

# CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2009

## CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

RAPPORT DU JURY

### Epreuve écrite

Le sujet se compose de trois parties déclinées en chimie inorganique, chimie organique et génie chimique sur un même thème : « **L'acétone** »

Comme tous les ans, chaque partie est notée sur 20 points ; il convient donc que le candidat répartisse équitablement son temps entre ces trois parties.

Compte tenu de la longueur du sujet, les réponses doivent être rédigées de manière précise et synthétique, tout particulièrement pour les questions demandant des justifications ou faisant appel à la culture générale.

Il est impératif que les candidats reportent les numéros des questions pour rédiger leurs réponses et respectent les notations indiquées dans les énoncés. Il est également indispensable que les candidats composent sur les feuilles colorées prévues à cet effet : jaune pour la chimie inorganique, bleue pour la chimie organique, rose pour le génie chimique. En aucun cas, la feuille blanche qui contient les différentes feuilles colorées ne doit être utilisée par les candidats pour y noter leurs réponses.

#### **Partie A : Chimie inorganique.**

##### **Etude de la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone afin d'étudier un mécanisme réactionnel.**

La chimie inorganique était composée de trois parties indépendantes. Les candidats ont pour la plupart su en tirer profit en essayant de répondre à un grand nombre de questions. Les résultats obtenus sont cependant décevants pour un grand nombre d'entre eux.

##### **Détermination de l'ordre partiel $\alpha$ par dosage colorimétrique**

La réponse la plus fréquemment obtenue concernant la signification du terme « T » dans l'expression de la vitesse est malheureusement le temps et non la température. La notion d'étalon primaire est méconnue. Les questions sur les dosages sont généralement bien abordées : les réactions d'oxydoréduction sont correctement ajustées et les relations entre les quantités de matière bien établies. Les candidats savent qu'une réaction de dosage doit être quantitative mais le calcul de la constante d'équilibre à l'aide des potentiels standard est rarement mené à son terme.

De fréquentes confusions dans l'utilisation des indicateurs de fin de réaction ont également pu être relevées : les indicateurs acido-basiques sont souvent cités pour le dosage du diiode par les ions thiosulfate. Lors de l'exploitation de la représentation graphique de la concentration de diiode en

fonction du temps, on relève fréquemment des erreurs dans les manipulations de puissance pour le calcul de la pente.

### **Détermination des ordres partiels $\beta$ et $\gamma$ par spectrophotométrie**

Cette sous-partie a été la moins bien traitée de la partie consacrée à la chimie inorganique. La composition du blanc est souvent incomplète. Les candidats constatent que les ordres de grandeurs des concentrations des réactifs sont différents sans pour autant citer la dégénérescence de l'ordre et y voir un intérêt pour la détermination des ordres. Les candidats, peu nombreux, ayant répondu aux questions suivantes ont été confrontés aux problèmes de puissance pour les concentrations et les constantes de vitesse. Les calculs n'aboutissent pas à des résultats corrects malgré des étapes de raisonnement relativement détaillées.

### **Etude d'un mécanisme réactionnel en accord avec la loi de vitesse obtenue.**

Les candidats ont su répondre à un certain nombre de questions assez indépendantes les unes des autres. En ce qui concerne la structure électronique, le jury attendait le remplissage des orbitales atomiques « s » et « p » et non celui des couches « K » et « L », même si cette réponse a été finalement acceptée. Il subsiste une confusion entre le nombre d'électrons de valence et le nombre de liaisons engagées par un atome. La géométrie trigonale de l'acétone est connue pour la plupart des candidats mais rarement justifiée à l'aide de la méthode VSEPR. Toute la partie sur la cinétique est loin d'être maîtrisée : le jury a relevé en particulier des erreurs dans la définition d'une étape cinétiquement déterminante et dans celle de la vitesse. Aucun candidat n'a traité le mécanisme réactionnel. La définition et la préparation d'une solution tampon sont dans l'ensemble connues.

