

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2011

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

RAPPORT DU JURY

Le jury a apprécié le bon niveau en chimie des candidats au concours général STL CLPI, ce qui l'a amené à porter à treize le nombre d'admissibles. Manifestement, l'enseignement dispensé en STL CLPI permet aux élèves d'acquérir des compétences en chimie très appréciées des employeurs, comme le confirme le représentant de l'Union des Industries Chimiques lors de la cérémonie de réception des candidats admissibles. On peut toutefois regretter que seuls quelques lycées osent présenter des candidats : de très bons élèves pourraient sans doute se distinguer à ce concours si leur établissement jugeait utile de les présenter. Le jury incite fortement les lycées qui n'ont pas participé ces dernières années au concours général à encourager leurs élèves les plus brillants à faire acte de candidature.



Les 13 candidats admissibles lors de la réception au lycée de l'Escaut de Valenciennes avant l'épreuve pratique, accompagnés du chef de travaux et du représentant de l'Union des Industries Chimiques.

Epreuve écrite

Le sujet se compose de trois parties déclinées en chimie inorganique, chimie organique et génie chimique sur le **thème général « Chimie et alimentation »**.

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. Comme pour les années précédentes, de nombreux candidats ont manqué de prévoyance en ne gardant pas suffisamment de temps pour traiter la partie consacrée au génie chimique.

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.

Enfin, le jury attire l'attention des candidats sur la qualité orthographique de leurs réponses : si quelques fautes d'orthographe, peu nombreuses et isolées, peuvent être tolérées, il n'en est pas de même pour des phrases comportant de nombreuses incorrections, notamment pour du vocabulaire courant en chimie.

Partie A : Chimie inorganique.

Le rôle de l'alimentation lors de l'effort sportif.

Le sujet de chimie inorganique est composé de trois parties indépendantes, abordées par l'ensemble des candidats. De très bonnes copies ont permis d'obtenir une moyenne globale pour la chimie inorganique supérieure à celle des années passées.

La première partie est consacrée à l'alimentation, source d'énergie avant l'effort, à travers l'analyse du pain puis le dosage du glucose apporté par le jus d'une orange. Elle est traitée par l'ensemble des candidats et assez bien résolue par la plupart d'entre eux. L'analyse du pain fait appel à des connaissances générales et à l'interprétation d'un protocole. L'amylase joue le rôle de catalyseur : ce terme est assez peu cité, un grand nombre de candidats se contentant de paraphraser l'énoncé. Même si beaucoup savent prévoir les résultats d'analyse, peu se rappellent que l'amidon forme un complexe bleu nuit avec le diiode, et que le diiode peut se solubiliser (et non se dissoudre) en solution aqueuse en présence d'un excès d'ions iodure pour former l'ion triiodure. Le dosage du glucose fait intervenir des réactions d'oxydoréduction, qui imposent une certaine vigilance sur le pH de la solution afin d'ajuster les équations correspondantes soit avec des ions hydroxyde, soit avec des ions oxonium. Beaucoup de candidats réussissent à calculer la concentration finale en glucose dans le jus d'orange. Les principales sources d'erreurs proviennent d'équations mal ajustées ou de relations fausses entre les quantités de matière à l'équivalence.

La deuxième partie, consacrée à l'utilisation du glucose par les cellules lors de l'effort, est également abordée par l'ensemble des candidats mais avec un peu moins de réussite que précédemment. Le sujet fait référence à des déplacements d'équilibre, pour lesquels la loi de modération est rarement citée et les conclusions mal argumentées ; il fait également appel à des situations hors équilibre dans lesquelles il faut calculer le quotient réactionnel pour le comparer à la constante d'équilibre $K^{\circ}(T)$, ce qui a entraîné de fréquentes confusions.

Les seuls produits formés lors de l'oxydation du glucose sont le dioxyde de carbone et l'eau, toutes les autres molécules qui interviennent dans le cycle de Krebs n'en sortent pas. La formule de Lewis nécessite la présence de tous les doublets liants et non liants. La notion d'hypervalence est mal connue et rarement justifiée par une structure de Lewis.

