

3 – CHIMIE

3.1 – Epreuves écrites

3.2 – CHIMIE – Epreuve mixte – filière PC

I) GENERALITES

L'épreuve mixte de chimie a fêté sa troisième année d'existence. Elle se déroule comme les années précédentes dans une salle de travaux pratiques de l'Université René Descartes, dans d'excellentes conditions, de sécurité notamment.

Les examinateurs ont été surpris par le grand nombre de candidats qui ignorent encore le déroulement de l'épreuve, en dépit des indications précises fournies dans les rapports précédents. Rappelons donc que cette épreuve associe la conduite et l'exploitation d'une série de manipulations sur un thème donné à un bref exposé oral. La durée totale de l'épreuve est de 4 heures, incluant le tirage au sort du sujet et le rangement de la paillasse une fois les manipulations achevées.

La partie pratique de l'épreuve porte soit sur la chimie organique, soit sur la chimie des solutions, soit associe les deux disciplines autour d'un thème unitaire. L'exposé oral, d'une durée voisine de 15 minutes, peut porter sur un sujet connexe aux manipulations proposées, mais peut aussi déborder du cadre de celui-ci. La partie expérimentale, associant manipulation proprement dite et exploitation des résultats obtenus dans un compte rendu rédigé, a donc une durée voisine de 3 h 30.

L'épreuve mixte, par sa conception, permet donc aux examinateurs de tester les compétences pratiques et théoriques des candidats. Rappelons que la note finale est attribuée collégialement et intègre la qualité des résultats expérimentaux, de leur exploitation et de l'interrogation orale.

Le but de ce compte rendu n'est pas d'établir un florilège des erreurs constatées par les examinateurs, mais de dégager quelques remarques essentielles permettant aux futurs candidats de ne pas reproduire certaines fautes ou comportements déjà dénoncés dans les rapports des années précédentes, auxquels nous convions les futurs candidats à se reporter.

II) REMARQUES GENERALES

II.1) Conditions pratiques

Nous rappelons aux futurs candidats qu'ils doivent impérativement se munir d'une blouse et du matériel nécessaire pour composer, notamment d'une calculatrice.

Le candidat, après vérification de son identité, tire au sort un sujet. Il est ensuite conduit à la paillasse correspondante, sur laquelle sont présents le matériel et les produits chimiques nécessaires à la conduite de la manipulation proposée.

Les examinateurs présentent le laboratoire aux candidats (place des balances, des ordinateurs, des solvants en libre service, des catalogues de données, des installations d'air comprimé pour le séchage de la verrerie, des spectrophotomètres, etc.) et rappellent les *consignes de sécurité impératives* :

- port **constant** des lunettes de protection (fournies, bien entendu),
- port éventuel des gants en chimie organique, notamment lors de la manipulation des solvants de rinçage de la verrerie,
- collecte des déchets organiques et minéraux dans des récipients prévus à cet usage (il est interdit de jeter des solvants et des solutions de métaux lourds à l'évier).

Enfin les examinateurs rappellent aux candidats qu'ils peuvent poser toutes les questions sur des points du texte qui leur paraîtraient obscurs, le contenu de la réponse étant laissée à la discrétion de l'interrogateur...

Les examinateurs insistent sur l'importance du respect des conditions de sécurité par les candidats, ces derniers étant prévenus que les manquements graves seront sanctionnés, ce qui est arrivé quelques fois. Ont été ainsi pénalisés des candidats au comportement particulièrement dangereux malgré de répétitives injonctions des interrogateurs.

II.2) Le sujet

Compte tenu de la durée de l'épreuve, celui-ci comporte plusieurs manipulations enchaînées ou indépendantes, dont la réalisation ou l'interprétation présentent une gradation dans la difficulté. Les sujets cette année ont pu comporter :

- la synthèse de composés organiques (au moins deux réactions enchaînées),
- l'association de la synthèse et de l'étude d'un produit organique (par spectrophotométrie, cinétique, dosage, etc.),
- la synthèse et l'analyse d'un complexe inorganique,
- l'étude du comportement en solution aqueuse de composés multi-fonctionnels, etc.

