

Q12 - Les formules littérales nécessaires à la résolution de la question sont majoritairement connues, mais il faut mener les applications numériques avec plus d'attention et préciser l'unité des grandeurs calculées.

Q13 - Le nombre d'électrons échangés a posé problème : une valeur de e° deux fois plus grande que celle calculée par une autre méthode devrait éveiller un questionnement chez les candidats. Laisser un tel résultat sans commentaire montre un manque de compréhension global de la partie.

Q14 - Il fallait remarquer que le zinc était le réactif limitant. La formule générale semble connue, mais le nombre d'électrons échangés n'apparaît pas toujours. Le jury encourage les candidats à détailler leur raisonnement.

Q15 - La formule littérale est connue et ceux qui avaient répondu à la question précédente ont pu aboutir.

Q16 - Bien traitée.

Q17 - Le jury attend une justification précise : plus le nombre d'oxydation augmente, plus le potentiel augmente.

Q18 - Question souvent mal traitée. Une fois le bon couple redox identifié, l'équilibrage de la demi-équation électronique a posé de nombreux problèmes et la formule de Nernst a été malmenée.

Q19 - Écrire les demi-équations électroniques afin d'équilibrer une réaction redox permet souvent d'éviter des erreurs. Toute remarque pertinente concernant la détection de l'équivalence a été prise en compte.

Q20 - Question difficile : ce type de protocole nécessite une lecture très méthodique pour bien comprendre les différentes étapes. Il est indispensable que le candidat détaille clairement son raisonnement au fur et à mesure, en expliquant ses notations et ses calculs, quitte à faire des applications numériques intermédiaires.

3.2.4 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 de la session 2022 comportait cinq parties et 48 questions. Les trois premières parties abordaient différents aspects du graphène : structures cristallographiques du carbone, aspects

thermodynamiques et cinétiques de la croissance du graphène sur support, et enfin l'utilisation de feuillets de graphite dans les batteries Li-ion et l'incorporation de feuillets de graphènes dans les matériaux polymères.

Les deux dernières parties qui s'intéressaient à la production de graphène via une réaction de Diels-Alder et à la post-fonctionnalisation des adduits résultants faisaient surtout appel aux connaissances de chimie organique des candidats.

La longueur raisonnable du sujet et la diversité des thèmes abordés dans ces cinq parties globalement indépendantes permettaient au candidat d'exploiter au mieux ses connaissances et de montrer ses capacités.

L'essentiel du sujet a été abordé par la plupart des candidats. Dans la meilleure copie, 44 questions sur 48 ont été traitées.

3.3.2 Commentaires généraux

Comme l'année précédente, le jury encourage les candidats à ne négliger aucune partie du programme et notamment les thèmes abordés en première année (cristallographie, cinétique) qui, de par leur importance en chimie, sont amenés à être utiles lors des résolutions de problèmes.

Pour la partie de chimie organique, le jury rappelle qu'il attend TOUS les doublets non liants des atomes mis en jeu dans la réaction (trois doublets non liants sur l'oxygène se résume quelques fois à un unique doublet non liant). De même, la lacune doit explicitement être dessinée.

D'après le principe de micro-réversibilité, les étapes doivent être écrites avec des doubles flèches. Toutefois, le jury accepte qu'une simple flèche soit utilisée si la réaction est totale. Les mécanismes de type Addition/Élimination ne peuvent être représentés en un seul acte élémentaire en mettant des flèches numérotées ou de couleurs différentes sur le même intermédiaire : l'écriture explicite de l'intermédiaire tétraédrique est attendue.

Un minimum de précision est aussi attendu en ce qui concerne les flèches de mécanisme (d'où elles partent, où elles arrivent). Pour finir, rappelons que les coproduits doivent nécessairement être indiqués pour que l'équation-bilan de l'étape soit correcte.

3.3.3 Analyse détaillée des questions

Q1 - Cette question qui ne posait pas de difficulté particulière a été globalement bien traitée.

Q2 - Beaucoup d'erreurs ont été commises dans l'expression du volume de la maille, dont la base n'est évidemment pas carrée. Très peu de candidats ont fait l'application numérique pour trouver la densité et beaucoup de résultats ont des ordres de grandeur aberrants. Le jury attend pourtant d'un candidat, à ce niveau de connaissances, qu'il prenne du recul pour critiquer son résultat et qu'il ait en tête l'ordre de grandeur d'une densité. Des résultats numériques comme 10^5 ou 10^{-8} ne devraient pas apparaître dans une copie.

