

EPREUVE DE CHIMIE

Durée : 3 heures

PRESENTATION DU SUJET

Le problème illustre différents aspects de la chimie du bore en quatre parties indépendantes :

- Etude du bore et de ses voisins ; propriétés atomiques du bore,
- Etude thermodynamique de l'élaboration du carbure de bore,
- Utilisation d'un composé du bore comme agent de blanchiment,
- Synthèse de la bervastatine.

COMMENTAIRE GENERAL DE L'EPREUVE

Le sujet de chimie PC proposait d'aborder différentes parties du programme des deux années de préparation en équilibrant les questions de chimie organique et générale (aussi bien dans le volume des questions que dans le barème). Point fort des programmes PCSI et PC, les travaux pratiques ont fait l'objet de nombreuses questions, qui ont permis de jauger les connaissances pratiques des futurs ingénieurs.

Il est à noter que le jury a tenu compte de la longueur relative du sujet dans son barème de notation.

Les correcteurs ont apprécié des copies en général bien présentées, respectant la numérotation des questions. En revanche, l'orthographe et la grammaire sont souvent malmenées ; on ne compte plus dans les copies les « on rempli, ou remplie, pour arraché...l'énergie et croissante... ». Si la syntaxe laisse à désirer ; le vocabulaire scientifique est souvent très peu précis, incorrect ou créé pour les besoins de la cause ; on peut citer le pagnolesque "accide" de "browncheted", la très tragique "esthérification" ... réfrigérateur (réfrigérant), condensateur (condenseur...). On apprend que les métaux fusionnent, les courbes s'intersectent, les électrons s'appareillent (avec une orthographe variée)... Chez certains, heureusement rares, il faut lire à haute voix la copie pour comprendre ce qui est écrit !

Si l'orthographe pose problème, le calcul aussi ! Si les questions qualitatives reçoivent des questions souvent justes, le moindre calcul littéral ou numérique (avec des calculatrices autorisées) conduit à des erreurs, sans doute par manque de dextérité, d'entraînement ou de rigueur.

Enfin pour en terminer avec les griefs, il est regrettable que de nombreuses questions de cours classiques ne conduisant qu'à des réponses évasives, tronquées ou carrément fausses.

ANALYSE PAR PARTIE

1^{ère} Partie : étude du bore et de ses voisins

Cette étude atomistique, pourtant classique et très proche du cours, n'a été dans l'ensemble que très moyennement réussie. Notons toutefois que quelques candidats l'ont faite correctement, dénotant une bonne maîtrise du cours de PCSI.

Rares sont les candidats qui savent déterminer les degrés d'oxydation possibles pour un élément du tableau périodique. L'affinité chimique n'est pas mieux connue que d'aucuns

confondent avec l'énergie d'activation ou bien l'affinité chimique ... ; elle est le plus souvent définie comme l'opposée de l'énergie d'ionisation. L'étude de l'évolution des propriétés atomiques conduit en général à des phrases vides de sens : "l'énergie évolue (comment ? le correcteur doit le deviner) de gauche à droite et de haut en bas".

2^{ème} Partie : Etude thermodynamique de l'élaboration du carbure de bore

Les diagrammes d'Ellingham, marronnier du concours, sont en général traités mais de façon trop approximative, les calculs n'aboutissant que rarement au bon résultat. L'utilisation de l'affinité chimique est soit refusée soit ne conduit pas à une démonstration juste, rigoureuse ou honnête.

Le diagramme binaire Bore-carbone était ensuite abordé. Les questions qualitatives ont été assez bien traitées dans leur ensemble, même celles qui concernaient le diagramme fourni qui, à première vue, pouvait dérouter. En revanche, ici encore, les calculs sont souvent faux : par exemple, justifier la formule B_4C dans la question B2f fut souvent l'occasion d'escroqueries intellectuelles de grande ampleur ! Les calculs de variance même justes sont rarement justifiés. Nous avons même trouvé dans des copies quelques variances négatives ...

3^{ème} Partie : Utilisation d'un composé du bore comme agent de blanchiment

Cette partie concernait essentiellement l'étude d'un diagramme E-pH simplifié et d'un dosage potentiométrique. Le schéma de Lewis de la première question est souvent juste mais les nombres d'oxydation des atomes sont en général faux.