La troisième partie, consacrée à la restitution des réserves après l'effort, est constituée de questions indépendantes, ce qui permet à de nombreux candidats de réussir globalement cette partie. Malgré tout, il reste des erreurs assez récurrentes faisant appel à des connaissances fondamentales du programme de lycée. Peu de candidats réussissent à écrire la structure électronique avec les orbitales s et p, certains utilisent les couches K, L et M, ou décrivent la structure de l'atome ou du noyau. Même si l'analyse de la concentration en ion sodium est bien résolue, peu de candidats déterminent correctement les volumes à introduire pour réaliser les dilutions.

Lors du dosage de l'acidité d'un jus de citron, la fonction alcool n'est pas suffisamment acide pour être dosée en solution aqueuse. Beaucoup de candidats savent expliquer que les trois fonctions acide carboxylique de la molécule d'acide citrique sont dosées simultanément en raison de la faible différence entre les pKA, savent écrire correctement l'équation de la réaction de dosage : il est toutefois dommage de donner alors une relation fautive à l'équivalence, ne tenant pas compte des coefficients stœchiométriques. La détermination graphique du volume à l'équivalence nécessite d'utiliser correctement la méthode des tangentes. Le nom des électrodes utilisées pour le dosage est connu, ainsi que leur rôle, mais les candidats oublient que l'électrode au calomel doit être saturée afin d'être une électrode de référence.

La détermination du contenu énergétique d'un fruit sec par calorimétrie est moins bien réussie. On note beaucoup d'erreurs dans l'expression de la quantité de chaleur reçue par l'eau et le calorimètre, puis une incohérence entre les unités lors de l'application numérique.

Partie B : Chimie organique.

Les additifs et arômes alimentaires.

Le sujet de chimie organique est composé de cinq parties indépendantes : les colorants alimentaires, les conservateurs, les anti-oxydants, les édulcorants, les arômes. Les résultats sont globalement très faibles, à l'exception d'une dizaine de candidats qui ont su correctement traiter le sujet. Les mauvaises notes obtenues s'expliquent essentiellement par des lacunes au niveau des connaissances de base de chimie organique.

La première partie traite de la synthèse d'un colorant alimentaire, par sulfonation contrôlée d'un composé aromatique suivie d'un couplage diazoïque. Les résultats obtenus dans cette partie sont très hétérogènes. La majeure partie des candidats ne sait pas compléter correctement une équation de réaction et ne maîtrise pas la protection de la fonction $-NH_2$ avant d'effectuer une sulfonation. Les candidats justifient correctement l'effet orienteur de $-NH_2$ mais oublient d'expliquer pourquoi la substitution s'effectue en para et non en ortho. Le couplage diazoïque n'est pas correctement traité : le contre-ion du sel de diazonium n'est jamais mentionné et la structure du composé diazoïque rarement déterminée.

La deuxième partie permet d'étudier la synthèse d'un conservateur, obtenu par condensation aldolique croisée suivie d'une crotonisation et d'une oxydation. Les molécules de départ sont nommées en nomenclature officielle. La quasi-totalité des candidats sait déterminer les formules semi-développées des réactifs mais pas celle de l'aldol. La stéréochimie E,E du produit final est correctement représentée mais rarement justifiée.

La troisième partie est consacrée à l'étude de la stéréochimie d'un anti-oxydant. Peu de candidats réussissent à représenter correctement l'acide tartrique de configuration (R,R) : en effet, beaucoup

d'entre eux ne savent pas déterminer l'ordre de priorité des substituants, ne savent pas dans quelle direction la molécule doit être regardée ou ont des problèmes de vision dans l'espace.

La quatrième partie est consacrée à l'étude de deux édulcorants, l'aspartame et l'acésulfame. : Concernant la stéréochimie de l'aspartame, très peu de candidats savent qu'un composé possédant deux atomes de carbone asymétrique peut présenter au maximum quatre stéréo-isomères. En revanche, les groupes fonctionnels que contient la molécule d'aspartame sont correctement reconnus dans l'ensemble. La structure de l'acésulfame-K est déterminée par un grand nombre de candidats, bien qu'il manque à chaque fois le contre-ion. Peu d'entre eux en revanche savent que la forme basique est prépondérante pour un $\text{pH} > \text{pK}_A + 1$: cette connaissance était bien sûr indispensable pour déterminer le domaine de pH pour lequel l'acésulfame est soluble dans l'eau, lorsqu'elle est sous forme basique et donc ionique.

