

08. Rapport relatif à la composition de chimie

Le fil conducteur de ce sujet est l'étude de supports d'enregistrement (CD, DVD, ...). Science liée à la transformation de la matière, la chimie intervient aussi bien dans la fabrication de ces objets que dans les processus d'écriture de données. Les quatre parties, indépendantes les unes des autres, concernent :

- L'extraction de l'or (solutions aqueuses, complexation, diagramme potentiel-pH) et son dépôt sous forme de couche mince (changements d'état).
- La structure du GeSbTe (cristallographie), un composé utilisé dans les supports réinscriptibles, et les transformations liées à l'écriture de données (transformations à l'état solide).
- La synthèse du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du polycarbonate et d'une laque uréthane-acrylique (réaction de polymérisation, mécanisme, cinétique) et les propriétés de polymères (relation structure-propriétés).
- La synthèse (réactions sur des composés aromatiques) et les propriétés spectrales (orbitales moléculaires) d'un colorant, ainsi que l'étude d'une réaction photochimique (cinétique) intervenant lors de la gravure de données.

Outre une couverture large des divers domaines de la chimie, un équilibre entre les questions comportant des calculs et celles portant sur la description de phénomènes (voire de sens pratique) a été recherché, afin que des candidats possédant des qualités différentes puissent s'exprimer au mieux dans ce sujet. Par ailleurs, une part non négligeable des questions consiste à remonter à des grandeurs physico-chimiques de base, habituellement fournies, à partir de données contenues dans une figure (par exemple, la détermination d'une valeur de constante à partir d'un diagramme potentiel-pH) ou encore à apporter des explications rationnelles à des résultats expérimentaux ou à des observations décrites dans l'énoncé. Cela a permis d'évaluer la capacité des candidats à exploiter des données expérimentales.

Remarques générales

Avant tout, le jury attire l'attention des candidats sur la nécessité d'utiliser correctement le vocabulaire approprié et d'être précis dans les expressions.

Les mécanismes fantaisistes sont en voie de disparition. Le jury en est très satisfait. Mais l'écriture de mécanismes en chimie organique reste perfectible (les flèches doivent partir des doublets d'électrons et non des charges). En revanche, de manière étonnante, les candidats bloquent souvent sur les questions très liées à la physique, comme la spectrophotométrie ou l'action des photons sur les molécules. Une autre faiblesse concerne les polymères. Certes, il s'agit d'un domaine de la chimie qui possède bien des spécificités. Mais les candidats ont souvent du mal à mobiliser les connaissances qu'ils possèdent dans d'autres domaines, même lorsqu'elles sont transposables aux polymères.

Une autre remarque générale concerne les questions dans lesquelles on demande de comparer le résultat d'un calcul à des données fournies dans l'énoncé. Certains candidats répondent qu'ils se sont "trompés", alors que ce n'est pas le cas. Le réflexe de se remettre en question n'est pas mauvais en soi, mais peut être révélateur d'une certaine fragilité. Ces questions devraient entraîner une réponse d'un autre ordre : apporter une explication "chimique" ou "physique" sur un écart, comme par exemple déceler les limites d'un modèle utilisé dans un calcul par rapport à la réalité expérimentale.

Un nombre non négligable de candidats, après avoir (plus ou moins bien) traité le début du sujet, s'écroulent complètement sur le reste. S'agit-il d'un manque de temps, suite à un investissement excessif sur les questions du début sans d'ailleurs que le bénéfice soit à la hauteur ? D'un déséquilibre de connaissances entre les différentes parties du programme ? D'autres, en revanche, donnent l'impression de survoler superficiellement et sans conviction l'ensemble de l'énoncé, en essayant de grappiller des miettes de points par-ci par-là. Il est de l'intérêt des candidats de mieux gérer leur épreuve et de ne pas adopter ces attitudes extrêmes.

Remarques concernant la partie I du sujet

Il s'agit de la partie qui est le plus souvent abordée, mais pas toujours de manière heureuse, même si le jury a pu admirer la virtuosité de certains candidats dans des questions très calculatoires sur les solutions aqueuses (2.7).

Plusieurs erreurs sont à déplorer dans le remplissage des orbitales (1.2), certes compliqué dans le cas de l'or en raison de la présence d'orbitales d et f.

Sur les questions qualitatives, certains candidats donnent des explications bien alambiquées sur la stabilité de l'or (2.1). D'autres évoquent des "zones communes" ou des "zones de cohabitation" sans autre précision, ou encore choisissent le terme de "stabilité", évitant ainsi le dilemme entre "prédominance" et "existence".

