

Q19 - Seul un raisonnement fondé sur le sens de circulation des électrons (indiqué par l'énoncé) permettait d'attribuer correctement les différents termes.

Q20 - La relation de Nernst ne semble pas du tout maîtrisée par une majorité de candidats : oubli d'exposants, mauvaise expression des activités, signe + ou - fluctuant devant le terme en log, écriture de la relation en milieu basique, activité d'un gaz, etc...

Q21 - Peu de courbes correctes ont été proposées par les candidats. Il s'agissait ici d'une pile et pas d'une électrolyse.

Q22 - Question peu abordée.

Q23 - Question peu abordée.

3.2.4 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 (ex : citer les règles de remplissage à la question 1). Il est conseillé aux candidats d'aborder et de rédiger les questions dans l'ordre de l'énoncé. 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 cette épreuve sur le strontium, il fallait notamment :

- connaître les définitions en cristallographie (coordination, maille cubique à face centrée, condition de contact)
- connaître les formules utiles en thermochimie et savoir faire des calculs simples ;
- exprimer des quotients réactionnels ;
- connaître la loi de Nernst et l'appliquer correctement ;
- connaître des notions simples autour des piles.

3.2.5 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.

3.3 Chimie - filière PC

3.3.1 Présentation de l'épreuve

L'épreuve de chimie (filiale PC) de la session 2021 comportait deux parties bien distinctes regroupant 65 questions. La première partie (31 questions) étudiait deux synthèses du Zoapatanol, molécule aux propriétés pharmacologiques. La seconde partie (34 questions) abordait certains aspects de la physicochimie de composés du zinc II : équilibres en solution, oxydoréduction, cristallographie, réaction en phase solide et diagrammes binaires.

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

3.3.2 Commentaires généraux

Le jury encourage les candidats à ne négliger aucune partie du programme qui comprend aussi des domaines étudiés en première année. La cristallographie semble être une partie peu prisée par de nombreux candidats malgré des questions récurrentes, bien balisées et souvent très accessibles.

Les efforts de présentation des copies relèvent de la diplomatie : une écriture claire, sans rature, des dessins précis sont autant d'atouts pour favoriser la communication en direction du correcteur.

Une rédaction de qualité nécessite l'emploi de termes scientifiques précis et adéquats.

Le jury encourage vivement les candidats à prendre connaissance de l'ensemble du sujet, en particulier du contenu des annexes qui contiennent des informations importantes pour la résolution de certaines questions.

3.3.3 Analyse détaillée des questions

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.

Chimie organique

Q1 - La détermination des configurations absolues demandées ne posait pas de difficultés particulières et a été bien traitée. Les candidats doivent dessiner des schémas clairs, explicites et justifier succinctement le résultat obtenu.

Q2 - Le jury attend des justifications aux propositions d'assignation des signaux s'appuyant sur les couplages proton/proton et les déplacements chimiques. Il est fortement conseillé d'utiliser la numérotation donnée dans l'énoncé lors d'une analyse RMN.

Q3 - Le réactif attendu était, dans le cadre du programme, un peracide (par exemple l'acide mé-tachloroperbenzoïque). La gêne stérique ne peut pas expliquer l'orientation qui dans ce cas serait privilégiée sur la double liaison la plus dégagée. En revanche, les alcènes substitués sont connus pour réagir plus rapidement avec les sites électrophiles. Le jury a accepté différentes approches pour justifier le fait que la réaction d'époxydation est une oxydation. La méthode la plus directe est l'écriture de la demi-équation rédox. Le calcul des nombres d'oxydation doit distinguer ici les deux carbones de la double liaison qui réagit.

Q4 - À cette question relativement ouverte, le jury a accepté toute réponse qui utilisait les informations fournies par le document 1.

Q5 - L'éthanoate de potassium est un composé ionique et l'ion éthanoate est un nucléophile, certes modeste, mais qui est ici utilisé en large excès. Le composé 7 est donc un diester.

Q6 - De nombreux candidats confondent activation (c'est le cas ici) et protection de fonction. Développer la structure du groupement tosylo lors de son utilisation dans un mécanisme réactionnel est indispensable et la connaissance de cette structure est donc attendue. La triéthylamine est une base trop faible et un acide trop modeste pour que la déprotonation du second par la première soit une réaction suffisamment quantitative.

Q7 - Peu de candidats ont pensé à une réaction de saponification.

