

#### 4.2.4 Conseils aux futurs candidats

Le premier conseil est de bien lire l'énoncé du sujet afin de répondre à la question posée sans digression car aucun point dans le barème n'est attribué dans ce cas (par exemple : une application numérique faite alors qu'elle n'est pas demandée).

Lorsqu'une question s'appuie sur un document fourni, il est nécessaire de l'analyser et la réponse ne doit pas se résumer à sa paraphrase en des termes compliqués. Les phrases simples sont souvent les meilleures pour exposer clairement sa démarche.

Les applications numériques doivent être explicitées et menées jusqu'à leurs termes.

Les définitions, le vocabulaire, les lois classiques doivent être maîtrisées si l'on souhaite réussir cette épreuve. Ainsi, pour l'épreuve sur le gadolinium, il fallait notamment :

- Savoir établir une configuration électronique à l'état fondamental ;
- Savoir faire un tableau d'avancement ;
- Connaître la loi de Beer Lambert ;
- Connaître les définitions en cristallographie (coordinence, masse volumique, condition de contact) ;
- Savoir faire des calculs simples de thermochimie ;
- Savoir établir un diagramme de prédominance acido-basique et déterminer un pH de début de précipitation.

#### 4.2.5 Conclusion

Même si le sujet présentait quelques difficultés, le barème valorisait toute démarche cohérente et argumentée.

Le jury souligne qu'une bonne connaissance du cours est nécessaire et suffisante à la réussite d'une telle épreuve. Certains candidats se sont distingués par des connaissances solides et des réponses très bien argumentées, le jury tient à les féliciter.

### 4.3 Chimie - Filière PC

#### 4.3.1 Présentation de l'épreuve

L'épreuve de chimie (filière PC) de la session 2020 comportait deux parties bien distinctes regroupant 42 questions.

La première partie (19 questions) abordait certaines étapes de la synthèse d'une molécule d'intérêt pharmaceutique : la fusarisétine A. Cette partie comprenait des questions de spectroscopie (RMN et IR) et des questions relatives à la structure moléculaire des organométalliques.

La seconde partie (23 questions) proposait l'étude de certains aspects physicochimiques des composés du cobalt II et du cobalt III : équilibres en solution, oxydoréduction, cinétique chimique, cristallographie et thermodynamique.

La diversité des thèmes abordés permettait à chacun de s'exprimer au mieux.

#### 4.3.2 Conseils généraux

Le jury conseille aux futurs candidats d'avoir un regard rapide sur le sujet, d'apprécier les thèmes abordés afin de détecter éventuellement des domaines qui leur paraissent plus faciles à traiter. Il n'est pas prévu dans le barème de sanctionner un candidat qui privilégie une des deux parties. Néanmoins, il sera difficile d'obtenir une note élevée en se limitant à une demi-épreuve. Il est donc conseillé de maîtriser l'ensemble des notions exigibles au concours.

Les candidats doivent être convaincus qu'une épreuve est une démarche de communication scientifique qui doit de surcroît remplir des critères précis. Le premier est bien sûr la rigueur et la qualité du discours.

Cela nécessite des connaissances sûres et exactes. Cela implique aussi la maîtrise d'un vocabulaire précis qui doit délivrer une quantité d'informations maximale. Il faut ainsi privilégier les réponses les plus claires et les plus riches. Il est important d'être sûr de la formulation la plus adéquate. Par exemple, le terme « diastéréoisomères » est plus précis que le terme « stéréoisomères de configuration ». Dire qu'un appareil de DEAN-STARK permet d'augmenter le rendement d'une réaction est exact mais il est plus précis de dire qu'il permet de déplacer un équilibre en éliminant un des produits de la réaction.