La cinquième partie propose d'étudier la synthèse de la vanilline (arôme de vanille) et de l'arôme de noix de coco. La première étape concerne l'isomérisation de l'eugénol en isoeugénol. Assez peu de candidats savent que la relation d'isomérisation entre les deux molécules est une relation d'isomérisation de position de double liaison $\text{C}=\text{C}$. Par contre, la quasi-totalité a su expliquer pourquoi l'équilibre d'isomérisation est déplacé en faveur de l'isoeugénol en raison de sa plus grande stabilité. La synthèse se poursuit par une estérification du groupe hydroxyle $-\text{OH}$ par l'anhydride acétique : un nombre très limité de candidats parvient à déterminer la structure de l'ester. Lors de l'étude de la synthèse de l'arôme de noix de coco, le sujet demande de donner les formules semi-développées des produits intermédiaires de synthèse. Comme les réactions ne sont pas explicitement au programme, il fallait s'aider de la structure du produit final et d'un produit intermédiaire fourni par l'énoncé afin de déterminer la structure de l'ensemble des produits. Peu de candidats ont résolu correctement cette partie, qui nécessitait peu de connaissances mais de bonnes qualités de réflexion.

Partie C : Génie chimique. De l'amidon au lactate d'éthyle.

Le sujet de génie chimique est constitué de trois parties indépendantes : concentration des hydrolysats par évaporation à effets multiples, fabrication de l'acide lactique par fermentation du glucose, fabrication du lactate d'éthyle.

La moyenne de l'ensemble des copies est faible : près de 10 % des candidats ont rendu une copie blanche, et presque un tiers une copie ne comportant que très peu de calculs. Peu de candidats obtiennent une note honorable : moins de 10 % de notes sont supérieures à 8/20.

La première partie concernant le système d'évaporateurs à effets multiples est abordée par un grand nombre de candidats, mais beaucoup d'erreurs de raisonnement ou de calcul sont commises. Par exemple, les pertes de chaleurs ne sont pas prises en compte dans les calculs. Peu de candidats réussissent à mener la résolution du problème à son terme.

Les parties 2 et 3 ont été peu abordées par les candidats. Il s'agissait pourtant de calculs très classiques, reposant sur des bilans de matière pour l'essentiel. Sans doute, les candidats dans leur ensemble n'ont pas consacré suffisamment de temps à ces parties.

Épreuve pratique

Le sujet de l'épreuve pratique se compose de deux parties consacrées aux arômes et déclinées en chimie inorganique et chimie organique.

Partie A : chimie organique

Synthèse d'un arôme artificiel de noix de coco.

Partie B : chimie inorganique

Dosage de l'anéthole dans le Ricard®

Les candidats se sont rapidement adaptés au matériel et aux salles qu'ils avaient à leur disposition. En général, ils ont fait preuve d'une bonne organisation dans leur travail en menant de front la chimie organique et la chimie inorganique. Seuls deux candidats n'ont pas abordé la chimie organique dès le début de l'épreuve : la durée des périodes de chauffage ne leur a pas permis d'y revenir plus tard. Les candidats ne doivent pas se laisser impressionner par la durée de l'épreuve et la longueur du sujet ; bien organisée, une candidate est quasiment allée jusqu'au bout des manipulations et analyses.

En chimie organique, les produits synthétisés (l'acide non-3-énoïque et la γ -nonalactone), analysés par spectroscopie IR et par mesure de l'indice de réfraction, étaient de bonne qualité. Certains candidats ont manipulé le Dean-Stark pour la première fois et ont ainsi montré leurs aptitudes à s'adapter à une situation nouvelle avec du matériel inconnu.

La chimie générale a été abordée pendant les périodes de chauffage de la partie chimie organique. La plupart des candidats ont effectué l'étalonnage et la spectrophotométrie d'absorption moléculaire avec ajouts dosés sans difficulté. Cependant, ils n'ont pas tous eu le temps d'exploiter leurs résultats : l'utilisation maîtrisée du tableur permet pourtant un gain de temps appréciable et on ne peut qu'inciter les candidats à s'entraîner à l'exploitation informatisée de leurs résultats expérimentaux.

Les réponses aux questions ont été en général concises et rigoureuses, même si les questions n'ont pas été traitées dans leur globalité.

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 de Ressources Nationales de Physique et de Chimie pour les séries Technologiques, à l'adresse : <http://www.educnet.education.fr/rnstl/>

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.