

**Composition de Chimie, Filière PC
(XEULC)**

L'épreuve de Chimie A se compose de deux problèmes indépendants. Le premier problème de chimie générale s'intéressait au stockage de l'énergie grâce au lithium, depuis son extraction à partir de ressources naturelles, jusqu'à son utilisation dans différents types de batteries. Ce problème consacre une partie importante à l'étude de documents (schéma, procédés industriels, graphiques), et fait appel principalement à des notions de chimie des solutions, d'équilibres d'oxydo-réduction, de thermodynamique chimique et de cristallographie. Le deuxième problème était structuré autour des allènes, dont on propose dans un premier temps une approche orbitale permettant de rationaliser leur structure et leur réactivité, avant de s'intéresser à la synthèse de l'aplysiallène. Il fait appel à de nombreuses notions de chimie quantique orbitale, de réactivité chimique et des mécanismes associés, de chimie organométallique, et à la stéréochimie et à l'interprétation de données de RMN et de spectroscopie infrarouge.

Globalement, le niveau des candidats sur cette épreuve est assez décevant, en particulier sur la partie de chimie générale, à la thématique pourtant classique. Pour la plupart des candidats, cette partie n'est abordée que succinctement, traitant principalement, de-ci de-là, les questions de cours ou d'application directe de leurs connaissances du programme, souvent sans les remettre dans le contexte du problème et des documents fournis. Trop peu de candidats arrivent à enchaîner une suite logique de plusieurs questions d'affilée, ce qui aide pourtant fréquemment à la compréhension de ce qui leur est demandé. Certains documents sont analysés de façon trop approximative ou de façon incomplète. Les questions calculatoires, faisables sans calculatrice, sont rarement abordées. Quand elles le sont, nous notons de grosses lacunes de calcul pour la majorité des candidats, qui peinent à proposer les arrondis et les simplifications adéquats pour arriver au résultat final. Au point de vue thématique, c'est l'électrochimie et la thermodynamique qui semblent poser le plus de problème, alors que les questions de cristallographie sont traitées avec plus de succès. Nous saluons les quelques très rares copies qui ont particulièrement réussi cette partie en utilisant, dans le contexte des données présentées, leurs connaissances de cours de façon efficace et rigoureuse, et qui semblent avoir compris et analysé le problème dans sa quasi-globalité.

Le second problème, très souvent abordé en priorité par les candidats, a été traité avec plus de réussite. Les connaissances des candidats en chimie orbitale sont solides et les questions correspondantes bien traitées. Par rapport à nos remarques de l'an dernier, nous saluons également l'effort des candidats pour l'écriture des mécanismes de réaction, la plupart du temps détaillés avec beaucoup de soins. En dehors de quelques points spécifiques, ce problème a été abordé de façon très satisfaisante et fréquemment jusqu'à la

fin. Néanmoins, il nous semble que les candidats passent globalement trop de temps sur cette partie de chimie organique, ce qui les empêche d'aborder correctement la partie de chimie générale. Nous conseillons aux futurs candidats d'être plus efficaces dans leur résolution de cette partie, en particulier sur les questions de cours. De trop nombreuses copies perdent du temps à détailler de façon excessive, inutile, et même parfois préjudiciable, des questions de cours qui devraient être abordées de façon plus concise. Rappelons également qu'il est inutile d'écrire explicitement le mécanisme de réaction quand celui-ci n'est pas demandé, et que cela contribue à perdre davantage de temps sans que cela ne soit valorisé par le correcteur.

Une majorité de candidats a choisi de commencer par le deuxième problème, n'abordant que succinctement le premier problème. De nombreux candidats font même complètement l'impasse sur la chimie générale. La résolution exhaustive, avec une majorité de réponses correctes, du seul problème 2 n'a conduit qu'à des notes aux alentours de 12. Les rares candidats ayant abordé avec succès le problème 2 et une bonne moitié du problème 1 se sont vus gratifiés du maximum de points pour cette épreuve, ce que nous saluons. Ces copies font en général preuve d'une connaissance parfaite du cours, avec un bon sens chimique, et démontrent aussi une certaine capacité à traiter les questions de façon efficace et concise, conseils que nous ne pouvons que réitérer à l'intention des futurs candidats.

