

Composition de Chimie A, Filière PC **(XEULC)**

L'épreuve de Chimie A traite des propriétés du monoxyde de carbone. Les parties 1, 2 et 3 abordent sa structure électronique, les propriétés de complexation avec des métaux de transition, et les signatures spectroscopiques et cinétiques de cette complexation. La partie 3 est l'occasion d'une analyse documentaire. La partie 4 aborde un ensemble de réactions de chimie organique faisant appel au monoxyde de carbone comme réactif.

Le niveau global des étudiants sur cette épreuve assez classique sur le fond comme sur la forme est plutôt satisfaisant, et elle semble n'avoir pas surpris les candidats. Comme l'an dernier, une vaste majorité de candidats a abordé l'épreuve dans son ensemble, consacrant un temps significatif aux premières parties de chimie générale. Les bases du cours, qui ont pu être testées dans un certain nombre de questions des premières parties, sont bien connues, notamment en chimie orbitale et en chimie organique, ce qui a permis à une très vaste majorité de candidats de rentrer de façon satisfaisante dans le sujet.

En contrepartie de ces aspects positifs, d'autres points semblent préoccupants sur le fond. En chimie organique, pourtant largement abordable, les candidats qui apportent le soin nécessaire dans l'écriture des mécanismes sont peu nombreux, avec beaucoup d'omissions ou de négligence pour l'écriture des doublets non-liants ou des lacunes électroniques, l'oubli de l'activation de certains groupes réactifs en conditions catalytiques, ou l'obtention de produits qui ne peuvent exister simultanément à un pH donné. Par ailleurs, les applications numériques semblent poser un problème majeur à la très vaste majorité des candidats. Les calculs sont souvent correctement posés, mais un résultat correct à 10% près ne peut être obtenu. Certains calculs demandaient certes un peu de simplifications astucieuses, mais d'autres reposaient sur de simples additions de nombres entiers, qu'une majorité de candidats ne sont pas capables de mener correctement à bout, ce qui est surprenant à ce niveau du concours. Il faut également noter que les applications numériques aboutissent un nombre non négligeable de fois à des résultats dont l'ordre de grandeur n'est pas en adéquation avec la réalité sans que cela ne suscite le moindre commentaire ou prise de recul de la part des candidats. Ce sont des points qu'il nous semble important de revoir pour les années suivantes.

Sur la forme, nous réitérons les remarques de l'an dernier sur la présentation, l'expression en français et la justification des réponses qui sont souvent bâclées et inévitablement sanctionnées. De nombreux candidats semblent éprouver des difficultés à exprimer et à formuler correctement des concepts simples. C'est particulièrement visible pour les questions où il leur est demandé d'interpréter les documents, ce qui donne souvent lieu à beaucoup de paraphrases, des phrases sans verbe ou même de logique, et très rarement une synthèse concise et argumentée qui démontre qu'ils

ont clairement compris le document plutôt que lu et recopié. S'y ajoutent un soin apporté à la présentation qui est négligée dans de nombreuses de copies (qui finit souvent par être sanctionné quand le correcteur ne peut ne-serait-ce que déchiffrer ce qui est écrit), et un manque de rigueur évident.

Comme les deux dernières années, les notes sont en moyenne satisfaisantes mais le nombre d'excellentes copies est anormalement bas, notamment en conséquence des points mentionnés ci-dessus qui ne sont pas que l'apanage des copies les plus faibles. En particulier, la partie de chimie organique a été traitée de façon décevante dans la plupart des copies. Les questions proches du cours ou celles les plus faciles sont bien traitées en général, mais celles qui demandent plus de recul ou de raisonnement sont peu abordées et/ou très mal traitées. Seule une petite poignée de candidats a pu ainsi s'illustrer en brillant sur ces aspects-là.

