

L'épreuve de Chimie comprenait deux parties. La partie I était traitée par les candidats ayant souscrit aux options Physique et/ou Chimie, la partie II étant spécifique à l'option Chimie.

Partie I

Elle comportait trois exercices.

Exercice I

Cet exercice de cinétique classique ne présentait guère de difficultés. La réaction (**question 1**) est, en général, formulée correctement. L'erreur la plus fréquente est la formation d'eau. Dans l'expression de la vitesse de réaction, un bon nombre de candidats n'a considéré l'ordre 1 que par rapport à un seul constituant. Pour ceux qui n'ont pas fait cette erreur, l'expression de la constante de vitesse en fonction du temps de demi-réaction est souvent donnée sans aucune démarche pour l'établir. La loi d'Arrhénius est en général bien connue, quoique, de temps en temps, le facteur pré-exponentiel n'apparaît pas. Le calcul de l'énergie d'activation a posé bien des problèmes. Beaucoup de tentatives en appliquant Arrhénius à une température donnée avec un facteur pré-exponentiel égal à 1.

Exercice II

A la première question, le plus simple était de partir de la loi de Van't Hoff et d'intégrer, sans oublier la constante d'intégration. Mais, la plupart des candidats qui ont traité correctement cette question, sont partis de l'expression : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ avec $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ ce qui est une méthode tout à fait correcte.

Lorsque la **question 1a** a été correctement traitée, les valeurs pour a , b et $K^\circ(400)$ sont alors exactes. La question 2 n'a été que très rarement bien traitée. Dans bon nombre de copies, la constante d'équilibre est exprimée en fonction des concentrations et non pas en fonction des pressions partielles. A la **question 3**, il est souvent indiqué que, l'argon étant un gaz inerte, les résultats obtenus en **2a** sont inchangés, ce qui est vrai. Mais encore fallait-il le démontrer. Dans quelques copies, l'argon réagit avec SO_2Cl_2 . Un candidat a même réalisé (sans le vouloir) la synthèse de l'argon, puisque partant d'une mole d'argon dans le réacteur fermé, il annonce deux moles de ce même gaz à l'équilibre !

Exercice III

A la question 1, quatre configurations sont proposées dont les deux formes énoliques. Parfois la fonction alcool est sur le carbone 1. On trouve aussi quelques cétones alors que l'énoncé précisait que A était un alcool. Souvent, à la **question 2**, ce sont les énols qui sont retenus : les configurations Z et E sont alors correctes. L'existence d'un carbone asymétrique dans la molécule de pentan-2-ol, ce qui rend cette molécule chirale, est mentionnée assez souvent. Par contre, à la **question 3b**, les correcteurs ont eu droit à des réponses pour le moins surprenantes. Le polarimètre de Laurent n'a été cité qu'une seule fois sur 109 copies. Mais l'imagination ne fait pas défaut et on utilise allégrement divers appareils, pour mettre en évidence le pouvoir rotatoire d'une substance : polarisateur, réfractomètre, spectromètre de masse, interféromètre, spectrophotomètre, rotatiomètre, rotamètre, gyromètre... Un candidat utilise simplement un miroir plan, un autre la machine de Newmann (??). Mais c'est le laser qui est le plus souvent cité : « si le faisceau est dévié... ». A la **question 3c**, les configurations R et S de la molécule de pentan-2-ol sont le plus souvent représentées en projection de Cram ou de Fischer. Les candidats qui ont utilisé la projection de

Newman, l'on faite systématiquement ou presque selon une liaison C – C ce qui est plus compliqué pour la discussion. Le terme d'énantiomères est souvent connu.

Partie II

Elle comportait deux exercices dont une synthèse organique.

