

## Banque PC inter-ENS-X-ESPCI – Session 2021

### Rapport du jury relatif à l'épreuve commune d'écrit de Chimie (Chimie A)

• **Écoles partageant cette épreuve** : ENS ULM, ENS PARIS-SACLAY, ENS DE LYON, ECOLE POLYTECHNIQUE, ESPCI

• **Coefficients** (en pourcentage du total d'admission de chaque concours) :

– ENS ULM : 4,3% (option Physique)

– ENS PARIS-SACLAY : 6,8% (option Chimie), 15,3% (option Physique)

– ENS DE LYON : 8,8%

• **Correcteurs** :

Loïc ASSAUD, Sonia CANTEL, Guillaume STIRNEMANN

#### *Commentaires généraux*

Le sujet se compose d'un problème A et d'un problème B totalement indépendants.

Le problème A porte sur la synthèse et l'utilisation de dérivés de la tétracyclone. Il fait principalement intervenir les connaissances de chimie organique et de cinétique chimique. Le problème B traite du recyclage de cellules photovoltaïques via la séparation par électrodéposition d'un mélange de cuivre, indium et gallium ; il mobilise principalement des concepts d'électrochimie et présente quelques questions sur d'autres concepts de chimie générale.

Le sujet apparaît relativement long avec un total de 79 questions. La partie A, représentant 53 questions, est découpée en 4 parties bien distinctes : synthèse, dérivé macrocyclique, dérivé organométallique (complexe de Shvo), et enfin dérivés polymériques (pour la synthèse de membranes échangeuses de protons utilisées dans les piles à combustible). La partie B quant à elle est composée de 26 questions.

Cette longueur s'est ressentie dans la gestion des questions par les étudiants. Chacune des quatre parties du problème A étant indépendante des autres, elles ne sont généralement pas traitées en totalité et le dernier tiers est souvent abandonné. Le second problème n'est pas toujours traité.

Le niveau global des copies est satisfaisant, la majorité des copies sont présentées proprement, les résultats sont souvent mis en valeurs. Cet effort doit se poursuivre et est fortement encouragé. Nous insistons sur ce point chaque année. Cependant, l'emploi d'un vocabulaire inapproprié a été observé de manière plus récurrente (utilisation de base à la place d'acide, ou de mésomère à la place d'inductif, etc.). Cela affecte l'évaluation globale de la copie.

La partie chimie organique du sujet, (jusqu'à A.III.10, 38 questions), est plutôt bien traitée. Sur le fond, les questions portant sur l'écriture de formes mésomères ou d'équilibres tautomériques ont été bien appréhendées. Les mécanismes réactionnels, lorsqu'ils sont justes, souffrent quant à eux d'un manque de rigueur d'écriture (sens des flèches, nature des atomes impliqués...). De

façon plus marquée que les années précédentes, il a pu être observé une confusion entre les termes nucléophiles/bases, faible/fort, réducteur/oxydant, substitution/élimination, pour citer quelques exemples.

La partie cinétique et chimie des solutions (A.III.10 à A.IV.9) est généralement mal maîtrisée et délaissée au profit du reste. La partie B (26 questions), principalement de l'électrochimie, est globalement bien traitée mais souvent de façon partielle par manque de temps.

Notons que seules quelques copies ont traité le sujet en totalité. Les justifications sont parfois très légères, voire inexistantes lorsqu'elles ne sont pas explicitement demandées. Le correcteur attend pourtant, quelle que soit la question, un minimum d'explications et non une simple écriture du résultat. De façon générale, chaque question appelle une réponse concise mais argumentée, s'appuyant sur un raisonnement physique rigoureux. Trop de par cœur intervient la plupart du temps en lieu et place du raisonnement, menant à des erreurs par faute de compréhension.

Les parties sont globalement survolées et les points récupérés par ci par là, et le nombre d'excellentes copies reste faible. Saluons néanmoins quelques excellentes compositions, et un niveau global très satisfaisant.

#### *Quelques éléments détaillés*

A.I.1/4. Questions de cours très faciles et bien traitées.

A.I.5. Cette question est bien traitée (confusion observée parfois entre substitution et élimination).