Un des objectifs recherchés par le jury est de mesurer l'aptitude d'un candidat à raisonner ainsi que la qualité de son raisonnement. Ici aussi, la rédaction doit tendre vers cet objectif. Il convient de clairement exposer les éléments pris en compte, la démarche suivie et les conclusions qui en découlent. L'assignation des signaux d'un spectre RMN qui n'est pas accompagnée par des éléments de justification comme les déplacements chimiques et les couplages ne sera pas gratifiée à la hauteur de celle qui prendra soin d'apporter ces précisions.

Remplir cet objectif d'explication impose aussi, à cause des contraintes temporelles, d'être efficace. Tout verbiage inutile est une perte de temps qui empêche d'avancer dans l'épreuve. Trouver le meilleur compromis entre le temps passé et la densité et la qualité du discours est un objectif auquel les candidats auraient grand intérêt à réfléchir.

Enfin, nous attirons l'attention des candidats sur l'existence de certaines questions qualifiées d'ouvertes qui nécessitent une initiative, une démarche personnelle de leur part. Le jury est bienveillant et accepte donc tout effort, tout début de démarche scientifique constructive. Le barème est gradué et prévoit de valoriser toute tentative raisonnable. Il est bien entendu souhaitable de trouver un bon équilibre entre le temps consacré à ces questions plus complexes, et celui qui sera en conséquence disponible pour traiter des questions plus abordables.

### 4.3.3 Analyse de l'épreuve

Dans cette section, nous reprenons le fil de l'épreuve pour indiquer aux candidats les erreurs et maladresses commises, ou au contraire les réponses attendues par le jury.

**Q1** - Le jury apprécie la précision des termes employés : la fonction aldéhyde n'est pas la fonction cétone, les réactivités sont suffisamment différentes pour que les chimistes aient introduit la distinction entre ces deux fonctions. Il est surprenant de qualifier la classique coupure oxydante de LEMIEUX-JOHNSON réaction de rétro-WITTIG (à cet égard, voir aussi la remarque relative à la **Q3**).

**Q2** - Le jury accepte volontiers une écriture condensée de la molécule de citronellal en se limitant à détailler les réactions intervenant au niveau de la fonction aldéhyde concernée par la réaction d'acétalisation. Le candidat doit néanmoins préciser le sens de sa notation. Il n'est pas ici souhaitable de proposer un mécanisme avec de la propanone alors que le produit de départ est un aldéhyde. Les différentes étapes du mécanisme demandé sont considérées comme des équilibres et il est donc préférable de le préciser. La description et l'explication du fonctionnement de l'appareil de DEAN-STARK doivent à la fois aller à l'essentiel et ne pas omettre les points importants : déplacement de l'équilibre par élimination d'un produit de la réaction par distillation hétéroazéotropique et principe du recyclage du toluène moins dense que l'eau qui retourne dans le milieu réactionnel.

**Q3** - L'orthographe correcte des noms propres associés à certaines réactions importantes est attendue. Le jury s'étonne de voir apparaître à la place de la référence à la réaction de WITTIG des propositions farfelues telle la réaction de rétro LEMIEUX-JOHNSON.

**Q4** - Les candidats doivent expliquer leurs démarches pour attribuer les différents signaux observés : interprétation de la multiplicité des signaux, utilisation des valeurs des constantes de couplage, utilisation des valeurs des déplacements chimiques. Le jury est conscient que le fait d'attribuer correctement l'ensemble des signaux observés ne relève probablement pas du simple hasard mais sanctionne de

façon très notable l'absence d'explications. L'utilisation de couleurs est appropriée à condition que ces dernières soient bien tranchées : après numérisation un point bleu est difficile à différencier d'un point vert par exemple, malgré la bonne volonté et les efforts des correcteurs. Si le candidat souhaite désigner des groupes de protons, un repérage par lettres (a, b, c...) s'avère alors plus judicieux.

**Q5** - Il ne suffit pas d'affirmer que l'étude des spectres infrarouge met en évidence la disparition de la fonction ester et l'apparition d'une fonction alcool. Il convient d'être plus explicite en indiquant que la disparition du signal à  $1720\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de valence de la liaison C=O de la fonction ester et l'apparition du signal à  $3356\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de valence de la liaison O-H.

