

3 - CHIMIE

3.1 - Épreuves écrites

3.1.B - CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet de cette année se composait de 2 parties indépendantes. Certains candidats ont abordé l'intégralité du sujet, ce qui montre que sa longueur était bien adaptée à la durée de l'épreuve.

La seconde partie (chimie organique : synthèse de la cortisone) était relativement classique et ne présentait guère de difficulté.

La première partie (chimie-physique : étude d'un système binaire) a visiblement été mal perçue par les candidats, sans doute déroutés par l'originalité de l'étude proposée. Insistons cependant sur le fait que son traitement ne nécessitait que des connaissances censées être acquises au niveau PC. Encore fallait-il les maîtriser suffisamment, dans leurs concepts, leurs fondements et leurs applications, pour les appliquer à un sujet nouveau : ne s'agit-il pas là des qualités qui seront demandées à un futur ingénieur ? Remarquons également que dans cette partie, les questions 1 à 6 d'une part et 20-21 d'autre part permettaient d'obtenir facilement des points.

Sans relever cette année de prestations extrêmement brillantes, le jury a cependant eu la satisfaction de lire de très bonnes copies, lesquelles traduisaient clairement, dans leur présentation et leur rédaction, une excellente maîtrise des connaissances.

Le traitement rigoureux de la partie B, couplé au traitement des questions 1-6 et 20-21 de la partie A, permettait à lui seul d'obtenir une note nettement supérieure à 10/20.

Mis à part quelques exceptions, lesquelles ne sauraient mettre le correcteur dans de bonnes dispositions et traduisent quasi systématiquement le faible niveau des candidats concernés, la grande majorité des copies est présentée de façon convenable.

De façon générale, l'ensemble des remarques faites dans le rapport 2000 reste valable ici, et le jury invite les futurs candidats à en prendre connaissance.

En particulier, il est recommandé à nouveau :

- * de lire intégralement le sujet avant de se précipiter à la rédaction afin de comprendre sa cohérence, la démarche proposée et le but auquel arriver,
- * d'avoir à l'esprit des ordres de grandeur des quantités pouvant être rencontrées,
- * d'utiliser un vocabulaire clair, rigoureux et concis,
- * de justifier sérieusement les résultats obtenus, le jury ne se laissant pas abuser par des formules trop vagues ou des raisonnements trop flous,
- * de toujours s'interroger quelques instants sur la pertinence et la cohérence d'un résultat trouvé.

II) REMARQUES PARTICULIERES

2.1 - Partie A

L'atomistique abordée dans les questions 1 à 3 relève du seul cours. Le jury a été surpris de voir que de nombreux candidats n'ont pu donner la configuration électronique du nickel. La théorie du champ cristallin est, quant à elle, soit très bien maîtrisée, soit totalement ignorée... soit réinventée, cas le plus fréquent, et justifiée alors par des "raisonnements" qui seront qualifiés, pudiquement, d'*aléatoires*. La sous-question sur les "mesures magnétiques" a souvent été mal traitée, même par ceux qui avaient exposé la théorie du champ cristallin de manière correcte, en particulier, il y a parfois confusion avec la RMN, alors qu'il s'agit ici, implicitement, de RPE.

Plusieurs candidats confondent "dégénérescence" et "levée de dégénérescence".

La cristallographie est souvent bien traitée. On notera cependant des erreurs inacceptables dans la détermination de l'atomicité des mailles ou des coordinences. Il y a d'ailleurs parfois confusion entre ces deux concepts. La compacité donne parfois lieu à des définitions assez fantaisistes. Quelques candidats sont partis du principe que les deux formes allotropiques avaient même paramètre de maille, ce qui, certes, simplifiait les calculs... mais est grossièrement faux. Les conditions de tangence (ou de contact) sont rarement exposées clairement.

Si la réponse à la question 6 est donnée par le bon sens, le jury aurait apprécié de voir plus souvent des justifications mentionnant les lois de déplacements des équilibres. Une regrettable erreur subsistait dans le sujet (inversion de cc et cfc dans le premier tableau) : le jury a accepté toute réponse cohérente (évolution vers la phase la plus compacte, indépendamment du nom que lui donnait le candidat).

La question 7 a permis de mettre en évidence la méconnaissance de très nombreux candidats quant aux systèmes binaires et, en l'occurrence, la plus complète absence de rigueur dans le vocabulaire. Sont confondus, sans scrupule, azéotrope, eutectique, composé défini, fusion congruente, etc... Elle montre également que les candidats sont nombreux à ne pas savoir sinon construire, du moins utiliser, un diagramme binaire : dans de nombreuses copies, la part d'invention présente dans la réponse est loin d'être négligeable !

