

# RAPPORT RELATIF A LA COMPOSITION DE CHIMIE

Le sujet, intitulé « Chimie et Avenir », était composé de cinq parties indépendantes, pouvant être traitées dans un ordre quelconque. Comme pour les épreuves de la session précédente, une part importante des questions concernait la pratique pédagogique et les connaissances en histoire des sciences, afin de valoriser les compétences professionnelles des candidats.

## Observations générales

Il est nécessaire de formuler à nouveau quelques remarques d'ensemble.

### - *la rédaction des copies :*

- Sur la forme, il n'est jamais inutile de rappeler que les copies doivent être propres, lisibles, et que la numérotation des questions doit être respectée et clairement mise en évidence.
- Sur le fond, la rédaction doit être claire, précise et concise, mais pas laconique : une réponse limitée à un ou deux mots-clés, même judicieux, ne saurait être récompensée ; le jury n'a pas à deviner ou traduire les intentions ou les connaissances du candidat. On attend implicitement pour toute réponse qu'elle soit accompagnée d'un minimum de justifications. Les valeurs numériques, données avec le bon nombre de chiffres significatifs, ne seront valides qu'accompagnées de leur unité. Dans les questions relatives à des calculs (constantes thermodynamiques, potentiels d'oxydo-réduction, concentrations, etc.) beaucoup d'erreurs sont commises sans être remarquées par les candidats qui, avec un peu d'esprit critique sur la valeur numérique, pourraient les corriger.

### - *les questions relatives aux compétences professionnelles :*

- Ces questions étaient de plusieurs types : proposer une démarche de réflexion à un élève ou étudiant (formalisme de Lewis), commenter un protocole expérimental issu d'une publication, au niveau secondaire puis au niveau supérieur, proposer une activité réfléchie autour des notions de catalyse, chimie du pétrole, chimie industrielle, en lien avec les programmes de première et de terminale scientifiques, discuter de protocoles de travaux pratiques courants en lycée (spectrophotométrie et synthèse organique).
- Dans tous les cas, le jury attend des réponses suffisamment développées pour qu'elles puissent correspondre à ce que l'on répondrait à un élève ou proposerait à une classe. Il est indéniable qu'une rédaction soignée prend du temps, mais le barème prend évidemment cet aspect en considération. Les rares candidats qui ont pris le temps de répondre à ces questions se sont vus attribuer un nombre significatif de points.
- Le jury recommande donc aux futurs candidats d'apporter un soin tout particulier à ce type de questions dans leur préparation au concours. Une bonne connaissance des programmes du collège à la terminale représentera notamment un atout majeur pour traiter ces questions avec plus d'efficacité.

### - *lecture et analyse de l'énoncé*

Nombres de questions nécessitaient simplement une lecture soignée et rigoureuse de l'énoncé. Cette rigueur dans la lecture manque à beaucoup de candidats, qui ne parviennent pas à trouver un lien entre protocoles ou schémas proposés et formulation des questions qui s'y rapportent (voir les remarques qui suivent, notamment sur les deuxième et quatrième parties).

Il faut savoir resituer la question dans un cadre plus général pour montrer qu'on a du recul sur la finalité des questions posées, ce qui fait aussi partie des compétences professionnelles attendues et valorisées.

Rappelons enfin que les programmes des épreuves paraissent au Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale, constituant ainsi la référence à partir de laquelle les candidats sont invités à se préparer au concours. Le jury les incite à profiter des

aides précieuses proposées par les centres de préparation académiques et le C.N.E.D. (Centre National d'Enseignement à Distance). La composition sur les épreuves des années précédentes constitue en outre un entraînement efficace à la rédaction de réponses complètes et soignées et une vérification du niveau de connaissances requis.

## Observations particulières

### Première partie : accumulation des polluants dans les milieux naturels

#### *Cas du mercure*

Le lien entre la place de l'élément dans la classification périodique et la configuration électronique de valence n'est quasiment jamais fait, et nombre de candidats donnent une configuration électronique complète et pas seulement la configuration électronique de valence.

Le calcul de la constante d'équilibre de la réaction des ions étain (II) avec les ions mercure (II) devait s'accompagner d'un « commentaire ». Conclure simplement que la réaction est thermodynamiquement favorisée à cette température ne peut suffire : cette réaction permet de transformer le mercure au degré +II en mercure au degré 0, dont la quantité est ensuite mesurée. La réaction considérée doit donc être totale puisqu'il s'agit d'un titrage ; le calcul de la constante montre que le choix de cette réduction par l'étain (II) est judicieux dans le protocole. Par ailleurs, ce calcul relève de la thermodynamique, tout comme les conclusions qui en découlent : on ne peut rien conclure ici sur la cinétique.