Cette liste n'est bien entendu pas exhaustive et de nouvelles manipulations sont introduites chaque année par les examinateurs.

Le texte du sujet est relativement court, mais suffisamment détaillé, notamment au niveau du protocole expérimental. De nombreuses questions sont formulées, permettant au candidat de structurer son compte rendu. Ce texte n'est pas là pour piéger les candidats mais pour les aider. En particulier, lorsque des indications sur la gestion du temps sont fournies, il est plus que conseillé de les suivre.

II.3) La gestion du temps

De nombreux candidats semblent déconcertés par la longueur de l'épreuve et ont beaucoup de mal à organiser leur travail. Certes les exigences sont nombreuses mais elles ne sont pas irréalistes puisque d'excellents candidats ont obtenu la note maximale.

Nous avons noté en particulier que de nombreux étudiants mettent énormément de temps à démarrer leur manipulation, malgré les conseils parfois insistants des examinateurs qui les engagent à prendre rapidement connaissance du sujet et à repérer les « temps morts » dans la conduite des expériences. Il est inutile et inefficace de commencer l'épreuve par l'écriture soignée du mécanisme de la réaction que l'on demande de réaliser si celle-ci met en jeu un chauffage à reflux du solvant d'une durée de 30 minutes. Autant « lancer la manip » et rédiger pendant la durée de celle-ci !

Par ailleurs, l'activité des candidats baisse souvent d'intensité au bout de deux heures. La dernière heure de l'épreuve est rarement utilisée avec profit. Nous avons été souvent déçus d'observer des candidats apparemment « prometteurs » qui obtenaient l'ensemble des données expérimentales au bout de deux heures et qui étaient par la suite incapables de les exploiter pendant le reste du temps. D'autres ne démarrent leurs expériences qu'au bout d'une heure et, bien entendu, ne pouvant achever le travail demandé, sont pénalisés dans la notation.

II.4) Le compte rendu

Complément indispensable de la manipulation proprement dite, il se construit au fur et à mesure de l'avancement du travail, notamment pendant les temps morts (chauffage, refroidissement, cristallisation, évaporation du solvant, etc.) et non pendant les 5 dernières minutes de l'épreuve.

De façon générale, le compte rendu ne doit pas être, comme nous l'avons vu trop souvent, une paraphrase maladroite du mode opératoire proposé. Il est inutile d'écrire sur sa copie que l'on a rempli la burette ou que l'on a lavé trois fois la phase organique à l'eau pour enlever les impuretés (lesquelles ?). L'analyse demandée ne doit pas se réduire à une simple description qualitative des phénomènes observés. À quoi sert la remarque « j'observe la formation d'un précipité blanc » si ce dernier n'est pas identifié et si les équations bilans qui servent à décrire le phénomène ne font apparaître que des espèces solubles ?

Trop de comptes rendus pêchent par l'absence *totale* d'équations bilans. La chimie est la science des transformations de la matière. Ces dernières sont modélisées par l'écriture d'équations bilans qui font apparaître la conservation des atomes et des charges lors des transformations chimiques. Ces équations équilibrées permettent de traduire simplement et clairement la formation des nouvelles espèces à partir des réactifs introduits et leur écriture est nécessaire avant d'envisager tout mécanisme réactionnel et tout calcul théorique, soit-il de rendement ou de concentration molaire.

Le vocabulaire utilisé se doit d'être précis. Le langage doit être clair, les détails inutiles doivent être omis pour ne garder que l'essentiel. Ainsi, il n'y a ni « règle du gamma » ni « règle du $4n+2$ » mais une représentation graphique d'un critère de prévision du sens d'une réaction chimique et un critère nécessaire (non suffisant) d'aromaticité. Il faut éviter aussi les commentaires inappropriés comme « le rendement est de 30 %, ce qui est très bon en chimie organique ». Les expériences proposées aux candidats ont été préalablement testées par les examinateurs dans des conditions identiques à celles de

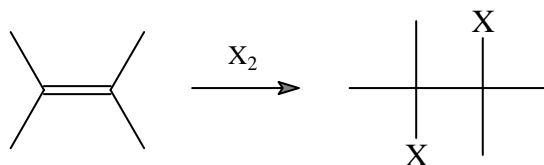
l'épreuve mixte et, lorsque le mode opératoire est suivi avec soin, les rendements obtenus sont très nettement supérieurs à 80 %.