La question 8 est souvent bien traitée, mais parfois non justifiée. La distinction "insertion"/"substitution" semble être ignorée de quelques candidats auxquels la définition du terme "miscibilité" échappe peut-être également.

La question 9 est souvent traitée de façon correcte, au contraire de l'analyse thermique demandée à la question 10, cette dernière ayant donné lieu à toutes les fantaisies.

La question 11 a été particulièrement décevante car les problèmes de variance apparaissent très régulièrement dans les sujets... et font, de façon quasi-systématique, l'objet d'un commentaire dans les différents rapports. Le jury apprécierait que les candidats donnent une définition de la variance avant de se lancer dans l'application du fameux " $c+2-\omega$ ", ou de ses variantes. Par ailleurs, il exige, lors de l'utilisation de cette formule, que toutes les notations soient expliquées et que la valeur des quantités à leur associer soit justifiée explicitement.

Les candidats ont par ailleurs du mal à comprendre la signification physique d'une variance nulle.

Les questions 12 et 13, très peu abordées, ont été également très mal traitées du fait de la méconnaissance du "théorème des moments" et de la manière de l'utiliser.

Les questions 14-16 ne nécessitaient que la lecture correcte du diagramme 3.

Les questions 17-19 ont été rarement abordées, et encore plus rarement avec bonheur.

Enfin, les questions 20 et 21 présentaient un exercice classique de cinétique. Souvent abordées, elles ont été assez bien traitées... si l'on excepte les applications numériques et les incertitudes quant aux unités à utiliser. Le jury regrette, une fois encore, de ne pas avoir trouvé plus de tracés de $\ln(k) = f(1/T)$. S'il est clair que, vu le libellé de la question et l'expérience des candidats en la matière, ces derniers se doutent qu'il va s'agir d'une droite... encore faudrait-il qu'ils le vérifient !

2.2 - Partie B

La partie de chimie organique est en général mieux traitée que la partie précédente et les commentaires en seront plus succincts et plus généralistes.

Les questions "de cours" sont bien traitées. Le jury a cependant eu la surprise de trouver des nombres d'insaturation non entiers, ce qui n'a pas eu l'air de choquer les candidats concernés.

Les règles CIP sont connues et généralement maîtrisées.

Par contre, la question 3 a mis en évidence chez certains candidats des confusions surprenantes entre IR et RMN.

Par ailleurs, de nombreux candidats ne savent pas expliquer le déplacement des bandes IR induit par des effets de conjugaison. On veillera à ne pas confondre "élongation", "fréquence", "nombre d'onde", "longueur d'onde". On évitera de parler de "droite" et de "gauche" du spectre IR, termes auxquels on préférera "vers les petits nombres d'onde" ou "vers les grands nombres d'onde". Pour illustratifs qu'ils soient, l'adjectif "patatoïde" et l'expression "patate alcoolique" seraient peut-être à proscrire à l'écrit.

La réaction de Diels-Alder est bien connue mais, si une bonne partie des candidats arrivent à déterminer le résultat final de la question 5, très rares sont ceux qui arrivent à en donner une justification claire à l'aide de diagrammes d'OM.

Certains confondent même OA et OM...

La question 9 (avec la question 13 et la question 18) a laissé le jury perplexe quant à la maîtrise de langage des candidats. Beaucoup sont incapables de donner des noms à des réactions que, par ailleurs, ils connaissent (en général). Confusion entre oxydation et réduction, entre hydrolyse et hydratation. Et encore entre : estérification, hydrolyse, saponification, "désestérification", ou entre "dihydrogénation" et "déshydrogénation".

Le jury a également eu la surprise de voir de nombreux candidats réaliser des saponifications en milieu acide, ou des ozonolyses avec des ions permanganate...

La transestérification de la question 15 n'est pas toujours vue.

En se laissant guider, la plupart des candidats ont pu traiter la question 16 sans difficulté.

La question 19 a donné lieu à de nombreuses réponses, mais trop rarement justifiées sérieusement.

L'écriture des mécanismes laisse encore à désirer : moins dans la représentation des déplacements d'électrons au moyen des flèches conventionnelles (chose qui semble désormais acquise par la plupart des candidats), que dans l'équilibration, ou non, des étapes mécanistiques intervenant, par exemple, dans les estérifications, énoles, saponifications, etc...