

Concours Centrale-Supélec

Rapport du jury

pour les épreuves de la filière PC

Session 2024

Chimie-informatique

Présentation du sujet

L'épreuve orale consiste en une présentation en 30 minutes du traitement, préparé par le candidat pendant 30 minutes, d'un sujet comportant éventuellement quelques parties distinctes. Les candidats ont à leur disposition des données (classification périodique des éléments, constantes physico-chimiques, allure des orbitales atomiques d , tables de RMN et IR) dont ils doivent, éventuellement et à leur initiative, extraire des informations utiles à la résolution de différentes questions. Certains sujets nécessitent quelques lignes de programmation en langage Python.

Les sujets conçus pour l'épreuve s'appuient sur les compétences de la démarche scientifique. Ils permettent aux candidats de montrer leur capacité d'appropriation et d'analyse du problème (reformulation d'une problématique, formulation d'hypothèses, analyse de données tabulées ou graphiques), leur aptitude à proposer un axe de résolution, à réfléchir et à porter un regard critique sur les résultats obtenus ou fournis (ordre de grandeur des valeurs calculées, exploitation des conditions opératoires d'une transformation, évaluation de la pertinence d'une analyse rétro-synthétique).

L'autonomie, la prise d'initiative, la capacité d'interaction et d'échange, de communication orale dans un langage scientifique pertinent et adapté sont évaluées de manière transversale sur l'ensemble des questions du sujet.

Analyse globale des résultats

La majorité des candidats a intégré les attendus de cette épreuve et les prestations sont pour la plupart de bonne qualité. Certains candidats ne font cependant pas suffisamment preuve d'autonomie et attendent l'assentiment de l'examineur pour avancer. Par ailleurs, il est attendu de la part du candidat un certain dynamisme et un discours s'appuyant sur un vocabulaire précis et rigoureux.

Il est primordial de mettre à profit le temps de préparation, non seulement pour s'approprier le sujet mais également pour résoudre les questions les plus simples – applications numériques comprises – afin de les présenter rapidement à l'oral. Il n'est pas nécessaire de détailler toutes les étapes d'un calcul lors de la présentation ; l'examineur pouvant demander de revenir sur un point de raisonnement s'il le juge nécessaire. Les questions peuvent être abordées dans l'ordre choisi par le candidat, l'important étant de présenter a minima tout ce qui a été traité pendant la préparation. Lorsqu'il est question d'analyser un document, une simple paraphrase ne peut être satisfaisante : une réflexion s'appuyant sur les connaissances personnelles est attendue. Des résultats expérimentaux peuvent être mis en regard d'un modèle ; il s'agit pour le candidat de clairement distinguer le champ expérimental du champ du modèle et de les confronter afin d'établir si les données expérimentales s'accordent ou non avec le modèle proposé ou suggéré. Enfin, le candidat doit être attentif aux conseils donnés par l'examineur et la discussion engagée doit permettre de mener à bien les raisonnements.

Informatique

Certains sujets sont accompagnés d'un programme en langage Python fournissant aux candidats des outils de modélisation numérique. Il peut s'agir de tracer des courbes dont les équations théoriques ont été établies, de réaliser des régressions linéaires, ou encore de résoudre une équation ou un système d'équations différentielles non solubles analytiquement. En général, seules quelques lignes sont à compléter ou à modifier par les candidats, dans des zones clairement indiquées dans le code. Si le jury a eu le plaisir d'échanger de façon très constructive avec certains candidats autour de l'outil informatique, relativement peu de candidats choisissent d'aborder cette partie pendant leur temps de préparation.

Toutes les capacités numériques au programme sont susceptibles d'être évaluées. La recherche de zéro par méthode dichotomique est souvent erronée car de nombreux candidats confondent la demi-largeur d'un intervalle avec son milieu. Lorsqu'il s'agit de compléter une boucle itérative permettant d'appliquer un schéma d'Euler, les performances des candidats sont très hétérogènes.

Lorsqu'un candidat n'aboutit pas, c'est souvent à cause de problèmes de syntaxe. Nous tenons à indiquer les écueils à éviter : le séparateur décimal est un point (utiliser une virgule crée un tuple), la fonction `np.log` peut être appliquée à un tableau de type `numpy.ndarray` mais pas à un objet de type `list`, les fonctions logarithme et exponentielle ne sont pas natives, la fonction logarithme népérien s'appelle *log* et non *ln*, dans la commande fournie `plt.plot(X,Y)` le tableau *X* représente les abscisses et *Y* représente les ordonnées et non l'inverse. L'exécution de l'intégralité du programme peut conduire à un message d'erreur si des parties n'ont pas encore été complétées. Ceci constitue une barrière infranchissable pour une partie des candidats qui ne pensent pas à exécuter uniquement la partie de code dont ils ont besoin.

Nous encourageons vivement les candidats à lire les messages d'erreur affichés dans la console afin de corriger par eux-mêmes leurs erreurs de syntaxe.

Enfin, si plusieurs graphes ont été créés en préparation, par exemple pour tester différents ordres en cinétique, il est utile de garder en mémoire une trace de ce travail en créant plusieurs tableaux *Y* 0, *Y* 1, *Y* 2, etc. Cela facilitera la présentation du travail réalisé à l'examineur.

