

① Structure du sujet

Le sujet est composé de 4 parties totalement indépendantes portant sur des parties diverses du programme :

Partie	Programme
I	▪ Structure de la matière └ Structure de l'atome : CEF , position dans la classification , électrons de valence └ OM de l'éthène : méthode des fragments └ Interactions OF – OA d'un métal └ Structure cristalline : expression et calcul d'une masse volumique pour une structure cfc ▪ Thermodynamique └ Calcul de grandeurs de réaction , d'une constante d'équilibre └ Déplacement d'équilibre par modification de T , P , introduction d'un constituant inerte , calcul d'une température finale pour une transformation adiabatique ▪ Chimie organique : nature d'une réaction et sélectivité
II	▪ Réaction de Diels Alder - Contrôle orbitalaire / Représentation des approches / optimisation , règle d'Alder ▪ Electrophilie et nucléophilie des espèces ▪ Chimie organique 1^{ère} année : réduction par NaBH₄ / méthode de Williamson pour synthétiser un éther / Mécanisme E1 pour déshydratation d'alcools
III	▪ Réacteurs : sujet posé en 2017 alors que le chapitre sur les procédés industriels n'était pas encore au programme ... Seule capacité à maîtriser : écrire la conservation de la masse et /ou de la matière entre l'entrée et la sortie en utilisant des débits massiques ... ▪ Chimie expérimentale : extraction liquide-liquide , méthodes de distillation ▪ Thermodynamique : description et exploitation d'un diagramme binaire
IV	Cinétique chimique

Dans chaque partie , la majorité des questions relèvent des capacités exigibles du programme et avaient été déjà traitées dans des devoirs précédents : il s'agissait de contrôler la maîtrise du cours et des « raisonnements rigoureux classiques à connaître » .

② Barème

Total : 75 points répartis selon

I : 37 II : 13 III : 17 IV : 8

Toute réponse non justifiée n'a pas donné lieu à attribution de points (cf préambule)

L'absence de rigueur dans les démarches classiques (notamment déplacements d'équilibre , calcul de la température finale , détermination de l'approche privilégiée pour la réaction de Diels Alder) a été sanctionnée.

La non utilisation d'un vocabulaire précis , adapté a été sanctionnée .

La présentation (mise en évidence des résultats , copie aérée , numérotation des questions et des pages) a été prise en compte

Malgré un nombre important de questions , la longueur de ce sujet n'était pas démesurée : la réponse à la plupart des questions étant rapide ... à condition toutefois de maîtriser les notions du programme .

Il apparait que beaucoup d'entre vous ont mal géré leur temps ; beaucoup de temps , trop de temps consacré à la première partie alors qu'elle n'est constituée que de questions ultra classiques et très proches du cours . Les autres parties n'ont été que survolées

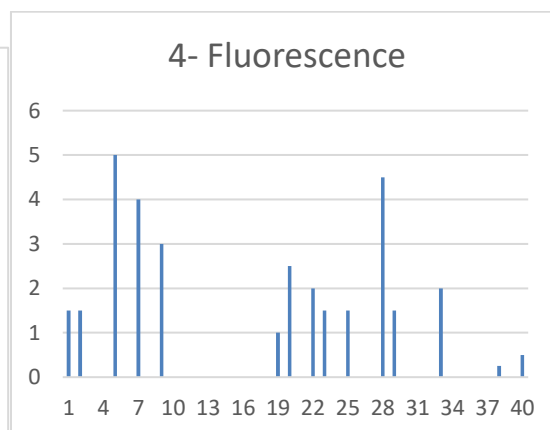
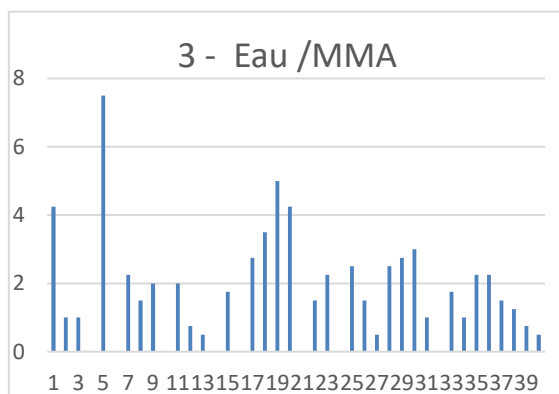
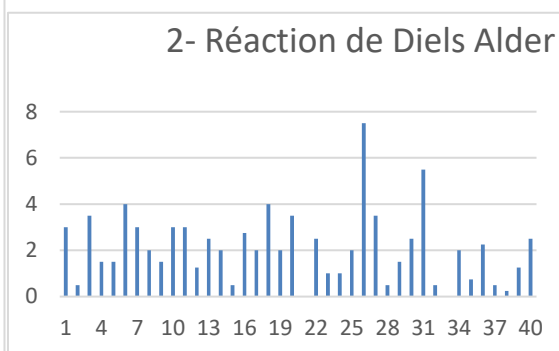
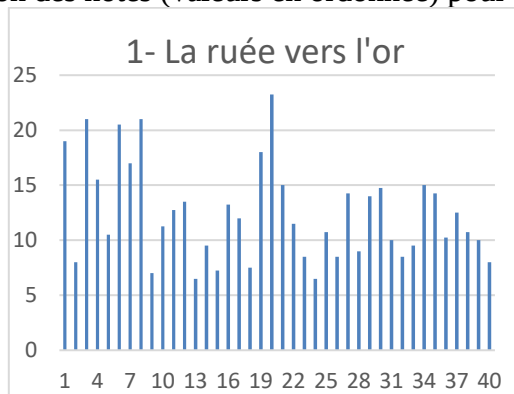
③ Résultats bruts