## **Partie B : Chimie organique.**

### **Préparation de l'acétone et ses utilisations en chimie organique**

La première partie introductive permettait d'étudier la formule semi-développée de l'acétone et notamment son appartenance à la famille des cétones méthylées : la très grande majorité des candidats a su répondre correctement aux questions générales concernant l'isomérisation de constitution et le test chimique permettant de différencier le propanal de l'acétone.

La deuxième partie du sujet concernait la synthèse de l'acétone. Les questions posées concernaient essentiellement l'écriture des équations de réaction et l'écriture des produits intermédiaires lors de la synthèse de l'acétone par le procédé au cumène. De nombreuses erreurs ont été constatées lors de l'écriture des équations de réaction. Le produit de substitution électrophile aromatique du benzène par le propène est connu mais l'intermédiaire de réaction (carbocation) ne l'est pas. De même, pour l'oxydation du cumène par le dioxygène de l'air conduisant au phénol et à l'acétone, la réaction est connue mais pas la structure du peroxyde intermédiaire.

La troisième partie du sujet concernait les applications de l'acétone en tant que solvant. On amenait les étudiants à interpréter la solubilité de l'acétone dans l'eau. Les effets électroniques au sein de la molécule d'acétone (effet inductif – I de l'oxygène) sont mal maîtrisés par l'ensemble des candidats. De plus, les notions de solvant polaire, apolaire, protique ou non protique sont très mal traitées. En revanche, la formation d'une liaison hydrogène entre les molécules d'eau et d'acétone est connue par l'ensemble des candidats et est correctement représentée.

La quatrième partie du sujet concernait l'étude d'une synthèse organique utilisant l'acétone en tant que réactif de départ. Les questions de stéréochimie concernant le nombre de stéréoisomères de la

molécule cible ou la représentation de l'énantiomère (*S*) ont été convenablement traitées par les candidats. Les formules semi-développées des produits intermédiaires lors de la synthèse du linalol sont correctement écrites. Le mécanisme de la réaction observée entre un organomagnésien et un composé carbonyle se résume à l'écriture des équations de réaction des deux étapes élémentaires se produisant dans le milieu réactionnel. Le transfert électronique, représenté par des flèches, n'est pas abordé. La fin de la synthèse est l'addition compétitive de l'organomagnésien sur une cétone insaturée. Cette dernière partie a été très mal réussie car les candidats ne savent pas écrire les formes mésomères d'un système conjugué simple.

La cinquième partie du sujet concernait les applications de l'acétone dans l'industrie et plus précisément dans la préparation du bisphénol A, utilisé en tant que monomère dans la chimie des plastiques, et de la méthylisobutylcétone ou MIBC, utilisée en tant que solvant d'extraction.

La préparation du bisphénol A consiste en une substitution électrophile aromatique entre le phénol et l'acétone qui joue le rôle d'électrophile en milieu acide. Le caractère aromatique du phénol est bien maîtrisé mais les candidats ne savent pas écrire les deux formes mésomères de l'acétone protonée. Les effets d'orientation du groupe -OH sur le noyau benzénique sont maîtrisés par l'ensemble des candidats. En revanche, l'écriture des équations des réactions correspondantes pose souvent des problèmes aux candidats.

La préparation de la MIBC par l'acétone s'effectue en trois étapes : céto-lisation de l'acétone, crotonisation (déshydratation) du céto-l obtenu puis hydrogénéation de la cétone insaturée. Les réactions de céto-lisation et de crotonisation sont très mal connues. Seuls quelques candidats ont déterminé la structure des produits et seulement deux candidats ont su écrire le mécanisme.

### **Partie C : Génie chimique.**

#### **Fabrication de l'acétone à partir de l'isopropanol.**

##### **Bilan matière sur le réacteur.**

Cette première sous-partie de génie chimique est celle qui a posé le plus de difficultés aux candidats. Seule une minorité d'élèves est allé au terme des calculs et a su compléter les tableaux avec les différents débits massiques.