Les notes des candidats français se répartissent selon les données du tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	39	2,92 %
$4 \leq N < 8$	411	30,81 %
$8 \leq N < 12$	599	44,90 %
$12 \leq N < 16$	243	18,22 %
$16 \leq N \leq 20$	42	3,15 %
Total	1334	100 %
Nombre de copies : 1334		
Note moyenne 9,42		
Écart-type : 3,28		

Premier problème Stockage de l'énergie

Ce problème se compose de deux sous-parties indépendantes, la première s'intéressant à l'extraction du lithium à partir des saumures de salars sud-américains par voie thermo- et électro-chimique (Q1-Q20) alors que la deuxième sous-partie porte sur les batteries au lithium à proprement parler (Q21-35).

Q1. Calcul pas systématiquement abordé mais généralement avec succès. Les correcteurs ont fait preuve d'une très grande tolérance sur les erreurs liées aux arrondis.

Q2. En général, les sels et leur ordre de précipitation sont bien lus dans le document. En revanche, leur interprétation est souvent incorrecte. La plupart des candidats se laissent piéger par l'inversion d'ordre entre les deux premiers sels (par rapport à ce qui est attendu d'après leurs produits de solubilités) pour relier de façon erronée ordre et $\log K_s$. De rares candidats ne s'y sont pas trompés, et on note quelques excellentes discussions à ce sujet.

Q3. On ne peut qu'être abasourdi de lire dans une majorité de copies des propositions d'alcalins, d'alcalino-terreux, ou d'autres cations, identifiés sous le vocable : « les anions sont... ». Espérons que cela n'est dû qu'à de l'étourderie (bien trop fréquente) de lecture plutôt qu'à une plus profonde méconnaissance de telles notions triviales.

Q4. Rarement abordé avec succès : il fallait identifier l'éthane-1,2-diol comme ligand bidentate capable de complexer le bore dans une stoechiométrie 2 :1, et il fallait écrire une équation-bilan correspondante correctement équilibrée. De trop nombreux candidats peinent à expliquer l'intérêt de cette étape.

Q5. La réponse est directement fournie dans le document, et c'est donc une des rares questions du problème abordée correctement par quasiment toutes les copies. Il fallait par contre remarquer et justifier l'intérêt du passage en milieu basique, ce que seules quelques copies ont noté.

Q6. Il fallait étudier la dépendance en température de la solubilité du carbonate de lithium donnée en annexe.

Q7-Q8 Trop de candidats se contentent d'écrire machinalement la réaction de dissolution de carbonate de lithium de leur cours sans tenir compte du fait que l'opération est effectuée sous faible pression de dioxyde de carbone, que l'on attendait dans l'équation bilan et qui donnait un produit anionique différent. Cela impactait également la réponse à la question 8, où la réaction inverse était attendue.

Q9. L'écriture d'eau à l'état liquide à 200 °C ne peut que laisser perplexe. Le bilan de la réaction est sinon plutôt bien identifié, mais on note trop d'erreurs sur les coefficients stoechiométriques inacceptables à ce niveau du concours.

Q10. Une vaste majorité de candidats fait le choix de se placer dans le cadre de l'approximation d'Ellingham (la plupart du temps sans d'ailleurs le mentionner), ce qui est surprenant compte-tenu des données numériques fournies en annexe qui permettaient d'écrire l'expression littérale de l'enthalpie standard de façon exacte à cette température. Nous avons valorisé les quelques rares copies ayant identifié cela correctement.

Q11. Question de cours globalement bien traitée, parfois de façon inutilement détaillée.

Q12. La légende est traitée de façon satisfaisante malgré quelques propositions farfelues. Par contre, beaucoup d'erreurs sur la polarité des électrodes alors qu'on précise clairement qu'on se place dans le cadre d'une électrolyse.

Q13. Une réponse claire et concise était attendue (réactions à l'anode : 1/2 équations ; réactions à la cathode : 1/2 réactions). Les candidats ayant proposé un catalogue (parfois jusqu'à 10) réactions en mélangeant oxydations et réductions ont été sanctionnés.

Q14. Seules quelques copies arrivent à la bonne expression littérale, et encore moins au bon résultat numérique. Beaucoup de confusions avec la référence à l'électrode d'argent qu'il ne s'agissait pas de faire rentrer dans l'équation bilan mais qui sert juste de référence de potentiels. Les lacunes des candidats sur ce genre de calcul sont importantes et c'est un point à revoir pour les années à venir.

Q15. Rarement traité, en particulier car la seconde partie de la réponse dépend de la question 14. On ne peut que saluer l'intelligence de certains candidats qui, même en l'absence de résultat à la question précédente, sont capables de proposer les hypothèses appropriées sur l'ordre entre les potentiels standard du lithium et du potassium pour répondre à la question.