Les questions suivantes concernaient le formalisme de Lewis : il s'agissait de montrer que l'écriture d'un schéma de Lewis pour un édifice polyatomique un peu complexe peut se faire simplement par construction pas à pas de liaisons covalentes issues soit d'une mise en commun d'un électron par atome, soit d'une interaction entre un doublet non liant d'un atome et une orbitale vacante de l'autre atome. Cette dernière possibilité préfigure les déplacements de doublet formalisés en chimie organique, d'un nucléophile vers un électrophile. On peut regretter par ailleurs que des structures proposées dépassent trop souvent la règle de l'octet pour l'atome d'azote.

Les réactions de polymérisation et le comportement thermomécanique des polymères constituent une part importante du programme de deuxième année de classes préparatoires, tout comme ces matériaux revêtent une importance économique non négligeable, mais très peu de candidats ont abordé ces questions.

De la même manière, le faible taux de réponses correctes aux trois questions relatives au diagramme binaire montrent une insuffisance de connaissances et compétences dans ce domaine, pourtant essentiel au chimiste qui ne travaille que très rarement sur des corps purs !

#### *Cas des substances organiques*

On constate beaucoup d'erreurs sur la formule semi-développée du pentachlorophénol (PCP), qui ne présentait cependant aucune difficulté. Il est pourtant important pour les candidats de maîtriser les règles fondamentales de nomenclature.

La détermination des concentrations en PCP dans chacune des phases a posé problème à beaucoup de candidats qui, souvent, n'ont pas cherché à écrire la simple relation de conservation de matière.

Il s'agissait ensuite de commenter les différentes étapes d'un protocole opératoire :

- à un élève de première scientifique, dans le cadre des TPE, il est important de montrer que les connaissances acquises jusque là permettent de comprendre le principe de cette analyse, et que l'on peut *réfléchir* sur des notions nouvelles, utiliser ses compétences et pas seulement les restituer.

- un élève de CPGE, en TIPE, doit témoigner d'une maîtrise complète des expériences présentées, non seulement dans la compréhension des techniques mais aussi dans l'analyse du protocole (tenir compte des rendements d'estérification et d'extraction par le toluène par exemple).

Cette première partie se terminait par une discussion sur la précision d'une *méthode* (en lien avec la reproductibilité des mesures) et l'exactitude d'une *mesure*. Il s'avère que peu de candidats savent discerner et donner une représentation de ces deux notions.

### Deuxième partie : recyclage des piles usagées

Si presque tous les candidats connaissent la pile Volta, peu d'entre eux savent expliquer son fonctionnement et le confondent avec celui d'une pile Daniell.

Le procédé décrit est très proche du mode d'obtention de la solution électrolytique de sulfate de zinc destinée à l'élaboration du zinc par hydrométallurgie, à quelques différences près que la lecture attentive et rigoureuse du schéma permettait de cerner...

L'ensemble de cette partie a été convenablement traité.

### Troisième partie : le carbure de silicium

Ce composé est un matériau dont les propriétés permettent son usage comme support de phase active en catalyse hétérogène (et non comme catalyseur lui-même contrairement à ce que nombre de candidats ont écrit).

#### *Cristallographie*

Il semble que les structures ioniques de type AB soient mal connues des candidats, qui ont souvent confondu la structure de la blende avec celle du chlorure de sodium.

La notion de coordinence est méconnue de beaucoup de candidats : une confusion apparaît entre coordinence et multiplicité. Les deux valeurs étant égales dans cette structure de type blende, il est par ailleurs nécessaire de justifier le résultat donné, tout au moins en rappelant ce qu'est la coordinence.

Beaucoup de candidats semblent ignorer que la cohésion des solides ioniques, covalents, métalliques et moléculaires n'est pas assurée par le même type d'interactions, ce qui génère par ailleurs des propriétés spécifiques qui font l'intérêt de l'étude de ces solides. La proximité des deux éléments silicium et carbone dans le tableau périodique permet ici de conclure sur le caractère covalent de la liaison Si-C dans le solide.

Même si la compacité et la masse volumique sont définies et formulées correctement, les applications numériques correspondantes sont trop rarement exactes. Ici encore, beaucoup de candidats proposent des valeurs pour la masse volumique que le simple bon sens devrait éliminer.

