

3 Chimie

3.1 Remarques générales

Comme tous les ans, les calculatrices ne sont pas autorisées. Il convient donc de savoir faire les opérations élémentaires : additions, soustractions, divisions et multiplications. Aucun calcul de cette épreuve n'est trop compliqué pour être fait à la main. Les candidats sont invités à simplifier les calculs à l'aide d'approximations qui leur permettent de donner un résultat dans le bon ordre de grandeur.

Il ne faut pas négliger les applications numériques demandées. Elles permettent de faire un commentaire critique d'un résultat ou d'une modélisation et sont indispensables dans une démarche scientifique. Le temps nécessaire à ces applications numériques faites « à la main » est bien évidemment pris en compte dans le barème et les candidats qui mènent leur(s) calcul(s) au bout se voient toujours récompensés.

Le jury rappelle une nouvelle fois qu'un résultat ne saurait être donné sous forme d'une fraction. L'application numérique finale doit être un nombre réel suivi obligatoirement de son unité. Un résultat sans unité pour une grandeur dimensionnée ne donne lieu à aucune attribution de points.

La présentation est prise en compte dans le barème de notation. Il n'est pas très compliqué d'encadrer un résultat et de mettre en valeur une copie. Les phrases explicatives doivent être simples et compréhensibles. Les ratures doivent être limitées et peuvent être faites proprement lorsqu'elles sont nécessaires. Le jury tient à rappeler que le soin apporté à la copie, qu'il s'agisse de la présentation, de l'écriture ou de la rédaction, permet de mettre le correcteur dans de bonnes conditions d'évaluation. À l'inverse, un candidat qui ne respecte pas les numéros des questions, fait des schémas bâclés ou rend une copie difficilement lisible perdra des points. Le correcteur n'a pas à déchiffrer des gribouillis ni à choisir lui-même la réponse à une question quand deux réponses sont écrites dans la copie.

Il est primordial de bien lire l'énoncé du sujet afin de répondre à la question posée sans digression, car aucun point n'est attribué dans ce cas. De plus, relire la question que l'on vient de traiter avant de passer à la suivante permet de s'assurer d'avoir répondu à la totalité de la question.

Il est conseillé aux candidats d'aborder et de rédiger les questions dans l'ordre de l'énoncé.

Rappelons que les réponses rédigées au crayon à papier ne sont pas corrigées, de même que celles non associées au numéro de la question.

Les définitions, le vocabulaire, les lois classiques doivent être maîtrisés si l'on souhaite réussir les épreuves.

Enfin, le jury rappelle que les règles de l'orthographe et de la grammaire s'appliquent aussi à une copie scientifique.

3.2 Chimie - filière MP

3.2.1 Généralités et présentation du sujet

Le sujet avait pour thème l'Industrie de l'extraction de l'uranium. Il comportait quatre parties indépendantes : une première sur une étude du dioxyde d'uranium, une deuxième sur l'obtention du trioxyde d'uranium, une troisième sur la réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium et enfin une dernière sur l'obtention du tétrafluorure d'uranium. Les domaines abordés étaient variés : atomistique et cristallographie dans la partie 1, oxydoréduction et chimie des solutions dans la partie 2, et thermodynamique dans les parties 3 et 4.

Une analyse détaillée des questions est présentée dans [l'annexe N](#).

3.2.2 Commentaires généraux

Dans la première partie, des connaissances simples du programme de première année sur la cristallographie étaient mobilisées. Moyennant la maîtrise du réseau cubique à faces centrées et des définitions du cours, ces questions ne posaient pas de difficulté majeure. Les schémas de maille ne sont cependant pas toujours clairs : en particulier l'utilisation de couleurs très proches et de symboles identiques pour les 2 types d'atome est source de difficulté pour le correcteur.

La deuxième partie portait sur l'étude du diagramme potentiel-pH de l'uranium et son utilisation pour interpréter un protocole de titrage. Passé la bonne attribution des différents domaines, les questions sur les différentes frontières ont été très souvent abordées par les candidats avec, en général, de bonnes réponses. La fin de cette partie sur l'interprétation du document 1 a en revanche été moins réussie, quand elle a été abordée.