Réactivité et transformations en chimie organique

En ce qui concerne les réactions du programme, la plupart des candidats montrent une bonne connaissance des mécanismes classiques ; en revanche, celle des conditions opératoires est plus contrastée. Par exemple, l'aldolisation est quasi systématiquement associée à l'utilisation d'une base très forte, alors qu'une catalyse par une base moyenne est souvent plus appropriée. La stéréosélectivité ou la régiosélectivité de certaines transformations, si elle est généralement connue, n'est cependant pas suffisamment prise en compte dans un contexte précis, notamment en stratégie de synthèse. **La connaissance des solvants classiques et de leurs propriétés est globalement suffisante, mais inégale.** Les montages expérimentaux, lorsqu'ils sont demandés, sont le plus souvent schématisés convenablement, mais des confusions dans le vocabulaire de la verrerie sont parfois constatées.

Les différents modes de représentation des molécules sont globalement maîtrisés. Quelques erreurs pourraient être évitées en étant plus vigilant, d'une part, en représentation topologique, sur la structure du squelette hydrocarboné obtenu après la formation d'une liaison carbone – carbone ; d'autre part, notamment en représentation de Cram, sur les modifications géométriques qui accompagnent une réaction d'addition ou d'élimination : le passage entre les environnements tétraédrique et trigonal plan pose parfois problème, tandis que la géométrie linéaire autour d'une liaison triple est trop rarement respectée, ou bien conservée à tort lors de l'hydrogénation partielle d'un dérivé acétylénique. Les schémas mécanistiques sont souvent soignés.

L'identification de la réactivité d'une molécule dans des conditions opératoires données est une étape essentielle qui donne lieu à de grandes disparités entre les candidats. L'absence de proposition pertinente peut provenir d'une exploration trop superficielle de la structure du substrat. Par exemple, un groupe hydroxyle est associé très systématiquement à un alcool et rarement à un phénol, tandis que la liaison double carbone-carbone d'un accepteur de Michael est parfois identifiée comme un site nucléophile. Il est également fréquent que des blocages surviennent lorsque les conditions opératoires ne sont pas prises en compte, alors qu'elles permettent l'activation du substrat, par exemple sa nucléophilie en milieu basique.

Une analyse rétrosynthétique est rarement envisagée, alors qu'elle conduit très souvent à des idées essentielles. Lorsqu'il est demandé de proposer une synthèse multi-étapes d'une molécule cible, une confusion fréquente est constatée entre schéma de synthèse et schéma mécanistique. Rappelons également que le mécanisme d'une réaction ne peut mettre en jeu que des entités pouvant être présentes dans des conditions opératoires données : l'intervention d'un proton en milieu basique ou d'une base en milieu acide font partie des erreurs parfois constatées. Il est attendu des candidats qu'ils justifient spontanément le choix d'un mécanisme limite pour une substitution nucléophile ou une élimination. Plus généralement, une discussion sur la formation éventuelle d'intermédiaires réactionnels réactifs comme des carbanions ou des carbocations devrait être systématique, basée sur l'écriture de formules mésomères lorsque cela est pertinent. Les stratégies de synthèse à analyser ou à proposer ont souvent fait l'objet de remarques pertinentes, notamment sur le choix de l'ordre des étapes et sur la nécessité de protéger certains groupes fonctionnels.

L'utilisation d'un vocabulaire adapté contribue grandement à la qualité de la prestation orale. Dans la présentation d'un schéma mécanistique, nous invitons les candidats à caractériser précisément la réactivité des différentes entités et la nature de chaque étape élémentaire, en évitant des termes trop vagues comme « attaque ». La maîtrise de la nomenclature, si elle ne constitue pas une fin en soi, doit permettre aux candidats d'identifier précisément un groupe fonctionnel et la réactivité associée, et ainsi éviter des confusions, par exemple entre ion éthanolate et ion éthanoate. L'application des règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog ne pose en général pas de difficulté, mais la connaissance des règles elles-mêmes est parfois insuffisante, une erreur fréquemment constatée étant la détermination d'un ordre de priorité basé sur l'électronégativité. L'analyse des questions de sélectivité, délicate pour de nombreux candidats, pourrait être facilitée en faisant plus spontanément appel à des termes tels que régiosélectivité et stéréosélectivité, ou encore addition syn et addition anti.

Spectroscopie

L'exploitation de données spectroscopiques a donné lieu à des réponses de qualité très variable. Si la spectroscopie infrarouge ne pose pas de difficulté particulière pour une très grande majorité de candidats.

L'exploitation croisée des différentes informations contenues dans un spectre de RMN du proton est rarement suffisante. Des erreurs dans les attributions des différents signaux pourraient facilement être évitées en vérifiant leur cohérence avec la table de déplacements chimiques fournie ou en analysant des figures de couplage. L'exploitation de l'intégration pour déterminer les proportions d'un mélange pose toujours problème à une majorité de candidats. Des confusions dans le vocabulaire ont été constatées, notamment entre les termes bande, signal et pic, souvent utilisés sans distinction.

Orbitales atomiques et moléculaires

Les questions d'atomistique ont été traitées avec des degrés de réussite très divers. Si le principe des règles de remplissage des orbitales atomiques est globalement bien compris, ces règles sont souvent citées sans discernement : le principe d'exclusion de Pauli est fréquemment confondu avec la règle de Hund, cette dernière étant invoquée même lorsqu'elle est inutile. La règle de Klechkowski est correctement appliquée aux atomes de faible numéro atomique, mais des erreurs dans l'ordre des termes apparaissent ensuite, qui pourraient facilement être évitées en utilisant la structure en blocs du tableau périodique. La distinction entre

couches et sous-couches n'est pas suffisamment apparente à l'oral. Donner les valeurs possibles des quatre nombres quantiques d'un électron d'une orbitale donnée pose problème à une proportion non négligeable de candidats, de même que faire appel à l'électronégativité pour comparer l'énergie des orbitales de valence de deux atomes.