En chimie organique, le sujet comporte pratiquement dans tous les cas l'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire d'un composé. Lorsque les conditions le permettent, il s'agit de l'un des composés mis en jeu dans la manipulation. Nous avons noté cette année une certaine désaffection des candidats pour cette partie de l'étude. Par ailleurs, le laboratoire dispose d'un spectrophotomètre IR, ce qui permet d'enregistrer le spectre correspondant des produits obtenus par le candidat. Comme l'indique le programme officiel des CPGE, l'analyse du spectre ainsi obtenu est une aide à la détermination de la structure du composé. Les examinateurs ont souvent observé que les candidats n'exploitaient pas le spectre de *leur* produit, ne cherchant souvent qu'à utiliser des connaissances théoriques. Ainsi, le dépouillement du spectre IR du produit de réduction d'un composé carbonyle ne doit pas se limiter à l'indication « d'une bande C-H » si sont simultanément présentes une bande caractéristique de vibration d'élongation d'un groupe O-H et celle d'un groupe C=O. Au candidat de faire remarquer que, manifestement, la réduction n'a pas été complète et d'interpréter ce résultat, surtout si les proportions initiales des réactifs n'ont pas été respectées pour une raison ou pour une autre.

II.5) L'exposé oral

Comme il a déjà été indiqué, il porte sur un sujet connexe au thème de la manipulation et utilise les notions acquises *tout au long des deux années de CPGE*. Moment important d'interactivité entre le candidat et l'examinateur, il permet à ce dernier d'évaluer les connaissances et les capacités de synthèse du premier. En fonction du déroulement de l'échange et des réponses du candidat, les questions posées peuvent s'écarter du sujet initial. Les sujets peuvent être généraux ou ponctuels, selon les cas.

Les examinateurs attendent du candidat qu'il mobilise l'ensemble de ses connaissances théoriques et non l'écriture de quelques gribouillis sur un coin de paillasse. Rappelons que la chimie est une science concrète, avec de vraies molécules et non pas des « RX » ou des « ROH ». Les exemples présentés pour étayer l'exposé sont encore trop souvent génériques. Que dire d'un candidat qui présente le déroulement stéréochimique d'une SN2 avec « un $R_1R_2R_3C - X$ sur un OH^- », bien entendu tertiaire ou celui d'une addition électrophile de dibrome sur un alcène générique sous la forme :



Comment alors discuter de la réactivité comparée des différents alcènes ou de la nature de X (non précisée bien entendu) ?

Évidemment l'examinateur pose des questions, demande des précisions, choisit même l'exemple de discussion. Les réponses sont alors très souvent correctes.

III) REMARQUES PARTICULIERES

III.1) Chimie organique

Aspects expérimentaux

Dans l'ensemble, les candidats maîtrisent la manipulation du matériel utilisé en chimie organique. Mais certains confondent encore ballon rodé et erlenmeyer.

Les examinateurs attirent l'attention des futurs candidats sur la nécessité de sécuriser les montages. Un ballon rodé ou un erlen doit systématiquement être attaché à un pied par une pince. Un support boy doit être inséré sous le dispositif de chauffage afin de permettre rapidement le retrait de celui-ci, en cas d'incident toujours possible. Certes les examinateurs interviennent en cas de danger immédiat, mais préfèrent éviter de se brûler les mains...

En général, le matériel nécessaire à la manipulation est propre mais pas toujours sec (il a été rincé, selon les nécessités, soit à l'eau soit à l'acétone). Nombreux sont les candidats qui, mettant en œuvre des produits anhydres et des solvants protégés de l'humidité par du tamis moléculaire, ressentent

le besoin de rincer des pipettes sèches avec de l'eau, puis s'étonnent que la réaction de synthèse de leur organomagnésien ne démarre pas (« de toutes façons, en chimie il y a toujours des problèmes ! »).

