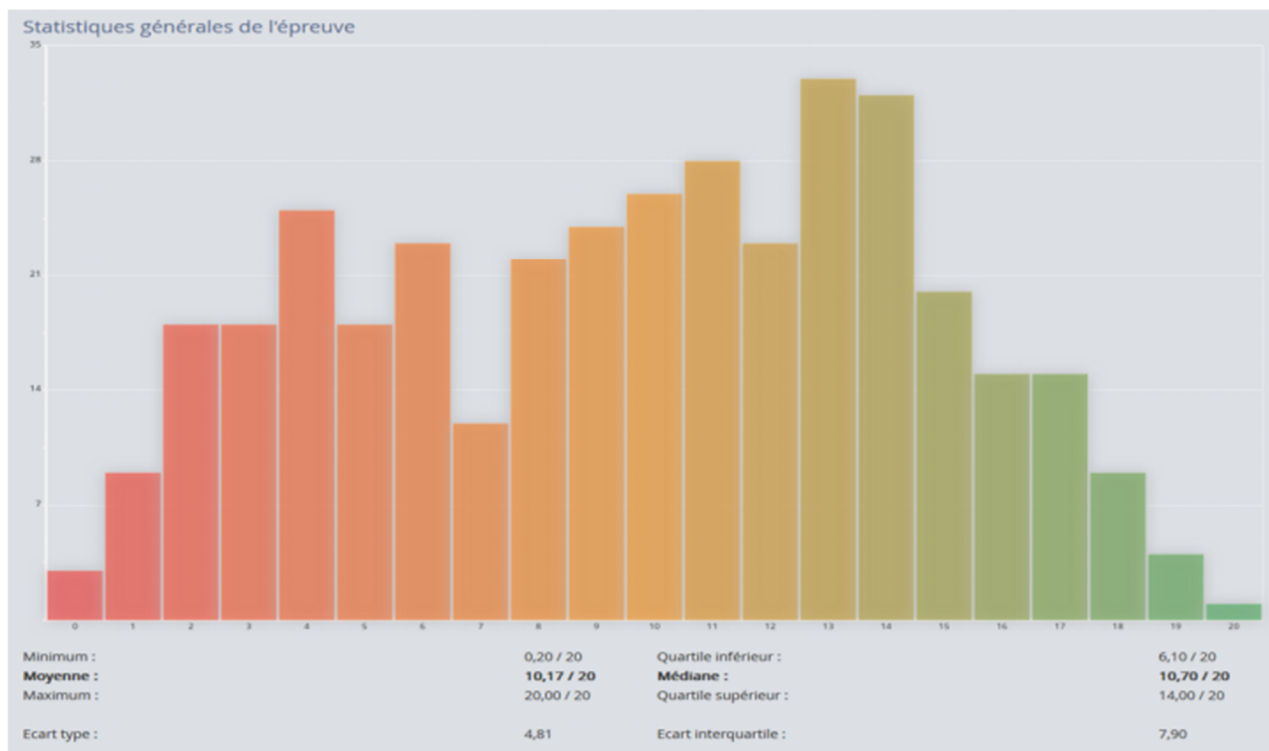


RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE COMPLÉMENTAIRE DE CHIMIE



Le jury tient en premier lieu à remercier les personnes en charge de l'organisation du concours qui ont permis que celui-ci se déroule dans de très bonnes conditions. Le jury tient également à féliciter les formateurs des différents centres de préparation pour leur implication dans la réussite des étudiants.

Le sujet de cette année, structuré autour de la thématique du thé, comportait trois parties indépendantes abordant des thèmes variés (chimie des solutions, thermochimie, spectroscopie, cinétique, atomistique, chimie organique).

La présence de nombreuses sous-parties permettait aux candidats de ne pas être bloqués et, comme les années précédentes, le sujet a permis de bien classer les copies. Globalement, le jury a grandement apprécié le niveau d'ensemble des candidats, qui témoigne d'une préparation sérieuse. Plusieurs candidats se sont distingués en produisant une excellente copie alliant rigueur de calcul et justesse du raisonnement scientifique. Cependant, de trop rares copies ont mis en valeur les résultats. Une attention toute particulière doit être portée sur ce point à l'avenir. Le soin apporté à la copie, la mise en évidence des résultats, la rédaction des réponses sont évaluées dans leur ensemble.

Le jury déplore cependant un manque de rigueur récurrent sur des aspects fondamentaux de la restitution des résultats scientifiques :

- Trop de chiffres significatifs sont donnés dans les applications numériques (parfois jusqu'à 10), ce qui est sanctionné. Les candidats doivent impérativement mener une réflexion sur le sens physique du résultat qu'ils fournissent.
- Les unités sont parfois oubliées ou totalement incohérentes avec la grandeur mesurée, ce qui est sanctionné.
- Le jury rappelle avec la plus grande insistance que les flèches de déplacement des électrons

dans un mécanisme de chimie organique doivent impérativement partir des doublets d'électrons et non des charges formelles ou des sites électrophiles. Certains candidats, bien qu'ayant une idée correcte des différentes étapes de la transformation demandée, n'ont obtenu qu'une partie des points attribués à la question car l'écriture de ces étapes comportait un nombre important d'erreurs.

