

## Partie I

Traitée par tous les candidats, cette première partie comprenait deux exercices de chimie physique.

### Exercice I

Il portait sur la thermodynamique chimique de base. A la question 1, il s'agissait d'exprimer numériquement les grandeurs standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  à partir de l'expression numérique de  $\ln K^\circ$  qui était donnée par l'énoncé. Beaucoup de candidats n'ont pas compris la question et se sont bornés à des définitions générales de ces grandeurs.

Toutefois, comme la question 2 nécessitait obligatoirement la connaissance de ces expressions numériques, il en a été tenu compte quant à l'attribution de points à la question 1, dans la mesure où les réponses étaient correctes.

A la question 3, il fallait dans un premier temps discuter du signe de  $\Delta_r G$  et non pas de  $\Delta_r G^\circ$ , comme il a été vu dans beaucoup de copies. Certains candidats ont comparé les valeurs du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre et ont pu ainsi répondre correctement à la question. Pour calculer la composition du mélange, sans calculs compliqués, il fallait remarquer que, compte-tenu de la valeur de la constante  $K^\circ$ , la réaction était quasi-totale dans le sens de la synthèse de l'eau.

### Exercice II

Il s'agissait, en réalité, d'une application directe du cours de cinétique traitant de deux réactions successives, question développée en détail dans tous les cours de cinétique. Les trois équations différentielles demandées sont rarement exactes exceptée la première  $\frac{da}{dt} = -ka$  ce qui conduit à la

valeur exacte de  $a(t)$ . L'énoncé indiquait l'expression de  $b$  en fonction du temps afin d'éviter aux candidats l'intégration d'une équation différentielle linéaire avec second membre. Certains candidats ont cru bon d'établir cette expression, ce qui constitue une perte de temps. Par contre, la majorité des candidats n'a pas su justifier clairement le fait que  $b(t)$  passait par un maximum. Le plus souvent on a discuté sur la formation de  $B$ , puis sur sa disparition, avec des arguments peu convaincants. Par contre, l'expression de l'instant  $t_1$ , correspondant à ce maximum, par calcul de la dérivée, n'a pas posé de problèmes. L'allure de la courbe  $b = b(t)$  est souvent donnée correctement mais sans explication. A la question d, le bilan du processus global  $a_0 = a + b + c$  a souvent été mentionné correctement. La courbe  $c = c(t)$  est bien croissante dans un certain nombre de copies, avec asymptote horizontale en  $a_0$ . Par contre, la tangente horizontale à  $t = 0$  et le point d'inflexion à  $t = t_1$ , ne figurent pratiquement jamais.

La question 2 était une application numérique des relations établies à la question 1. Certains candidats ont cru bon de convertir les constantes  $k_1$  et  $k_2$  en  $s^{-1}$ , ce qui ne présente aucun intérêt.

## Partie II

Spécifique à l'option chimie, cette épreuve comprenait un exercice portant sur la cristallographie et une synthèse guidée organique.

### Exercice I

Il portait sur l'étude cristallographique du titane. A la question 1, l'énoncé rappelait les caractéristiques de l'empilement  $hc$  et donnait les paramètres de la maille hexagonale. La justification de l'expression  $b = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$  a posé bien des problèmes. Lorsqu'elle a été abordée, les croquis sont illisibles et les pseudo-démonstrations incompréhensibles. En réalité, il suffisait de remarquer que trois atomes tangents de la couche  $A$  et le quatrième atome tangent de la couche  $B$  formaient un tétraèdre régulier dont la hauteur était égale à  $\frac{b}{2}$ . Le calcul de cette hauteur en fonction du côté  $a$ , ne présente aucune difficulté. La définition de la compacité est souvent connue. Par contre, son calcul a été source de difficultés. Les candidats ayant abordé la question 3, auraient pu penser que la masse volumique de  $Ti_\beta$  est voisine de celle de  $Ti_\alpha$  et réagir à des résultats aberrants, ce qui n'a pas été le cas. Les facteurs d'équilibre  $Ti_\alpha \rightleftharpoons Ti_\beta$  sont donnés sans justification. Personne ou presque, n'a songé à calculer la variance. A la question 5a, la formule de l'hydrure est souvent  $TeTiH_6$ . Le calcul de la capacité d'absorption en hydrogène a été source d'erreurs.

### Exercice II

La synthèse proposée ne faisait intervenir que des réactions classiques qui ne présentaient guère de difficultés. Elle a été rarement traitée dans sa totalité. Les questions 1 et 2a n'ont pas posé de problèmes. A la question 2b, le mécanisme  $SN_1$  a été rarement proposé. A la question 3a, on a vu qu'il s'agissait d'un mécanisme radicalaire. Mais la description de ce mécanisme, avec ses différentes étapes, est rarement complète. La question 4 est souvent bien traitée. Le mécanisme d'acylation de Friedel-Crafts intramoléculaire (question 6) est souvent mentionné. Mais la formule de  $G$  est le plus souvent inexacte, ce qui compromet irrémédiablement la suite des opérations. Sur un échantillon de 80 copies, personne n'a trouvé la formule du naphthalène.

## Conclusion

Les exercices proposés à la 1<sup>ère</sup> et à la 2<sup>ème</sup> partie ne présentaient pas de difficultés majeures. Par ailleurs, les énoncés étaient relativement courts pour permettre de traiter l'ensemble des questions dans le laps de temps imparti et surtout de réfléchir aux solutions proposées. On rencontre toujours des candidats qui font preuve d'une méconnaissance totale de la chimie. Par ailleurs, certains candidats qui envisagent la carrière d'ingénieur, devraient impérativement s'abstenir d'écrire, sans aucun commentaire bien sûr, des énormités comme :

- Des calculs du genre :  $\cos 60 = \frac{a\sqrt{2}}{2}$      $\cos 120 = \frac{b\sqrt{3}}{2}$   
 $\frac{2a\sqrt{2}}{2} = \frac{b\sqrt{3}}{2}$      $b = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$
- Des valeurs de compacités égales à 1,5 ;  $\pi \times 3\sqrt{3}$  ;  $\frac{2\pi\sqrt{3}}{3R^4\sqrt{2}}$ .
- Des masses volumiques de  $Ti_\beta$  égales à  $4,7 \times 10^{-52} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  ou  $2\,216\,253 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

- Des concentrations négatives ( $-8,01.10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Par ailleurs, la présentation, dans un trop grand nombre de copies, est plutôt celle d'un brouillon, sans rédaction ou presque, et surtout sans argumentation scientifique digne de ce nom. Un réel effort des futurs candidats doit être fait dans ce domaine. Une des tâches essentielles de l'ingénieur est la réalisation et la présentation de projets ainsi que la rédaction de rapports.