Beaucoup de candidats ont eu du mal à exprimer les grandeurs utiles au calcul (paramètre de maille a , rayon de l'atome de carbone) à partir de la donnée fournie (distance C-C l_{CC}). Pour certains candidats, ces grandeurs semblaient même identiques.

Q3 - La conductivité du graphène n'a pas de lien avec sa densité ou avec sa compacité. La considération de la simple délocalisation par mésomérie n'est pas suffisante pour expliquer la conductivité électronique. Beaucoup d'interprétations farfelues ont été données.

Q4 - Cette question de cours a été très rarement bien traitée. Dire que « le graphène fait partie de la famille des diamants » n'est pas une réponse satisfaisante.

Q5 - Davantage de bonnes réponses que pour la question 1 ont été relevées, excepté pour les coordonnées des atomes.

Q6 - La notion de densité surfacique d'atomes n'a généralement pas été comprise.

Q7 - Il était attendu une justification précise de l'influence de la température en calculant l'enthalpie standard de la réaction et en s'appuyant sur la loi de Van't Hoff pour conclure. La définition des énergies de liaison n'est pas toujours rigoureuse et conduit à des problèmes de signe dans le cycle de Hess proposé. Rappelons que l'écriture d'un cycle thermodynamique, avec l'état physique des espèces bien précisé, est fortement recommandée pour éviter les erreurs.

Q8 - Q9 - Quand des données expérimentales sont fournies, il est attendu que les candidats en fassent une analyse précise. La réponse proposée (choix d'une température de travail, d'une concentration en méthane) doit s'appuyer sur le graphe ou la donnée commentée, et expliquer de façon concise la démarche qui conduit à la conclusion présentée.

Q10 - De même que dans les questions précédentes, il convient d'être précis et ne pas se contenter de proposer de travailler « à haute température » en renvoyant aux figures données.

Q11 - Très peu de candidats ont été attentifs au changement d'échelle en abscisse pour les deux diagrammes binaires. A $T = 1000^\circ\text{C}$, envisager le passage par une solution solide (solution de C dans Cu) dans le cas du support cuivre ne serait pas justifié d'après la très faible teneur en carbone de cette solution (de l'ordre de 0,04%), alors que c'est une étape envisageable pour la croissance du graphène dans le cas du support nickel (teneur x_C de l'ordre de 2 à 3 %).

Q12 - Cette question a posé problème à de très nombreux candidats. Elle nécessitait de bien s'appuyer sur les données de l'énoncé : il était clairement précisé l'expression à choisir pour la vitesse dans le cas d'une espèce adsorbée X^* , et il n'y avait pas lieu de considérer des concentrations de X^* . Dans certaines copies, il était difficile voire impossible de différencier les K majuscules (constantes d'équilibre) des k minuscules (constantes de vitesse). Le candidat doit veiller à être compréhensible pour le correcteur.

Q13 - L'équation différentielle étant donnée, le jury a été très surpris de constater que fort peu de candidats savaient la résoudre pour donner l'expression de la solution correspondant aux conditions initiales précises du sujet. Il restait souvent dans les expressions une constante d'intégration non élucidée. De même, rares sont les candidats ayant tracé l'allure correcte de la courbe.

Q14 - L'information donnée dans le sujet permettait de relier le niveau d'impureté à l'un des paramètres intervenant dans le taux de recouvrement et a généralement été bien utilisée pour conclure.

Q15 - La possibilité d'insertion des ions lithium entre deux feuillets était à justifier à partir des données numériques, rayons ionique et atomique et distance entre deux feuillets. L'affirmer sans s'appuyer sur les données était insuffisant.

Q16 - Q17 - Les demi-équations électroniques sont généralement correctes. Par contre, la polarité de l'électrode à la charge ou à la décharge est presque toujours fautive. Le fonctionnement d'une batterie n'est visiblement pas compris par la plupart des candidats. Souvent la demi-équation électronique est écrite avec un signe « = », sans préciser le sens d'évolution correspondant à la charge (ou la décharge). Il convenait de préciser les réactifs pour la charge et pour la décharge.

Q18 - Il convient évidemment de préciser « en charge » ou « en décharge » à côté des équations demandées.