Partie A : Quelle eau pour mon thé ?

A1 : Très peu de réponses correctes ont été observées. Bien que l'énoncé l'ait explicitement mentionné, les candidats n'ont généralement pas porté leur attention sur l'aspect pratique et préparatoire de la solution aqueuse.

A2 : Les diagrammes de prédominance sont globalement connus, mais dans certains cas, les axes ne sont pas paramétrés ou s'avèrent mal paramétrés, révélant une confusion entre pH et pK_A .

A.3 et A.7 : Le jury a relevé deux sources majeures d'erreurs sur ces questions de formalisme. D'une part, le complexe final n'est pas toujours correctement identifié, et d'autre part, de trop nombreuses équations de réactions ne sont pas équilibrées.

A.4 : De bonnes réponses en général. Les propriétés d'une solution tampon sont connues.

A.5 : Moins du quart des candidats s'appuient explicitement sur la méthode VSEPR pour déduire et justifier la géométrie demandée.

A.6 : Question bien traitée. Le diagramme de prédominance du NET a été correctement exploité par une large majorité de candidats.

A.8 : Les candidats évaluent quasi systématiquement la stabilité des complexes en comparant leurs constantes de formation globales respectives, mais ils oublient trop souvent de prendre en compte l'impact de leurs coordinations respectives.

A.9 : Beaucoup de candidats ont examiné uniquement la couleur des complexes en solution sans se soucier de celle de l'indicateur libre. Le jury rappelle qu'après l'équivalence, la solution devenait bleue et non incolore.

A.10 : La nécessité de se placer à $pH = 10$ afin de pouvoir visualiser distinctement le changement de couleur à l'équivalence a été correctement indiquée par une majorité de candidats.

A.11 : Très peu de réponses correctes. Il était attendu des candidats qu'ils expliquent l'intérêt de contrôler le pH pour éviter que celui-ci ne varie de façon trop importante, ce qui aurait empêché la visualisation du virage de l'indicateur à l'équivalence.

A.12 : Cette question est bien traitée dans l'ensemble. Les rares erreurs observées portent principalement sur un report incorrect des volumes (notamment la permutation entre V_0 et V_{eq}) lors de la formulation littérale de la condition d'équivalence.

A.13 : Question bien traitée.

A.14 : Le jury a fréquemment constaté une erreur de raisonnement : les candidats tentent de déterminer la concentration en ions hydroxyde et en ions métalliques dans la solution en se lançant à tort dans un calcul classique de solubilité des hydroxydes basiques. Il y avait plusieurs façons de traiter cette question, le jury a accepté tous les raisonnements cohérents.

A.15 : De nombreux candidats mentionnent correctement la forme prédominante du NET à $pH = 12$, mais ils ne poursuivent malheureusement pas leur raisonnement en expliquant concrètement pourquoi cette forme ne convient plus pour le titrage spécifique des ions calcium seuls.

Partie B : Étude de quelques composés chimiques du thé

B.1 : La définition de la solubilité reste mal maîtrisée, ce n'est pas une « capacité » d'un composé.

B.2 : La loi de Beer-Lambert est généralement bien connue et correctement écrite. Le jury attendait cependant que le lien direct entre la concentration de la solution diluée (calculée à partir de la mesure d'absorbance) et la solubilité de la solution mère soit clairement précisé.

B.3 : La valeur de la longueur d'onde optimale est quasiment toujours correcte, mais sa justification

apparaît beaucoup plus rarement.

B.4 : Cette question, qui nécessitait d'enchaîner plusieurs étapes de calcul et de lecture de documents, a été entièrement traitée par trop peu de candidats.

B.5 : Beaucoup de candidats ayant utilisé la loi de Van 't Hoff se sont trompés sur le signe de $\Delta_r H^\circ$ dans la suite de leurs calculs. De plus, le terme $\Delta_r H^\circ/R$ n'était pas donné directement par la pente de la droite du graphique, mais par l'opposé de cette pente.

B.6 : Cette question a été peu abordée et a donné lieu à très peu de bonnes réponses.

B.7 : La loi de vitesse intégrée a été généralement correctement établie. Le jury appelle cependant à une grande vigilance quant à la rigueur de l'écriture mathématique, notamment lors du choix des bornes d'intégration (une concentration s'intègre entre ses valeurs limites C_0 et C , et non entre un temps initial et un temps t).

B.8 et B.9 : Ces deux questions ont été bien traitées en général.

B.10 : Une valeur négative calculée pour l'énergie d'activation doit immédiatement interpeller le candidat et faire l'objet d'un commentaire ou d'une recherche d'erreur d'inattention, une telle grandeur étant physiquement positive.

B.11 : Le diagramme de distribution en fonction du pH a été correctement lu par la grande majorité des candidats.

B.12 : La valeur numérique du pK_A est fournie sans aucune justification dans la plupart des copies.

