

RAPPORT EPREUVE DE CHIMIE E3A PC 2024

La partie chimie était constituée de deux problèmes, le premier portant sur l'étude d'un procédé de production du sel par dissolution constitué de trois sous-parties indépendantes et qui permettait d'étudier les thèmes de la cristallographie (première année), de la thermochimie (deuxième année) ainsi que les équilibres de précipitation (première année).

Le deuxième problème, constitué de deux parties indépendantes, portait sur la synthèse historique du longifolène et était centré sur la chimie organique, notamment les réactions d'acétalisation, d'addition de Michael et permettait d'aborder, entre autres, les aspects mécanistiques des transformations chimiques, leur rationalisation à l'aide de la théorie des orbitales frontalières ainsi que leurs aspects expérimentaux.

Problème 1 :

Commentaire général : Ce problème a assez bien été traité dans l'ensemble même si les notions de première année (cristallographie et diagrammes d'existence) sont parfois lointaines pour les candidats qui ne traitent que partiellement certaines parties.

Une proportion non négligeable de copies a manqué de rigueur dans la présentation des résultats numériques obtenus. Le nombre de chiffres significatifs a parfois été trop important (Q26, Q27) et les unités données, parfois étonnantes, comme un volume en m^{-3} (Q24). Il est également regrettable que les applications numériques n'aient pas toujours été détaillées, surtout lorsque la valeur numérique était donnée dans la question. Le calcul littéral est globalement maîtrisé mais certains candidats font encore des erreurs en multipliant deux grandeurs au lieu de les diviser.

Q21. L'écriture des configurations électroniques a été bien traitée par l'extrême majorité des candidats. La justification de la stabilité des ions était le plus souvent correcte malgré quelques imprécisions dans le vocabulaire utilisé. Le terme de « couche saturée » ou la règle de l'octet n'ont pas toujours été cités. Le plus souvent, les candidats ont fait référence à la « configuration électronique du gaz rare le plus proche ».

Q22. Cette question a été bien traitée par une majorité de candidats. Certains ont cependant confondu les sites tétraédriques et octaédriques ou oublié que le centre de la maille comptait parmi les sites octaédriques.

Q23. La condition de contact selon une arête du cube est généralement bien exprimée si la question précédente était juste. Le calcul du paramètre de maille n'a pas posé de difficulté. Des candidats ont considéré une diagonale de face ou la grande diagonale du cube, ce qui ne conduisait pas au bon résultat puisqu'il n'y a pas de contact entre les ions. Par ailleurs, certains candidats ont fait apparaître une tangence cation/cation ou anion/anion.

Q24. L'expression de la masse volumique du chlorure de sodium a été plus laborieusement établie par les candidats. Certaines expressions obtenues ne tenaient pas compte de la population, d'autres montraient une confusion entre le volume de la maille et le volume d'un ion, voire avec le volume d'un gaz parfait !

Il est regrettable que cette question ait parfois été totalement laissée de côté par les candidats, oubliant souvent de faire l'application numérique du volume du gisement qui était faisable puisque la valeur de la masse volumique était donnée dans la question. Des erreurs dans la conversion de tonnes en kilogrammes ont ponctuellement été faites.

Q25. Cette question a été bien traitée par la plupart des candidats, si ce n'est que les états physiques sont trop fréquemment manquants.

Q26. L'expression de l'enthalpie standard de réaction grâce à la loi de Hess a été correcte la plupart du temps ainsi que sa valeur. L'interprétation du signe a en revanche été plus aléatoire, certains candidats évoquant une réaction « exothermique » pour une enthalpie standard de réaction positive.

Q27. L'expression de l'enthalpie libre standard est le plus souvent correcte ainsi que sa valeur, malgré des erreurs d'application numérique. Les candidats ont parfois interprété la valeur de $\Delta_r G^\circ$ en lien avec le sens d'évolution de la transformation, ne concluant ainsi pas vraiment sur la faisabilité thermodynamique de la transformation. Certains candidats ont manqué de recul sur les résultats obtenus en concluant que la dissolution du sel n'était pas favorable thermodynamiquement.

Q28. Cette tâche complexe a été moins bien réussie par les candidats. L'approximation d'Ellingham n'est quasiment jamais citée et la relation de Van't Hoff est trop souvent erronée ou mal utilisée. Le lien entre enthalpie libre standard et constante d'équilibre est généralement cité mais peut de candidats vont au bout de la question.

Une autre réponse possible consistait à calculer l'enthalpie libre à 60 °C en utilisant l'approximation d'Ellingham. Cette option a souvent été envisagée par les candidats qui arrivent plus fréquemment à en déduire que l'eau à 60 °C permettait une meilleure dissolution du sel.

