

## EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

L'épreuve écrite de Chimie comporte deux parties, chaque partie étant d'une durée de deux heures, la seconde étant réservée aux candidats ayant choisi l'option Chimie du concours.

## Partie I

Cette épreuve est commune aux options Physique et Chimie. Cette année encore, elle comportait trois exercices indépendants.

## Exercice I

Il s'agissait un exercice élémentaire de cinétique appliqué à une réaction du premier ordre.

**1.a)** Le volume molaire de  $O_2$  à  $45^\circ C$  se calcule aisément par la relation :

$$V = 22,4 \times \frac{318}{273} = 26,1 L .$$

La majorité des candidats ont préféré utiliser la loi des gaz parfaits sous la forme :  $V = \frac{nRT}{P}$  avec  $n = 1$ .

La constante  $R$  n'était pas mentionnée par l'énoncé mais néanmoins connue par la plupart des candidats. La valeur de 1 atm est convertie en  $10^5 Pa$ , la valeur exacte étant de  $101\,325 Pa$  cela peut entraîner un léger écart sur la valeur de  $V$  ( $V = 26,4 L$  au lieu de  $26,1$ ).

L'application de la relation des gaz parfaits donne le résultat en  $m^3$ , ce qui a échappé à un certain nombre de candidats. Enfin, il a été relevé pour  $V$  des unités plus que fantaisistes du genre  $mol/m^3$ ,  $m^3 mol g^{-1}$ ,  $l/s/mol$ . Un candidat a même trouvé  $V_m = 3,18 \times 10^{27}$  molaires ! Un autre  $2,58 \times 10^{-33} m^3 \cdot mol^{-1}$ . Un peu de vigilance sur les unités serait bienvenue.

**2.a)** On a pu lire souvent  $V = k N_2O_5$  sans préciser l'expression de  $V$ . Parfois, la loi de vitesse a été écrite par rapport à  $O_2$ . Mais le plus souvent cette loi a été correctement exprimée.

**2.b)** L'unité de la constante de vitesse  $k$  retenue par les candidats est le plus souvent la  $s^{-1}$  alors que  $min^{-1}$  s'imposait, vu l'énoncé.

**3.a)** Si le temps de demi-réaction est connu des candidats, la définition exacte est trop souvent imprécise : temps au bout duquel la moitié des réactifs a été consommée et la moitié des produits a été formée.

**3.b)** Souvent, l'expression bien connue  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  a été mentionnée.

## Exercice II

Cet exercice ne portait que sur des relations de base de la thermodynamique chimique et a donc été très majoritairement bien traité.

**1.a)** La formule de l'acétylène semble connue mais sa géométrie moins bien. Certains candidats insistent sur le fait que cette molécule est linéaire et plane. Un candidat a trouvé, après avoir appliqué la méthode VSEPR, que la molécule avait la forme d'un tétraèdre régulier !

- 1.b)** La relation liant l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ$  aux enthalpies de formation  $\Delta_f H^\circ$  est connue.
- 1.c)** Le calcul de  $\Delta_r H^\circ$  ainsi que l'unité sont souvent exacts, quelques erreurs de signes.
- 2.a)** Question un peu moins bien réussie que la question précédente, on ne voit pas d'ailleurs pourquoi.
- 2.b)** La loi de Kirchhoff est moins bien connue. Les coefficients stœchiométriques dans l'expression de  $\Delta_r C_p^\circ$  sont souvent omis.
- 2.c)** On oublie souvent de convertir la  $C_p^\circ$  en  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour calculer  $\Delta_r H^\circ$  400 K en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et quelques fois calcul du  $\Delta_r C_p$  en omettant les coefficients stœchiométriques.