La troisième partie comportait des questions classiques de thermodynamique chimique qui ont permis à une majorité de candidats de se raccrocher au problème, avec plus ou moins de réussite sur les applications numériques. La fin de cette partie et la dernière question du sujet sur la formation du tétrafluorure d'uranium par voie sèche ont été plutôt bâclées ou délaissées.

Enfin, le jury rappelle que la présentation des copies doit être soignée, les ratures doivent être limitées et peuvent être faites proprement lorsqu'elles sont nécessaires. Les résultats doivent être soulignés ou encadrés, les phrases explicatives doivent être simples et compréhensibles.

Les applications numériques s'effectuent sans calculatrice en utilisant les aides au calcul proposées dans l'annexe. Certains candidats, jugeant sûrement leur réalisation chronophage, choisissent de ne pas les effectuer. Ce n'est pas une bonne stratégie. En effet, les applications numériques sont bien valorisées dans le barème et il est donc vivement conseillé aux candidats de ne pas les omettre.

3.2.3 Conseils aux futurs candidats et conclusions

Il est primordial 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.

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 valeurs numériques présentées sous forme de fraction ne sont pas acceptées.

Les définitions, le vocabulaire, les lois classiques doivent être maîtrisés si l'on souhaite réussir cette épreuve. Ainsi, pour cette épreuve sur l'industrie de l'extraction de l'uranium, il fallait notamment :

- Connaître les définitions en cristallographie (condition de contact, coordinence, compacité, masse volumique) et maîtriser la maille cubique à faces centrées

- Savoir attribuer les domaines d'un diagramme $E - pH$,
- Connaître la loi de Nernst et l'appliquer correctement,
- Exprimer une constante de solubilité,
- Equilibrer des équations de réaction,
- Calculer une constante d'équilibre d'oxydoréduction,
- Maîtriser les formules utiles en thermochimie,
- Exprimer un quotient réactionnel.

3.2.4 Conclusions

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

Le sujet de chimie PC était composé de 2 parties indépendantes : la première partie, consacrée à la chimie organique, comportait 25 questions et portait sur la synthèse totale de l'aigialomycine D. La deuxième partie, de chimie générale, comportait 20 questions et était consacrée au dioxygène et à la respiration branchiale chez le requin. Dans chaque partie de nombreuses questions étaient indépendantes. Le sujet était de longueur raisonnable pour ce type de concours et a permis aux meilleurs candidats de traiter la quasi-totalité du sujet. Comme tous les ans, la calculatrice était interdite, quelques indications étant fournies en fin de sujet pour mener à bien les calculs.

Une analyse détaillée des questions est présentée dans [l'annexe O](#).

3.3.2 Conseils généraux

Pour réussir une telle épreuve, il est indispensable de maîtriser la totalité du programme de première et deuxième année. On attend des candidats qu'ils répondent aux questions de façon précise et argumentée. Le sujet peut être entièrement traité avec les notions au programme. Aucune connaissance hors programme n'est donc nécessaire. Les résultats numériques sont attendus avec une précision de l'ordre de 10%. Il est donc conseillé aux futurs candidats de travailler les applications numériques tout au long de leur préparation.

Les copies doivent être lisibles, sans quoi les étudiants prennent le risque de ne pas être corrigés.

3.3.3 Conclusion

Le jury a apprécié les copies bien présentées, les réponses données avec précision et concision. Il encourage les futurs candidats à travailler davantage les rétrosynthèses en chimie organique, ce qui inclut les conditions expérimentales. Il rappelle que dans les mécanismes, les sous-produits doivent être

N Chimie MP

Q1 - De nombreux candidats ignorent que $M(\frac{A}{Z}X) = A \text{ g mol}^{-1}$. L'isotope ${}^{238}_{92}\text{U}$ était largement majoritaire et le jury n'attendait pas le détail d'une moyenne pondérée. De nombreux candidats s'y sont cependant attelés et il n'a alors pas été rare que la masse molaire moyenne proposée soit plus grande que la masse molaire de l'isotope le plus lourd ou plus petite que celle de l'isotope le plus léger ! Certains candidats calculent la masse molaire de UO_2 à la place de la masse molaire de ${}^{238}\text{U}$.

