

Composition de Chimie A, Filière PC (XEULC)

L'épreuve de Chimie A se compose de deux parties indépendantes. Dans une première partie, on s'intéresse aux oxydes d'azote, depuis leur formation par l'homme jusqu'à leur implication dans la formation de l'ozone troposphérique. Cette partie fait appel à de nombreuses notions de chimie générale, en particulier de cinétique chimique, de thermochimie, de cristallographie, de chimie orbitale et d'atomistique. Dans un second temps, la synthèse d'un depsipeptide est étudiée, impliquant des voies biosynthétiques ainsi que des voies de synthèse classiques en laboratoire. En particulier, la synthèse enzymatique d'un précurseur est présentée dans des schémas et des documents qu'il est proposé aux candidats d'étudier dans le cadre des connaissances au programme. De nombreux aspects de la réactivité chimique appliquée à la chimie organique sont abordés, et les candidats étaient amenés à interpréter des données spectroscopiques (RMN, infrarouge).

Le niveau global des étudiants sur cette épreuve assez classique sur le fond comme sur la forme est plutôt satisfaisant. Pour la première fois depuis quelques années, la partie de chimie générale est très souvent abordée et bien étudiée, et une vaste majorité de candidats semble avoir réparti de façon équitable le temps de l'épreuve entre chacune des deux parties. De nombreux candidats semblent même avoir privilégié un traitement quasi-exhaustif de la partie de chimie générale. Pour cette partie, ce sont les notions de thermochimie qui semblent avoir posé le plus de problèmes, même si elles restent dans l'ensemble plutôt bien abordées. La cinétique chimique est bien maîtrisée par de nombreux candidats, mais les questions de cette sous-partie ont été traitées de façon clairsemée et opportuniste. Les rares candidats ayant essayé, et souvent réussi, à enchaîner une suite logique de questions dans cette section, ont été récompensés. En chimie organique, l'écriture des mécanismes de réactions est plutôt bien exécutée, mais on note encore trop d'omissions ou de négligences pour l'écriture des doublets non-liants ou des lacunes électroniques, alors que c'était parfois le seul point auquel il convenait de porter attention, les étapes de certains mécanismes étant données dans les schémas et documents. Par ailleurs, les problèmes de stéréochimie, bien qu'abordés dans un nombre restreint de questions, sont négligés ou non justifiés pour une majorité de candidats, ce qui a été pénalisé. Les études spectroscopiques sont plutôt bien réalisées même si elles sont souvent incomplètes et illogiques, les candidats s'arrangeant parfois à faire coïncider certains détails avec la réponse attendue.

Deux points généraux, pourtant déjà soulevés lors des années précédentes, nous semblent toujours ne recevoir que peu d'efforts et d'attention d'un certain nombre de candidats, et semblent même empirer. Premièrement, la justification des réponses est de plus en plus bâclée voire ignorée, notamment en thermochimie où de longues expressions, qui montrent pourtant que le calcul a été fait sur un brouillon, sont présentées sur la copie sans la moindre justification, ce qui a été fortement sanctionné, quand bien même le résultat était correct. Un autre exemple concerne l'interprétation des spectres RMN, ou encore celles de la stéréochimie des carbones asymétriques, qu'il est pourtant explicitement demandé de justifier, mais qui l'est très rarement. Pour ce genre de questions, les réponses non justifiées ne sont simplement pas prises en compte et n'apportent donc aucun point.

Deuxièmement, la présentation de certaines copies reste anormalement négligée et déplorable. Il ne suffit pas d'encadrer ses résultats pour qu'ils deviennent compréhensibles : fréquemment, il est tout simplement très compliqué pour le correcteur de pouvoir déchiffrer la copie, ce qui finit par nuire à sa compréhension et à l'évaluation du candidat, qui peut ainsi parfois perdre de nombreux points. De même, l'utilisation d'effaceur, de raturages successifs, puis de surcouche sur certaines expressions les rend clairement illisibles et donc considérées comme fausses. À de nombreuses occasions, certains numéros des réponses ne correspondent pas aux questions auxquelles elles se rapportent, ou sont omis. Il n'appartient pas au correcteur de deviner à quelle question le candidat se réfère, ce qu'une rapide relecture à la fin de l'épreuve pourrait pourtant permettre d'éviter.