A.I.6/7. Souvent mal justifiée, avec de nombreuses confusions entre effets inductifs et mésomères, donneurs et accepteurs.

A.I.8. L'écriture de la demi-équation et/ou de l'équation associée contient souvent de très nombreuses erreurs sur le nombre d'électrons et de protons échangés.

A.I.9. Cette question a donné lieu à des réponses variées. L'acétate de sodium a été nommée base encombrée, super base, réducteur, et même solvant... Il déprotonne trop souvent le C en alpha et pas l'acide carboxylique, ce qui mène à un mécanisme et à un produit faux.

A.I.10. Généralement bien expliquée quand A.I.9. est bien maîtrisée.

A.I.12. La nomenclature systématique n'est pas du tout maîtrisée ; la vaste majorité des copies propose des noms erronés, depuis de surprenantes erreurs sur le nombre de carbones jusqu'à l'oubli des positions des substituants.

A.I.13. Le mécanisme précis est long à écrire et les candidats ayant fait l'effort de l'écrire proprement et correctement jusqu'au bout ont été récompensés. De nombreuses erreurs ont été relevées, comme l'intervention d'éthanolate, des oublis de doublets, des flèches mal orientées, etc.

A.I.14. Très rares sont les copies à avoir trouvé la subtilité ici.

A.I.15. Trop de copies associent les fonctions carbonyles et alcènes.

A.I.16. Les discussions sont souvent trop longues, fausses, ou les deux ; il convient d'être concis pour une telle question et de ne pas noyer le correcteur dans un flot de considérations pas toujours précises.

A.I.17. Généralement bien aboutie.

A.I.18. Ici, beaucoup de copies s'arrêtent au rapport 1.025 trouvé et en concluent trop rapidement que c'est supérieur à  $1 \text{ cm}^{-1}$  (sans même faire attention à la différence entre un rapport et une valeur absolue), ce qui a été sanctionné.

A.I.19. Lorsque la question est adressée, peu de copies ont répondu de façon rigoureuse. Un certain nombre ont répondu que cela augmente la réactivité ou la « pureté » du composé K.

A.II.1. Cette question de cours est globalement bien traitée. Nous notons toutefois trop de coquilles sur le réactif utilisé dans la réaction de Wittig.

A.II.2. Beaucoup de candidats omettent de mentionner de façon explicite la diastéréoisométrie.

A.II.3. Le produit proposé présente souvent une fonction alcène et non alcyne, ce qui mène à de mauvaises réponses ensuite.

A.II.4. Question de cours.

A.II.5. La réaction de Diels-Alder est bien connue.

A.II.6. Cette question nécessite une certaine réflexion et vigilance dans l'écriture du mécanisme, et la vaste majorité des copies fait des propositions incompatibles avec la répartition des électrons dans la molécule finale.

A.II.7. Beaucoup de candidats semblent confondre oxydation et réduction. Le nombre d'électrons et de protons échangés est quant à lui bien identifié.

A.II.8. Bien traitée en général.

A.II.9. Plusieurs raisonnements, qui conduisent au même produit, ont été acceptés ; par contre, ceux qui mènent à des contresens ont été écartés.

A.III.1. L'équilibre de cette réaction est souvent incorrectement écrit, avec de multiples erreurs sur l'équilibration des différentes espèces. Les rares copies aboutissant au bon résultat ont été valorisées.

A.III.2. Bien faite en général.

A.III.3. Le rôle de ce complexe n'est pas fréquemment bien compris et donc justifié.

A.III.4. Beaucoup de candidats ne font pas intervenir le complexe de ruthénium (dont c'est justement le rôle de catalyser cette réaction) ; d'autres proposent des mécanismes très hasardeux entre le complexe et l'aldéhyde.

A.III.5. La réponse découle naturellement de la question précédente quand elle est bien traitée.

A.III.6/7. Souvent mal abordée.

A.III.8. Globalement, l'interprétation des signaux RMN est convenablement abordée. Néanmoins, on trouve encore trop de résultats sans aucune justification (qui ne rapportent donc aucun point), ou une analyse souvent bâclée des signaux multiples et des couplages.

A.III.9. Bien abordée quand la question précédente est déjà bien justifiée.