B.13 : Le jury insiste sur le fait que les candidats doivent impérativement se relire et vérifier la cohérence physique de leurs résultats : la somme des pourcentages des différentes formes d'un mélange ne peut pas être supérieure à 100 %.

B.14 : La structure de Lewis du radical hydroxyle est bien représentée par une large majorité des candidats. Les erreurs observées proviennent principalement de l'absence du décompte global des électrons de valence et d'une confusion conceptuelle entre une espèce radicalaire et un anion.

B.15 : Les demi-équations électroniques des couples d'oxydoréduction mis en jeu sont, en général, bien écrites.

B.16 : Pour affirmer de manière rigoureuse qu'une réaction est quantitative, il est nécessaire de le justifier en s'appuyant sur des critères thermodynamiques, notamment en indiquant que sa constante d'équilibre vérifie la condition $K > 10^4$.

B.17 : La délocalisation possible de l'électron célibataire par mésomérie au sein de la structure aromatique de la quercétine a été souvent et judicieusement évoquée pour justifier sa moindre réactivité.

B.18 : L'application de la loi de Biot pour un mélange a présenté des difficultés et la valeur numérique exacte du pouvoir rotatoire global a été rarement trouvée.

B.19 : Le terme « lévogyre », associé au signe négatif de l'angle dévié, est connu et correctement restitué par une majorité de candidats.

B.20 : L'appellation de l'enzyme « invertase » a été rarement justifiée de manière correcte.

B.21 : Les candidats qui ont abordé cette dernière question ont généralement répondu correctement.

Partie C : Stratégie de synthèse de la (-)-nitidasine

C.1 : Les angles de liaison ne sont pas respectés sur les schémas. Le jury rappelle qu'il est indispensable de s'appuyer sur la théorie VSEPR pour proposer des structures topologiques cohérentes.

C.2 et C.5 : Le jury note avec satisfaction qu'une attention particulière a été apportée par les candidats à l'écriture rigoureuse des mécanismes réactionnels, et tient à les en féliciter.

C.3 et C.4 : Les transformations correspondantes sont bien identifiées : les termes « crotonisation » et « réduction » sont généralement connus.

C.6 : C'est une excellente initiative de simplifier le reste de la structure moléculaire avant de se lancer dans l'écriture du mécanisme de l'acétalisation. Néanmoins, certains candidats simplifient à l'excès en écrivant

simplement $R=O$. Il est impératif de conserver au minimum l'atome de carbone du groupe carbonyle pour que l'écriture des flèches courbes reste rigoureux.

C.7 : Attention à ne pas confondre fonction organique et groupe caractéristique. On parle de *fonction cétone* et de *groupe carbonyle*, mais l'expression « fonction carbonyle » est incorrecte.

C.8 et **C.16** : Une vigilance particulière est attendue lors du décompte des atomes de carbone. Un atome de carbone a trop souvent été ajouté par inadvertance.

C.9 : Si la stabilisation par délocalisation électronique a été évoquée par de nombreux candidats, l'écriture explicite des différentes formes mésomères a été beaucoup plus rarement rencontré dans les copies.

C.10 : Le jury exige de la précision sur la nature des catalyseurs employés. Le catalyseur d'une hydrogénation hétérogène est le *nickel de Raney* et non pas le « nickel » seul. De même, mentionner le « palladium » seul ne suffit pas, on attendait explicitement *palladium sur charbon*.

C.11 : La configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique est correctement indiquée et justifiée. En revanche, l'absence de formation de l'autre stéréoisomère est beaucoup moins bien argumentée.

C.12 : Question globalement bien traitée.

C.13 : L'énoncé a été lu trop rapidement : la question demandait d'indiquer le nombre de stéréoisomères *autres que celui déjà représenté*, et non pas le nombre total de stéréoisomères de la molécule.

C.14 : Le réactif m-CPBA a été correctement cité par la quasi-totalité des candidats pour réaliser cette réaction d'époxydation.

C.15 : Les termes *régiosélectivité* et *stéréosélectivité* ont souvent été proposés, mais les justifications manquent cruellement de précision, voire sont fausses. Pour la stéréosélectivité, la simple paraphrase de la définition générale a trop souvent été donnée en guise de justification. Le jury attend une analyse appliquée spécifiquement à la transformation étudiée.

C.17 : La configuration électronique attendue était celle obtenue par l'application stricte de la règle de Klechkowski. De plus, le jury a constaté que certains candidats attribuent à l'atome un nombre total d'électrons supérieur à son numéro atomique.

C.18 : Une orbitale atomique est définie par un triplet de trois nombres quantiques (n , l et m_l) et non par deux. On attend donc explicitement que le candidat indique également les valeurs du nombre quantique magnétique.

C.1G C.19 : Disposer de 8 électrons de valence n'implique pas forcément que l'élément appartienne à la 8^e colonne du tableau périodique ; cela correspond également à la 18^e colonne.

Le jury espère que l'ensemble de ces remarques et conseils permettra aux futurs candidats et à leurs formateurs de cibler au mieux les exigences de l'épreuve pour les sessions futures.