Comme déjà évoqué, nous notons cette année une proportion marginale de très faibles copies. La résolution exhaustive, avec une majorité de réponses correctes, d'une seule des deux sous-parties a conduit en moyenne à des notes aux alentours de 13. Les rares candidats ayant abordé avec succès 80% de chaque partie ont obtenu le maximum de points pour cette épreuve, ce que nous saluons. Ces copies font en général preuve d'une connaissance parfaite du cours, avec un bon sens chimique, et démontrent aussi une certaine capacité à traiter les questions de façon efficace et concise, conseils que nous ne pouvons que réitérer à l'intention des futurs candidats. Néanmoins, comme nous l'avons déjà soulevé l'an dernier, nous avons noté cette année encore un nombre anormalement bas de ces très bonnes compositions.

$0 \leq N < 4$	23	1,83%
$4 \leq N < 8$	201	15,97%
$8 \leq N < 12$	608	48,29%
$12 \leq N < 16$	353	28,04%
$16 \leq N \leq 20$	74	5,88%
Total :	1259	100%
Nombre de candidats :	1259	
Note moyenne :	10,74	
Ecart-type :	3,17	

Total présents : 1259 candidats français

Note moyenne : 10,74 / 20

Écart-type : 3,17

Partie A

Les oxydes d'azote

Ce problème comporte 3 sous-parties indépendantes : la sous-partie A.I. s'intéresse à la formation anthropique des oxydes d'azote, la deuxième à une étude mécanistique et orbitale de la réaction entre le monoxyde et de le dioxyde d'azote, et la dernière à leur action en tant que polluants dans la troposphère.

A.I.1. Bien qu'explicitement demandé dans l'énoncé, de trop nombreux candidats n'ont pas su donner l'état physique de l'hydrocarbure, ce qui a été sanctionné.

A.I.2. Réponse correcte la plupart du temps, mais la soustraction a quand même posé des problèmes à certains candidats.

A.I.3. Le raisonnement qui menait à la réponse est très souvent négligé, mal expliqué, voire simplement omis, quand bien même le bon résultat est obtenu. Parfois, seule l'expression finale figure sur la copie, sans la moindre explication, ce qui a été fortement sanctionné. La bonne expression est obtenue par environ la moitié des copies ayant traité la question, la plupart des autres omettant notamment la dissociation de la liaison H-H.

A.I.4. Cette question a donné lieu à des discussions bavardes et parfois farfelues, et il est surprenant que les interactions existant au niveau moléculaire ne soient pas mieux connues des candidats. On relève néanmoins quelques très bonnes analyses.

A.I.5. Bien traitée si on avait une expression compatible avec ce résultat en A.I.3. Par contre, certains candidats qui arrivaient avec une expression qui dépendait encore de n et qui ont la malhonnêteté de s'arranger pour que cela ne dépende plus de n en modifiant comme bon leur semblait leur expression ont été sanctionnés.

A.I.6. La réussite de l'application numérique est plutôt variable mais bien exécutée dans de nombreuses copies.

A.I.7. Dans de nombreuses copies, la justification est confuse et pas forcément convaincante. Souvent, les candidats se sont contentés de paraphraser l'énoncé de la question. Ici ce sont des arguments convaincants, avec l'emploi de termes scientifiques adéquats et précis (exothermique, grandeurs négatives...), qui ont été valorisés.

A.I.8-9. Question qui semble avoir découragé la plupart des candidats, même si on note quelques rares raisonnements brillants. Le concept de la température de flamme est bien connu, par contre la vaporisation de l'eau est trop souvent omise, et pour la plupart des candidats, le calcul est abandonné à mi-parcours ou effectué trop rapidement, ce qui conduisait à un grand nombre de mauvaises réponses.

A.I.10. Des discussions intéressantes ont été relevées, même quand les expressions n'étaient pas correctes. Un certain bon sens, plus que de longs calculs, était attendu des candidats.

A.I.11. Question plutôt bien traitée, même si certains candidats parlent de dismutation en pensant qu'il fallait discuter le type de réaction subie par l'azote.

A.I.12. Même si une majorité de candidats propose de calculer la variation d'enthalpie libre, de trop nombreuses copies proposent de discuter uniquement les variations d'enthalpie, ou bien celles de l'entropie, pour arriver au résultat final.

A.I.13. Plutôt bien abordée, même si on retrouve des erreurs dans l'expression des constantes d'équilibre, parfois écrites avec des quantités de matière au lieu des activités ou concentrations.