La description de la liaison chimique dans le modèle orbitalaire fait appel à des concepts difficiles à appréhender et dont la compréhension par les candidats est souvent partielle, ces derniers ayant tendance à perdre de vue la notion fondamentale de fonction d'onde et sa signification physique. En revanche les différents outils permettant l'étude des interactions orbitalaires sont bien connus et l'application des critères d'interaction entre orbitales est menée de manière méthodique par un nombre appréciable de candidats. Dans l'étude des propriétés de symétrie, une erreur courante provient d'un mauvais choix des plans considérés, qui ne sont pas tous des plans de symétrie de l'édifice global. Une étude exhaustive demandant trop de temps, certains candidats ont fait le choix judicieux d'exhiber au cas par cas un plan

permettant d'exclure l'interaction de certaines orbitales. La juxtaposition des représentations conventionnelles de deux orbitales est un moyen rapide et simple de vérifier l'existence d'un recouvrement non nul, pourtant trop peu utilisé. Il demeure cependant un grand nombre de candidats dont l'approche est trop brouillonne, avec par exemple des directions x , y et z mal définies, de même que la position des atomes ou des fragments dans le repère choisi. Le recours au critère énergétique pour négliger certaines interactions est bien connu des candidats, mais tous ne prennent pas l'initiative de l'utiliser même lorsqu'il est indiqué de se limiter à des interactions à deux orbitales. Certaines erreurs ou oublis auraient pu être détectées en vérifiant que le nombre des orbitales moléculaires obtenues est égal à celui des orbitales de départ.

De manière très surprenante, plusieurs erreurs, certaines grossières, ont été constatées sur le diagramme d'orbitales du dioxygène. Le système π d'une molécule plane est rarement défini et identifié.

Le calcul d'un indice de liaison, maîtrisé dans les cas les plus simples, suppose parfois d'identifier certaines orbitales comme non liantes en première approximation. L'étude de la polarité d'une molécule ou d'une liaison à partir des représentations des orbitales moléculaires occupées n'est pas suffisamment maîtrisée.

Les confusions les plus importantes ont été constatées lorsque les contributions respectives des orbitales atomiques aux orbitales frontalières étaient données sous forme d'un tableau de coefficients, ces derniers ayant été presque toujours mal interprétés, en ayant été notamment confondus avec des valeurs d'énergie.

Dans les complexes des métaux de transition, les interactions de donation et de rétrodonation ont été correctement identifiées par la majorité des candidats qui ont abordé la question, mais leur conséquence sur la structure d'un ligand polyatomiques a été souvent source de confusion.

Enfin, un effort est également attendu sur le vocabulaire utilisé. Entendre parler de réaction, au lieu d'interaction, entre orbitales a été malheureusement beaucoup trop fréquent lors de cette session. Il serait également appréciable de bannir l'expression « recouvrement négatif » pour caractériser une orbitale antiliante.

Thermodynamique

Les connaissances des candidats en thermodynamique sont évaluées dans de nombreux sujets. Le jury souhaite féliciter les candidats ayant fait preuve de rigueur dans ce domaine. Les calculs d'enthalpie standard de réaction, d'entropie standard de réaction et d'enthalpie libre standard de réaction à partir de tables fournies sont maîtrisés par une grande majorité des candidats. La relation de van't Hoff est généralement connue et utilisée correctement pour étudier l'influence de la température sur un équilibre. Les calculs de température de flamme sont généralement bien présentés et les hypothèses sous-jacentes maîtrisées.

Néanmoins un certain nombre de difficultés particulièrement rencontrées sont listées ci-dessous :

- l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre est mentionnée mais leur utilisation reste difficile pour beaucoup, simplement parce que leurs expressions sont fréquemment méconnues ;
- les quotients réactionnels sont parfois écrits comme un rapport de concentrations, même pour des solides ou un solvant, ou encore un rapport de quantités de matière ;
- l'enthalpie libre de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction sont parfois confondues, ce qui conduit à des contre-sens sur l'évolution spontanée d'un système ;

- l'état standard de référence d'un élément est confondu avec l'état standard d'un constituant ;
- le passage d'une liaison double à une liaison simple est fréquemment confondu avec la dissociation de la liaison double ;
- la stabilisation d'un complexe par effet chélate est rarement repérée spontanément, et encore plus rarement justifiée rigoureusement à l'aide d'outils thermodynamiques ;
- la lecture et l'exploitation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur pour un mélange binaire conduit très souvent à des erreurs tant sur la composition qualitative des différentes phases du système que la détermination quantitative par l'application du théorème des moments.

Solutions aqueuses

Acido-basicité

Des calculs très simples de pH (monoacides, monobases) ne sont pas toujours réussis. Les candidats se contentent souvent d'écrire la relation de Henderson alors qu'il est nécessaire de rechercher, pour commencer, la réaction principale et d'en dresser le tableau d'avancement.

Précipitation

Les candidats confondent parfois complexe et précipité. Le calcul de la solubilité d'un solide ionique n'est pas toujours bien mené, les candidats se trompent dans l'utilisation des nombres stœchiométriques. Ils se contentent parfois de donner $s = \sqrt{K_s}$ sans justification.

La variation de la solubilité avec le pH laisse démuni une grande majorité des candidats.