Note minimale : 7,5 / 75

Note maximale : 33,5 / 75

Moyenne : 17 / 75

La répartition des notes (valeurs en ordonnée) pour chaque partie est donnée ci-dessous :



La première partie a été traitée par la totalité d'entre vous ; la quatrième partie n'a été traitée que par 15 d'entre vous .

Les autres parties ont été diversement considérées : la partie 2 (Réaction de Diels Alder) a été particulièrement mal traitée alors que les questions restaient très proches du cours ...

④ Remarques spécifiques

	Partie 1 : la ruée vers l'or
Q1	La règle de Kleschkowski et le principe d'exclusion de Pauli ne sont correctement énoncées que par 22 / 40 ...
Q2	La valeur correcte de Z (Au) n'est pas présente dans toutes les copies (!) et est très souvent posée sans justification . Il fallait s'appuyer sur la CEF fournie , Z (Xe) = 54 devait être justifié Position dans la classification périodique : capacité exigible du programme en utilisant la CE obtenue en respectant la règle de Kleschkowski : très rarement rédigé correctement
Q3	Définition des électrons de valence globalement non connuece qui a donné des valeurs folkloriques variant entre 1 à 25 , la valeur de 11 revenant souvent . La sous couche d étant totalement remplie , ces électrons n'ont pas à être considérés comme électrons de valence ...
Q4	Que de bêtises lues !! 0 bonne réponse Le nombre d'électrons n'a pas de lien avec la densité .

	On attendait simplement un calcul de la densité (masse volumique) à partir de la structure cristalline cfc : question basique on ne peut plus classique !!!
Q5	L'écriture de l'EB a posé problème alors qu'il suffit simplement d'écrire la conservation des éléments C et O . Remarque : l'utilisation des demi réactions électroniques est une méthode plausible mais elle n'a pas vraiment de sens chimique : il s'agit ici d'oxydation sèche (entre espèces gazeuses) et non en solution aqueuse C'est l'indication « coefficient stoechiométrique de l'oxygène = -1 » qui a été source de perturbation . Ceci montre une déficience au niveau de l'apprentissage du cours : cf chapitre 2 de thermo – description d'un système chimique , page 3 : les coefficients <u>algébriques</u> ont été introduits , a aucun moment nous n'avons écrit uen equation bilan selon $2\text{CO(g)} = 2\text{CO}_{2\text{(g)}} - \text{O}_{2\text{(g)}}$!!!!!!!
Q6	Définition de la réaction de formation standard d'uen espèce connue par personne !!!! Chap2 (thermo) page 20
Q7	Aucune difficulté pour cette question $-RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$ et approximation d'Ellingham Seulement 13 / 40 réponses ont eu le maximum de point prévus
Q8	Aucune difficulté pour cette question : application de la relation d'action des masses $Q_{\text{req}} = K^\circ$ et introduction du taux de conversion encore révisé lors de la séance de caacité numérique le 18 décembre .
Q9	La justification à partir de $\Delta_r G$ état demandée : ce raisonnement a été présentée à de nombreuses reprises dans les devoirs précédents , il n'est toujours pas écrit avec toute la rigueur attendue .
Q10	Dans le libellé de la question , on trouve ' <u>en justifiant</u> ' , aussi <u>on ne peut pas se contenter de « réaction exothermique » et de « $\Sigma \text{vigaz} < 0$ »</u> Encore une fois , influence de T $\Rightarrow$ relation de Van't Hoff doit être citée Influence de P $\Rightarrow$ au moins $Q_r < K^\circ$ et expression de Q_r faisant apparaître la pression totale Conclusion : tres peu de réponses avec le maximum de points Surtout pas référence à la loi de Chatelier (HORS PROGRAMME) ...que j'ai quand même retrouvé sur certaines copies .
Q11	La seule difficulté était d ene pas oublier le diazote ...
Q12	La démarche <u>rigoureuse</u> n'est toujours pas présente dans les copies : je ne peux plus rien pour vous Cf correction des devoirs précédents et du contrôle de TP sur la calorimétrie ... La réponse ne peut pas commencer par le chemin fictif : il faut au préalable expliquer comment on est amené à le proposer.... Réacteur calorifugé n'entraîne pas $\Delta H = Q$
Q13	Tous le spoints n'ont pas forcément été attribuées parce que la consigne sur l'axe y n'a pas été respectée.
Q14- Q19	La suite du sujet (obtention des OM de l'éthène) a été totalement traitée EN COURS en suivant la mêm stratégie : 1- OM du fragment CH_2 (OM de AH_2 coudée / H_2O - Modèle quantique des molécules , chap1-2 , page 20) , question également posée en devoir 2- OM de l'éthène : page 24 Force est de constater pour la majorité d'entree vous que ce cours n'est pas du tout assimilé ...
Q20	La sous couche d est totalement remplie : elle ne peut donc pas accueillir d'autre électrons....
Q21- Q23	Questions relatives au tout dernier cours ... uen certaine indulgence dans la notation
Q24	Cette question renvoyait d'abord à la NATURE de la réaction , c'est-à-dire ADDITION Trop de réponses approximatives , avec un vocabulaire trop familier : « H qui se dédroche ou qui s'accroche .. »