Q2 - Une représentation en perspective n'était pas exigée et une représentation cotée bien légendée convenait tout à fait. Le jury est indulgent lorsqu'un ou deux ions ont été oubliés par étourderie, mais il attend que le schéma soit légendé de sorte que les deux ions soient différenciés. À ce propos, nous rappelons aux candidats que leurs copies sont numérisées. Il est alors souvent difficile de distinguer un petit point noir d'un petit point bleu ou rouge. Il est recommandé d'utiliser des symboles différents plutôt que des couleurs différentes pour distinguer les représentations des différents ions (ex : cercle plein/ cercle vide, ou cercle/carré). Les candidats confondent parfois sites octaédriques et tétraédriques. De plus, un minimum de rigueur dans le placement des sites Td était attendu, les candidats les plaçant un peu au hasard à l'intérieur de la maille ont été pénalisés.

Q3 - La condition de tangence cation/anion n'a pas toujours été écrite et des candidats ont proposé une tangence cation/cation sur une face. Lorsque la condition de tangence se fait bien sur cation/anion, les candidats commettent parfois une erreur sur le nombre de rayons pouvant se trouver sur la diagonale du cube, faussant ainsi la valeur du paramètre de maille. Dans la mesure où l'aide au calcul donnait la valeur de 530^3 , plusieurs candidats ont compris que la valeur de a était 530 pm et ont donc proposé un raisonnement faux pour parvenir à ce résultat. Cette malhonnêteté a été repérée et sanctionnée.

Q4 - La notion de coordinence n'est pas toujours bien comprise. Il est nécessaire de préciser de quel ion et de quels voisins on parle et de justifier la réponse ; exemple : les ions $[\text{O}]^{2-}$ sont au centre d'un site tétraédrique et sont donc entourés de 4 ions $[\text{U}]^{4+}$. Lorsque la maille est bien décrite, la compacité est en général bien calculée. Beaucoup de candidats ne répondent pas aux 3 questions posées dans la question 4. Certains oublient de dénombrer des ions, d'autres oublient de calculer la coordinence. Pour éviter cela, le jury conseille de relire une dernière fois la question avant de passer à la suivante.

Q5 - Il est conseillé au candidat de vérifier la cohérence de son résultat (la masse volumique d'un solide est en général dans l'intervalle $[1 - 20] \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$). Certains candidats confondent masse molaire et masse volumique. Le jury a repéré quelques erreurs de géométrie de base, comme le calcul du volume d'une sphère (V_{ion} parfois identifié à r^3) ou celui d'un cube (V_{maille} parfois identifié à $(4/3)\pi a^3$).

Q6 - Une justification de l'attribution des domaines est attendue. Il est recommandé de calculer les nombres d'oxydations (no) de l'uranium dans les différentes espèces (même si d'autres méthodes sont possibles et acceptées, il semble que ce soit le plus efficace). Cependant il est nécessaire de faire un lien clair entre classement des no et classement vertical. Une explication pour l'attribution en fonction du pH des espèces de même $no(\text{U})$ est aussi attendue. Il y avait 6 domaines pour 7 espèces potentielles. De nombreux candidats ont compris et expliqué que l'espèce $\text{U}(\text{OH})_3(\text{s})$ était absente. Rappelons qu'un domaine de prédominance ou d'existence est spécifique d'une seule espèce.

Q7 - Certains candidats ne savent pas équilibrer une demi-équation redox bien qu'ils aient le bon couple mis en jeu dans cette frontière. Lors de leur raisonnement, certains écrivent la relation de Nernst, mais ne prennent pas la peine de répondre finalement à la question posée qui était de donner la valeur de la pente.