Q29. Cette question a souvent été traitée de manière incomplète. Les candidats ont, le plus souvent, tenté de tracer le diagramme d'existence. Les domaines de Mg^{2+} et $Mg(OH)_2$ ont parfois été inversés et la détermination du pH à la frontière a souvent été erronée. Des confusions avec les équilibres acido-basiques ou d'oxydoréduction ont trop fréquemment été rencontrées. Il convenait de déterminer l'expression du pH à la frontière à partir de la constante d'équilibre de solubilité K_s et du produit ionique de l'eau K_e . La concentration molaire des ions Mg^{2+} en solution devait être déterminée à partir de la concentration en masse donnée dans l'énoncé.

Q30. Cette question n'a pas toujours été abordée par les candidats mais lorsqu'elle l'a été, le pourcentage de magnésium restant en solution a généralement bien été exprimé et le calcul bien mené.

Q31. Cette question a rarement été abordée par les candidats mais lorsque les Q28 et Q29 étaient bien traitées, elle n'a pas posé de difficulté puisqu'il s'agissait de faire le lien entre les résultats obtenus à ces deux questions.

Problème 2 :

Ce problème portant majoritairement sur le programme de deuxième année a été moins bien traité. Les aspects expérimentaux des transformations chimiques sont insuffisamment maîtrisés par les candidats qui confondent très souvent les types de montages utilisés en chimie organique. L'écriture des mécanismes a été rigoureusement menée par certains candidats mais ils restent minoritaires. Les flèches mécanistiques ne partent pas toujours d'un doublet et ne pointent pas systématiquement vers le bon atome, certaines flèches sont parfois manquantes. Les flèches décrivant le mécanisme des réactions acido-basiques sont quelques fois totalement absentes. La lacune électronique sur le carbocation est trop souvent absente et les charges peuvent à l'occasion être oubliées. L'écriture de formes mésomères est particulièrement difficile pour les candidats.

Q32. Cette question a été assez mal traitée par la majorité des candidats montrant un manque de maîtrise des aspects expérimentaux de la réaction d'acétalisation. Une proportion importante de candidats confond le montage Dean-Stark avec le montage à reflux ou la distillation fractionnée.

Q33. La structure du composé A est presque toujours correcte et le mécanisme de l'acétalisation bien connu des candidats.

Q34. L'écriture du mécanisme d'addition/élimination puis de la réaction acido-basique n'est que ponctuellement bien faite. Un mécanisme de type SN_2 sur le soufre a également été accepté mais la SN_1 ne constituait pas un mécanisme correct. Par ailleurs, la réaction acido-basique devait suivre l'addition de l'alcool sur le chlore de thionyle afin que le pKa de l'hydrogène acide soit suffisamment faible pour être déprotonné par la pyridine.

Q35. Cette question, qui faisait référence à la protection de la fonction cétone, a été bien traitée par la grande majorité des candidats.

Q36. Les formes mésomères sont trop rarement bien écrites. Le formalisme des flèches de déplacement électronique n'est pas suffisamment maîtrisé, ce qui donne lieu à des formes mésomères incorrectes ou incohérentes avec les déplacements d'électrons proposés. Le carbone n°3 a étrangement souvent été identifié comme électrophile.

Q37. Le carbone n°4 a souvent été identifié comme étant le plus électrophile et, par conséquent, le plus réactif grâce à son coefficient sur la BV proposée. La théorie des orbitales frontalières est, en revanche, trop peu citée tout comme la justification du fait que l'on s'intéresse à la BV.

Q38. Cette question a très souvent été laissée de côté par les candidats. Il s'agissait d'un mécanisme, certes, un peu plus complexe mais qui était guidé par les réponses aux questions précédentes.

Q39. Les énolates sont souvent bien écrits mais les candidats n'ont pas toujours fait preuve d'assez de rigueur et ont parfois écrit les énols associés, voire parfois les produits de C-alkylation. La justification du contrôle thermodynamique et de l'obtention de l'énolate le plus substitué est absente de la plupart des copies.

Q40. Ce mécanisme, comportant une séquence acido-basique puis une SN_2 a généralement été bien écrit par les candidats.

Q41. Cette question a été relativement bien traitée par les candidats qui avaient la possibilité de calculer le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel dans les molécules T et V ou d'écrire une demi-équation montrant que T était l'oxydant et V le réducteur. La mention d'une diminution du nombre d'oxydation n'était pas suffisante.

Q42. La structure des molécules I et J est le plus souvent juste. Il convenait toutefois de représenter la totalité de la structure et pas seulement la partie réactive.

Q43. Les candidats ont généralement vu l'intérêt de l'étape de thioacétalisation et on globalement su décrire la séquence réactionnelle mais peu nombreux ont été ceux qui ont mis en relation les différentes étapes et justifié leur chronologie.