**Q6** - Pour la réaction de formation d'un ester par action d'un alcool sur un anhydride en présence d'une amine tertiaire, il est peu raisonnable d'entamer le mécanisme par la déprotonation de l'alcool par l'amine : la différence de nucléophilie entre l'alcool et l'alcoolate ne compense pas la différence de concentrations entre les deux formes acido-basiques, différence due à l'écart des constantes d'équilibre acido-basiques (données en annexe).

**Q7** - Le jury attendait une attribution explicite, claire des signaux RMN intégrant pour 6 et 9 protons car leur disparition dans le spectre permettait de proposer la formule de l'alcool formé. Il est étonnant que certains candidats aient prêté au groupe *tert*-butyldiméthylsilyle (TBS) à la fois le rôle de groupe protecteur de la fonction alcool et d'activateur de celle-ci : il est difficile d'être à la fois l'un et l'autre.

**Q8** - Cette question concernant la position des substituants sur les centres stéréogènes pouvait se lire à plusieurs niveaux d'attente. Comme le texte indiquait que quatre centres stéréogènes étaient créés au cours de la formation de la décaline G, il était attendu que la configuration des quatre atomes de carbone concernés, et pas seulement ceux porteurs d'un astérisque, soit analysée et expliquée. La plupart des candidats se sont contentés de proposer une structure tridimensionnelle de la molécule à partir de l'indication des descripteurs stéréochimiques. Cela supposait une évocation des règles de CAHN, INGOLD et PRELOG, et l'indication à tout le moins de l'ordre de priorité des groupes sur la molécule proposée. Le jury a justement apprécié les efforts des candidats qui ont analysé les effets stéréoelectroniques intervenant dans le déroulement de la réaction afin de justifier la stéréochimie observée (stéréodescripteurs *R,R*) et en proposant une stéréochimie pour la jonction de cycle.

**Q9** - Indiquer que le trifluorure de bore jouait un rôle de catalyseur était une réponse insuffisante (et même contestable car on utilisait trois équivalents) : il fallait préciser d'une part qu'il jouait un rôle d'acide de LEWIS et d'autre part que son interaction avec l'alcène mis en jeu dans la réaction de DIELS-ALDER en augmentait l'électrophilie de ce dernier en abaissant sa BV, ce qui rendait cette réaction possible à température ambiante.

**Q10** - Le jury attendait des candidats qu'ils réinvestissent leurs connaissances de l'équilibre ceto-énolique pour proposer une structure raisonnable de la molécule en équilibre avec le cétoester. Le jury n'attendait pas une assignation exacte des signaux RMN, mais simplement d'indiquer dans la structure proposée les deux protons donnant naissance à ces deux signaux. A cet égard, rappelons qu'il n'y a pas bijectivité entre les valeurs des déplacements chimiques et les fonctions chimiques auxquelles appartiennent les protons. Un signal à 12,3 ppm peut être celui du noyau d'un atome d'hydrogène appartenant à une fonction acide carboxylique, mais ce n'est en aucun cas une certitude.

**Q11** - Cette question a été en général correctement traitée.

**Q12** - Comme la constante acido-basique du couple acide/base, dont le cétoester est l'acide, n'était pas donnée, il fallait faire l'hypothèse que la triéthylamine, présente en large excès, était une base suffisamment forte pour effectuer la déprotonation du cétoester (proton acide porté par le carbone situé entre la fonction cétone et la fonction ester).

**Q13** - Le jury a accepté de nombreux termes mais a tout de même énergiquement refusé celui « d'addition réductrice » pour l'étape 2. Trop de candidats n'ont pas justifié les évolutions du nombre d'oxydation de l'atome de palladium.

**Q14** - Une simple paraphrase de la figure n'était pas suffisante. Il était ici constructif de séparer les interactions à 4 électrons qui n'apportent pas de stabilisation des interactions à deux électrons qui sont stabilisantes.