Q19 - Peu de candidats ont fait attention à l'unité de la capacité, $A.h.kg^{-1}$ et non pas $Wh.kg^{-1}$.

Q20 - Le jury insiste sur la nécessité de faire l'application numérique pour donner une valeur approchée, et de ne pas se contenter d'une écriture fractionnaire. Cela permettait de faire un commentaire en relation avec les données d'énergies massiques usuellement rencontrées fournies dans le sujet.

Q21 - La définition du rendement doit être précise et compréhensible par le jury.

Q22 - La plupart des candidats utilisent les données des capacités spécifiques pour conclure quant aux pertes de surface spécifique sans faire préalablement un lien entre les deux grandeurs.

Q23 - Pour répondre à cette question de cours, il convenait d'utiliser les termes adéquats. Ainsi, le terme se « solidifie » correspondant à un changement d'état solide-liquide n'est pas adapté pour qualifier la modification des propriétés mécaniques des polymères thermodurcissables en élevant la température.

Q24 - Très peu de réponses correctes ont été proposées pour le motif du polymère. Le jury n'attendait pas de nom pour les différentes structures stéréochimiques mais simplement des schémas.

Q25 - Il convenait de définir le module d'Young pour expliquer sa variation avec l'ajout de nanofeuillets de graphène sur les courbes données.

Q26 - Toute réponse pertinente et argumentée était acceptée.

Q27 - L'influence de l'ajout de nanofeuillets de graphène était à relier à ce qui précédait.

Q28 - Le jury a accepté toute réponse montrant que le candidat était conscient que d'autres types de contrôle sont possibles. Le simple fait d'évoquer l'interaction entre la HO et la BV ne suffit pas : cette réponse doit être complétée par le choix de l'écart énergétique minimum et du recouvrement maximum.

Q29 - Cette question nécessitait une démarche soignée utilisant les données fournies dans l'énoncé : le calcul de l'écart énergétique entre les orbitales frontières était attendu, sans oublier l'unité (éventuellement remplacé par un schéma à l'échelle) pour justifier le choix des orbitales considérées. Les schémas des approches doivent préciser clairement les interactions. Trop souvent les schémas des OF ne sont pas corrects, même si le candidat a bien mentionné choisir la HO du cyclopentadiène et la BV de l'acrylate de méthyle. Fréquemment les atomes de carbone du cyclopentadiène engagés dans l'interaction ne sont pas les bons et les lobes des orbitales ne sont pas en phase. Le jury n'attendait pas le schéma des interactions secondaires, ni celui des produits obtenus.

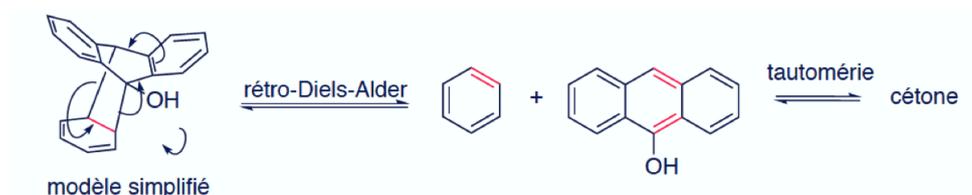
Q30 - La mention (ou schéma) du diène s-cis est attendue.

Q31 - Trop souvent le groupe hydroxyle est associé à un effet attracteur. Cet effet inductif attracteur est plus faible que l'effet donneur mésomère à considérer ici. Le jury attend la règle d'Alder pour justifier la réactivité. Certains candidats ont été déroutés par l'absence de schéma de l'anthracène, alors que la donnée de la structure du 9-hydroxyanthracène permettait de déduire celle de l'anthracène.

Q32 - Trop souvent les candidats invoquent la polarité des solvants qui ne joue qu'un rôle mineur ici à côté de la possibilité de formation de liaisons Hydrogène. Le jury attend un schéma de la liaison Hydrogène afin d'indiquer les atomes mis en jeu. Dans certaines copies, le solvant devient réactif pour déprotoner l'espèce considérée.

Q33 - Cette question a été assez bien traitée. Attention cependant à la flèche spécifique symbolisant la mésomérie, qui n'est pas toujours utilisée là où sa présence est obligatoire.