Q16. Bien traitée quand abordée.

Q17. L'origine de la circulation naturelle est rarement bien comprise, mais les intérêts évidents pour le procédé industriel sont en général bien relevés.

Q18. Question de cours traitée de façon quasi-unanime, parfois avec des erreurs sur les différents domaines des phases en présence. Par contre, la justification du fait de se placer près de l'eutectique et en excès de LiCl est traitée de façon beaucoup plus hasardeuse.

Q19. Rarement abordée, mais quelques bonnes réponses. Là encore, en l'absence de résultat numérique à la question 14, il s'agissait de faire quelques hypothèses adéquates.

Q20. Très rarement abordé, mais quelques bonnes réponses.

Q21. L'écriture de l'équation bilan à partir des demi-équations redox a posé de nombreux problèmes, et beaucoup d'erreurs ont été relevées sur les coefficients stœchiométriques. Il s'agissait ensuite de remarquer à partir des informations fournies, que la phase β -MnO₂ était métastable. La notion même de métastabilité a été très peu mentionnée.

Q22. Question bien traitée dans l'ensemble mais attention à la justification des résultats. Les réponses détaillées ont été appréciées mais attention aux discussions trop longues.

Q23. Question plutôt bien traitée également, le sens du courant et des électrons par rapport aux polarités des électrodes est bien connu.

Q24. Un peu moins abordée que les questions précédentes, mais de façon satisfaisante. Il fallait penser au fait que la maille contient deux fois MnO₂.

Q25. Un certain nombre de candidats a du mal à mettre en équation la notion de variation relative. D'autres peinent à faire aboutir le calcul en faisant les approximations adéquates

(on pouvait par exemple faire ici un développement limité).

Q26. Seules quelques copies se sont aventurées dans cette question, et la plupart n'aboutissent pas au bon résultat.

Q27. L'équation-bilan est plutôt bien retrouvée, et de bonnes discussions sur l'intérêt du gel ont été relevées.

Q28. Rarement abordé mais bien traité le cas échéant.

Q29. Il s'agissait par lecture graphique de déterminer le composé avec la plus grande fraction de lithium. Fréquemment traitée et avec succès.

Q30. En général bien traité. Les candidats qui ont fait la correspondance entre chaque valeur de y correspondant aux sauts de potentiels et les composés présentés en Figure 2 ont été récompensés.

Q31. On pouvait proposer un mélange de deux solides.

Q32. Le décompte des sites tétraédriques et octaédriques de la maille cfc a posé problème à un certain nombre de candidats. Peu sont arrivés au bon résultat.

Q33. Question analogue à la Q25. Calcul trivial et en général bien effectué si on partait de la bonne formule.

Q34. Ce calcul pourtant rapide n'a été que très peu abordé, et rarement avec succès.

Q35. De très rares candidats ont abordé cette question, mais certains l'ont fait avec talent.

Deuxième problème

Autour des allènes

Ce problème se compose de deux sous-parties indépendantes, la première s'intéressant à la structure électronique, la géométrie, et la réactivité des allènes (Q36-46) alors que la deuxième sous-partie porte sur la synthèse organique d'un allène, l'aplysiallène (Q47-63).

Q36. Un décompte propre du nombre d'électrons de valence était attendu, ce qui, malgré quelques erreurs récurrentes, a été en général bien effectué.

Q37. La question est la plupart du temps bien traitée, mais on trouve encore trop d'erreurs et de confusions entre la notion d'orbitale non-liante et d'orbitale antiliante.

Q38. Certains candidats se lancent dans des discussions laborieuses et démesurément longues sans même en faire ressortir les éléments importants attendus. Il faut aller à l'essentiel sans réciter son cours (su de façon plus ou moins approximative) en intégralité.

Q39. Question très bien réussie.

Q40. L'exhaustivité n'était pas attendue, mais on attendait des candidats de donner l'exemple d'au moins une interaction et aussi d'une non-interaction (menant aux orbitales non-liantes). Plutôt bien abordé dans l'ensemble. Le recouvrement latéral est identifié dans une majorité de copies.

Q41. Très mal réussie. Peu de candidats proposent le calcul des énergies totales et beaucoup se contentent de comparer le niveau des orbitales frontières ; d'autres, trop nombreux, se trompent dans le décompte d'électrons...

Q42. L'interprétation visuelle des représentations générées par le logiciel est plutôt bien faite pour une majorité de copies, c'est un bon point.