La loi de Nernst n'est pas toujours exacte, sans doute à cause de la confusion fréquente entre oxydant et réducteur, ou encore entre les logarithmes népérien et décimal. Pour la majorité des candidats qui avaient bien tracé le diagramme E-pH, la dismutation de l'eau oxygénée n'a pas posé de problème. En revanche, nombreuses sont les erreurs sur la réaction du dosage, les électrodes utiles pour suivre un dosage potentiométrique.

L'exploitation de l'équivalence pose aussi problème : la relation du type $C_A V_A = C_B V_B$ n'est pas toujours valable : attention aux coefficients stoechiométriques ! Peu de bons titres du borate ont été obtenus.

4^{ème} Partie : Le bore en chimie organique

Cette partie proposait une synthèse d'un médicament.

L'estérification du phénol n'a pas souvent été reconnue car le produit n'avait pas été élucidé à la première question. Plus étonnant, de nombreux candidats ont trouvé l'estérification et n'ont pas interprété le spectre RMN très simple de l'ester. Le rôle de la pyridine n'est pas compris (il a été noté que la pyridine servait à capter les ions chlorures nocifs ..., d'autant plus curieux que l'estérification utilisait l'anhydride !

L'acylation n'a en général pas posé de problème à la grande majorité pas plus que la synthèse du dérivé de Grignard (même si la régiosélectivité n'est pas comprise). Par contre, l'hydrolyse d'un Grignard conduit trop souvent à RX ou ROH et $AlCl_3$ possède parfois un doublet non liant sur Al.

Une élimination conduisait au composé 13 : beaucoup la confondent avec une substitution avec un sulfonate comme nucléophile. La réactivité du cétoester 15 a été bien comprise même si là encore les justifications ne sont pas toujours rigoureuses.

Les questions de stéréochimie sont souvent abordées mais le composé méso n'est pas toujours reconnu et la détermination des stéréodescripteurs R ou S n'est pas justifiée.

Cette partie faisait l'objet de nombreuses questions expérimentales, qui n'ont pas été bien réussies : l'ampoule de coulée isobare dont le tube latéral ne sert à rien car au dessus du

robinet, les montages à reflux confondus avec les montages à distiller. NaH souvent confondu avec le métal Na ; le principe de la CCM apparenté à une recette de cuisine.

ANALYSE DES RESULTATS :

Comme dans les derniers concours, le barème était adapté à la diversité et au grand nombre de questions et favorisait les questions simples ainsi que les questions proches du cours. Les résultats sont moyens : les notes obtenues s'étalent du médiocre à l'excellence ; plusieurs candidats maîtrisant bien les différents aspects pratiques et théoriques du programme ont obtenus un total de points très honorable et se distinguent ainsi de ceux qui masquent leur incompétence dans un jargon fumeux ou vont à la pêche au point sans comprendre réellement la problématique des exercices qui étaient proposés.

Après un traitement informatique ramenant le barème à 20, la moyenne de l'épreuve s'élève à 8,61 avec un écart-type de 3,23.

CONSEILS AUX FUTURS CANDIDATS

Les recommandations données par le jury lors des dernières sessions du concours restent malheureusement d'actualité, à croire que les professeurs n'incitent pas leurs élèves à consulter les rapports des concours. Parmi celles-ci, rappelons quelques nécessités :

- nécessité d'un apprentissage approfondi du cours ; en particulier, doivent être connues par cœur les définitions qui permettent d'avoir un langage scientifique clair et précis , les théorèmes et principaux résultats ou les formules du cours avec leurs hypothèses, les démonstrations classiques, les réactions de la chimie organique avec leurs conditions expérimentales et leur mécanisme.
- nécessité de l'apprentissage des méthodologies en TD et en TP car ne l'oublions pas, la chimie est une science expérimentale.
- nécessité de l'apprentissage de l'honnêteté et de la rigueur intellectuelle indispensable à de futurs ingénieurs.
- nécessité de maîtriser les bases de la langue française.