Les erreurs dans l'exploitation des diagrammes potentiel-pH proviennent principalement de la confusion entre le potentiel (E) et le potentiel standard (E°), ainsi que de l'incompréhension de certains candidats à réaliser que ces diagrammes sont établis dans des conditions particulières de concentration (partie 2). Dans quelques questions, certains candidats, après avoir trouvé le bon résultat, sont soudain pris d'un excès d'autocritique : par exemple, ils comparent la valeur de E° trouvée par le calcul à une valeur de E figurant dans l'énoncé et concluent qu'ils se sont trompés (2.2). Ce flou entre E et E° joue contre les candidats eux-mêmes, qui finissent par "tourner en rond" ou par se perdre lorsque des calculs longs s'imposent (2.11).

Une autre remarque négative concerne le manque de discernement de certains candidats qui ne s'inquiètent pas de trouver des valeurs de concentration de l'ordre de 10^{20} mol.L⁻¹ (2.8), ou qui trouvent que le pH à la précipitation est le même en présence et en absence de ligand (2.10).

La thermodynamique ne pose pas de problèmes majeurs à ceux qui la traitent, mis à part quelques confusions entre le diagramme P-T et le diagramme binaire (3.9).

Remarques concernant la partie II du sujet

Une large majorité des candidats ayant abordé cette partie connaît la structure cubique faces centrées (cfc) et mène à bien les mesures géométriques. L'impression d'ensemble sur cette partie est bonne.

La seule erreur récurrente est liée à la confusion entre la formule stœchiométrique ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, donnée dans l'énoncé) qui fait apparaître 5 atomes de Te et la maille qui ne contient que 4 atomes de Te (1.7).

Les questions qualitatives (2.4-2.6) sur les transformations de ce matériau lors de l'écriture de données sont moins bien réussies, même si le principe en est souvent bien compris.

Remarques concernant la partie III du sujet

Il s'agit de la partie la moins réussie.

Les questions qui ne nécessitent pas de connaissances sur les polymères telles que celles sur l'AIBN (1.2) ou le phénol (2.1) sont relativement bien traitées, malgré une confusion entre ruptures hétérolytique et homolytique dans certaines copies. La qualité des réponses va *decrecendo* lorsque l'on avance dans les questions qui mènent le candidat au coeur des réactions de polymérisation. Ainsi, aussi bien la cinétique qui relève de concepts et de calculs de chimie générale (fin de la partie 1) que la synthèse qui relève d'écritures de réactions et de mécanismes de chimie organique (partie 3) sont peu ou mal traitées.

De manière plus ponctuelle, certains candidats écrivent des réactions de cyclisation intramoléculaire (partie 2), ou ajoutent le composé carbonylé à la place du bisphénol (2.3).

Remarques concernant la partie IV du sujet

Cette partie n'est également pas bien traitée. Souvent, elle n'est même pas abordée.

Autant l'énoncé de la loi de Beer-Lambert ne pose pas de problème, sauf dans certains cas isolés (1.1), autant son application donne lieu plusieurs fois à une "énormité" qui consiste à ajouter des valeurs de coefficients d'absorption molaires pris à des longueurs d'onde différentes lors de l'application de cette loi. Les circonstances s'aggravent lorsque le candidat écrit, quelques phrases plus loin, que la puissance de lumière absorbée est strictement égale à celle de la lumière incidente (1.6), même pour des valeurs d'absorbance relativement faibles. Il est navrant de constater que la fin de la partie 1 qui relève autant de la physique que de la chimie n'est abordée que par une petite minorité de candidats et correctement traitée que par une population encore plus réduite. Ceci dit, les raisonnements de cinétique posent un peu moins de problèmes que dans le cas de la polymérisation (partie III).

Même si quelques formules de Lewis laissent parfois à désirer, on peut noter un progrès sur l'écriture de ces formules dans la synthèse de colorants (partie 2).

La partie sur les orbitales moléculaires est rarement abordée. Dans ce domaine, les calculs semblent poser moins de problème que les questions "simples" dans lesquelles des explications qualitatives sont demandées : pratiquement aucun candidat ne répond que les orbitales de l'atome de carbone qui interviennent dans l'orbitale n_{σ} sont $2s$ et $2p_x$ (3.3), et des erreurs fréquentes sont constatées sur le caractère liant, non liant ou antiliant des orbitales (3.1). D'ailleurs, certains candidats ne semblent pas faire la différence entre une orbitale non liante et une orbitale antiliante.

Conclusion

Les remarques négatives mais, espérons-le, constructives qui figurent sur ce rapport sont apportées dans un but de perfectionnement. Le jury tient à féliciter les candidats pour leur effort et leur ténacité, aussi bien dans leur travail de préparation que pendant les cinq heures qu'a duré cette épreuve. Il apprécie en particulier la réactivité d'un bon nombre de candidats face au sujet qui leur avait été proposé.