**Q15** - Il fallait dans cette partie d'une part bien préciser la réactivité attendue, qui se déduisait facilement de la nature du réactif  $\text{Nu}^-$  utilisé lors de l'étape 3, et d'autre part indiquer dans quelle mesure la complexation sur l'atome de palladium permettait d'avoir un bon électrophile.

**Q16** - La régiochimie de la réaction se justifiait à partir de l'orbitale moléculaire du complexe mise en jeu lors de la réaction avec le nucléophile (BV du complexe).

**Q17 et 18** - Les tentatives d'explications sans aucun schéma, évoquant des positions « dessus », « dessous », « une gêne stérique à droite » ne peuvent pas être des réponses satisfaisantes : le jury attend une argumentation qui s'appuie sur les représentations des molécules. Force est de constater qu'elles furent très rares. Dans le premier exemple du document 1, l'utilisation du volumineux substituant *tert*-butyle permet de rendre très majoritaire les conformères cyclohexaniques de type chaise dans lesquels ce substituant est en position équatoriale. Le dessin des deux conformères prépondérants permet ensuite de constater que le groupement acétate ne réagit que s'il est positionné en axial.

**Q19** - Cette question un peu délicate n'a pas eu beaucoup de succès. Il était nécessaire de bien faire la synthèse des questions précédentes sur le rôle du complexe au palladium, et des résultats obtenus en utilisant le  $\beta$ -cétoster à la place du malonate de diméthyle.

**Q20** - Rappelons ici que le comportement général dans les blocs *d* et *f* est la moindre interaction des électrons *s* avec le noyau de l'atome. La configuration électronique des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  est donc respectivement en  $3d^6$  et  $3d^5$ .

**Q21** - Pour assigner les quatre domaines, il fallait indiquer la démarche suivie, sans se tromper sur la géométrie des frontières séparant deux espèces chimiques où le cobalt est au même degré d'oxydation. Il était utile aussi de se référer aux données en fin de problème car elles indiquaient de façon implicite les espèces chimiques à prendre en compte. Le jury a été tolérant sur l'écriture de certains participants solides (B et C) : il a accepté les formulations  $\text{Co}(\text{OH})_2$  pour le domaine B (la notation la plus logique car les données évoquent le produit de solubilité de cette espèce), mais aussi  $\text{CoO}$  et  $\text{H}_2\text{CoO}_2$ .

Il ne suffisait pas d'évoquer de façon assez floue les couples de l'eau pour effectuer une assignation correcte des courbes (a) et (b) du diagramme potentiel-pH. Il fallait clairement et explicitement indiquer les couples d'oxydoréduction en cause. D'ailleurs certains candidats ont attribué de façon surprenante et bien sûr à tort, le couple dioxygène/eau à la courbe (a) et le couple eau/dihydrogène à la courbe (b).

Indiquons que l'utilisation des potentiels standard d'oxydoréduction impose d'écrire la demi-équation redox en milieu acide.

Établir l'expression de la relation liant potentiel et pH n'était pas une réponse acceptable pour la détermination de la valeur de la pente : il fallait clairement indiquer, commenter l'expression obtenue et donner explicitement la valeur de la pente avec la bonne unité.

**Q22** - Cette question a été correctement traitée par de nombreux candidats. C'est la comparaison avec le diagramme fourni qui a parfois posé problème. En effet, il ne suffisait pas d'annoncer qu'il y avait un bon accord pour convaincre le correcteur. Il fallait bien préciser à quels éléments du graphe il était fait référence. Une assignation correcte des domaines à la question précédente était bien sûr une condition nécessaire pour localiser la frontière dont on discutait la position. Enfin, pour rendre compte de la possibilité d'avoir des solutions de cobalt(II) en présence d'ammoniac à  $\text{pH} = 9,5$ , le jury a accepté toute approche convaincante : fixer une concentration en ammoniac *a priori* (par exemple une mole par litre) dont le pH était fixé et vérifier que la concentration résiduelle en ions  $\text{Co}^{2+}$  était plus faible que celle nécessaire pour voir apparaître le précipité d'hydroxyde de cobalt(II) ou bien trouver la concentration limite en ammoniac qui permettait d'éviter la formation du précipité.