### Exercice III

- 1.a)** Des erreurs sur la formule du composé A et souvent on se contente de donner la formule brute. Les principales erreurs portent sur le nombre de H du groupement phényl ou le nombre de C du groupement alkyle.
- 1.b)** Mis à part quelques explications fantaisistes, la référence au carbone asymétrique apparaît dans la plupart des copies.
- 1.c - 1.d)** La représentation de Cram semble connue mais la justification de la configuration S demandée est souvent peu explicite. Parmi les erreurs rencontrées : la position du groupement H à l'arrière n'est pas clairement indiquée et il y a quelques inversions sur le classement des substituants (phényl > Cl en vertu de leur taille respective !).
- 2.a)** Quelques erreurs sur l'écriture de la réaction en particulier oubli de  $\text{Cl}^-$  dans les produits formés.
- 2.b)** Le mécanisme  $\text{SN1}$  est souvent cité mais parfois quelques fautes avec  $\text{SN2}$  ou élimination.
- 2.c)** La description du mécanisme  $\text{SN1}$  avec formation d'un carbocation et l'obtention d'un mélange racémique apparaît clairement dans quelques copies.
- 2.d)** Souvent un seul isomère est représenté.

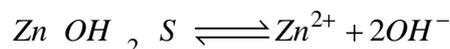
## PARTIE II

Cette partie, traitée par les candidats à l'option Chimie, comportait deux exercices.

### Exercice I

Il a rencontré très peu de succès, l'exercice étant souvent abandonné à partir de la question 4.

- 1.** La définition de  $K_s$  est correcte sur la moitié des copies environ. Une erreur fréquemment rencontrée à la suite de l'écriture de la réaction de dissolution



a été de poser que  $[\text{Zn}^{2+}] = 1$  et  $[\text{OH}^-] = 2s$ .

- 2.** La définition de  $K$  est rarement exacte.
- 3.** Même remarque pour  $\beta_4$ .  
Dans certaines copies, il semble y avoir une confusion dans la réaction de formation du complexe et  $[\text{Zn}^{2+}]$  oublié, à noter des inversions numérateur-dénominateur.

**4 et 5.** Ces questions ont été peu traitées et beaucoup de candidats n'ont pas saisi exactement ce qui était demandé. Notons que 1 candidat sur 60 a traité correctement l'exercice et a même construit correctement le graphe  $\log s$  vs  $pH$ , ce qui n'était pas demandé.

## Exercice II

Il s'agissait de la synthèse guidée d'un composé organique bicyclique dont la formule brute était donnée. Le plus souvent, seules les premières questions ont été traitées correctement.

- 1.a)** La formule du nitrobenzène est souvent connue.
- 1.b)** Le mécanisme de formation est correctement décrit par quelques candidats (le nom intermédiaire de Wheland est même parfois cité).
- 2.** Le nom d'aniline est très rarement cité.
- 3. et 4.** Les bonnes réponses deviennent encore plus rares.
- 5.** Cette question ne dépendait pas des précédentes d'où un certain nombre de réponses correctes pour le composé *E*.  $AlCl_3$  est cité comme catalyseur, mais le plus souvent son rôle exact n'est pas précisé.
- 6.** La majorité des candidats ne savent pas ce qu'est l'oléum. Les correcteurs ont eu droit alors à quelques réponses hautement fantaisistes : "l'oléum est un hydrocarbure qui permet de réaliser une liaison entre les 3 benzènes" ; "c'est une machine qui permet de casser les molécules en deux". Sauf dans quelques très rares copies, les questions suivantes n'ont pas été traitées ou alors en écrivant n'importe quoi. Il faut noter toutefois, que quelques très rares candidats ont su traiter correctement l'exercice jusqu'au bout.

## CONCLUSION

Les exercices proposés dans la première partie étaient, cette année, relativement simples d'où, parfois, de très bonnes notes. Il n'en est pas de même pour la partie II. Les remarques générales que l'on peut faire après lecture des copies restent les mêmes d'une année à l'autre. Trop de candidats n'ont pas les connaissances et la culture scientifique que l'on serait en droit d'attendre de la part d'étudiants scientifiques de niveau bac + 2. Par ailleurs, la clarté, la précision et la concision de la rédaction, comme il est recommandé, laissent le plus souvent à désirer. Certains candidats sont incapables d'exprimer correctement leur pensée alors qu'ils ont trouvé le bon résultat. Le style ainsi que l'orthographe peuvent être parfois déplorables. Enfin, on est surpris de constater que certains candidats, qui n'ont aucune base en chimie, se présentent à ce concours en choisissant l'option Chimie. Ils écrivent alors n'importe quoi alors qu'il serait plus décent de rendre une copie blanche. En conclusion, beaucoup de points restent à améliorer.