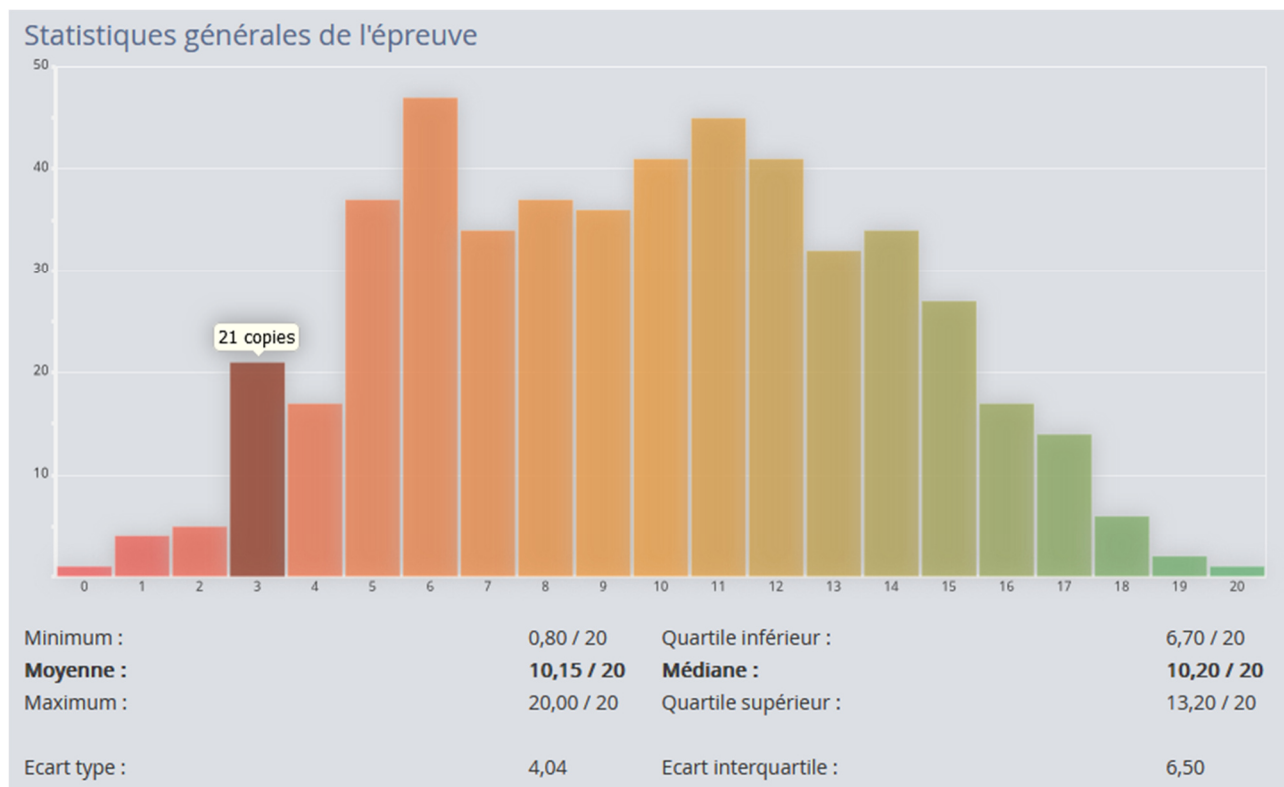




Le sujet comportait quatre parties indépendantes autour des différentes méthodes de production du dihydrogène.

La première partie abordait la thermochimie de la synthèse du dihydrogène par reformage du méthane par la vapeur d'eau. La deuxième partie traitait de la cinétique de production du dihydrogène à partir du méthanol. La troisième partie permettait d'aborder des notions d'atomistique et de chimie des solutions aqueuses par l'étude de la production naturelle de dihydrogène dans les roches riches en carbonate de fer. Enfin la quatrième partie étudiait un exemple de valorisation de la biomasse afin de rentabiliser la production de dihydrogène par électrolyse et permettait de traiter une synthèse organique.

D'une manière générale, toutes les parties sont abordées. Le jury est satisfait de l'épreuve qui s'est avérée très classante. Le niveau est très hétérogène avec des copies d'un excellent niveau et d'autres quasiment vides.

Le jury regrette toujours le manque de soin dans la présentation des copies et réitère que les résultats et la numérotation des questions doivent être mis en évidence. De nombreux candidats se trompent dans la pagination, rendent des copies dans le désordre ce qui est assez désagréable lors de la correction. Les candidats n'ont pas non plus à regrouper des questions et répondre en bloc à celles-ci. Nous rappelons que des points sont accordés à la présentation générale de la copie.