Les notes des candidats français se répartissent comme suit :

| | | |
|-----------------------|-------|--------|
| $0 \leq N < 4$ | 19 | 1,39% |
| $4 \leq N < 8$ | 326 | 23,83% |
| $8 \leq N < 12$ | 667 | 48,76% |
| $12 \leq N < 16$ | 310 | 22,66% |
| $16 \leq N \leq 20$ | 46 | 3,36% |
| Total : | 1368 | 100% |
| Nombre de candidats : | 1368 | |
| Note moyenne : | 10,02 | |
| Ecart-type : | 2,97 | |

Quelques éléments plus détaillés :

1. Question relativement bien traitée. Rappelons qu'il semble indispensable d'effectuer un calcul du nombre d'électrons de valence avant de pouvoir écrire des formules de Lewis. Les candidats qui s'en passaient arrivent fréquemment à des formes mésomères incongrues.
2. Préciser le nombre quantique principal des orbitales concernées est important dans leur définition. De nombreux candidats confondent par ailleurs orbitales atomiques et moléculaires.
3. Question de cours bien traitée en général.
4. Si souvent les orbitales de type π ont été bien distinguées des orbitales σ , cette question a donné lieu à de nombreuses erreurs d'identification au sein de la famille des orbitales σ . Les justifications apportées sont parfois confuses, fréquemment absentes. Beaucoup de candidats confondent non-liant et anti-liant.
5. Question souvent bien traitée, même si des erreurs surprenantes en termes de décompte des électrons ou d'orbitales à remplir apparaissent parfois.

6. La réponse à cette question est conditionnée par celle donnée aux deux précédentes. Il est très pénible de constater, pour quelques copies heureusement, de petits « arrangements » pour que la réponse soit en accord avec celle de la question **1.** alors que la réponse à la **4.** est fausse. Ce genre d'attitude est non seulement sanctionné pour cette question, mais est aussi un fort mauvais signal envoyé pour la correction du reste de la copie.

7. Parmi les erreurs les plus gênantes, notons qu'il est important d'analyser la nature des orbitales occupées (et non vacantes) pour prévoir la présence d'un doublet non liant. Ce type d'erreur dénote une fréquente confusion entre les termes « non liant » et « anti-liant » que l'on retrouvait dans la question **4.**

8. Un nombre important de candidat n'a pas tiré profit des résultats des questions précédentes, en se restreignant à un raisonnement sur la base des seules électronégativités des éléments.

9. La bonne réponse a souvent été donnée, même si certains candidats omettent d'indiquer l'orbitale moléculaire mise en jeu.

10. Alors qu'une analyse des orbitales frontières permet de répondre de manière concise à la question, et que c'est clairement un point de cours du programme, de nombreux candidats s'enlisent dans la construction du diagramme d'interaction complet, sur plusieurs pages, en renonçant souvent à conclure.

11. Cette question, liée à la précédente, a été relativement bien traitée quand la question **10.** l'était aussi, mais on note trop d'erreurs (d'étourderie ?) sur quelle liaison est renforcée, et laquelle est affaiblie.

12. et **13.** Le modèle masse-ressort est fréquemment invoqué qualitativement, le terme de « loi de Hooke » est très bien connu du programme de physique, mais sa déclinaison quantitative a visiblement constitué une question plus sélective.

14. Cette question n'a été que très rarement bien traitée. La plupart des candidats constatent sans interpréter. Les facteurs invoqués dans les tentatives d'interprétation dénotent souvent d'une confusion entre propriétés de la liaison MC et celle de la liaison CO. Nous félicitons les rares candidats ayant compris l'effet du positionnement en énergie des niveaux électroniques du métal sur l'intensité de la rétrodonation vers le CO.

15. Question généralement bien traitée, même s'il convient de mettre en garde les candidats qui ne présentent que la configuration électronique du chrome sans dénombrer in fine les électrons de valence : le correcteur n'est alors pas en mesure de savoir si le candidat délimite correctement le cœur de la valence, et aucun point n'est donné.

16. Le dénombrement des ligands et de leur environnement, autour du fragment M-CO, a été source de difficultés. Les candidats s'aidant d'un petit schéma du complexe sont parfois parvenus à la résolution du problème, même si alors la difficulté finale réside dans l'application numérique correcte, et le report correct des unités de la grandeur calculée. Comme cela a déjà été mentionné dans les généralités, moins de la moitié des copies qui ont correctement posé le calcul, qui consiste

en une addition de nombres entiers entre eux, arrive au bon résultat (à quelques unités près), ce qui est très surprenant.