**Q23** - Le jury a accepté toute méthode correcte qui permettait d'aboutir au résultat. Il était nécessaire dans ces questions de bien distinguer les ions  $\text{Co}^{3+}$  et les espèces solubles du cobalt au nombre d'oxydation +III (souvent notées globalement  $\text{Co(III)}$ ). Il était attendu des candidats qu'ils tirent les conclusions déductibles des grandeurs numériques calculées.

**Q22 et 24** - Le jury aurait aimé que les candidats fassent l'effort d'expliquer leur démarche et leurs hypothèses plutôt que, comme cela a été souvent vu, d'enchaîner et d'associer les différentes expressions des quotients de réaction jusqu'à isoler, un peu miraculeusement, une concentration.

**Q25 à 30** - Ces questions étaient relatives à la proposition d'un modèle cinétique qui rendait compte des mesures expérimentales. Le jury a été surpris par l'analyse contradictoire faite par certains candidats. D'un côté, ils ont constaté à juste titre que le tracé de la grandeur  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration en ions hydroxyde ne conduisait pas à une droite linéaire (= passant par l'origine). Mais d'un autre côté, ils se sont satisfaits du fait que le tracé de l'inverse de la constante en fonction de l'inverse de la concentration soit décrit par une droite passant par l'origine. Il était bien sûr important de noter que le tracé des inverses donnait une droite *ne passant pas par l'origine* et de s'assurer que le nouveau modèle permettait d'expliquer ce comportement.

De manière générale, le jury attend des candidats qu'ils utilisent leur esprit critique pour à la fois ne pas se satisfaire d'une modélisation à l'évidence inadéquate, mais aussi remettent en cause certaines approximations et/ou hypothèses.

**Q31** - Cette question ouverte était l'occasion pour les candidats d'essayer d'élaborer un schéma d'analyse. Toutes réflexions et démarches scientifiques ont été récompensées. Le jury n'attendait d'ailleurs pas une réponse certaine et péremptoire.

**Q32** - À partir d'observations expérimentales rapportées, le candidat devait proposer un schéma mécanique compatible avec les données. Le sujet étant élaboré à partir de documents de la littérature sans modification des données spectroscopiques, les candidats étaient invités à formuler leurs propositions avec une certaine prudence. Il était par exemple bienvenu de dire que le spectre d'absorption était ressemblant à celui de l'ion  $\text{CrCl}^{2+}$  ce qui conduisait à privilégier l'hypothèse de sa formation en solution. Il était important d'arriver à la conclusion que le transfert de l'ion chlorure ne se faisait pas par passage par la solution, mais que c'était bien le même chlorure initialement fixé sur le cobalt qui se retrouvait fixé au chrome. Certains candidats ont bien indiqué la structure binucléaire avec l'atome de chlore pontant comme intermédiaire de réaction.

**Q33 à 35** - Dans ces questions de cristallographie, il était nécessaire de bien préciser la maille sur laquelle la démonstration était conduite. Il n'était pas possible d'évoquer « la maille cfc » et « le » paramètre de maille sans plus de précision. Il a été fort étonnant de voir de trop nombreux candidats conduire une analyse sur une structure qui ne respectait ni la stœchiométrie de l'oxyde, ni l'électronéutralité du cristal. Le jury n'a pas été dupe d'un calcul faux qui conduisait par magie à une masse volumique correcte.

**Q36** - Les candidats ont toujours intérêt à recueillir le maximum d'informations présentes dans les documents proposés : la réaction à étudier est indiquée sur la figure 11 du texte. Rappelons que le critère d'équilibre est l'affinité chimique (égale à l'opposé de l'enthalpie libre de réaction) égale à zéro, et non l'affinité chimique standard égale à zéro. Il était nécessaire ici de prendre en compte la valeur de la pression partielle de dioxygène différente de la pression standard dans les conditions de la réaction.