- A1.** Très peu de bonnes réponses, le vocabulaire est très imprécis.
- A2.** En général correct, mais de nombreux candidats n'arrivent pas à être succincts. De plus, affirmer que $\Delta_r G^\circ$ est une fonction affine de T doit être vu comme une conséquence de l'approximation d'Ellingham.
- A3.** Le calcul est en général correct. Néanmoins, il y a beaucoup d'erreurs dans les notations des grandeurs : H , ΔH , $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r H$, $\Delta_f H^\circ$... ont des significations différentes. Les écritures incorrectes des formules sont sanctionnées. Dans de nombreuses copies et - c'est pour cela que nous le signalons - « une règle de trois » a été effectuée pour calculer $\Delta_r H^\circ$ à 900 °C connaissant la valeur à 25 °C.
- A4.** Mêmes remarques qu'à la question précédente sur les notations. Le commentaire sur le signe est souvent bien mené mais il faut indiquer clairement de combien est la variation du nombre d'espèces gazeuses.
- A5.** Toujours les mêmes confusions de notation, en particulier $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$. Il y a néanmoins beaucoup de résultats numériques corrects pour la constante K°_1 . En revanche, plus de trois chiffres significatifs pour la valeur d'une constante thermodynamique n'est pas raisonnable et est sanctionné. Nous conseillons aux futurs candidats de réaliser plusieurs fois leurs applications numériques pour les valider. Celles-ci s'enchaînent (**A3**, **A4**, **A5**) et une erreur intermédiaire se propage jusqu'au bout. Seuls les points relatifs aux formules utilisées peuvent alors être obtenus ce qui est très dommageable.
- A6.** Le jury aimerait avoir une réponse concise et précise, il note beaucoup d'approximations de vocabulaire : « accélérer la vitesse », « réaction plus facile », « jouer sur la vitesse ».
- A7.** Les points de vue cinétique et thermodynamique ne sont pas suffisamment différenciés. La température ne doit pas être considérée comme une catalyse.
- A8.** C'est en général correct, il ne faut pas oublier les états physiques des espèces et de simplifier le bilan.
- A9.** Il y a beaucoup de bonnes réponses correctement rédigées.
- A10.** Le jury est agréablement surpris par le recul de nombreux candidats qui justifient clairement la différence obtenue.
- B1.** L'ordre partiel pour H_2 , produit, est souvent noté à tort $-\delta$.
- B2.** Les méthodes différentielles et intégrales sont parfois confondues. Les candidats devaient justifier la raison des tracés, en particulier les dégénérescences de l'ordre, le choix des abscisses et ordonnées et le repérage de l'ordre partiel. Il y a quelques bonnes réponses complètes, mais elles sont rares.
- B3.** Les ordres partiels non entiers ont pu perturber certains.

B4. Nous notons beaucoup de paraphrases comme justification. Sans avoir déterminé δ , les candidats pouvaient s'appuyer sur les courbes pour justifier mais il fallait être clair.

B5. Question peu traitée, avec de très rares bonnes réponses.

B6. La confusion d'écriture k/K est sanctionnée si la grandeur n'est pas clairement indiquée être une constante de vitesse. Les expressions intégrée et différentielle sont acceptées, mais pas l'expression directe sans explication de $\ln(k_2/k_1)$.

B7. La méthode pour obtenir l'énergie d'activation est souvent connue. Les candidats doivent bien faire attention à l'unité et aux chiffres significatifs (plus de 3 n'est pas acceptable, parfois il y en a 10). Une énergie d'activation est positive, il est préjudiciable d'obtenir une valeur négative sans la commenter.

C1. En général correct.

C2. Les électrons de valence sont en général repérés, mais les nombres quantiques sont rarement connus (nous notons une confusion entre ℓ et m_ℓ).

C3. Les noms des règles sont intervertis. L'énoncé de la règle de Hund est souvent confus bien que le remplissage de la sous-couche 3d soit correctement effectué.

C4. Le jury attend que les candidats s'appuient sur le document et l'indiquent clairement.

C5. Il faut absolument séparer schéma de Lewis et représentation tridimensionnelle. Beaucoup de candidats indiquent une géométrie trigonale plane et dessinent une structure pyramidale. La notion d'hybridation sp^2 est totalement hors-programme.

C6. Les formes mésomères sont attendues. Il y a beaucoup d'erreurs avec une conception oscillante de la liaison C-O.

C7. En général correct, mais certains candidats se trompent de bilan.

C8. L'idée de l'enchaînement des questions **C7.** à **C11.** était de permettre de calculer la solubilité réelle en étant guidé. Certains candidats, mais ils sont trop rares, ont compris cet enchaînement de questions. Le calcul d'un pH se résume souvent à l'utilisation d'une formule sortie de nulle part. Nous rappelons qu'aucune formule de calcul d'un pH n'est à connaître. Calculer un pH revient à calculer la concentration en H^+ à l'état final à l'aide d'un tableau d'avancement et de l'application de la loi d'action des masses à l'état final d'équilibre.