Oxydo-réduction

Pour la modélisation des réactions d'oxydo-réduction, le jury attend des candidats qu'ils fassent preuve d'efficacité lors de leur passage au tableau et qu'ils mettent bien à profit le temps de préparation dont ils disposent. L'écriture des demi-équations associées aux couples d'oxydo-réduction étudiés n'est pas indispensable ; la donnée directe de l'équation de réaction est en général suffisante.

L'étude des équilibres d'oxydo-réduction en solution aqueuse n'est pas toujours aisée pour les candidats.

Si la notion de nombre d'oxydation est bien maîtrisée, tout comme l'association des différents domaines d'un diagramme potentiel-pH à des espèces chimiques données, les situations éventuelles de dismutation ou de médiamutation en fonction du pH du milieu sont plus difficilement repérées par les candidats. Enfin, les outils privilégiés par les candidats pour l'étude de l'aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction ne sont pas toujours pertinents. Ainsi pour déterminer une valeur de constante thermodynamique d'équilibre d'oxydo-réduction, les candidats choisissent souvent d'écrire l'égalité, vue en première année, entre les potentiels de Nernst à l'équilibre quand l'utilisation de la relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiel standard des couples impliqués, vue en seconde année, serait plus efficace. Cette relation est pourtant bien connue des candidats, qui l'utilisent parfois pour exprimer une enthalpie libre de réaction qui serait associée à une demi-équation d'oxydo-réduction, ce qui n'a bien sûr pas de sens.

Concernant l'aspect cinétique des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction, le tracé et l'utilisation des courbes courant-potentiel sont plutôt bien réalisés. Les confusions sont généralement dues à une mauvaise appropriation des données de l'énoncé concernant les éventuels surpotentiels ou la nature des systèmes mis en jeu.

Titrages

Lorsque la réaction support de titrage est bien écrite, les candidats écrivent en général correctement la relation à l'équivalence, sans erreur sur les nombres stœchiométriques. Les titrages redox indirects sont en général bien compris et bien menés.

Les candidats devraient davantage s'appuyer sur les courbes de suivi pH-métrique fournies pour des titrages de polyacides, de polybases ou de mélanges pour identifier les réactions support de titrage. L'exploitation d'un suivi potentiométrique d'un titrage autre que par oxydoréduction met les candidats en difficulté parce qu'ils ne relient pas explicitement la différence de potentiel mesurée à la concentration d'une des espèces en solution (exemple les ions Ag^+ pour une électrode d'argent).

Cinétique

L'exploitation des résultats qui permettent d'obtenir une loi de vitesse est souvent bien menée, même si l'analyse des conditions expérimentales nécessaire au choix de la méthode de résolution ou à la proposition de simplifications n'est pas toujours rigoureuse. Les lois et définitions usuelles sont bien connues de la plupart des candidats. Néanmoins, il arrive parfois que la loi d'Arrhenius soit confondue avec la loi de Van't Hoff. En revanche, les difficultés rencontrées sont un peu plus nombreuses lorsqu'il s'agit d'établir des équations différentielles pour un mécanisme réactionnel simple ou pour déterminer une loi de vitesse. Les confusions entre l'approximation de l'état quasi-stationnaire et d'un équilibre rapidement établi sont assez fréquentes.

En particulier, après avoir écrit eux-mêmes un mécanisme réactionnel, une majorité des candidats éprouve des difficultés pour écrire la vitesse des étapes du mécanisme qu'ils viennent de proposer.

La détermination d'une vitesse de formation d'un produit par catalyse enzymatique, de type Michalis-Menten, a montré une très grande disparité entre les candidats. Si certains ne parviennent pas à exploiter le modèle fourni, malgré les indications apportées par le jury, d'autres sont parfaitement à l'aise avec cette étude, ce qui leur permet non seulement d'obtenir rapidement l'expression souhaitée, mais aussi de poursuivre l'exploitation en déterminant les paramètres du modèle. Le cours sur la cinétique des réacteurs ouverts et les échanges thermiques est, dans l'ensemble, bien maîtrisé par les candidats qui n'ont pas éludé cette partie du sujet. Les bilans sont souvent établis avec précision et bien justifiés, puis l'exploitation des résultats expérimentaux, que ce soit dans le cadre des réacteurs parfaitement agités ou des réacteurs pistons, bien menée ce qui permet d'enchaîner plusieurs questions. Le jury souligne la rigueur de ces candidats dans l'étude des procédés industriels continus.

Enfin, pour la plupart des exploitations en cinétique, les candidats ont le choix d'utiliser leur calculatrice ou un script Python partiellement rempli et qui contient déjà les valeurs numériques à exploiter, ainsi qu'un code permettant de réaliser la régression linéaire, ce qui peut faire gagner un temps précieux lors de la préparation.

Cristallographie

Cette partie du programme est le plus souvent assez bien maîtrisée. Le jury note néanmoins des confusions entre les différents types de sites interstitiels. Les relations de tangence établies par les candidats sont fausses dans un grand nombre de cas, notamment dans le cas des solides ioniques. La formule permettant le calcul de la masse volumique est connue, mais des erreurs dans les applications numériques donnent parfois des résultats aberrants non relevés par les candidats.

Conclusion

L'oral de chimie évalue, outre les connaissances, méthodes et raisonnements figurant dans les programmes de CPGE, la capacité à les transposer dans un contexte inspiré d'expériences du quotidien, d'articles ou de travaux de recherche. Construite autour d'une problématique, l'épreuve évalue des compétences largement complémentaires à celles évaluées lors des épreuves écrites et nécessite que le candidat s'engage dans un échange avec l'examineur.