**Q37** - Dans cette question, il suffisait de préciser que la quantité de matière restante de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  était proportionnelle au volume restant, donc à la puissance 3 du rayon  $r(t)$ .

**Q38** - La présentation d'une loi impose la définition et la signification physique des grandeurs introduites.

**Q39 et 40** - Même sans avoir établi la nature de la fonction  $f_2(\alpha)$ , comme l'énoncé annonçait sa dépendance linéaire vis à vis de la variable temps, il était possible de répondre quant à la validité du modèle à partir de l'allure de la courbe de la figure 12.

**Q41 et 42** - Ces deux questions ne posaient aucune difficulté particulière. Certains candidats ont été déconcertés par l'unité de charge Ah, pourtant usuelle dans les piles et accumulateurs commerciaux.

#### 4.3.4 Conclusion

Le jury félicite les candidats qui se sont sérieusement investis lors de l'année de préparation et ont proposé des prestations riches et intéressantes.

Il encourage vivement les futurs candidats à se préparer de façon méthodique et réfléchie : leurs efforts seront valorisés par l'épreuve de chimie qui cherche à mettre en évidence leur intérêt pour cette discipline.

## 4.4 filière PSI

### 4.4.1 Remarques générales

Le sujet de la session 2020 avait pour thème la chimie du Gadolinium et abordait des aspects variés de la chimie générale. Le jury souhaite rappeler aux candidats quelques aspects essentiels quant à leur réussite :

- Une copie n'est pas un brouillon. De ce fait, le jury attend une réponse claire, en français correct, des expressions littérales propres, des applications numériques posées, des résultats mis en valeur (encadrés ou soulignés), le tout avec une écriture lisible.
- Une justification à la réponse est systématiquement attendue.
- Les applications numériques (à faire sans calculatrice) sont souvent fausses ou négligées. Il serait judicieux pour les candidats de s'entraîner tout au long de leurs années d'étude à réaliser à la main des calculs rapidement, en travaillant avec les puissances de 10 et les ordres de grandeur.
- Un résultat sans unité est évidemment compté faux.

Le sujet proposé était long, mais de nombreuses questions étaient indépendantes et portaient sur des thèmes variés, ce qui évitait aux candidats d'être bloqués en cours d'épreuve. Malgré cela nombre d'entre-eux n'ont répondu correctement qu'à très peu de questions, ce qui dénote un manque de travail en chimie en filière PSI.

### 4.4.2 Remarques particulières

**Q1** - Il est navrant de constater que beaucoup de candidats ne maîtrisent pas l'établissement de la configuration électronique d'un élément. D'autre part il est conseillé aux candidats de bien lire l'énoncé, et de ne pas perdre de temps à citer les règles pour établir cette configuration lorsque celles-ci ne sont pas demandées.

**Q3** - La notion d'acidité forte est mal comprise et la représentation du diagramme de prédominance des différentes espèces est souvent incorrecte.

**Q4** - Les candidats éprouvent des difficultés à déterminer la couleur d'un composé à partir de son spectre d'absorption. Un nombre conséquent de candidats n'a pas compris la démarche et pense que le spectre d'absorption du complexe correspond à l'ensemble des courbes.

**Q6** - La loi de Beer-Lambert est inconnue de la plupart des candidats, ce qui semble gravissime compte tenu du fait que cette loi est exposée depuis les premières années de lycée.

**Q5 et 7** - Un grand nombre de candidats éprouvent des difficultés pour établir correctement un tableau d'avancement.

**Q9** - Beaucoup de candidats confondent coordinence et compacité ainsi que coordinence et population.

**Q10 et 11** - Questions proches du cours qui ont permis aux candidats sérieux de gagner des points.