C9. Alors que beaucoup de candidats venaient de justifier la présence finale de HCO_3^- , ils ont écrit un bilan faisant intervenir CO_2 . Les bonnes réponses sont rares.

C10. et **C11.** Il y a quelques bonnes réponses.

C12. Un raisonnement basé sur l'électroneutralité est attendu.

C13. Cette question souvent abordée est très mal réussie. Les erreurs relèvent principalement d'une confusion grave entre « élément » et « espèce », ainsi que de calculs incorrects des nombres d'oxydation.

C14. Les demi-équations électroniques sont données ainsi que le bilan, mais le jury indique qu'il est nécessaire d'écrire un bilan avec les réactifs « à gauche » et les produits « à droite ».

C15. Il y a parfois des expressions fantaisistes. L'affinité chimique est hors programme.

C16. Les candidats n'ont pas compris qu'il fallait établir les expressions qu'ils ont souvent données sans justification.

C17. La condition d'évolution d'un système chimique déduite du signe de $\Delta_r G$ n'est quasiment jamais donnée. Là encore il fallait déduire le sens d'évolution du système en fonction du rapport Q/K° et de la question précédente. Beaucoup de candidats écrivent $Q/K^\circ > 0$ au lieu de $Q/K^\circ > 1$.

C18. La confusion T/t dans l'écriture de la loi de Van't Hoff est sanctionnée. L'intégration de la loi de Van't Hoff est parfois incorrecte, l'hypothèse de $\Delta_r H^\circ$ indépendant de la température est écrite mais son intérêt n'apparaît pas clairement lors de l'intégration. Il y a de nombreuses applications numériques correctes mais la gestion des chiffres significatifs est parfois discutable.

C19. Il y avait une coquille dans l'unité de la valeur de la masse volumique de l'eau dans les données. Cette erreur n'avait par chance aucune influence sur le raisonnement. Très peu de candidats ont abordé cette question, les applications numériques réalisées avec la valeur incorrecte de la masse volumique de l'eau ont été bien sûr acceptées.

C20. Question non traitée.

D1. Une très grande majorité de bonnes réponses.

D2. Beaucoup d'erreurs sur la numérotation et sur la position du « di ».

D3. En général bien traité. Il convient de garder l'écriture topologique.

D4. Toute incohérence est sanctionnée comme un « mélange racémique de deux diastéréoisomères ». Il est nécessaire de justifier l'obtention d'un mélange 50/50.

D5. La schématisation de certains montages prête vraiment à sourire. Il est nécessaire de faire un schéma relativement gros. La non-jonction entre le ballon et le réfrigérant, la mauvaise schématisation du circuit d'eau dans le réfrigérant, l'absence de pinces, de support élévateur, d'agitation sont sanctionnées. Le jury indique qu'il s'agit d'un réfrigérant à boules, et non à bulles. L'intérêt se résume souvent à l'absence de perte de réactifs, mais alors pourquoi chauffer ?

D6. Correct quand la formule permettant de calculer le nombre d'insaturations est connue. Il est quand même à noter des incohérences entre la conclusion obtenue et les structures proposées en **D8**.

D7. L'attribution n'est pas toujours très claire, toute ambiguïté est sanctionnée.

D8. Les candidats ayant compris que deux anhydrides d'acides pouvaient être formés sont rares

D9. Beaucoup de candidats écrivent un mécanisme d'estérification de Fischer entre un acide carboxylique et un alcool ce qui ne peut être accepté. Il y a un nombre non négligeable de mécanismes de type SN au lieu de AN puis E. Beaucoup de candidats réalisent l'addition nucléophile et l'élimination en une seule étape avec 4 flèches de déplacement de doublets, cela est sanctionné.

D10. L'intérêt d'un anhydride d'acide est peu connu. Il y a quelques mécanismes corrects.

D11. Nous attendons une justification en nommant les fonctions utiles. La confusion régio/chimiosélectivité est fréquente.

D12. Beaucoup réalisent une moyenne des rendements.

D13. Le jury attend la formule du réactif. mCBPA seul ne suffit pas car de nombreux candidats indiquent mCPBA avec une structure totalement incorrecte. R-COOOH est accepté.

D14. Beaucoup de bonnes réponses. La molécule doit être représentée intégralement.

D15. La question est souvent mal lue, le mécanisme est donné à partir de l'époxyde. Pour pouvoir discuter de la stabilité de deux carbocations, les deux doivent être représentés. L'obtention d'un système conjugué est très peu mentionné.

D16. L'acide carboxylique comme le chlorure d'acyle ont été acceptés. Une erreur sur la position des substituants est sanctionnée.

D17. Beaucoup d'erreurs résultant du non décompte des électrons de valence.

D18. Beaucoup de bonnes réponses.

Le jury espère que toutes ces remarques pourront clarifier les attendus et aider les formateurs ainsi que les futurs candidats à bien préparer cette épreuve.