



L'épreuve de chimie comprend deux parties, la seconde partie étant réservée aux candidats qui envisagent d'intégrer une école de chimie.

PARTIE I

La partie commune est divisée en trois exercices distincts.

Exercice I

Cet exercice porte sur la structure des atomes de carbone et d'oxygène et celles de quelques édifices moléculaires faisant intervenir ces deux atomes.

- Question 1 : les candidats, dans leur grande majorité, connaissent les configurations électroniques de C et de O.
- Question 2 : dans la plupart des copies, la géométrie de CO₂ a été indiquée comme linéaire, mais sans explication pour le justifier. On a noté des réponses « bizarres » : géométrie linéaire plane, géométrie planaire, structure linéaire à une dimension.
- Question 3 : peu de candidats connaissent la structure de Lewis de CO, même si les 5 doublets sont présents. Dans les quelques copies où la formule exacte a été indiquée avec la triple liaison, les charges formelles sur les atomes C et O n'ont jamais été mentionnées. Quelques originalités sont à noter : pour un candidat, la formule du monoxyde de carbone est CH₄ !
- Question 4 : plusieurs types de géométrie ont souvent été cités : pyramide, tétraèdre, trièdre. Certains candidats se sont efforcés à démontrer que les distances C-O ne peuvent pas être égales !

Exercice II

Questions 1 et 2 : en général ces questions n'ont pas posé de problème.

Question 3 : cette question a été traitée correctement, sauf quelques erreurs de calcul. Pour un candidat, si $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne varient pas avec la température, alors la constante d'équilibre est égale à 1. On a pu lire la valeur de K° en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Question 4 : les formes intégrées de $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ avec $\Delta_r C_p^\circ$ constant sont assez souvent mentionnées, avec cependant un flou sur les bornes d'intégration. Des erreurs de calcul ont été relevées sur les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 700 K.

Question 5 : pas de difficultés particulières mais le résultat dépendait des valeurs numériques trouvées à la question 4.

Question 6 : cette question n'a, le plus souvent, pas été abordée ou alors de manière très maladroite. Il suffisait de remarquer, à l'aide du tableau d'avancement, qu'à

partir d'un mélange initial stœchiométrique, le mélange à l'équilibre est encore stœchiométrique lorsque le rendement est de 50 %. A titre d'exemple, une seule valeur exacte de la pression d'équilibre demandée, sur un lot de 57 copies.

Exercice III

Cet exercice de base ne présente aucune difficulté.

Question 1 : les définitions d'un acide et d'une base sont en général connues. Mais parfois, il y a eu confusion entre protons et électrons.

Question 2 : certains candidats reconnaissent ne pas connaître la formule de l'acide acétique. Le rôle de l'eau, à savoir l'eau est une base puisqu'elle capte un proton dans la réaction acide acétique + eau, n'a été, le plus souvent, pas indiqué avec exactitude. Il a été attribué à l'eau d'autres propriétés : c'est un catalyseur, un diluant...

La définition de la constante d'acidité K_a est en général connue. Pour le calcul de pK_a , certains candidats ont utilisé la formule toute faite $pH = (pK_a + pC)/2$ et l'ont appliquée, sans justification, plutôt que de raisonner directement.

Question 3 : la dissociation du sel étant totale, il se déduit la réaction équilibrée $CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq) = CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$ d'où la constante demandée K_b et la relation $K_a \cdot K_b = K_e$.

Pour calculer le pH d'une solution d'acétate de sodium à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, à partir du tableau d'avancement, il est possible d'exprimer K_b et de là $[OH^-]$, ce qui amène au pH demandé.

Question 4 : là encore, il faut se baser sur le tableau d'avancement (cela a posé problème). Les correcteurs ont pu lire, sans grande justification, que $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. D'où $pH = pK_a$.

PARTIE II

Cette partie est divisée en deux exercices, dont un de chimie organique.

Exercice I

Cet exercice traite de la dissociation du carbonate de calcium.