L'étude de la colonne de rectification a en revanche été souvent correctement traitée.

##### **Production de vapeur.**

Beaucoup de candidats ont répondu à cette sous-partie ; les questions relatives à la puissance thermique nécessaire pour produire la vapeur et le débit de combustible sont souvent bien traitées. Cependant, de nombreux candidats utilisent la pression relative au lieu de la pression absolue pour le calcul de la température de vaporisation de l'eau, ce qui dénote une lecture trop superficielle du sujet.

##### **Etude du mélange eau propan-2-ol.**

Cette sous-partie est souvent abordée, mais peu d'élèves expliquent correctement le fonctionnement d'une colonne à plateaux et du bouilleur monté en thermosiphon.

La question relative à la disparition expérimentale de l'extrémum est rarement correctement traitée : les candidats citent le plus souvent une modification de pression pour « casser » l'azéotrope et rarement l'utilisation d'un tiers corps et d'une rectification hétéroazéotropique.

## Épreuve pratique

Le sujet de l'épreuve pratique se compose de deux parties déclinées en chimie inorganique et chimie organique sur le thème de l'étude du principe actif d'un médicament utilisé pour le sevrage tabagique.

### Partie A : chimie organique

Synthèse du chlorure de ( $\pm$ )-2-(t-butyl-ammonium)-3'-chloropropiophénone

### Partie B : chimie inorganique

Détermination de la concentration en formaldéhyde d'une solution S obtenue par dissolution de la fumée de cigarette dans l'eau par deux techniques différentes.

Tout au long de l'épreuve, les candidats doivent faire preuve de bonnes qualités d'organisation : ils doivent en particulier bien lire l'énoncé et réfléchir aux protocoles opératoires avant d'aborder les manipulations. Toutefois, même si la lecture du sujet doit être attentive et la réalisation du montage soignée, les candidats doivent savoir gérer leur temps et passer rapidement aux manipulations proprement dites.

L'addition du dibrome au goutte à goutte a été trop lente, en raison notamment d'une mauvaise interprétation de l'énoncé : la décoloration annoncée concernait la goutte de dibrome versée et non la solution qui, très vite devient jaune clair et même jaune foncé à la fin de l'addition. Dans le but d'accélérer la décoloration, certains candidats ont chauffé longuement mais en vain le ballon au sèche-cheveux.

Quelques erreurs manipulatoires ont pu être constatées : le graissage des rodages n'est pas systématique ; l'utilisation de l'ampoule à décanter est mal maîtrisée et le repérage des phases est peu précis.

Très peu de candidats ont abordé la partie chimie inorganique. Quelques-uns ont effectué l'étalonnage direct du diiode par le trioxyde de diarsenic, mais peu d'entre eux ont abordé le dosage volumétrique et aucun n'a traité le dosage spectrophotométrique du formaldéhyde.

Certains candidats ont préféré rédiger le compte-rendu plutôt que de commencer la partie chimie générale : il est important de rappeler que le barème privilégie nettement l'aptitude expérimentale par rapport aux savoirs et savoir-faire théoriques ; l'essentiel du temps imparti doit donc être consacré à réaliser avec soin et précision les manipulations attendues.

### En conclusion :

Pour se préparer à l'épreuve écrite de 6 heures, peu habituelle pour des élèves de Terminale STL-CLPI, les candidats peuvent télécharger les sujets des années antérieures sur le site du réseau national chimie, à l'adresse :

[http://www.educnet.education.fr/rnchimie/conc\\_gen/sommaire.htm](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/conc_gen/sommaire.htm)

De même, ils peuvent consulter sur ce même site des sujets expérimentaux et ainsi s'entraîner à répondre aux questions qui peuvent être posées lors de l'épreuve expérimentale.