17. Si l'expression de la masse réduite de l'oscillateur est fréquemment connue, l'application numérique donne lieu à des surprises, notamment à des résultats qui dépassent parfois la masse totale de l'Univers. Il serait souhaitable que tous les candidats prennent un minimum de recul et de bon sens physique sur l'ordre de grandeur des différentes variables (notons néanmoins que certains candidats y font systématiquement attention).

18. Nous avons apprécié la bonne résolution de cette question dans quelques copies, depuis l'énoncé des lois physiques pertinentes, jusqu'à une application numérique adéquate.

19. et 20. La restitution de la bonne compréhension à l'issue d'une analyse documentaire ne doit pas se limiter à une reprise mot pour mot d'extraits du document. Cette pratique, trop répandue, n'amène à aucune valorisation en termes de points. Les rares copies faisant appel à des concepts clés, tels que la force de l'interaction métal-ligand, ont été valorisées.

21. Très mal abordée. La plupart des candidats n'a pas fait usage de la table de pKa fournie. Un certain nombre de candidats essaye d'utiliser la règle du Gamma, mais la plupart se trompe (honnêtement ou à dessein) dans le sens d'écriture du Gamma, ou bien inversent gauche et droite pour acides et bases. La formule de Lewis de l'ion hydrogénéocarbonate n'est généralement pas maîtrisée. Suggérer une addition nucléophile sur ce dernier n'est par ailleurs pas pertinent. Précisons également que le traitement d'une question de chimie organique au sein d'un ensemble de questions relevant de la chimie générale, ne dispense pas d'une écriture propre et rigoureuse des mécanismes correspondants, explicitement demandée, mais bâclée dans la très vaste majorité des copies. De façon très surprenante, cette question qui n'aurait pas dû présenter de difficultés majeures a rarement été gratifiée du maximum de points.

22. Attribution de signaux RMN très abordable via l'analyse des multiplicités. Certains candidats continuent de ne pas justifier leurs réponses, ce qui est sanctionné.

23. Les candidats ont souvent confondu « conditions opératoires » avec « précautions opératoires ». Il convient de répondre aussi précisément que possible en envisageant clairement la nature des réactions indésirables. Il ne suffit notamment pas de dire qu'on évite la présence d'air ou de lumière car le réactif y est sensible.

24. Cette question de cours récurrente donne tout de même lieu à des erreurs sur le nom de la loi, d'unités, ou des omissions sur les conditions de validité.

25. Question relativement bien traitée.

26. et 27. Si la mesure de l'absorbance a souvent été réalisée correctement, des erreurs fréquentes ont été faites sur l'application numérique.

28. La réponse à cette question est conditionnée par le succès et la précision des applications numériques des deux questions précédentes. Un nombre non négligeable de candidat a justifié avec pertinence les écarts observés.

29. et 30. Un commentaire bref se doit toutefois d'être précis, pour que le correcteur puisse mesurer le niveau de compréhension du candidat sur les zones spectrales commentées, sur le sens et le caractère synchrone des évolutions.

31. et 32. Questions souvent bien traitées.

33. Certains candidats ont apporté une réponse très percutante fondée sur l'analyse de l'évolution du temps de demi-réaction, résultant de manière efficace à une application numérique aboutie. De nombreux candidats n'ont pas tranché clairement quant à l'ordre de réaction.

34. Notons que cette expérience, contrairement à la précédente, n'implique pas la myoglobine, invoquée par certains candidats. Le recours aux données du tableau 2 permet de trancher.

35. Cette question a été très peu traitée, et rarement avec succès.

36. Question également très rarement traitée, même s'il suffisait d'interpréter l'absence de signal à la fin de l'expérience, ce que les candidats ayant abordé cette fin de partie ont généralement fait.

37. et 38. Questions traitées de façon inégale. Les termes de vocabulaire précis sont souvent mal connus. Plus grave, certains candidats ne semblent pas savoir ce qu'est une oxydation ou une réduction. Les calculs de variations de nombres rédox sont plutôt bien effectués.

39. Question relativement bien traitée, même si un nombre de copies non négligeable invoque un ordre 1 pour la réaction.

40. Un manque de précision sur les conditions de réaction est à regretter sur cette question, et rares sont les candidats ayant obtenu des points alors même que le concept de la réaction a bien été identifié.