Exercice I

Beaucoup de candidats savent que la molécule d'éthène est plane, mais ce, sans justification valable. On rappelle que la méthode VSEPR, à elle seule, ne peut pas expliquer cette géométrie. Dans bon nombre de copies, on a pu lire que la double liaison est une liaison π , la liaison σ C – C étant occultée. A la **question 2**, mis à part quelques schémas réactionnels fantaisistes, le mécanisme de fixation de l'eau en présence de H_2SO_4 est assez bien connu. On relève toutefois, assez souvent, l'attaque de OH^- sur le carbocation. Les calculs à la **question 3a** sont en général corrects (Δ_rH° et Δ_rS°). Par contre, à la **question 3b** (influence de la température et de la pression sur l'équilibre) on répond n'importe quoi. Ainsi, on a pu lire : « la température n'a aucune influence, puisque les grandeurs enthalpie et entropie sont indépendantes de la température », « l'augmentation de pression fait augmenter la température », « plus la température est élevée, plus la réaction est bonne ». En ce qui concerne l'influence de la température, certains candidats n'ont considéré que l'aspect cinétique de la réaction. Le calcul de la constante d'équilibre à 573K est souvent correct. Par contre, à la **question 3d** sur le choix des conditions expérimentales, il n'y a quasiment aucune réponse valable. A la **question 4**, trop de candidats sont incapables de définir avec précision ce qu'est un rendement théorique de synthèse. On retrouve, comme dans l'**exercice II** de la **partie I**, la constante d'équilibre exprimée en fonction des fractions molaires ou de concentrations et non pas en fonction des pressions partielles. Les réponses exactes à cette question sont de l'ordre de 2%. La **question 5** était un peu plus délicate. Il fallait écrire, dans le tableau d'avancement, que le nombre de moles total était pratiquement égal au nombre de moles de H_2O et que, par conséquence, la pression totale était celle de l'eau vapeur. Cette question n'a majoritairement pas été traitée. Quelques très rares candidats ont toutefois obtenu la bonne valeur.

Exercice II

Il consistait en une synthèse guidée d'une arylamine. La **question 1** a été une source d'erreurs, la moitié des candidats environ annonçant le 1-bromobutane à la place de 2-bromobutane. L'alkylation de Friedel et Crafts (**question 2**) semble connue et bien exposée dans un certain nombre de copies. A la **question 3**, il y a souvent fixation de SO_2 , SO_3 ... à la place du groupement $-SO_3H$. La réaction de nitration (**question 4**) reste assez mal connue et la position du groupement NO_2 , peu ou pas justifiée. Pour les candidats qui sont parvenus à ce stade avec succès, les **questions 5** et **6** n'ont pas posé de problèmes. Le mécanisme de substitution radicalaire (**question 7**) est connu. A la **question 8**, la règle de Zaitsev n'est pas appliquée systématiquement, et l'on trouve deux alcènes. Les formes *Z* et *E* du composé final ne sont mentionnées qu'exceptionnellement.

Conclusion

La prestation des candidats à l'épreuve de chimie reste dans son ensemble médiocre, mises à part quelques bonnes copies. Les reproches que l'on peut faire restent toujours les mêmes : un manque de connaissances en chimie de base, voire même pour certains une méconnaissance totale de cette discipline. C'est ainsi que l'on a pu lire :

« HNa pour l'hydroxyde de sodium »,

« des constantes d'équilibre et de vitesses négatives »

« règle de trois pour passer de $K^\circ(298K)$ à $K^\circ(400K)$ »

« $\begin{array}{c} O \\ || \\ | \text{ } \overline{C} - \overline{C} - \overline{C} - \overline{C} - \overline{C} | \end{array}$ comme formule possible »

La liste pourrait être beaucoup plus longue. Par ailleurs, trop de candidats ne savent pas présenter correctement une copie, avec un minimum de rédaction. Le langage utilisé n'a souvent rien de scientifique :

« rendement = $\frac{\text{produit réel}}{\text{produit théorique}}$ »

« les molécules s'agitent et se collent les unes aux autres ».

D'une année sur l'autre, on constate toujours la même chose, sans l'ombre d'une quelconque amélioration.