Q34 - Une erreur était présente dans le sujet. Les liaisons C-C de la notation simplifiée n'étaient pas bien positionnées. Le jury a donc accepté toute réponse cohérente à partir de la formule de l'énoncé. Elle conduisait à un mécanisme 4+4 qui n'est donc pas une réaction de rétro-Diels-Alder. Il aurait fallu partir de la formule suivante :



Q35 - Le jury attend qu'une fois la première aldolisation/crotonisation écrite en détail, le candidat indique simplement que le mécanisme est répété trois fois. L'écriture d'un dianion très peu probable a été sanctionnée : pas de double déprotonation suivie d'une double addition sur les carbonyles. Le jury rappelle également que la crotonisation doit se faire en deux étapes (mécanisme E1cb) et non une seule.

Q36 - L'utilisation du borohydrure de sodium se fait en excès ici : cela justifie donc l'obtention d'un diol.

Q37 - Peu de candidats ont été jusqu'au bout du mécanisme.

Q38 - Cette question a été très peu abordée. Il n'y a pas de problème d'encombrement stérique, il fallait commenter l'effet électronique mésomère donneur des groupes hydroxyles sur le caractère électrophile du carbone cétonique.

Q39 - L'écriture des demi-équations électroniques pour les deux couples mis en jeu est la méthode incontournable pour arriver à l'équation bilan correcte. La majorité des candidats propose une équation qui n'est pas bien ajustée, notamment sans variation du nombre d'oxydation de l'étain.

Q40 - L'énoncé demande une voie de synthèse de la molécule 7 ce qui inclut de préciser les réactifs à utiliser ainsi que leur nombre d'équivalents. Ainsi, indiquer « ajout d'une base » n'est pas une réponse suffisante.

Q41 - Cette question n'a pas toujours été bien traitée, les calculs de nombre d'oxydation étant trop souvent faux. Il convenait pour obtenir tous les points de calculer la variation du nombre d'oxydation.

Q42 - Un bilan non équilibré a été maintes fois proposé pour cette question. Lorsqu'il s'agit de commenter l'intérêt de l'utilisation du DCC, le jury attend une réponse précise et justifiée : on peut discuter de l'activation de l'électrophilie du carbone de l'acide carboxylique (et non « activation de l'alcool », ou « activation du OH » trop souvent rencontrées) ou du caractère nucléofuge amélioré pour le groupe partant formé.

Q43 - Quelques candidats pensent encore qu'il s'agit d'une substitution nucléophile. L'étude des réactions procédant par addition nucléophile suivie du départ d'un nucléofuge constitue pourtant un chapitre du cours de chimie organique.

Q44 - L'énoncé mentionne de présenter le résultat des attributions dans un tableau : beaucoup de candidats ne suivent pas cette consigne et pire, proposent une autre numérotation que celle indiquée dans l'énoncé. Cela nuit fortement à l'évaluation de cette question en obligeant le correcteur à un aller-retour vers une numérotation différente de celle attendue. La justification de la multiplicité ne se limite pas à évoquer la règle du $n + 1$ -uplet. Le jury attend la mention du nombre et la désignation explicite des noyaux d'hydrogène auxquels le noyau étudié est couplé.

Q45 - Les exceptions à la règle de Klechkowski étant toujours indiquées dans l'énoncé, le jury attend la configuration dans l'état fondamental qui découle de cette règle. Il a été surpris de trouver fréquemment des configurations électroniques fausses pour l'ion Ru^{2+} .

Q46 - La dénomination de bipyramide à base carrée a été acceptée, même si le jury s'étonne que les candidats n'utilisent pas la dénomination de géométrie octaédrique pourtant au programme.

Q47 - De fréquentes confusions entre nombre d'oxydation et nombre d'électrons de valence amenant à des nombres d'oxydation extrêmement élevés. Nommer une étape d'un cycle catalytique a souvent amené des réponses farfelues en contradiction directe avec les nombres d'oxydation calculés précédemment.

Q48 - Cette question a été très rarement traitée, ce qui est étonnant car les résines échangeuses d'ions sont au programme des activités expérimentales de PCSI « **Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu une résine échangeuse d'ions** ».

3.3.4 Conclusion

Le jury félicite les candidats qui se sont investis avec sérieux dans leur préparation et ont montré leur intérêt pour la chimie par leur composition.

Il invite les futurs candidats à ne pas négliger les questions les plus ouvertes pour lesquelles de nombreux points sont attribués pour les étapes intermédiaires du raisonnement, même si la résolution n'aboutit pas à la conclusion.