Q8 - Indiquer les équations de réactions (avec un mécanisme) constitue le modèle le plus approprié pour expliquer la formation d'un produit. Le jury a accepté toute réponse qui proposait un mécanisme rendant compte de la transposition : soit lors de la préparation de l'organomagnésien, soit lors de la réaction de celui-ci sur le méthanal.

Q9 - L'étape clé qui explique la régiosélectivité est la détermination du site préférentiel de protonation de l'éther d'énol par l'APTS (justification par l'écriture des formes mésomères).

Q10 - Le jury attendait d'une part que les candidats identifient bien la régiochimie souhaitée et d'autre part précisent bien les deux étapes avec les conditions opératoires correspondantes : hydroboration suivie d'une hydrolyse dans des conditions oxydantes (H_2O_2) et en milieu basique.

Q11 - Dans le cadre du programme, la proposition attendue était l'activation par formation du tosylate de l'alcool suivie d'une substitution nucléophile par l'ion bromure. D'autres propositions réalistes ont été acceptées.

Q12 - Sur une question très proche du cours, notons des curiosités : l'utilisation inadéquate d'un appareil Dean-Stark et le rôle de la garde au chlorure de calcium attribué à tort au piégeage du dioxygène ou du dioxyde de carbone.

Q13 - La structure du produit 17 obtenu indique bien que l'époxyde n'a pas réagi dans les conditions opératoires choisies (choix d'un catalyseur issu du tétrachlorocuprate de lithium). Il n'était donc ni utile, ni nécessaire d'évoquer une réaction qui n'est pas observée. Les deux fonctions alcool présentes sont déprotonnées par un réactif organomagnésien ou organolithien.

Q15 - Le jury a accepté la plupart des méthodes de séparation même s'il est probable que la méthode la plus réaliste est la chromatographie sur colonne.

Q16 - Il était attendu que la candidat précise s'il s'agissait d'une oxydation poussée ou ménagée, sans connaissance explicite d'un réactif.

Q17 - La question a généralement été mal comprise. Il ne s'agissait pas de comparer la réactivité d'un organolithien à celle d'un organomagnésien mais de justifier l'emploi d'un excès de réactif. Un organolithien est comme un organomagnésien une base très forte qui réagit de façon quantitative avec les acides carboxyliques (fonction présente dans la molécule 21). La structure donnée par l'énoncé du Zoapatanol montre qu'il y a eu création d'une liaison carbone/carbone entre le carbone de l'organolithien et celui de la fonction acide carboxylique ainsi que la disparition des fonctions ester. Cela indique la nécessité de l'utilisation de plusieurs équivalents de réactif organolithien : un pour la déprotonation de l'acide carboxylique, un pour l'addition de l'organolithien sur l'ion carboxylate et deux équivalents qui s'additionnent sur chaque fonction ester.

Q18 - Pour répondre correctement à cette question, il ne suffit pas de donner la formule correcte de la molécule 24. Il faut assigner les données spectroscopiques c'est-à-dire établir la correspondance entre un nombre d'onde en infra-rouge et une vibration de valence, entre un signal RMN (déplacement et multiplicité commentés) et un proton.

Q19 - Beaucoup de candidats ont oublié l'atome d'iode.

Q20 - La structure proposée doit être neutre : il ne faut pas oublier les ions lithium dans la formule de (28).

Q22 et 23 - La nature de la question 23, nécessitant l'utilisation des données rapportées au document 5, confirmait la nature du produit de réduction, c'est-à-dire l'alcool primaire correspondant à l'acide carboxylique initial.

Q28 - Les candidats justifient rarement le fait que le mécanisme observé soit S_N2 et que la formation de l'alcoolate est la première étape de la séquence réactionnelle.

Q30 - Les candidats doivent veiller à bien équilibrer les réactions.

Q31 - Seuls le nom et les caractéristiques d'un tel catalyseur étaient attendus, pas sa formule explicite.

Chimie minérale et générale

Q32 à 36 - Ces questions étudient la solubilité du zinc II en solution et n'ont pas toujours été bien comprises par les candidats. Les grandeurs qui apparaissent dans les constantes d'équilibre sont les activités des participants à la réaction et il semblerait que l'approximation des solutions diluées ait posé soucis à de nombreux candidats. La concentration volumique molaire d'une espèce solide n'a pas beaucoup d'intérêt thermodynamique et n'intervient pas dans l'expression de la solubilité d'une espèce en solution qui ne fait apparaître que les formes solubles. À la question 35, une explication qualitative précise permet d'interpréter simplement ce minimum de solubilité ; il ne s'agit pas de privilégier une démonstration mathématique au détriment des phénomènes physiques observés, même si celle-ci est acceptée lorsque correctement présentée. Notons aussi que la confusion entre $Zn(OH)_2$ (aq) et (s) a été récurrente dans les réponses des candidats.

