



## PARTIE I

Partie commune à l'option Physique et à l'option Chimie, elle comportait trois exercices dont un de chimie organique.

### Exercice I :

Le but de cet exercice était de rétablir les formules d'approximation utilisées dans les calculs de pH en solutions aqueuses diluées.

Question 1 : la définition du pH est connue, mais la référence à la concentration de référence  $C^\circ$  est le plus souvent absente.

Question 2 : les calculs sont rarement menés à bien et on annonce le plus souvent un  $\text{pH} < 7$  pour un milieu franchement acide et un  $\text{pH} > 7$  pour un milieu franchement basique sans aucun commentaire.

Question 3 : la réaction de dissociation d'un acide HA est connue. Par contre, les domaines de prédominance des espèces HA et  $A^-$ , à savoir de 0 à  $\text{p}K_A - 1$  et de  $\text{p}K_A + 1$  à 14 sont indiqués sans aucune justification. A noter que l'échelle du diagramme est en unité pH.

Question 4 :

- Les ions  $\text{OH}^-$  sont systématiquement oubliés.
- Les relations impliquant  $K_A$  et  $K_e$  sont mentionnées, mais celles concernant le bilan matière et l'électroneutralité de la solution (ENS) sont systématiquement (ou presque) oubliées.
- Par conséquent, l'équation du 3<sup>e</sup> degré en  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  n'a été établie que dans quelques rares copies.

Question 5 : on retombe dans les classiques en négligeant la dissociation de l'eau et l'équation du 2<sup>e</sup> degré en  $h$  ou la relation  $h = \sqrt{K_A \cdot C_0}$  sont établies directement, sans faire le lien avec la question précédente.

Question 6 : assez bien traitée dans l'ensemble ; pas de problème pour retrouver les approximations.

Question 7 : quelques copies indiquent que l'approximation "acide peu dissociée" n'est plus valable et qu'il faut résoudre une équation du 2<sup>e</sup> degré.

### Exercice II

Il traitait des liens entre la cinétique et la thermodynamique, ce qui est clairement indiqué dans le programme.

Question 1 : la majorité des candidats écrivent que  $-d[A]/dt = k_1[A]$  occultant systématiquement la réaction inverse.

Question 2 : la vitesse nulle à l'équilibre est le plus souvent mentionnée, même si la réponse à la question précédente est erronée.

Question 3 :

- Les candidats posent directement que :  $K^\circ = [B]/[A]$  sans justification et sans passer par les pressions partielles.
- La relation  $K^\circ = k_1/k_2$  est la plupart du temps parachutée.

Question 4 : les définitions des fonctions d'état  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont en général connues. Dans la mesure où la relation  $K^\circ = k_1/k_2$  a été trouvée, leurs expressions en fonction des paramètres  $k_1$  et  $k_2$  sont souvent correctes. Mais des erreurs sont constatées sur l'expression de  $K^\circ$ .

### Exercice III

Questions 1 et 2 : la définition du carbone asymétrique est connue. Les 2 C\* sont bien positionnés et le nombre de stéréoisomères, soit  $2^2$ , est généralement bien indiqué.

Question 3 : la représentation des 4 stéréoisomères est plutôt correcte.

Question 4 : elle a eu moins de succès et des erreurs ont été relevées. Certains candidats ont confondu énantiomères et diastéréoisomères.

## PARTIE II

### Exercice I

Il consistait en l'étude de deux variétés allotropiques de la glace, la glace I et la glace III. Il a été très inégalement traité par les candidats. Certains d'entre eux n'ont aucune notion de cristallographie.

Questions 1, 2 et 3 : beaucoup de réponses satisfaisantes. La configuration de l'atome d'oxygène est connue ainsi que la géométrie de la molécule  $H_2O$ . Attention, la liaison hydrogène a été parfois schématisée entre deux atomes H.

Question 4 : l'environnement tétraédrique de la molécule d'eau, même s'il est parfois rappelé, n'est pas représenté correctement.

Question 5 :

- Il fallait placer correctement les atomes A, B, C et D sur les sommets du cube, c'est-à-dire sur deux faces opposées, alors que souvent, trois atomes étaient situés sur une même face. Notons que bon nombre de candidats ne savent pas ce qu'est un tétraèdre régulier.
- La réponse à cette question dépendait de la figure demandée en a).

- c) La représentation des deux liaisons covalentes et des deux liaisons H est le plus souvent confuse.
- d) Le résultat du calcul de la longueur de la liaison H dépendait évidemment de la manière dont on avait traité les questions précédentes. Il y a eu de nombreuses erreurs sur la longueur de cette liaison hydrogène.

Question 6 :

- a) Pour la majorité des candidats, le volume de la maille est  $V = a \times b \times c$ . De nombreuses erreurs sur le calcul du volume de la maille. Les résultats du calcul de la masse volumique de la glace sont parfois surprenants :  $1,33 \cdot 10^{-19} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $7,09 \cdot 10^{-31} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  ... Les candidats savent alors que la glace flotte sur l'eau, même lorsque la masse volumique trouvée est de  $7,09 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Les notions d'ordre de grandeur devraient être plus systématiquement abordées.

Question 7 : le nombre de sites tétraédriques, dans une structure CFC est en général connu. Beaucoup d'erreurs dans le calcul de la longueur de la liaison H et de la masse volumique dans le cas de la glace III. Il est évident que les valeurs demandées devaient être voisines de celles trouvées pour la glace I et non pas avec un écart de plusieurs puissances de 10 entre les masses volumiques, comme on a pu le lire.

Question 8 : très peu de candidats ont su trouver la valeur de l'énergie de la liaison H à partir de l'enthalpie de sublimation de la glace I à 273 K (question a). Pratiquement pas de réponses satisfaisantes aux questions b et c.

## Exercice II

L'exercice de chimie organique portait sur les propriétés du malonate d'éthyle. Certains candidats connaissaient bien la chimie organique et ils ont pu traiter toutes les questions avec de bons, voire très bons résultats (21/24, 22/24...). Mais d'autres candidats n'ont aucune base en chimie organique ; visiblement presque la moitié des candidats n'aborde pas le problème. Pour ceux qui tentent de répondre, c'est alors n'importe quoi. A la question 1, on mentionne souvent une SN, parfois une SN2 mais sans justification.

Donner la formule de l'acide propanedioïque paraît souvent insurmontable (question 2). Pour les candidats qui sont arrivés à la question 4, la réaction avec l'éthanolate est souvent correctement traitée, ainsi que les questions 5 et 6. Notons enfin, que nos candidats, quelle que soit la manière dont ils ont traité les questions précédentes, savent (question 9) que  $\text{LiAlH}_4$  est un réducteur.

## CONCLUSION

Les correcteurs ont pu lire, avec plaisir, quelques bonnes voire très bonnes copies. Mais il existe des candidats qui ne possèdent pas les bases nécessaires, qui n'ont que des connaissances éparpillées, mal assimilées et qui sont incapables de traiter les épreuves demandées.

Enfin, il est toujours surprenant de voir que les candidats, qui aspirent à devenir ingénieurs, annoncent parfois des valeurs numériques totalement aberrantes et ce, sans aucun état d'âme.