oxyz$ , d'autres confondent la notation  $d$  avec  $\pi$ . Le recours au tableau récapitulatif des symétries devrait être systématique, certains candidats se lançant dans de longues discussions.

Q4. En général traité de façon satisfaisante. Néanmoins, la question n'est pas toujours résolue dans son entièreté : le rôle de l'orbitale  $s$  est très souvent oublié.

Q5. Beaucoup d'erreurs sont à déplorer sur cette question, la grande majorité des copies n'ayant obtenu aucun point. Les ordres de grandeurs des valeurs de  $pK_a$  sont mal connus, les tables en annexe ne sont pas utilisées, et la plupart des candidats ne sont pas en mesure de comparer les acidités/basicités relatives des différentes fonctions. Cette question amorce une partie sur les réactions acido-basiques qui fait apparaître des lacunes préoccupantes sur cette partie du programme.

Q6/7. Ces deux questions sont en général mal abordées. Premièrement, la comparaison des acidités par la mise en regard des valeurs de  $pK_a$  avec la stabilité de la base conjuguée est trop rarement un réflexe ; deuxièmement, les effets électroniques et/ou les forces intramoléculaires permettant de justifier cette stabilité sont mal connus, ou en tout cas mal restitués.

Q8. Un manque de rigueur dans la lecture de l'énoncé a coûté des points à beaucoup de candidats. Souvent, la L-cystéine acétylée est traitée en lieu et place de la L-cystéine.

Q9. Cette question est développée trop sommairement. Beaucoup de candidats oublient les 2<sup>e</sup>/3<sup>e</sup> acidités, et développent plutôt des commentaires pas forcément pertinents ou quantitatifs de la courbe. Les marqueurs acide fort/faible ne sont quasiment jamais discutés.

Q10. Le fait de réaliser un bilan des espèces chargées en solution est connu. En revanche, on note ensuite beaucoup d'erreurs et de multiples oublis, notamment des contre-ions ajoutés. Au final, peu de copies arrivent à l'allure attendue.

Q11. Lorsqu'elle est abordée, cette question est bien traitée.

Q12. La notion de déplacement d'équilibre est importante et pourtant rarement évoquée.  $Ag^+$  est trop souvent décrit de façon erronée comme un catalyseur.

Q13. Un trop grand nombre de copies présentent des schémas de Lewis avec l'atome Cl qui n'est pas central, ou dont la charge globale n'est pas cohérente avec les charges portées par certains atomes. Quand une molécule qui peut sembler atypique est rencontrée, le calcul du nombre de doublets pourrait pourtant être un bon point de départ et éviterait un certain nombre d'erreurs en se lançant à l'aveuglette dans l'écriture des formes de Lewis.

Q14. Cette question est souvent résolue partiellement (le nombre d'équivalents n'est pas systématiquement discuté).

Q15 à Q17. Ces questions sont souvent très bien traitées. Quelques candidats modifient de façon irrégulière les expressions pour arriver au bon résultat à la Q17, ce qui ne peut être que très mal perçu par le correcteur. Enfin, un certain nombre de copies se contentent d'écrire le résultat final sans aucune justification, alors qu'un déroulé des différentes étapes menant à ce résultat est attendu.

Q18/Q19. Ces questions sont en général bien menées, de nombreuses remarques pertinentes. Attention cependant, le tracé effectué n'est pas toujours cohérent avec les données.

Q20. Cette question est bien traitée également. L'influence de Beta sur l'équilibre est discutée. L'influence de Beta sur la courbe est souvent négligée.

Q21. La charge positive portée par la molécule D est souvent omise. Une certaine tolérance dans les modes de coordination a été appliquée si tant est que la charge globale était correcte.

Q22. Cette question est bien traitée.

Q23. Comparer les deux concentrations pour en déduire qu'une bonne approximation est qu'une concentration est bien plus grande que l'autre n'est pas vraiment conclusif.

Q24. Le principe est souvent bien compris, la réalisation souvent plus hasardeuse (oubli fréquent de l'absorbance de D).

Q25. Peu de copies précisent les propriétés d'absorption de l'intermédiaire I telles que l'on peut les déduire.

Q26. Différentes possibilités ont été acceptées (pré-équilibre rapide ou AEQS). Rappelons qu'il est par contre hasardeux de confondre et/ou de mélanger les deux approches. Cette question fait apparaître des lacunes alarmantes en cinétique chez un très grand nombre de candidats, qui ne savent pas écrire correctement une loi de vitesse, confondent vitesse de réaction et constante de vitesse, constante d'équilibre et constante de vitesse.

Q27. La question est très souvent bien traitée.

Q28. Le problème est en général bien posé. Sa résolution correcte est plus rarement aboutie mais bien faite par les meilleures copies.

Q29. Plusieurs façons de procéder ont été acceptées ; cette question est bien traitée lorsque la Q28 l'était, c'est-à-dire peu fréquemment.