#### *Thermodynamique*

Il est chaque année rappelé dans les rapports de jury qu'une attention toute particulière doit être portée sur les chapitres de thermodynamique. Une extrême rigueur dans les définitions et l'utilisation des grandeurs est nécessaire pour la description thermodynamique des systèmes chimiques. On remarque à la lecture des copies :

- une confusion fréquente entre  $\Delta_f H^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$ ; entre  $S^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ ; entre  $c_p^\circ$  et  $\Delta_r c_p^\circ$
- une utilisation inadaptée et fautive de  $\Delta_r G^\circ$  pour conclure sur l'effet de la température sur la constante d'équilibre, au lieu de l'application de la loi de Van't Hoff

- une absence de distinction entre une réaction thermodynamiquement *favorisée* ( $\Delta_r G^\circ < 0$ ) et une réaction thermodynamiquement *possible* ( $\Delta_r G < 0$ ), qui se traduit par une mauvaise compréhension de ce que peut représenter la température d'inversion.
- une absence d'utilisation de la valeur de la variance (ici,  $v = 1$ , résultat à justifier), qui conduit à conclure sur le *déplacement* d'équilibre alors qu'on provoquait une *rupture* par diminution de pression à température constante.

Cette partie se terminait par une question relative à la surface spécifique d'un catalyseur, qui n'a presque jamais été correctement définie.

### *Utilisation d'un schéma synoptique d'applications*

On peut regretter que peu de candidats aient consacré du temps à la proposition d'une activité réfléchie basée sur le schéma donnant quelques exemples de réactions catalytiques.

L'ensemble des transformations évoquées, excepté les désulfurations qui donneront lieu à une recherche encyclopédique ou sur internet, peuvent être rattachées aux aspects évoqués dans le programme de première S (modification du squelette carboné, aménagement fonctionnel et réactions d'oxydo-réduction, chimie du pétrole) et du programme de terminale S (caractères généraux de la catalyse). Une telle activité est l'occasion de réinvestir des compétences (repérage des groupes fonctionnels en chimie organique, aptitude à écrire une équation de réaction ou une demi-équation d'oxydo-réduction permettant les interconversions entre ces fonctions...), des connaissances (spécificité et sélectivité du catalyseur, isoméries...) et de montrer l'intérêt économique et industriel de la chimie (produits de base de l'industrie, polymères et plastiques, dépollution des gaz d'échappement automobile et des effluents industriels gazeux...). Encore une fois, une connaissance préalable des programmes du secondaire permet d'avoir davantage de recul sur les compétences exigibles et les liens que l'on peut établir avec de nombreuses applications de la chimie.

### Quatrième partie : destruction de polluants organiques dissous par un procédé d'oxydation avancée

#### *Production électrolytique des radicaux HO\**

Le montage à trois électrodes couramment utilisé pour établir le tracé de courbes intensité-potential est mal maîtrisé, et le rôle et la nécessité d'une contre-électrode n'apparaît pas clairement dans les réponses formulées.

De même, la constitution des électrodes couramment employées comme référence n'est pas présentée de manière claire et efficace. Il s'agit finalement d'une application particulière de la formule de Nernst, qui rejoint d'ailleurs la question I.2.1 de détermination d'un potentiel standard d'un couple d'ions complexés à partir du potentiel standard du couple d'ions libres, et pour laquelle nombre de candidats écrivent plus d'une page de calculs (souvent pour aboutir à une réponse fautive) quand trois lignes suffisent. La manipulation de grandeurs relatives aux réactions (constantes d'équilibre) ou aux demi-équations d'oxydo-réduction ( $\Delta_r G^\circ = \pm nFE^\circ$  ou formule de Nernst) doit être maîtrisée et rapide.

Faut-il rappeler que l'électrode standard à hydrogène n'est pas couramment employée en séance de travaux pratiques ?

La lecture des courbes intensité-potential montre que beaucoup de candidats n'analysent pas avec assez de pertinence les informations données dans l'énoncé : nature des espèces présentes initialement, potentiels standard d'oxydoréduction, rapidité des couples mis en jeu. La formulation des questions I.2.5. et I.3.1. devait amener les candidats à ne pas oublier le caractère additif de la mesure des intensités.

Beaucoup n'ont pas saisi le principe de production simultanée des ions fer (II) et de l'eau oxygénée par électrolyse, c'est à dire des deux réactifs nécessaires à la formation des radicaux HO\* selon la réaction de Fenton ; là encore, une lecture réfléchie de l'énoncé permettait de ne pas se tromper...

Enfin, ce procédé est particulièrement non polluant puisqu'il n'utilise qu'eau et dioxygène ; les candidats évoquant une pollution par les radicaux formés n'ont donc pas lu correctement l'énoncé et pas saisi qu'ils étaient ensuite consommés par la destruction du colorant organique.

