

EPREUVE DE CHIMIE

Durée : 3 heures

Le problème, composé de quatre parties totalement indépendantes, illustre différents aspects de la chimie du cobalt :

Deux étapes de la métallurgie du cobalt :

- étude thermodynamique de l'extraction du cobalt par le procédé de sulfatation,
- électrolyse du sulfate de cobalt

L'étude cinétique de la polymérisation du butadiène catalysée par un sel de cobalt constituait la troisième partie.

La dernière partie totalement dédiée à la chimie organique étudiait quelques étapes de la synthèse de la cortisone.

COMMENTAIRE GENERAL DE L'EPREUVE

Ce sujet portait sur différentes parties du programme des deux années de préparation ; la chimie organique ayant une part moins importante que les années précédentes comptait pour un tiers environ.

Le jury a tenu compte de la longueur relative du sujet dans son barème de notation. Les correcteurs ont apprécié que les copies soient en général bien présentées et aérées, respectant la numérotation des questions ; par contre, l'orthographe et la syntaxe ont été jugées très approximatives !

Le vocabulaire scientifique est lui aussi souvent approximatif : *initialisation* pour *initiation* en cinétique, *réduction* pour une oxydation ...

Les unités sont parfois absentes, comme pour la tension d'électrolyse ; elles sont souvent fausses comme pour la constante de vitesse ou enfin, une unité est donnée au logarithme d'une valeur : par exemple pour les coordonnées du diagramme qui liait le logarithme de $p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}$ à celui de $p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$.

ANALYSE PAR PARTIE

1^{ère} Partie : Grillage sulfatant du sulfure de cobalt

Cette étude thermodynamique a été abordée par quasiment tous les candidats ; elle n'est que très moyennement réussie dans l'ensemble, le plus grand nombre s'étant arrêté avant le tracé du diagramme, par ailleurs, il y a eu de trop nombreuses erreurs de calcul.

Certains candidats, néanmoins, l'ont traitée jusqu'au bout avec la rigueur nécessaire, montrant ainsi leur bonne maîtrise du cours de thermochimie.

Certaines réponses, non justifiées n'ont pas été comptabilisées : ainsi pour la question A1*a, il ne suffisait pas de dire que la réaction était exothermique, encore fallait-il préciser le signe, voire la valeur de l'enthalpie standard de réaction. Cette notion, normalement acquise dans le secondaire n'est pas assimilée par tous...et si le caractère exothermique de la réaction était

reconnu, les conséquences pour gérer cette exothermicité dans le réacteur n'étaient pas précisées.

Comme nous le rappelons dans tous les rapports d'épreuve depuis des années, la notion d'affinité chimique est souvent confondue avec celle « d'affinité chimique standard », les domaines d'existence de chaque solide ($A1*d$) ne peuvent donc pas être déterminés.

5% des candidats, qui ont profité de la progression des questions, et qui ont su faire une analogie avec les deux diagrammes donnés, ont réussi à tracer celui du cobalt ; l'ensemble des questions A4 a par la suite été bien traité.

2^{ème} Partie : Electrolyse du sulfate de cobalt

L'électrochimie, peut être victime de sa place dans le sujet a été la partie la moins souvent abordée et la moins bien réussie par ceux qui l'ont cherchée.

Le jury a dès lors particulièrement apprécié les quelques bonnes études de cette électrolyse.

Trouver les réactions aux électrodes semble être souvent une gageure : couples faux, notamment car la composition de la solution fluctue d'une copie à l'autre ... , confusion entre anode et cathode, entre réduction et oxydation, entre E et E°.

3^{ème} Partie : Cinétique de polymérisation du butadiène

Montrer que la cinétique n'est pas d'ordre un à l'aide de la notion de temps de demi-réaction consiste le plus souvent en une paraphrase du cours sans qu'il n'y ait aucune justification correspondant à ce cas particulier : de nombreux candidats se contentent d'affirmer que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale ou que „l'allure de la courbe“ ne correspond pas à une réaction du premier ordre....

La loi d'Arrhénius est souvent fautive, le facteur préexponentiel qui garantit la dimension est absent.

La vitesse de polymérisation n'est pas souvent juste (rarement abordée d'ailleurs) et certains se risquent à écrire des formules tout droit sorties de la calculette ... mais fausses ici !!!

L'expression des vitesses de propagation pose problème, la constante d'équilibre est confondue avec une constante de vitesse.

4^{ème} Partie : Synthèse de la cortisone

Cette partie a été abordée par la plupart des candidats et a parfois été très bien réussie.

La réaction de Diels-Alder ainsi que son traitement sont bien connus ; les candidats expliquent la stéréosélectivité par la règle endo (qui est hors programme) ce qui est inutile ; c'est l'approche supra-supra qui conditionne la stéréosélectivité de la réaction.

Le vocabulaire donne lieu à des confusions : cétolisation, aldolisation, acétalisation...

Concernant les mécanismes demandés, celui de l'acétalisation n'a, en général, pas posé de problème, rappelons néanmoins que ce mécanisme est réversible ; l'addition d'un organomagnésien sur un chlorure d'acyle donne lieu à beaucoup de fantaisie ...

Rappelons qu'une élimination sur un dérivé halogéné primaire nécessite un chauffage du milieu mais aussi une base forte.

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 ; un candidat maîtrisant bien les bases du programme pouvait obtenir un total de points très honorable et se distinguer de ceux qui appliquent des « recettes » sans en comprendre le fondement.

Toutes les questions, prises individuellement, ont été correctement résolues par un certain nombre de candidats. Les meilleurs d'entre eux sont parvenus à résoudre 70 % du problème.

Après un traitement informatique ramenant le barème à 20, la moyenne de l'épreuve s'élève à 8,95 avec un écart-type de 3,14.

CONSEILS AUX FUTURS CANDIDATS

Les recommandations données par le jury lors des dernières sessions du concours restent malheureusement d'actualité.

Parmi celles-ci, rappelons quelques nécessités :

- nécessité d'un apprentissage approfondi du cours et des méthodes de raisonnement. 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 de la rigueur intellectuelle indispensable à de futurs cadres de l'industrie.
- nécessité de maîtriser les bases de la langue française.