Dans ce contexte, le jury tient à souligner la qualité de la préparation de la grande majorité des candidats, qualité attestée par une moyenne supérieure à 11/20. Le format de l'épreuve est bien compris par les candidats.

L'écart-type, cette année encore élevé, témoigne à la fois de l'excellence de certaines prestations (attitude constructive, précision systématique des arguments, réactivité aux conseils formulés par les examinateurs) tout comme les difficultés rencontrées par certains candidats (socle de connaissances fragiles, difficulté à les transposer dans un contexte nouveau malgré l'échange avec le jury...). De manière générale, le jury a particulièrement apprécié les candidats qui parvenaient à synthétiser les calculs réalisés en préparation pour en présenter les principales étapes ainsi que les lois et modèles mis en œuvre. Ces candidats ont pu avoir plus de temps au tableau pour avancer dans la résolution de la problématique par l'échange avec le jury.

Enfin, la réalisation des applications numériques reste essentielle aux yeux du jury pour évaluer le regard critique du candidat ou pour l'aider à déceler une erreur de raisonnement lorsque le résultat est manifestement aberrant.

Travaux pratiques de chimie

Présentation de l'épreuve

L'épreuve de travaux pratiques de chimie de la filière PC dure trois heures, consacrées à l'élaboration, l'analyse et la mise en œuvre de protocoles, mais aussi à l'exploitation des résultats expérimentaux ainsi qu'à la rédaction d'un compte rendu.

Cette épreuve pratique vise à évaluer les compétences expérimentales acquises lors des deux années de formation en classes préparatoires aux grandes écoles PCSI et PC. Elle permet aussi d'apprécier la capacité des candidats à organiser leur temps de travail et à s'adapter à une situation nouvelle.

Les sujets proposés prévoient des appels. Un appel est un échange oral entre le candidat et l'examineur. Cet échange permet à l'examineur de lever d'éventuelles situations de blocage, d'apprécier les compétences scientifiques dans une approche expérimentale et les qualités d'expression orale.

La remise d'un compte rendu permet de juger les qualités de rédaction et de présentation des candidats.

Les sujets proposés portent sur la chimie organique et/ou générale et sont contextualisés. Ils ont pour but de répondre à une problématique clairement identifiée en lien avec une synthèse organique ou inorganique, une analyse quantitative, un contrôle qualité, une optimisation etc.

Analyse globale des résultats

Les candidats maîtrisent le format de l'épreuve mais trop nombreux sont ceux qui ne parviennent pas à optimiser leur temps de travail. Les temps d'attente inhérents à certaines manipulations ne sont pas mis à profit pour mettre en œuvre une nouvelle expérience en parallèle et ce, malgré les conseils donnés avant l'épreuve. À la fin de l'épreuve, le sujet n'a été que partiellement abordé par une trop grande majorité des candidats.

Parmi les différentes compétences évaluées, la partie « Réaliser » est la mieux maîtrisée. Le jury ne peut que se féliciter, que l'immense majorité des candidats manipule correctement, parfois même avec beaucoup de soin et une grande maîtrise des techniques expérimentales. Les gestes manipulatoires ainsi que l'exploitation des manipulations classiques (titrage direct par exemple) sont bien maîtrisés. Le jury note cependant la difficulté de nombreux candidats à se confronter à une situation plus complexe (titrage indirect par exemple). La grande majorité des candidats omet de porter un regard critique sur les résultats obtenus et sur les manipulations mises en œuvre. Pourtant, leur avenir professionnel les amènera plus probablement à fournir une analyse critique de résultats qu'à la mise en œuvre d'un protocole. La comparaison de résultats expérimentaux à un modèle, l'exploitation des conditions opératoires d'une transformation, l'évaluation de la mise en œuvre d'une synthèse, l'analyse de solutions aqueuses ou d'espèces chimiques synthétisées, donnent l'occasion aux candidats de montrer leur capacité d'appropriation et d'analyse d'une manipulation, leur aptitude à proposer un axe de résolution, à réfléchir et à porter un regard critique sur les résultats obtenus. Or, la compétence « Valider » reste encore trop peu évaluée car peu de candidats la mettent en place correctement.

La suite du rapport met en avant les points à améliorer. Il est néanmoins important de noter que le jury est globalement satisfait de l'ensemble des prestations des candidats qui montrent une bonne maîtrise expérimentale tant en chimie organique que générale. Le jury a eu le plaisir d'évaluer d'excellents candidats qu'il tient à féliciter.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

Remarques générales

Lors de la présentation de l'épreuve, des recommandations sont faites aux candidats notamment celle de lire rapidement l'intégralité du sujet. Comprendre les enjeux et l'objectif final du sujet proposé, repérer les parties indépendantes, prendre en considération les temps d'attente inhérents à une manipulation, prendre connaissance des données utiles à la réalisation du sujet, sont autant d'aides à l'organisation du travail au cours de l'épreuve. Malheureusement, de nombreux candidats font le choix d'une lecture approfondie du sujet alors

qu'une manipulation dont le protocole est fourni et mettant en jeu un long temps d'attente, pourrait être mise en place très rapidement. Ils s'en trouvent pénalisés à la fin de l'épreuve.

Par ailleurs, le jury a souvent constaté que les candidats traitent presque systématiquement les sujets proposés dans l'ordre des parties proposées et n'abordent la partie II que lorsque la partie I est terminée.