Question 1 : cette question avait pour but de tester la culture générale en chimie industrielle des candidats. Le nom de calcaire n'a été mentionné qu'exceptionnellement, jamais celui de la chaux vive. Certains candidats font preuve d'imagination, on a pu lire : javel, huile de colza, lait pour $CaCO_3$ et lait caillé pour CaO ! Quant à l'application, les correcteurs ont eu des réponses très diverses : la réaction étudiée a lieu dans l'industrie nucléaire, les usines de désalinisation, la distillation sous vide, la fabrication du fromage...

- Question 2 : il peut être rapidement établi que $\ln K^\circ = \frac{a}{T} + b$ avec $K^\circ = P(\text{CO}_2) / P^\circ$
- $$a = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \text{ et } b = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \text{ d'où un système de deux équations à deux inconnues. La loi de Van't Hoff a été souvent utilisée pour calculer } \Delta_r H^\circ .$$
- Question 3 : la réponse était immédiate si les coefficients a et b étaient exacts.
- Question 4 : cette question, ainsi que les suivantes, n'ont été que peu ou pas abordées. Les candidats ne savent pas établir la variation de P en fonction de n .
- Question 5 : les candidats n'ont proposé que peu ou pas d'arguments corrects pour montrer que la dissociation de $\text{CaCO}_3(s)$ n'est pas totale. La relation $P = Pe$ a été assez souvent mentionnée.
- Question 6 : la loi de Le Chatelier a été régulièrement citée pour justifier la formation de CaCO_3 . Mais la composition finale du système demandée n'a quasiment jamais été retrouvée.

Exercice II

Il s'agit d'établir la formule de la pipérine. Cette formule peut paraître a priori compliquée, mais l'énoncé a été rédigé de manière à guider le candidat vers le résultat. Des connaissances de base en chimie organique permettent de traiter cet exercice.

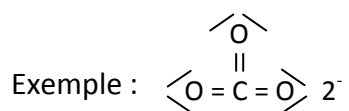
- Question 1 : la réponse, à savoir le titrage de la solution, n'a été donnée que par très peu de candidats.
- Question 2 : ce test est caractéristique des insaturations par action du dibrome. Il n'a été que peu identifié. Un candidat indique même que dans le composé D de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4$, la fonction acide disparaît et que, par conséquent, B n'est pas un acide !
- Question 3 : la description du mécanisme d'ozonolyse était une question de cours. Cette étape permettait de traiter la suite de l'exercice.
- Question 4 : la réaction permettait de localiser les doubles liaisons dans la structure de B. Des erreurs ont été relevées pour la formule de l'acide éthanedioïque.
- Question 5 : l'énoncé guidait les candidats. Encore fallait-il connaître la formule du méthanal. Beaucoup d'erreurs ont été constatées pour l'hydrolyse de l'acétal. Lorsque la formule de F a été trouvée, la position des groupements était parfois fautive.
- Question 6 : cet item n'a été que peu abordé. Il nécessitait des réponses claires aux questions précédentes et au fait que A (qui par hydrolyse donne un acide et une amine) est un amide.

Conclusion

La partie I de l'épreuve de chimie a connu un certain succès avec quelques très bonnes notes (46 / 47 soit 19,6 / 20 pour un candidat). Par contre, les deux exercices de la partie II ont été plutôt mal perçus. Beaucoup de candidats abordent cette épreuve sans avoir les connaissances nécessaires même les plus élémentaires. Par exemple, on a pu lire que

$$K^\circ = \frac{P(\text{CO}_2) \times P(\text{CaO})}{P(\text{CaCO}_3)} .$$

Certains candidats, qui n'ont pas bénéficié d'une préparation sérieuse, abordent cette épreuve en ayant oublié leurs connaissances antérieures en chimie, même les plus élémentaires.



Mais surtout, ce que l'on peut reprocher à la plupart des candidats, c'est leur incapacité à exposer clairement un raisonnement ou à exposer avec clarté la méthode utilisée.

On rappelle enfin aux candidats qu'il faut effectuer les applications numériques avec davantage de rigueur et qu'ils doivent prêter attention aux unités.

La présentation des copies est souvent correcte et on ne trouve plus (ou presque plus) des copies qui ne sont que des brouillons. L'orthographe et les règles de grammaire laissent très souvent à désirer.