A.III.10. Bien traitée.

A.III.11. Plutôt bien traitée, mis à part des erreurs d'étourderie dans le sens d'écriture des rapports.

A.III.12. Une nouvelle fois, ce genre de question ouverte donne lieu à de longues discussions, ou bien à des choses évidentes sans regard critique. Il y a un juste milieu à trouver, alliant concision et précision.

A.III.13. Les candidats s'étant aventurés jusqu'ici ont plutôt bien abordé cette question, malgré quelques erreurs de calcul.

A.III.14. Même remarque.

A.III.15. Très rarement abordée, et souvent de façon fautive. Il suffisait de raisonner logiquement au vu des données présentées.

A.III.16. Question très mal abordée, et pourtant proche du cours. Beaucoup de candidats ne semblent pas raisonner de manière adéquate, en posant des hypothèses claires et en détaillant les étapes de ce raisonnement. Question fortement valorisée pour les quelques copies qui l'ont brillamment abordée.

Les questions restantes dans ce problème (A.IV.) n'ont été que très peu abordées. Dans certaines copies, cette partie a été bâclée, dans une stratégie où les réponses sont rarement justifiées et traitées de façon superficielle. Quelques rares candidats ont pris le temps de bien lire les documents, de poser correctement les calculs, et ont été récompensés en conséquence.

B.1. Les configurations électroniques sont généralement bien écrites, attention cependant aux justifications quant aux sous-couches demeurant incomplètes pour des raisons de stabilisation énergétique.

B.2. Généralement bien traitée.

B.3. Bien traitée.

B.4. La géométrie tétraédrique n'est pas systématiquement identifiée et la justification, notamment par l'écriture des formes mésomères est parfois manquante. Une majorité de copies propose des formes complètement farfelues. Rappelons que l'écriture d'une formule de Lewis, qui plus est sur une molécule pas forcément rencontrée auparavant, doit systématiquement commencer par un décompte des électrons de valence.

B.5. La dismutation est dans la majorité des cas bien identifiée, quelques erreurs dans l'équilibrage des réactions sont cependant à déplorer.

B.6. De nombreuses confusions entre couple lent et couple rapide. Ces définitions doivent être revues.

- B.7. Les réactions d'oxydation, pour les courants positifs, et de réduction, pour les courants négatifs, sont bien identifiées.
- B.8. La formule de Nernst est bien utilisée pour résoudre cette question.
- B.9. Bien traitée.
- B.10. Trop de confusions sur la polarité de la cathode (négative) et de l'anode (positive) pour un système fonctionnant en mode électrolyseur.
- B.11. Davantage de soin est attendu dans l'écriture de la relation des enthalpies libres de réaction. Des erreurs de signe sont parfois observées.
- B.12. Beaucoup d'erreurs. La relation entre enthalpie libre standard et potentiel standard est souvent mal écrite, ce qui conduit à des applications numériques erronées.
- B.14/15. Des erreurs dans l'identification des espèces mises en jeu et dans l'équilibrage des réactions.
- B.16. Peu traitée, les rôles chimique et électrochimique de l'acide chlorhydrique n'ont été que très rarement identifiés.
- B.17. Des erreurs dans l'identification des espèces mises en jeu et dans l'équilibrage des réactions.
- B.18/19. Peu traitées. Lorsque la disparition du palier de diffusion associée à la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  a été identifiée, les points ont été attribués.
- B.20. Peu abordée, la loi de Faraday n'est pas toujours correctement utilisée.
- B.21. Peu abordée, lorsque des tentatives de justifications au rendement obtenu  $< 100\%$  ont été invoquées, elles étaient pertinentes et ont été récompensées.
- B.22. Une justification, même brève, aurait été appréciable pour le tracé des courbes intensité-potentiel aux taux d'avancement indiqués.
- B.23. Des erreurs dans l'équilibrage des réactions redox.
- B.24. La relation de Nernst est bien utilisée lorsque la question a été traitée et l'application numérique pour la détermination du potentiel standard est le plus souvent juste. Attention cependant à ne pas oublier l'unité.
- B.25/26. Ces dernières questions ont été peu abordées.