

3 - CHIMIE

3.1 - Épreuves écrites

3.1.C - CHIMIE - filière PSI

I) REMARQUES GENERALES

L'épreuve de Chimie 2001, centrée sur le titane, était construite, de manière assez équilibrée, en trois parties : une étude cristallographique, une étude thermodynamique, l'utilisation de composés du titane en chimie organique. Dans cette épreuve, de nombreuses questions étaient indépendantes.

La correction d'un peu plus de 3000 copies n'a pas posé de problèmes sérieux aux correcteurs, aucune question n'était ambiguë ou susceptible de débats. La moyenne est légèrement supérieure à 9,5 avec un écart type supérieur à 4. On veillera à ne pas interpréter cette petite baisse de la moyenne par rapport aux années précédentes, la structure du concours ayant été modifiée.

L'expression « **assez satisfaisant** » ne peut décrire l'impression d'ensemble. En fait, on perçoit plutôt deux types de population : dans un cas les connaissances sont globalement correctes, mais la mise à l'écrit peut être difficile d'où la possibilité d'erreurs. Dans l'autre, les connaissances sont faibles, et on s'efforce de grappiller quelques points par ci par là.

A propos des points dits « de présentation et de rigueur scientifique » :

Avant de développer les trois parties du sujet, un mot sur la qualité matérielle des copies : il y a **l'obligatoire** : des questions bien séparées, des explications courtes, simples mais construites, des résultats mis en valeur. Il y a **l'agréable** : quelques traits, un graphe propre, et légendé, un schéma, des résultats encadrés. Il y a le superflu : la quadrichromie, ou la vue trois-quart de profil avec axe plongeant qui ne rapporte rien. Il y a aussi la **qualité scientifique** et le **bon sens** : des réponses absurdes, des contre-sens, des ordres de grandeur numériques invraisemblables, des démonstrations qui tournent en rond jusqu'à aboutir au résultat, comme par hasard. C'est tout cela qui est jugé par les quelques points correspondants à la « **note de présentation** ». Un exemple : dire que le titane est un matériau utilisé dans l'aéronautique et l'espace alors qu'on vient de trouver une masse volumique en kg/m^3 de l'ordre de 10^{-26} ou proche de 10^{42} n'améliore pas la présentation de son travail !

II) REMARQUES PARTICULIERES

Quelques observations regroupées en trois parties :

2.1- Le titane et ses états métalliques (questions 1 à 4)

Les configurations électroniques sont toujours difficiles à établir : on n'arrive pas souvent jusqu'à $Z=22$. La notion d'élément de transition est peu connue, le titane est souvent un alcalino-terreux, et les premiers électrons extraits sont souvent les électrons 3d.

La partie cristallographie, enseignée en 1^o année, n'a pas rapporté le maximum de points, comme on s'y attendait. Le vocabulaire est souvent approximatif, avec quelques confusions. Lorsque les schémas demandés ne sont pas soignés, les réponses ne suivent pas (erreurs sur les décomptes d'atomes, erreurs sur les relations géométriques). Les applications numériques doivent être clairement posées, sinon on va à la catastrophe dans les exposants. On note aussi que peu de candidats connaissent la détermination expérimentale des structures grâce aux figures de diffraction des rayons X. Enfin quelques calculs géométriques pourtant simples semblent poser de graves difficultés.

Dans une filière où le thème « matériaux » est dominant, une solide révision des structures cristallographiques devrait être conduite durant la deuxième année.

2.2- La thermodynamique chimique (questions 5 à 11)

Il apparaît dans cette partie une interrogation de fond : **l'algébrisation des notations**, et l'énoncé de **règles cartographiques** n'organiserait-elles pas la confusion ? Il semblerait évident qu'à ce stade, tous les candidats maîtrisent les opérations : j'ajoute, je soustrais, je multiplie par deux, mais les correcteurs peuvent affirmer, sur preuve, que le terme tous ne représente pas ici la moitié !

Donc, sérieusement, je prends les produits, je prends les réactifs : les grandeurs standard de réaction s'obtiennent en sommant sur les produits, puis sur les réactifs, et en faisant la différence des deux sommes.

J'exprime une réaction dans le bon sens : dans un diagramme d'Ellingham, c'est dans le sens de la formation de l'oxyde. Je rapporte les réactions aux coefficients stoechiométriques imposés par l'énoncé. Alors, la réaction favorisée dans les conditions standard se déroule entre le métal le plus réducteur, et l'oxyde métallique le plus aisé à réduire, donc...

Par contre, « **dessus, dessous, la règle du gamma,....** », ces énoncés cartographiques n'ont de signification que si on se place dans des conditions de construction parfaitement normalisées. Donc, mettre de l'ordre et structurer.

Enfin il faut rappeler la notion de **coefficient stoechiométrique** : une réaction doit être écrite avec la bonne stoechiométrie, et le calcul des grandeurs standard de réaction doit tenir compte de cette même stoechiométrie.

A ce stade une remarque : les erreurs numériques rencontrées ne sont pas dues à des difficultés de calcul (donc à la non utilisation des calculatrices), mais bien à ces problèmes de signes et à la non prise en compte de ces coefficients. L'enthalpie standard de formation de CO est proche de -100 kJ/mol de CO. La réaction se formulant $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, le coefficient stoechiométrique du monoxyde de carbone est 2, donc l'enthalpie standard de réaction est de l'ordre de grandeur de -200 kJ/mol.

Notons enfin que la réalisation de deux réactions **inverses**, à des températures différentes, comme méthode de purification semble poser problème à de nombreux candidats.

2.3 - La chimie organique (questions 12 à 17)

Dans cette filière la chimie organique possède un statut bien délicat à cerner : on sait d'abord que certains candidats l'ont pratiqué en 1^o année, d'autres non. Il faut tenir compte aussi des aménagements du programme induits par l'arrêté du 26/2/1998 publié au BOEN n°14 (2/04/1998).

Il n'est donc pas étonnant de relever une grande disparité dans le traitement de cette partie. Cette disparité apparaît par exemple :

- Dans le vocabulaire : signe + du tartrate de diéthyle (attribué souvent à l'état de carbocation, ou son utilisation comme catalyseur),
- Dans la méconnaissance de la nomenclature : R, S, Z, E, nucléophile, électrophile, addition anti. D'ailleurs, les règles lexicographiques de présence ne sont pas clairement énoncées, et appliquées.
- Dans l'écriture des réactions et des mécanismes, comme celui de la bromation du (E) but-2-ène.

Le volume de connaissances nécessaire à la compréhension des quelques réactions du programme n'est pas énorme. On ne peut qu'inviter les candidats à faire cet investissement minimum qui peut s'avérer extrêmement productif.

III) CONCLUSION

Dans cette filière, l'épreuve de Chimie ne doit pas exiger des connaissances très avancées. Mais ces connaissances doivent être solides et structurées. Leur mise en forme doit être claire et rapide. Les réponses doivent être argumentées et les ordres de grandeur raisonnables (ou critiqués).

C'est ce que les correcteurs ont pu apprécier dans de nombreuses copies. Leurs remarques ont essentiellement pour but de permettre à des candidats capables, mais encore brouillons, de rejoindre ce groupe des meilleurs.