## *Étude de la dégradation du NET*

Là encore, le lien avec la partie précédente est trop rare : les radicaux HO<sup>•</sup> sont produits de manière continue par électrolyse donc leur concentration est considérée comme constante ; ce ne sont pas ici des intermédiaires réactionnels. L'exploitation des données cinétiques est tout à fait satisfaisante, mais quelques commentaires sont nécessaires sur les questions relatives à la détermination de la concentration en NET en solution. En effet, la limite de linéarité de la loi de Beer-Lambert dépend de l'espèce étudiée, il ne suffit pas de dire que  $c$  doit être inférieure à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  mais il faut apporter une explication : saturation du spectrophotomètre, solution trop opaque, limite de détection et nécessité d'établir une courbe d'étalonnage avec des valeurs de concentration extrêmes qui encadrent la valeur  $c_0$  à déterminer. Enfin, lorsqu'il est demandé d'établir une liste de matériel de travaux pratiques, le jury attend une réponse rédigée et complète, et non une énumération approximative et incomplète de matériel envisageable finalement pour toute séance de TP...

### Cinquième partie : synthèse organique

La notion d'aromaticité (caractère cyclique de la molécule et de la délocalisation complète des électrons) est très mal connue, ainsi que les conditions usuelles de bromation d'un aromatique, qui ne saurait avoir lieu sans un acide de Lewis permettant la formation d'un électrophile suffisamment puissant pour permettre la rupture de l'aromaticité.

Lorsqu'une justification de régiosélectivité est demandée, le jury attend qu'elle soit complète et s'appuie sur des règles à citer : on attendait ici les règles de Holleman et pas seulement une simple mention des effets électroniques de chaque substituant.

Les techniques usuelles de la chimie organique (chromatographie, séchage, recristallisation) sont correctement décrites mais leur principe ou leur nécessité sont trop rarement explicités.

On attendait, pour l'étude CCM demandée, un scénario de TP qui mette clairement en commun tous les résultats des binômes auxquels on aura demandé un travail différent. Le mode opératoire d'une CCM n'était pas demandé dans cette question.

Le passage d'un mélange impur huileux à un produit pur solide peut intriguer des élèves ou des étudiants, qui peuvent donc être amenés à poser cette question à l'enseignant : il est intéressant de savoir donner cette explication en relation avec les propriétés particulières des mélanges binaires en termes de changement d'état.

En ce qui concerne l'écriture des mécanismes, un soin tout particulier doit être apporté au respect du formalisme des flèches : elles doivent partir des doublets et non des charges. Une compréhension des mécanismes courants par une bonne analyse de la réactivité des espèces doit permettre d'écrire des mécanismes analogues sur des substrats différents ; il s'agissait ici, d'écrire une addition-élimination sur le groupement  $-S(=O)_2Cl$ , semblable à  $-C(=O)Cl$ , par action nucléophile de l'amine aromatique 2a. Cette transformation libère HCl, qui peut réagir sur l'amine et limiter son pouvoir nucléophile. La pyridine est donc ajoutée pour capter l'acide formé et ainsi éviter une perte de réactivité de l'amine : puisque l'énoncé rappelait le caractère de base faible de la pyridine, la réponse du type « la pyridine réagit avec l'acide formé » ne pouvait suffire...

Une bonne prévision des multiplicités des signaux RMN permettait l'analyse rapide du spectre fourni.

Le traitement satisfaisant de la partie III n'amène que quelques remarques :

- si une réaction est menée en milieu acide, c'est que la réactivité du substrat s'en trouve accrue : il faut donc envisager la réaction acide-base dès le début du mécanisme ;

- on demandait en III.3. une réaction conduisant à la formation de C=N à partir de C=O (il s'agissait de la formation d'une hydrazone par action de la 2,4-DNPH) et une expérience dans laquelle on fait appel à cette réaction (toute expérience conduisant à la formation d'un dérivé carbonylé que l'on veut identifier, le test à la 2,4-DNPH n'étant pas considéré comme une expérience à part entière).

## **Conclusion générale**

Le sujet était de longueur raisonnable, et certains candidats l'ont intégralement traité. Sur l'ensemble des copies, chaque question a reçu au moins une réponse correcte. Le jury conseille cependant aux futurs candidats de se préparer tout particulièrement aux questions concernant les compétences et la pratique professionnelles (élaboration d'exercices, de séances de TP, d'activités de synthèse ou de découverte...).

Si ce rapport souligne essentiellement les erreurs commises, il faut mentionner tout de même la qualité des meilleures copies qui témoignent d'un bon niveau dans la discipline. Puissent ces réussites encourager les futurs candidats dans une préparation certes difficile à mener de front avec leur activité professionnelle mais qui leur apportera les clés de la réussite.