41. De nombreux candidats omettent une partie du procédé (activation initiale). Il est regrettable de proposer une équation-bilan non équilibrée, ce qui a été trop fréquemment rencontré.

42. Plusieurs séquences conviennent et ont été acceptées, notamment avec l'implication d'un organomagnésien. Bon nombre de candidats n'a pas remarqué qu'il était nécessaire d'ajouter un atome de carbone à la molécule, se contentant de proposer une simple oxydation.

43. Ici encore, proposer une équation-bilan non équilibrée (en atomes et en charge) est regrettable et trop fréquent.

44. La séquence réactionnelle a été souvent bien identifiée, mais souvent écrite de manière très approximative en termes de doublets non liants, de lacunes, de flèches, de sens de déplacement des électrons, et d'espèces libérées. Ce commentaire vaut pour la quasi-totalité des questions relatives à l'écriture d'un mécanisme réactionnel dans cette partie de chimie organique.

45. Il fallait ici noter que l'étape d'hydrolyse n'intervient qu'après la question, et pas avant. Ainsi, c'est la forme carboxylate qui devait être invoquée. De trop nombreuses copies continuent à faire coexister en fin de réaction alcoolate et acide carboxylique.

46. Cette question, relative à un mécanisme de décarboxylation, a très rarement été traitée correctement. Nous félicitons les quelques candidats ayant brillamment invoqué un mécanisme concerté suivi d'une tautomérie.

47. Cette question a été plutôt bien traitée, l'erreur la plus fréquente consistant à l'omission d'une étape préliminaire d'activation électrophile.

48. Question relativement bien traitée, même si certains candidats ont omis le fait que la configuration du carbone asymétrique était fixée.

49. Cette question n'a été bien traitée que dans de très rares cas. L'identification des étapes cinétiquement déterminantes repose sur une écriture rigoureuse du mécanisme, et également sur l'analyse des données de pKa fournies en annexe. On note toutefois quelques belles argumentations.

50. La fonction ester a relativement souvent été identifiée mais la structure de 7a a souvent donné lieu à l'écriture de mauvaises formules.

51. Bien fait.

52. La fonction nitrile est souvent confondue avec l'ion cyanure, ce qui peut induire en erreur quant à l'identification de l'atome susceptible de capter le proton.

53. et **54.** Ces questions ont été souvent bien traitées.

55. Il fallait noter que cette réaction se déroule également en milieu acide (schéma 5), impliquant donc une activation électrophile, négligée par de nombreux candidats. Notons que dans ces conditions, l'ammoniac ne demeure pas sous forme neutre. Ces deux erreurs fréquentes expliquent le faible nombre de points obtenus en moyenne sur cette question souvent abordée.

56. Quelques candidats ont proposé une série cohérente d'étapes respectant les contraintes de l'énoncé, impliquant le procédé Cativa.

57. et **58.** La plupart des candidats ayant traité cette question a identifié le carbone asymétrique de la molécule, des erreurs sont toutefois parfois commises sur l'identification de l'isomère 9S. A noter la nécessité de justifier la réponse dans l'identification de ce dernier, ce que certains candidats ont négligé.

59. Les aspects liés à la résolution d'un racémique sont souvent bien connus.

60. Les difficultés rencontrées par les candidats sur cette question sont d'ordre sémantique : il s'agissait ici de justifier la nécessité d'avoir recours à une réaction énantiosélective, sous peine d'aboutir au racémique, et non de justifier l'origine du caractère énantiosélectif du fait du recours à une enzyme.

61. Pour cette question, tant l'écriture correcte de la formule d'un thioester que celle de la configuration du carbone asymétrique, ont été valorisées. De nombreuses erreurs ont été rencontrées, notamment dans l'écriture de la fonction thioester.

62. Cette question a été peu traitée et a souvent donné lieu à des commentaires vagues.

63. Une analyse de l'ensemble des caractéristiques du procédé discuté dans le problème permet d'identifier plusieurs principes de chimie verte qui sont satisfaits. Cette question ne posait pas de difficulté particulière, et a valorisé les candidats ayant abordé cet ultime aspect du sujet.