Le « transvasement quantitatif » des produits est très rarement maîtrisé. Pour éviter d'inonder la balance avec du bromobenzène, il vaut mieux ne pas verser directement de la bouteille dans le récipient de mesure, mais utiliser une pipette Pasteur munie d'une poire d'aspiration. Pour introduire un solide dans un erlenmeyer, une spatule est le meilleur instrument. L'usage de l'entonnoir à solide est pratiquement méconnu. Il est inutile de mesurer une quantité précise de solide sur une balance « au 1/1000ème de gramme » pour, ensuite, laisser des grains dans la coupelle de pesée, sur le rodage du ballon ou, pire, sur la pailleuse ou le plateau de la balance...

Le choix de la verrerie de mesure (ou, plus généralement, de la méthode de mesure) est très rarement judicieux. Un volume de 30 mL d'éther, utilisé comme solvant d'extraction, ne se mesure pas à l'aide de pipettes jaugées de 10,00 mL et de 20,00 mL mais avec une éprouvette graduée. De même, une solution de concentration connue ne se prépare pas dans un bécher de 100 mL en complétant (sans agiter) au trait correspondant.

Une indication du genre « dans un erlen de 250 mL, introduire 0,010 mole d'acétophénone » déconcerte la très grande majorité des candidats. Certes il n'y a pas de « mole-mètre » dans le laboratoire, mais des balances ou des instruments de mesure des volumes. Rares sont les candidats qui mesurent spontanément les quantités de matière de produits liquides à l'aide de leur masse et non de leur volume, alors que la seconde méthode de mesure est pratiquement toujours moins précise. Rappelons aussi que la très grande majorité des produits organiques liquides utilisés au laboratoire sont des produits purs et que la notion de concentration n'a pour eux guère de sens.

La recristallisation pose de nombreuses difficultés aux candidats. Le principe général en est très souvent connu mais la réalisation pratique proposée est souvent incorrecte (« on dissout dans le solvant et on refroidit »). Lorsque l'examineur demande des précisions, celles-ci sont rarement fournies. Il propose alors une méthode et demande des justifications qui, en général, lui sont apportées.

Signalons enfin que la mise en place d'un réfrigérant ascendant sur un ballon ne doit pas être confondue avec le chauffage à reflux. La durée de reflux doit être mesurée lorsque le milieu réactionnel entre en ébullition, la température à atteindre n'étant pas systématiquement 100 °C.

Aspects théoriques

Dans l'ensemble le cours de chimie organique est connu. Rares sont les impasses totales qui sont faites. Néanmoins, de nombreuses erreurs ont été relevées, tant lors des interrogations orales que dans la lecture des comptes rendus. Rappelons encore une fois la nécessité de l'écriture de l'équation bilan.

La manipulation des réactions d'oxydoréduction en chimie organique pose souvent problème au candidat. Nous avons souvent rencontré la formation de dihydrogène lors d'une oxydation. L'équilibrage de ces réactions est souvent une étape insurmontable, ne parlons pas de l'analyse d'une éventuelle influence du pH du milieu réactionnel.

Rappelons que l'oxydation d'un alcool primaire en milieu aqueux conduit en général à un acide carboxylique et que, pratiquement, seule l'utilisation d'oxydants en milieu non aqueux permet de se limiter à l'obtention de l'aldéhyde, sauf pour quelques alcools très simples comme l'éthanol pour lequel des déhydrogénations catalytiques peuvent être envisagées dans des conditions dures. Lorsque le candidat affirme que l'oxydation permanganique ou chromique usuelle conduit à l'aldéhyde, l'examineur engage la discussion, fournit le résultat et, par l'intermédiaire de questions judicieuses, amène le candidat à raisonner et à interpréter les faits expérimentaux.