	Respect de l'environnement : principe de la chimie verte , cf chapitre d'introduction en septembre : ECONOMIE d'ATOMES , absence de sous produit .
Q25	La régiosélectivité avec fixation préférentielle de l'azote sur le carbone le plus substitué de la double liaison n'a pas été vue . On ne peut pas parler de stéréosélectivité : aucune indication dans les formules des produits sur la stéréochimie des motifs structuraux impliqués dans la transformation

	Partie 2 : Exfoliation du graphite / réaction de Diels Alder
Q26	La question est relative au contrôle orbitalaire : il s'agit simplement d'énoncer le principe général de ce modèle d'interprétation de la réactivité . En aucun cas , le modèle de contrôle de charge doit être mentionné Chapitre 3-1 , page 11 ...
Q27	Question « ouverte » qui nécessite de présenter une démarche justifiée ... La encore , tout a été dit . Mise en place du modèle de contrôle orbitalaire : chapitre 3-1 , page 11 : recherche de l'interaction HO-BV privilégiée puis approche pour optimiser le recouvrement Représentation des approches et de la structure des produits : on ne demande pas plus que ce qui a été fait dans le cours : Chapitre Diels Alder voir page 8 et 9 , exercices corrigés ... Il s'agissait de différencier l'approche ENDO et EXO , et pas les approches « diène dessus et diène dessous » qui ne modifie en rien le recouvrement Aucune réponse totalement satisfaisante , des schémas d'approche approximatifs , très peu représentatifs .
Q29	A la lecture de la question « réagisse plus vite » , on ne peut que penser à la règle d'Alder ... normalement ! Et alors il faut s'interroger sur les effets électroniques du groupe HO : la réponse est dans le chapitre d'introduction à la chimie organique : Effet + M majoritaire Beaucoup de verbiage inutile dans vos réponses pour décrire l'effet + M
Q30	La question suppose de s'interroger sur les interactions solvant-soluté , à savoir les interactions de Van der Waals et la liaison hydrogène et de privilégier celle qui sont les plus fortes . L'existence de liaison H doit être justifiée : un schéma évitera des longueurs de texte tordu . Ainsi fallait-il voir l'atome électronégatif dans la structure des solvants . Remarque , une liaison C = O est polarisée et les cétones sont bien des composés polaires ...
Q 31	La réaction de Diels Alder est réversible ; le mécanisme demandé est le « même » que celui de Diels Alder mais écrit en partant des produits . Une seule étape , 3 flèches
Q32	Il n'est pas raisonnable d'envisager la réduction d'une seule fonction cétone ... elles ont une réactivité équivalente . Beaucoup d'erreurs à ce niveau .
Q33	Mécanisme : E ₁ via un carbocation largement stabilisé ici par mésomérie . Par ailleurs , compte tenu de l'équilibre expliqué plus haut entre la cétone et l'énol , il suffisait d'obtenir l'énol comme produit à l'issue de ce mécanisme .
Q34	Pour répondre à cette question il faut s'interroger sur les propriétés mises en jeu pour les réactifs : NaBH ₄ : nucléophile et 5 : électrophile . De plus , le réactif modifié par rapport à ce qui précède est la cétone .