Q8 - La définition de K_s comme constante d'équilibre thermodynamique de la dissolution d'un solide ionique conduisant à la forme solvatée de ses ions constitutifs n'est pas toujours connue. Certains candidats ont écrit une équation de réaction pour modéliser la dissolution en faisant intervenir des ions H^+ , cette modélisation peut être juste, mais la constante d'équilibre associée à cette réaction n'est alors pas K_s . Le diagramme était fourni et permettait donc de vérifier que la valeur calculée correspondait

bien à celle du graphique. Certains candidats dont le raisonnement et les calculs étaient faux et ne pouvaient, même fortuitement, pas aboutir aux bonnes valeurs ont miraculeusement trouvé les pH des frontières visibles sur le graphique. Le jury n'a pas apprécié cette malhonnêteté intellectuelle et l'a sanctionnée.

Q9 - Certains candidats proposent une liste de composés possibles. Nous rappelons que ce n'est pas au jury de choisir parmi plusieurs réponses.

Q10 - Le chrome étant ici oxydé, le jury ne peut se contenter d'une réponse générale du type « le chrome subit une réaction d'oxydoréduction ».

Q11 - Une équation de réaction d'oxydo-réduction ne fait pas apparaître d'électrons. Il est toujours conseillé aux candidats de faire apparaître les demi-équations redox afin d'obtenir des points même s'ils n'aboutissent pas à la réaction finale attendue. Beaucoup de candidats se sont trompés dans le couple de l'uranium mis en jeu.

Q12 - Le jury accepte que les candidats fournissent l'expression de K° en fonction des potentiels standards sans démonstration si elle est bien écrite et que le nombre d'électrons a été justifié. Il est aussi possible de retrouver l'expression et, dans ce cas, les deux démonstrations (écriture du potentiel de la solution avec la relation de Nernst ou utilisation des enthalpies libres standards de demi-réaction) sont acceptées. De nombreux candidats confondent quotient de réaction et constante d'équilibre et fournissent l'expression de Q_r là où le calcul de K° est attendu. De nombreux candidats se trompent dans le nombre d'électrons échangés lors de cette réaction redox, prenant 5 au lieu de 10.

Q13 - De nombreux candidats ont mal identifié le trioxyde d'uranium, confondant $U(OH)_3$ et UO_3 , rendant ainsi l'écriture de l'équation fautive.

Q14 - Le jury attendait une application explicite de la loi de Hess. Au vu de l'ambiguïté dans la présentation des valeurs numériques dans le sujet, les résultats qui provenaient de l'utilisation de $+1100 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $+1200 \text{ kJ mol}^{-1}$ en lieu et place de leurs opposés ont été acceptés. En revanche, certains candidats ont considéré que $\Delta_f H^\circ(UO_3(s)) = \Delta_f H^\circ(UO_2(s)) = 0$. Le jury n'a pas accepté cette valeur puisque les espèces n'étaient pas des corps simples dans leurs états standard de référence. La discussion sur l'effet de la température devait partir de l'expression de $K^\circ(T)$ ou de $d \ln K^\circ / dT$. L'utilisation d'une « loi de modération » n'était pas suffisante pour obtenir la totalité des points. Certains candidats utilisent mal la relation de Van't Hoff et étudient non pas le signe de $d \ln K^\circ / dT$, mais son sens de variation.

Q15 - Beaucoup d'erreurs dans l'AN. L'unité de l'entropie standard semble encore parfois méconnue de certains candidats.

Q16 - Des erreurs dans la formule de $\Delta_r G^\circ$ ont été constatées.

Q17 - Rares sont les candidats qui mènent l'AN jusqu'à une réelle valeur numérique.

Q18 - Le jury attendait une référence explicite aux graphiques proposés et non pas une réponse laconique non justifiée.

Q19 - Peu de candidats ont pensé à utiliser $P(H_2O) + P(HF) = P_{tot}$. Beaucoup considèrent que $a(A(g)) = P_A / P_{tot}$ en lieu et place de $a(A(g)) = P_A / P^\circ$. Certes, dans le cas particulier de cette question, $P_{tot} = P^\circ$. Encore fallait-il l'indiquer explicitement.

[↑RETOUR](#)