Les conditions opératoires des réactions sont rarement connues. Une idée de la température, du solvant, des proportions relatives des réactifs est appréciée. La notion de « milieu basique » est très imprécise pour la majorité des candidats qui ne connaissent pas ne serait-ce que l'ordre de grandeur des pK_A des différents couples acido-basiques mis en jeu dans le programme. Pour déprotoner un phénol, on propose le LDA, toujours aussi à la mode, éventuellement en milieu aqueux. En revanche, pour réaliser la déprotonation quantitative d'une cétone, afin de réaliser une alkylation en α du groupe carbonyle, on suggère la soude aqueuse (« exemple de base forte : HO^- »).

Le cours sur les polymères se résume souvent à l'écriture de la formation du polyéthylène. Une demande d'analyse des propriétés mécaniques en rapport avec la structure tridimensionnelle (*tacticité*) et le mode de polymérisation laisse muets pratiquement tous les candidats. Une étude thermodynamique et cinétique de la formation du polyéthylène (données thermodynamiques fournies ou laissées à l'appréciation du candidat, avec la suggestion de modes de raisonnement) ne débouche que très rarement sur la détermination des conditions opératoires.

Les mécanismes des réactions sont trop souvent bâclés et l'écriture de schémas de Lewis acceptables est rarement obtenue sans intervention de l'examineur. L'écriture de l'ensemble des étapes élémentaires, mettant en jeu le catalyseur éventuel, les transferts de protons et l'obtention du produit final relève du parcours du combattant. Les flèches illustrant le transfert de doublets d'un centre nucléophile vers un centre électrophile partent encore trop souvent de nulle part (ou des charges) pour arriver on ne sait où... En revanche, l'utilisation des orbitales moléculaires dans le modèle des orbitales frontières est souvent plus heureuse (aucune connaissance quantitative n'est bien entendu exigée du candidat, l'usage du logiciel *Hückel*, disponible sur Internet (serveur du CEDIEC de Nice) permet d'obtenir presque instantanément tous les renseignements indispensables). La situation se gâte néanmoins lorsque l'examineur demande naïvement quelles sont les conditions d'application du modèle, puis s'il précise la question en demandant si le contrôle est cinétique ou thermodynamique (réponse la plus fréquente : « haute température donc contrôle thermodynamique »...).

En résumé, les connaissances sont là mais elles sont souvent superficielles.

III.2) Chimie inorganique

Aspects théoriques

Ici le bilan est beaucoup plus mitigé. Les examinateurs, tout à fait conscients de la faiblesse de l'horaire dévolu à l'enseignement de la chimie des solutions et de la difficulté de l'apprentissage de la thermodynamique chimique, insistent néanmoins sur le manque de maîtrise des outils de base.

Lorsque l'on est confronté à l'analyse de résultats expérimentaux, comme une courbe de titrage, la première étape du raisonnement est une modélisation des phénomènes. Pour cela, l'observation précise des phénomènes physiques (changements de couleur, apparitions ou disparitions d'espèces insolubles) est indispensable. Ensuite vient l'écriture des équations bilans qui traduisent, dans les conditions expérimentales choisies, l'évolution des réactifs introduits vers les produits et qui doivent rendre compte des observations. Pour cela, le candidat dispose d'un *Usuel* de chimie où sont recensées les valeurs numériques dont il peut avoir besoin.

C'est seulement ensuite que le calcul peut être abordé. L'usage de formules toutes faites, dont les conditions d'application sont souvent oubliées, est à proscrire dans la plupart des cas. Ainsi, le pK_A d'un couple acide-base ne se détermine par la valeur du pH de la solution à la demi-équivalence d'un titrage que dans des conditions bien précises. Par ailleurs, cette relation n'est pas applicable quand il s'agit du dosage d'un mélange d'un acide et de sa base conjuguée.

Les examinateurs ont noté en particulier les quelques points suivants qui posent problème à de nombreux candidats :

- L'écriture des demi-équations en oxydoréduction : le couple faisant intervenir l'ion thiosulfate est étrangement méconnu, le retrouver à l'aide de l'*Usuel* de chimie est souvent délicat.
- L'analyse des phénomènes en chimie des solutions lorsqu'il y a couplage entre divers phénomènes, comme oxydoréduction et complexation, acido-basicité et complexation, acido-basicité et précipitation
- La lecture des diagrammes binaires faisant apparaître un hétéroazéotrope.
- L'analyse des courbes de dosage conductimétrique, pour lesquelles l'intervention des ions spectateurs est fréquemment oubliée,
- La confusion entre potentiel d'oxydoréduction et potentiel standard dans la prévision du sens des réactions.
- Les calculs de variance sont souvent corrects, mais l'exploitation du résultat et la définition précise sont souvent prétextes à confusions. Dans ce domaine précis, l'obtention d'un résultat numérique sans interprétation est d'une faible utilité.