A.II.1. Les candidats ont bien souvent correctement justifié l'obtention de N_2O_3 pur, mais ont fréquemment oublié de discuter comment la production de N_2O_4 était limitée.

A.II.2. Pour écrire de telles formules de Lewis qui n'ont jamais été rencontrées, il est surprenant de constater que peu de candidats calculent le nombre d'électrons de valence, qui permet de connaître le nombre de doublets à placer. Les candidats qui l'ont fait sont en général arrivés au bon résultat, et pour les autres, les erreurs sur les charges partielles, le respect de la règle de l'octet, et le nombre de doublets, sont nombreuses.

A.II.3-5. Questions de cours bien maîtrisées dans l'ensemble.

A.II.6. Les candidats ont eu du mal à discuter la contribution de σ_x dans l'OM9.

A.II.7-8. Les conséquences de la dissymétrie sont globalement bien expliquées et prises en compte. Par contre, certains candidats oublient de former les orbitales au recouvrement axial à partir des π_x .

A.II.9. Même si la réponse à cette question semble découler des questions précédentes, un minimum de justifications était attendu. Idem pour **A.II.10.**

A.II.11. La liaison NO la plus faible est en général bien identifiée, mais souvent mal justifiée. Le fait que les liaisons restantes diffèrent légèrement n'a presque jamais été correctement expliqué.

A.II.12. Question de cours en général bien traitée, oubliant parfois le nombre d'Avogadro.

A.II.13. Question de réflexion peu abordée et très rarement avec succès, alors que l'énoncé donnait beaucoup d'indications.

A.III.1-2. Bien traitées dans l'ensemble.

A.III.3. La dépendance de la constante de vitesse avec la température est très mal justifiée pour la plupart des candidats. Il ne suffit pas de dire que la constante de vitesse est un facteur cinétique qui est favorisé quand la température augmente.

A.III.4-5. Calcul et conclusion bien effectués quand abordés.

A.III.6. M est parfois incorrectement cité comme intermédiaire. Pour le reste, bien justifié.

A.III.7. La bonne réponse est trouvée par une moitié des candidats ayant abordé la question.

A.III.8. La justification donnée est le plus souvent vague ou incorrecte. Les candidats semblent mélanger les différentes approximations possibles en cinétique chimique.

A.III.9. Bien traitée pour les candidats l'ayant abordé.

A.III.10-12. Cette partie finale a été abordée dans un nombre restreint de copies, mais ne présentait pas de difficulté majeure. Ainsi, les candidats qui sont allés jusque-là l'ont globalement fait avec succès, et en ont été récompensés.

Partie B

Synthèse d'un depsipeptide

Dans cette partie, on s'intéresse dans un premier temps à la synthèse de l'acide isopalmitique, d'abord par voie biochimique, puis par synthèse au laboratoire. La seconde sous-partie porte sur l'alkylation, l'oxydation, puis l'aldolisation de cet acide, alors que la dernière sous-partie aborde quelques étapes de la fin de la synthèse du depsipeptide.

B.I.1. Les acides aminés n'étant pas explicitement au programme de PCSI/PC, une certaine tolérance sur la réponse à la question a été observée. Toutefois, ces notions sont censées être acquises en terminale, ce qui ne semble pas être le cas pour une majorité de candidats. De plus, nombreux sont ceux qui confondent chiral et achiral, et ne le justifient pas correctement. Dire ici qu'une molécule est chirale, car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir, n'est pas une justification suffisante sans un schéma ou un autre argument qui le justifie.

B.I.2. Question traitée avec très peu de réussite.

B.I.3. En général bien traitée, un petit nombre de candidats ne lit pas correctement l'énoncé et recopie tout le schéma 2, ce qui a dû engendrer une grosse perte de temps, et aucun point supplémentaire.

B.I.4. Une vaste majorité de candidats cherche à écrire des formes mésomères dans le premier et dans le dernier cas, ce qui n'est pas possible, ou alors n'implique pas le carbanion formé. Nous sommes surpris que des effets électroniques autres que mésomérie ne semblent pas être connus.

B.I.5. De trop nombreuses erreurs, ainsi que l'utilisation d'abréviations de type A+E ont été sanctionnées. Certains candidats confondent substitutions et addition-éliminations.

B.I.6. Question de lecture de document très bien traitée.