Quand l'ordre des parties ne peut être modifié, cela est clairement indiqué dans le sujet. Si tel n'est pas le cas, il est recommandé d'anticiper la planification des différentes manipulations dans un ordre pertinent.

Quand une manipulation proposée en fin de sujet nécessite un temps d'attente relativement important, une mise en garde des candidats est faite en début de sujet ; il est regrettable que peu de candidats en tiennent compte.

Les appels sont des échanges entre le candidat et l'examineur. Le dialogue établi permet, en particulier, de lever des situations de blocage. Trop de candidats tardent à appeler l'examineur s'ils éprouvent des difficultés pour répondre aux attendus de l'appel. Il faut garder à l'esprit que le temps consacré à l'appel est du temps pris sur la réalisation des expérimentations et l'analyse des résultats expérimentaux. Il est rappelé ici que les candidats ont la possibilité de ne donner qu'une réponse parcellaire à un appel, qui sera de ce fait évaluée, ou de ne pas répondre au contenu d'un appel. Si ce dernier porte sur l'élaboration d'un protocole, le protocole peut être demandé à l'examineur. Ce choix est très rarement fait par les candidats. Il permet pourtant parfois d'optimiser la gestion de l'épreuve.

Une bonne gestion du temps est indispensable à la réussite de cette épreuve. Il faut mettre à profit les temps d'attente pour réfléchir à la suite du sujet ou mettre en place une nouvelle expérience.

Les sujets à dominante chimie organique comportent une partie chimie générale qui peut très souvent être réalisée durant la durée d'un reflux par exemple. Mettre au point un protocole de titrage acido-basique avec suivi pH-métrie, le mettre en œuvre et l'exploiter ne doit pas prendre deux heures.

Comme les années précédentes, le jury a constaté des difficultés récurrentes des candidats à traiter des sujets ou des parties de sujets portant sur l'analyse quantitative en solution aqueuse. La mise en œuvre de la manipulation ne pose pas de problème mais l'élaboration du protocole et l'exploitation des résultats expérimentaux de nombreux titrages s'avèrent difficiles voire insurmontables quand il s'agit de mélanges ou de titrages indirects. L'écriture d'une équation de réaction d'oxydoréduction pose très souvent problème et la stœchiométrie de la réaction support du titrage n'est pas prise en considération si bien que la relation à l'équivalence s'avère fautive. Le jury insiste sur le fait qu'un titrage permet avant tout d'accéder à une quantité de matière. Cette dernière permet d'évaluer une concentration et c'est le but recherché lorsqu'il s'agit de l'étalonnage d'une solution par exemple. Mais, si une masse connue de solide est engagée, elle permet aussi d'accéder à la masse de produit d'intérêt réellement mise en jeu et de déterminer ainsi un taux d'hydratation par exemple ou de déterminer expérimentalement une masse molaire d'un composé.

Le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur n'est pas bien maîtrisé. La majorité des candidats ne parvient pas à déterminer des grandeurs thermodynamiques à partir de la fem d'une pile. Une pile ne fonctionne pas forcément dans des conditions standard. Une pile de concentration pertinente permet d'accéder simplement à la détermination d'un produit de solubilité, d'une stœchiométrie de complexe et de la constante globale de formation de complexes. À ce propos, de nombreux candidats confondent complexes en solution et composés ioniques peu solubles.

Cependant, il est à noter que des candidats très pragmatiques montrent une grande capacité d'adaptation devant des situations nouvelles. Ils acquièrent très rapidement de l'autonomie sur des appareils, des logiciels ou du matériel qu'ils n'ont pas utilisés dans l'année. Aussi, leur aisance pour mener de concert réflexion, manipulation et rédaction leur permet d'obtenir de très bonnes notes.

Les appels

Les appels sont les moments privilégiés pour un échange oral entre le candidat et l'examineur. Le contenu des appels n'a pas à être retranscrit dans le rapport écrit des candidats. Le jury attend un exposé :

- clair donc structuré et faisant appel à un vocabulaire scientifique juste et précis (ne pas confondre burette, éprouvette, fiole, pipette, graduée, jaugée ; extraction, décantation, relargage, lavage, séchage ; isolement, caractérisation, purification) ;
- concis donc répondant strictement aux attendus de l'appel qui sont listés dans le sujet ;
- précis donc détaillé (verrerie utilisée par exemple) et quantifié (valeur de la masse à peser ou de la prise d'essai à prélever par exemple).

À titre d'exemple pour un titrage, les attendus sont : la nature de la transformation chimique mise en jeu et l'équation de la réaction support du titrage, le choix justifié du suivi du titrage, la valeur du volume ou de la masse à peser pour la prise d'essai, la verrerie ou la balance à utiliser pour les différents prélèvements. Le jury a constaté des erreurs provenant d'un manque de maîtrise des unités pour les masses volumiques ou les volumes.

Toutes les données utiles à la préparation de l'appel se trouvent dans le sujet. Malgré le conseil qui leur est donné de lire l'intégralité du sujet, certains candidats se privent de ces données essentielles.

Le choix de l'indicateur coloré pour un titrage avec des réactions acide-base comme support du titrage pose toujours problème. Encore trop de candidats proposent un indicateur coloré dont la zone de virage inclut le pK_a du couple acide-base mis en jeu dans la réaction support du titrage. Une simple analyse des espèces majoritaires à l'équivalence permet au minimum de prévoir si le pH à l'équivalence sera acide, neutre ou basique. Le titrage d'un acide aminé n'est pas maîtrisé, les candidats éprouvent de la difficulté à établir un diagramme de prédominance des différentes espèces chimiques en fonction du pH.