- Le cours sur la structure des ions complexes dans le cadre de la théorie du champ cristallin, évoqué lors d'une synthèse et d'une analyse de complexe, est soit parfaitement connu, soit totalement ignoré. Rappelons aux candidats qu'ils sont susceptibles, aux concours, d'être interrogés sur l'ensemble du programme des deux années de Classes Préparatoires.

Au chapitre des satisfactions, notons le bon usage en général des diagrammes d'Ellingham et des courbes de polarisation électrochimique à propos de l'élaboration des matériaux métalliques.

Aspect expérimental

Sur le plan expérimental proprement dit, les examinateurs relèvent comme les années précédentes des difficultés sur les points suivants :

- La préparation d'une solution par dissolution d'un solide pose des problèmes à la majorité des candidats, qui ne maîtrisent pas la notion de « transvasement quantitatif ». Rappelons aussi qu'une solution de volume égal à 100,0 mL et de concentration donnée ne se prépare pas en ajoutant 100,0 mL de solvant à la masse de solide calculée, que les solutions préparées dans les fioles jaugées doivent être homogènes avant que l'on ne puisse ajuster leur volume au trait de jauge et qu'il faut aussi retirer l'éventuel barreau magnétique avant cet ajustement (lequel barreau doit être rincé avec le solvant de dilution, les eaux de rinçage étant ajoutées au contenu de la fiole).

- Il est certes judicieux de rincer la pipette qui va servir à prélever la solution à doser, mais pas à l'eau.

- Le choix de la verrerie utilisée : bécher, erlen, éprouvette graduée, pipette, fiole jaugée, est encore trop souvent laissé au hasard. Le choix de l'instrument doit être dicté par la précision requise sur le volume délivré.

- L'éternelle question : « jusqu'à quand continuez-vous l'addition du titrant ? » laisse souvent perplexe le candidat. Il faut attendre que les propriétés chimiques de la solution (ordre de grandeur du pH, par exemple) soient comparables à celles du titrant.

- L'analyse des courbes de titrage et la détermination des volumes de fin de titrage, permettant les calculs théoriques du ou des volumes d'équivalence pose moins de difficultés que les années précédentes. L'usage des tableurs-grapheurs permet d'éviter la sempiternelle méthode des tangentes, encore trop souvent mise en œuvre. Les fameux « cercles osculateurs » ne sont que rarement évoqués par les candidats. Ces deux méthodes, peu fiables et souvent inadaptées, notamment en oxydoréduction où les phénomènes cinétiques sont prépondérants, laissent la place à l'étude de la dérivée ou de la dérivée seconde de la courbe de titrage. La méthode de *Gran* est rarement suggérée en acido-basicité.

- Le choix des électrodes de mesure est, dans la majorité des cas, tout à fait convenable, d'autant plus que les électrodes adaptées sont systématiquement fournies. Néanmoins, il subsiste encore quelques candidats pour lesquels la nécessité de fermeture d'un circuit électrique semble ne pas être une évidence, même en chimie.

IV) CONCLUSION

Les examinateurs sont conscients que l'épreuve mixte est une épreuve longue, exigeante, qui demande une préparation sérieuse. La pratique expérimentale ne s'improvise pas sur le coin d'une paillasse. Mais un candidat volontaire, utilisant avec profit les notions acquises pendant les séances de travaux pratiques des deux années de CPGE, gérant convenablement le temps imparti et exploitant avec soin les résultats expérimentaux obtenus, laisse une excellente impression et se voit gratifié d'une excellente note. Une moyenne de l'ordre de 11/20 et un écart-type supérieur à 3.5 permettent à cette épreuve de jouer son rôle de classement.