Q30/31. Ces questions sont peu traitées. Certaines erreurs de lecture des courbes existent, mais ces questions sont assez bien résolues en général.

Q32. La loi d'Arrhenius est généralement connue, mais on note de nombreuses coquilles dans l'expression dans un certain nombre de copies. Par ailleurs les étudiants omettent souvent de préciser la constante des gaz parfaits.

Q33. L'identification est trop souvent mal conduite. Le lien entre variation d'entropie d'activation et réarrangement structural n'est pas systématiquement fait.

- Q34. Cette question est rarement traitée, mais d'excellents raisonnements ont été relevés.
- Q35. La notion de substitution n'est pas évidente pour tous les candidats, et des réponses inattendues et erronées sont souvent rencontrées.
- Q36. Cette question est rarement abordée mais lorsqu'elle l'est, elle l'est avec succès.
- Q37. Beaucoup d'erreurs ou de suites réactionnelles très longues ont été relevées. Par ailleurs, on note des propositions d'étapes et de réactions non sélectives qui détruiraient une autre partie de la molécule (sans protection ; par exemple, l'emploi de  $\text{HO}^-$  comme base, ou une réaction de Wittig).
- Q38. Des termes précis étaient attendus. Pour justifier l'équilibre, il s'agissait d'écrire les formes mésomères correctement, mais aussi d'expliquer le raisonnement qui permettait d'arriver à cette conclusion.
- Q39. Question piège à laquelle seule une très petite poignée de copies a répondu correctement.
- Q40. Le mécanisme de la réaction de Diels-Alder est bien reconnu en général, mais pas systématiquement. Il est bien explicité lorsqu'il est connu. Quelques soucis sont à noter pour la représentation de l'état de transition.
- Q41. De nombreux candidats ne prennent pas efficacement en compte les indications de l'énoncé qui peuvent les guider sur la nature des produits. Cette question est souvent résolue en utilisant la formule 2<sup>e</sup> apprise par cœur et non en raisonnant sur l'exemple et les hypothèses de l'énoncé.
- Q42. De trop nombreuses fois, une équation non équilibrée est proposée. **4** est en général bien identifié. Le rôle du fluorure est généralement bien justifié comme interprétation des données.
- Q43. Bien fait en général. Pour rappel, l'obtention du total des points s'accompagne obligatoirement d'une écriture soignée des mécanismes : simple vs double flèches, doublets/lacunes et bilan équilibré (sans oubli des sous-produits) notamment.
- Q44. Cette question est en général bien traitée. La polarité du solvant à utiliser avec les magnésiens est parfois mal connue.
- Q45. Cette question est en général bien traitée, mais souvent sans justification, ou alors rapidement et peu consciencieusement. Un minimum de raisonnement est requis pour obtenir tous les points.
- Q46. Cette question est en général très bien traitée.
- Q47. Cette question est plutôt bien traitée, en complément des remarques déjà faites à la Q43.
- Q48. Il est anormal de constater la plupart du temps des raisonnements en totale contradiction avec les résultats obtenus à la Q47. Ici encore, les candidats s'appuient sur du par cœur (attaque équiprobable des deux plans) et non sur l'exemple abordé par le sujet. Les notions de stéréochimie semblent mal maîtrisées.
- Q49. Peu de copies écrivent des structures de Lewis correctes. De multiples erreurs et oublis sont à déplorer. La lacune électronique sur le bore est souvent oubliée, ainsi que les paires libres sur le fluor ou les liaisons doubles au niveau des cycles aromatiques. La notion d'acide/base de Lewis n'est pas toujours maîtrisée. Les propriétés de l'atome de fluor en termes d'électronégativité ne sont pas toujours mobilisées pour préciser leur rôle sur la réactivité de la molécule.
- Q50. Beaucoup de candidats oublient la catalyse par acide de Lewis et n'hésitent pas à faire partir directement  $\text{HO}^-$ . La polarité de la liaison S-C dans TMS-CN est en général bien expliquée.
- Q51. Cette question est bien résolue dans l'ensemble. Cependant, le rôle de chacun des réactifs est parfois imprécis.

Q52. Cette question est en général bien résolue.

Q53. Cette question est bien traitée dans l'ensemble.

Q54. Cette question est rarement bien justifiée. La protection de la cétone est généralement bien identifiée.

Q55. Cette question est traitée par une minorité de candidats, mais plutôt bien faite par ceux qui s'y sont aventurés. L'utilisation de bases nucléophiles pouvant par exemple transestérifier a été sanctionnée.

Q56. Aucune copie n'a abouti au bon résultat ; les rares copies ayant traité la question arrivent en général à un bicyclic à 3 et 4 carbones qui est peu probable.

Q57. Cette question est plutôt bien faite quand traitée. Attention, l'écriture de chacune des étapes doit se faire proprement.

Q58. Cette question de cours est bien connue.