Q37 à 40 - L'assignation des domaines nécessite la prise en compte des informations données par les figures 1 et 2 : sur la figure 2, les intersections de l'horizontale correspondant à la concentration de travail (donc pour la valeur numérique -2) avec la courbe donnent les valeurs de pH d'environ 6,8 et 13,4 auxquelles, par consultation de la figure 1, correspondent les espèces majoritaires respectives de l'ion Zn^{2+} (pH = 6,8) et de l'ion $Zn(OH)_4^{2-}$ (pH = 13,4). Ces valeurs sont bien celles de droites verticales du diagramme potentiel-pH séparant les domaines A et B (pH = 6,8) et les domaines B et C

(pH = 13,4). Cette démarche a été très rarement proposée par les candidats. Tout résultat numérique ou littéraro-numérique (par exemple l'équation d'un segment de droite dans un diagramme E-pH où apparaît le facteur 0,06) doit être accompagné de son unité. Les potentiels standard d'oxydoréduction E° sont définis à pH nul, ce qui signifie qu'ils doivent être associés à une demi-équation rédox où apparaissent des ions oxonium H_3O^+ .

Q41 à 46 - Cette partie étudie l'électrodéposition de l'oxyde de zinc. Il est judicieux de distinguer les conditions en solution, loin de l'électrode où l'espèce stable du zinc(II) est l'ion Zn^{2+} , et les conditions au voisinage de l'électrode qui doivent être compatibles avec la formation de l'hydroxyde ou de l'oxyde de zinc. La précision des mesures rapportées dans les figures 4 et 5 est suffisante pour trancher entre les deux possibilités envisageables : formation d'une couche d'hydroxyde de zinc ou formation d'une couche d'oxyde de zinc. Ces questions ont souvent été correctement traitées.

Q47 à 52 - Ces questions portent sur la structure de l'ion $[Zn(OH)_4]^{2-}$: diagramme des orbitales moléculaires et géométrie. Le jury attendait la prise en compte des critères de symétrie et de proximité en énergie pour rendre compte de l'interaction effective entre orbitales. Les électrons d'une sous-couche *d* complète ne sont pas compatibilisés comme électrons de valence et ne doivent donc pas être pris en compte dans une prédiction de géométrie qui utilise la méthode VSEPR. La règle de HUND n'est pas nécessaire pour déterminer la configuration électronique d'un atome.

Q53 à 57 - Ces questions de cristallographie n'ont pas été toujours correctement traitées. Le jury s'étonne que de trop nombreux candidats se satisfassent d'un décompte d'ions non compatibles avec l'électroneutralité de la maille. Le contact anion/cation a été rarement évoqué. Pour pouvoir expliquer l'effet de la pression sur la nature de la variété allotropique favorisée, il est nécessaire de déterminer la variété de masse volumique la plus élevée.

Q58 et 59 - L'étude d'une réaction d'oxydoréduction en phase solide a révélé certaines défaillances en thermodynamique. S'il est nécessaire d'utiliser les données thermodynamiques pour déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction de l'oxyde de zinc(II) avec la silice, c'est l'enthalpie libre $\Delta_r G$ qui est le critère d'évolution permettant de justifier le sens d'évolution spontané d'un système de composition bien définie. Certains candidats ont pris l'initiative de faire remarquer que la couche sombre qui apparaît à l'interface Si/SiO₂ lors du recuit pouvait être attribuée au zinc métal qui se forme. Le jury a apprécié cette remarque.

Q60 à 65 - L'essentiel de ces questions portent sur les diagrammes binaires solide/liquide du système ZnO/SiO₂. Une connaissance raisonnable de cette partie du programme permettait de répondre. À la question 65, les calculs de variance sont souvent omis, baclés voire trafiqués.

3.3.4 Conclusion

L'épreuve proposée, qui ne recelait pas de difficultés particulières avec un ensemble des questions très accessible, a permis à de nombreux candidats de s'exprimer pleinement.

Le jury félicite ces candidats qui, par leur maîtrise des connaissances acquises, ont montré leur intérêt pour la chimie. À titre indicatif, la meilleure copie a correctement traité 80% de l'épreuve.