	Alors la diminution de la réactivité doit amener à la diminution du caractère électrophile ... ce qui suppose des effets électroniques donneurs
Q35	Pour écrire l'équation bilan d'une réaction redox , on revient aux demi-réactions électroniques Cf chapitre d'introduction à la chimie organique , page 6 ...
Q36	Première question de synthèse : analyser les fonctions créées . Sans difficulté on identifie un ETHEROXYDE et alors nécessairement on doit proposer la méthode de Williamson : le réactif 8 doit être un monohalogénoalcane Globalement la méthode de Williamson a été citée mais il manque souvent l'étape d'activation nucléophile de l'alcool . Ici il s'agit plutôt d'un dérivé du type phénol : le traitement par une solution de soude suffit /

	Partie 3 : Eau / MMA Cette partie ne nécessitait aucune connaissance sur les réacteurs Elle supposait d'adapter ses connaissances sur les diagrammes binaires aux exemples considérés .
Q38	Les sujets de Centrale consacrent toujours des questions relatives à l'aspect expérimental , aux TP Un vrai exemple de TP était attendu : TP sur le coefficient de partage en première année ; TP6 sur les aromes (vanilline) de deuxième année . Attention au vocabulaire !! Dans cette réponse on doit trouver les mots : solubilité de l'espèce d'intérêt (que l'on extrait) , solvants non miscibles (2 phases dans l'ampoule à décanter) et solvants de densité différente .
Q40	Pour être totalement validée , il faut donner la composition des phases liquides présentes dans les différents domaines . Constat : beaucoup d'évaporation pour le cours sur les diagrammes binaires : A revoir
Q41- Q44	Questions très peu souvent traitées ; Il s'agissait de revenir sur l'aspect quantitatif des diagrammes binaires : théorème de l'horizontale et de segments inverses
Q45	Réaction acide base entre NH_3 et H_2SO_4 : EB et constant d'équilibre . Réactions du type base faible + acide fort : elles sont quantitatives !!!
Q47	Encore une question relative aux TP Ce qui importe dans ce type de question est la <u>présentation de la démarche</u> Bien différencier la nature du titrage (titrage par précipitation) et méthode de suivi (conductimétrie) Erreur classique ..encore relevée : pour un dosage par précipitation l'équivalence ne correspond pas au <u>début</u> de la précipitation . Au contraire , le précipité se forme dès le début du titrage et l'équivalence correspond à la fin de la précipitation (on a alors la quantité maximale de précipité formée)
Q49	Bilan de matière ou conservation de la matière ...

	Partie 4 : espèces fluorescentes Partie portant sur une notion non connue a priori ou comment montrer que l'on sait s'adapter , s'approprier et utiliser ses connaissances dans un contexte nouveau
Q50	La définition de l'absorbance n'est majoritairement pas connue .

	La définition du rendement quantique n'a pas été comprise .
Q51	La relation de Beer Lambert qui est une expression de l'absorbance pour des solutions très diluées est introduite à ce niveau .
Q52.	Equations différentielles correctes pour ceux qui ont traité cette partie
Q53 - Q55	Questions très peu souvent abordées . Exploitation des graphes : si la présence d'une asymptote a été clairement corrélée à l'expression théorique , il n'en est pas de même pour la croissance . Mentionner <u>qualitativement</u> la tangente à l'origine ne suffit pas .

① Conclusion

Manifestement la connaissance et la maîtrise du cours n'est pas suffisante .Il est regrettable que des connaissances se soient évaporées depuis les derniers devoirs : la méthode de travail est peut être à remettre en cause .

Les conseils déjà formulés et se trouvant dans le rapport des épreuves écrites de concours ne peuvent être que réitérés .

La rigueur , la justesse du vocabulaire , la concision , une présentation aérée sont les aspects à privilégier . L'impression globale qui se dégage de la première page prédisposera bien ou mal le correcteur à votre égard...

La course pour traiter le maximum des questions au détriment de la qualité du contenu des réponses n'est pas une bonne stratégie .

Cependant , l'esprit combattif , la volonté d'avancer , les efforts ressentis à la lecture de toutes les copies restent louables !