B.I.7-8. Questions de cours traitées avec succès dans l'ensemble. Certaines copies confondent néanmoins hydrogène, hydrure et proton.

B.I.9. Il ne suffit pas de dire qu'il s'agit d'une substitution, mais bien de préciser que c'est une substitution nucléophile, ce qui n'a pas été systématiquement trouvé. L'ordre de la réaction est rarement justifié, et parfois faux.

B.I.10. Comme d'habitude sur ce genre de questions, et malgré nos remarques années après années, on trouve encore trop de discussions anormalement longues, agrémentées de multiples schémas inutiles, et qui oublient de justement citer l'essentiel. Il est à noter des confusions fréquentes sur le rôle de la garde à chlorure de calcium. De trop nombreuses copies invoquent, à tort, son utilisation pour travailler sous atmosphère totalement inerte.

B.I.11. Une majorité de bonnes réponses a été relevée pour cette question.

B.I.12. Les candidats se sont souvent laissés piéger par une représentation de B ressemblant à celle de la molécule 9, ce qui les a perturbés dans l'attribution des signaux à 1,15 ppm et 1,56 ppm, qui ont la plupart du temps été inversés, sans que cela ne semble poser de problèmes à la plupart des candidats alors que ce n'était pas cohérent avec les tables de déplacement fournies.

B.I.13. En général très bien traitée, ce que nous saluons.

B.II.1. Les doublets non-liants du soufre, ainsi que les mouvements d'électrons lors de la dernière étape, ont posé des soucis à un certain nombre de candidats. Pour le reste, plutôt bien traité.

B.II.2. Une réponse précise était attendue quant à la nature de l'activation, et quel groupement était concerné.

B.II.3. Les propriétés acides sont en général bien identifiées.

B.II.4. On pouvait soit raisonner par rétrosynthèse à partir de F, ce qui menait rapidement au résultat ; ou bien partir de D en interprétant soigneusement les données spectroscopiques. La question a été traitée avec un taux de succès assez moyen dans l'ensemble. De rares copies ont bien interprété et expliqué le spectre RMN, mais la plupart ne le discutent même pas.

B.II.5. Bien traitée une fois que le site réduit sur la copule était correctement identifié.

B.II.6. Très mal traitée, très peu de copies essayant de respecter et ensuite de justifier la stéréochimie du produit obtenu (pourtant clairement demandée). Certains candidats ne semblent pas maîtriser les règles de priorité pour la détermination des carbones asymétriques, ce qui est préoccupant.

B.II.7. En général bien vu. Il ne suffisait pas de dire qu'on voulait éviter des réactions parasites.

B.II.8. Il suffisait de traduire la phrase de l'énoncé en équation chimique équilibrée.

B.II.9. Quelques très bonnes discussions montrent que les excellents candidats ont parfaitement compris comment raisonner avec une telle analogie.

B.III.1. Les produits intermédiaires obtenus après mono- et di-alkylation sont en général bien identifiés. La façon d'isoler la triéthylamine l'est moins.

B.III.2. Question traitée de façon satisfaisante la plupart du temps.

B.III.3-6. Très peu de candidats arrivent à prendre le recul nécessaire pour aborder cette série de questions qui demandait une analyse de la stratégie adoptée dans le document. Les notions de sélectivité, de protection/déprotection, semblent être connues dans leur principe mais les candidats ne semblent pas comprendre une stratégie de synthèse présentée dans son ensemble. En revanche, nous soulignons la grande qualité d'une poignée de candidats qui se distinguent par leur parfaite maîtrise du sujet, ce qui a été récompensé.

B.III.7. La réaction de Wittig n'est pas connue ou en tout cas reconnue par une majorité de candidats, qui sont nombreux à avoir proposé une aldolisation/crotonisation.

B.III.8. Très rarement abordée, et avec peu de succès. Rappelons ici que les copies qui attachent une importance au respect du formalisme de l'écriture des mécanismes de chimie organique sont fortement valorisées.

B.III.9. Mêmes remarques, aucune copie n'a proposé d'explication satisfaisante. Le caractère basique de l'ammoniac n'a pas été perçu par les candidat(e)s alors qu'il est ici indispensable pour expliquer l'épimérisation et répondre correctement à la question.

B.III.10. Pour les copies qui sont allées jusque-là, la nature de la réaction est bien identifiée mais le rôle du DSC la plupart du temps mal compris.