Le choix de la balance ou de la verrerie est rarement rigoureusement justifié.

Pour une synthèse, la quantité de réactif en défaut doit être précise mais pas celle du réactif en excès, ni celle du catalyseur, ni celle du solvant.

La mise en œuvre des protocoles

Des gants sont mis à la disposition des candidats. Le jury en attend un emploi raisonnable et raisonné.

Les données de sécurité des substances chimiques engagées dans les manipulations sont indiquées dans le sujet, il revient au candidat d'en prendre connaissance et de juger de la pertinence ou non de porter des gants. Il est indispensable de retirer les gants après avoir manipulé, pour utiliser un appareil de mesure, ou reprendre un stylo ou la calculatrice par exemple.

Les expériences qui posent le plus de problèmes sont les expériences qualitatives, en particulier celles menées en tube à essai. Faute de mettre suffisamment de produits, les tests ne sont pas toujours probants et l'interprétation se limite trop souvent à la simple description d'un changement de couleur sans chercher à y associer une transformation chimique. En particulier, cela témoigne du manque de compréhension des titrages mettant en œuvre une réaction de complexation, suivis par colorimétrie .

Le jury a constaté un plus grand soin apporté à la réalisation des pesées. Cependant, l'utilisation de la balance de précision est perfectible, peu de candidats pensent à clore les battants de la balance lors de la réalisation de leur pesée. La pesée directe d'un solide dans une fiole jaugée est déconseillée. **Il est conseillé de dissoudre au préalable le solide dans un bécher plutôt que directement dans la fiole jaugée** ; cela permet une agitation avec un barreau aimanté ou un chauffage léger pour aider à la dilution. Le transvasement sera quantitatif si le bécher est rincé. À ce propos, le transvasement de la coupelle (ou du sabot de pesée) est rarement quantitatif, très peu de candidats pensent à la rincer ou à la repeser afin de déterminer la quantité de matière effectivement mise en jeu.

De même, les candidats rincent rarement le bécher ayant servi à la dissolution d'un solide.

Le jury attend des candidats une utilisation raisonnée de la verrerie. Prélever le solvant à la pipette jaugée témoigne d'une mauvaise maîtrise du protocole mis en œuvre. En chimie organique en particulier, l'utilisation de la verrerie la plus précise n'est pas forcément la plus adaptée. Les candidats sont encore très réticents à peser des liquides, or il s'agit d'une technique tout à fait pertinente pour le prélèvement précis d'une quantité de matière donnée. Le jury rappelle qu'il faut éviter le plus possible les transvasements et qu'il est aussi possible d'effectuer une pesée directement dans le ballon qui servira à réaliser la transformation chimique.

Il est à noter qu'une burette peut aussi servir à préparer des solutions avec précision. Toujours, très peu de candidats envisagent son utilisation pour la réalisation de solutions multiples. Le remplissage des burettes

n'est pas maîtrisé. **Il est rappelé qu'un bon usage de la burette est conditionné par l'absence de bulles d'air.**

En ce qui concerne les titrages, une prise de points rapprochés au voisinage de l'équivalence est attendue pour les suivis par potentiométrie et pHmétrie. Le jury conseille aux candidats de tracer la courbe en même temps que la réalisation du titrage. En revanche, il est inutile de prendre des mesures tous les 0,2 mL dès le début du titrage.

Un titrage rapide et un titrage lent ou deux titrages concordants sont bienvenus pour les suivis par colorimétrie.

En spectrophotométrie, il convient de faire les mesures dans la même cuve qui a servi à faire le blanc et la cuve doit être rincée avec la solution dont on souhaite mesurer l'absorbance. Le blanc n'est pas forcément réalisé avec de l'eau.

En chimie organique, le jury rappelle que les montages de verrerie doivent être sécurisés : support élévateur positionné de façon à pouvoir retirer la source de chauffage rapidement, fixation ferme avec une pince deux doigts du ballon, fixation de la fiole à vide pour une filtration sur Buchner. Une fixation lâche du réfrigérant ne signifie pas que les doigts de la pince ne doivent pas être en contact avec lui. Certains candidats confondent réfrigérant droit avec réfrigérant à boules ou colonne de Vigreux. Le montage d'hydrodistillation n'est pas toujours maîtrisé. Les durées de reflux sont à comptabiliser à partir du début de la condensation des vapeurs et non à partir du début du chauffage. Si un contrôle de la température du milieu réactionnel doit être fait, le thermomètre doit plonger dans la solution.

Le type de barreau magnétique (droit ou ovoïde) doit être adapté à la verrerie utilisée.

Une filtration par gravité est usuelle après un séchage de la phase organique. Pour ce faire, un entonnoir et un petit bout de coton de verre suffisent. Un entonnoir à liquide n'est pas nécessairement en verre, il peut être en plastique. C'est la section du tube de sortie qui en fait un entonnoir à liquide ou à solide.

Une tare du ballon utilisé pour l'évaporateur rotatif est conseillée afin de faciliter la détermination d'un rendement. L'évaporateur rotatif est manipulé par le technicien mais c'est au candidat d'indiquer la nature du solvant à éliminer.

Lors de la filtration sur Buchner, le filtre est trop rarement humidifié avec le solvant. L'aspiration est rarement coupée lors du lavage du solide. Le transfert du solide est rarement quantitatif.