Q43. Traité de façon très maladroite. On attendait des candidats de faire le lien entre cette décomposition et les contributions de chaque atome à chacune des orbitales, et ensuite de discuter le signe du recouvrement entre ces orbitales.

Q44. Les produits des réactions de Diels-Alder sont globalement connus mais on trouve trop d'erreurs d'étourderie ou liées à une connaissance approximative du cours (doubles liaisons au mauvais endroit, cycles qui apparaissent, etc.). Il convient d'être plus rigoureux sur ces questions directes de cours. En général, les candidats ont bien compris pourquoi on observait une dimérisation du diène plutôt que la réaction entre le diène et l'allène.

Q45. Bien traité en général, mais attention à l'écriture des formes mésomères ; certains candidats semblent confondre mésomère donneur et mésomère attracteur.

Q46. Question traitée de façon très satisfaisante dans un certain nombre de bonnes copies, beaucoup moins dans d'autres.

Q47. Nous attendions des candidats d'être méticuleux dans la description des conditions opératoires (solvant, catalyseur si nécessaire, réactifs, montage, température) ; il faut aussi penser au plus simple (ici l'acétalisation) même si plusieurs approches sont envisageables.

Q48. En général bien traité, et le rôle de la pyridine est très bien connu.

Q49. Il s'agissait de faire intervenir un mécanisme similaire à l'hydrolyse d'un acétal mais faisant intervenir l'éthanol comme nucléophile. Une fois la réaction identifiée, l'écriture du mécanisme est globalement très satisfaisante.

Q50. Question qui a posé beaucoup de problèmes aux candidats, qui sont largement minoritaires à avoir identifié le double époxyde. Beaucoup ont proposé un di-énol à partir du calcul du nombre d'oxydation, mais on pouvait deviner grâce à l'étape d'après (action d'un organomagnésien vis à vis duquel un alcène n'est pas réactif) qu'il fallait privilégier l'époxyde. Nous saluons les candidats ayant trouvé la bonne solution et une explication correcte pour l'origine des trois signaux dans le spectre RMN.

Q51. Bien traité si le bon produit avait été identifié à la question précédente ; sinon, de multiples propositions farfelues de réaction entre l'énol et l'organomagnésien.

Q52. De trop nombreux candidats lisent trop vite l'énoncé et écrivent le bilan et le mécanisme de la réaction avec le chlorure d'acyle, ce qui ne leur était pas demandé. Il s'agissait ici de les guider pour trouver le produit de la réaction (bien trouvé en général, et justification correcte des signaux IR), et on attendait ensuite l'écriture du mécanisme, relativement long, ce qui a été brillamment réalisé par un certain nombre de candidats qui ont été valorisés pour leur application.

Q53. L'introduction de réactivités différentes est plutôt bien identifiée.

Q54. Comme nous l'avions relevé l'an dernier, le calcul des nombres d'oxydation pose problème à de nombreux candidats. Toutes sortes de propositions ont été trouvées dans les copies, et seuls de trop rares candidats savent effectuer ce calcul correctement. Le nom des étapes est par contre mieux connu.

Q55. Les candidats manquent d'arguments pour justifier de la nature de la stéréosélectivité, c'est un point à revoir.

Q56. Le couple était donné explicitement dans la 13 ; le rôle exact du propan-2-ol, au-delà de ses propriétés en tant que réducteur, n'a quasiment jamais été trouvé.

Q57. Plutôt bien traité quand abordé ; par contre, les candidats qui se contentent de recopier la formule avec R et R' sans préciser leur nature ont été sanctionnés.

Q58. De multiples erreurs dans l'écriture de I et J, qui subissent pourtant des réactions très classiques ; l'écriture de K pouvait poser plus de problème mais elle est en général faite de façon correcte.

Q59. On a plaisir à trouver de nombreuses copies proposant une suite sensée de réactions.

Q60. Question de cours qui a posé peu de problèmes aux candidats.

Q61. Comme pour la Q59, on trouve des discussions intéressantes dans un certain nombre de copies.

Q62. On attendait des candidats d'écrire des réactions équilibrées (c'est à dire en n'omettant pas d'écrire le groupe partant comme produit) ; plutôt bien traité sinon.

Q63. Malgré quelques erreurs, les copies qui arrivent jusque là interprètent les données de RMN de façon très satisfaisante. Nous avons valorisé les candidats qui ont pris le temps et le soin de bien détailler leur raisonnement, et en particulier les couplages.