Le jury rappelle que seule une très faible quantité de solide est nécessaire pour la mesure d'une température de fusion. Le banc est étalonné avec des références de grande pureté et de ce fait fort coûteuses. Pour la mesure d'une température de fusion d'un produit inconnu, si la température de fusion trouvée dans la littérature n'est pas fournie, il convient de ne pas utiliser un étalon au hasard mais de tester la zone de fusion sur un petit échantillon pour choisir ensuite un étalon adapté.

La cuve de CCM est rarement saturée en éluant à l'avance et reste souvent ouverte. Cependant, les dépôts sont généralement bien réalisés.

Enfin, l'estimation du pH à l'aide du papier pH se fait en plongeant une baguette de verre dans la solution et non en immergeant le papier pH dans la solution.

L'exploitation des résultats expérimentaux

Identification de l'espèce chimique

Les caractérisations en chimie organique sont mal exploitées, trop nombreux sont les candidats qui se contentent de reporter la valeur d'une température de fusion, de joindre les plaques CCM ou les spectres IR et RMN sans le moindre commentaire.

La valeur d'une température de fusion doit être confrontée à la valeur tabulée et commentée en conséquence. Les plaques CCM doivent être révélées et analysées. Les spectres IR et RMN doivent être clairement analysés. Un signal en IR est repéré par son nombre d'onde et un signal en RMN par le déplacement chimique. Les valeurs correspondantes doivent être indiquées lors de l'attribution.

L'analyse quantitative de l'espèce chimique présente

Il est attendu que les candidats analysent d'eux-mêmes la pertinence des valeurs numériques obtenues, ces valeurs pouvant aller de 10^{-6} à 10^4 mol pour l'avancement de réaction d'une transformation chimique réalisée durant l'épreuve.

Un rendement se calcule par rapport au réactif limitant. Cela suppose que ce dernier a été clairement identifié par le calcul des quantités de matière mises en jeu.

Des logiciels permettant le tracé de courbes sont mis à la disposition des candidats. Aucune aide n'est apportée à la prise en main de ces logiciels mais des tutoriels sont accessibles sur le bureau de l'ordinateur.

La mise en œuvre d'une expérience est l'occasion pour les membres du jury d'évaluer la capacité des candidats à adopter une démarche critique et réflexive sur le contenu, les conditions opératoires et la nature des opérations d'un protocole donné. Il est ainsi nécessaire que les candidats vérifient la pertinence des résultats obtenus (comparaison à des valeurs de référence, informations tirées de la littérature...) et réfléchissent aux sources d'incertitudes.

L'évaluation des incertitudes de type A et de type B par une formule de propagation ou avec le logiciel GUM ou par la méthode Monte Carlo, dont un script python à adapter est fourni, permet une prise de recul vis-à-vis des mesures effectuées. Les candidats avaient aussi la possibilité de rédiger leur propre script. Le jury ne peut que se féliciter d'observer pour bon nombre de candidats, une détermination quasi systématique des incertitudes sur leurs mesures et ce calcul d'incertitude est assez bien maîtrisé. On peut regretter cependant que pour l'incertitude sur la détermination d'un volume équivalent, le facteur humain soit trop souvent oublié. Ainsi est enrichie la compétence « Valider » de la démarche scientifique décrite dans les programmes de CPGE.

Notons qu'a été introduit dans les nouveaux programmes de terminale et de CPGE, l'écart normalisé (ou z-score) à la place de l'écart relatif et également que l'analyse graphique des écarts entre les points expérimentaux et un modèle mathématique mis en œuvre (résidus) est désormais privilégiée par rapport à la valeur d'un coefficient de corrélation.

Les candidats pourront consulter avec intérêt la ressource « Mesure et incertitudes au lycée » <https://eduscol.education.fr/document/7067/download>, publiées sur Eduscol le 5 juillet 2021, à propos du traitement des incertitudes au lycée.

Le compte-rendu

Le jury rappelle que ni le contenu des appels, ni les protocoles, ni les montages de verrerie mis en œuvre n'ont à être reportés dans le compte-rendu. Le rapport écrit est censé rendre compte des observations faites lors des expériences et fournir une exploitation et une analyse des résultats expérimentaux obtenus.

Pour ce faire, la démarche utilisée pour atteindre la valeur cible doit être explicitée de façon concise et précise. La valeur cible d'un titrage n'est pas un volume équivalent mais une quantité de matière. Cet objectif ne peut être atteint qu'après l'écriture de la réaction support du titrage. Cette étape présente de grandes difficultés en oxydoréduction et est difficilement surmontable pour certains candidats sans aide dans le cas de titrages de mélanges. Quand la valeur cible est obtenue, elle est rarement assortie d'une incertitude-type même si certains progrès ont été constatés. Elle n'est quasiment jamais confrontée à la valeur de référence attendue ou tabulée. Très peu de candidats font part de leurs observations expérimentales (changement de couleur, apparition ou disparition d'une phase, échauffement ou refroidissement du milieu par exemple) ou portent un regard critique sur les manipulations ou les résultats obtenus.

Le compte-rendu est évalué, certains candidats n'y apportent pas assez de soin tant dans la présentation que dans la rédaction.

Conclusion

Le jury souhaite que le présent rapport aide au mieux les futurs candidats au concours Centrale-Supélec. Ce rapport tente d'identifier quelques erreurs et absences de maîtrise du geste manipulateur et d'analyse de protocole observées chez les candidats mais le jury n'en oublie pas moins les qualités et la maîtrise des gestes dont beaucoup font preuve.