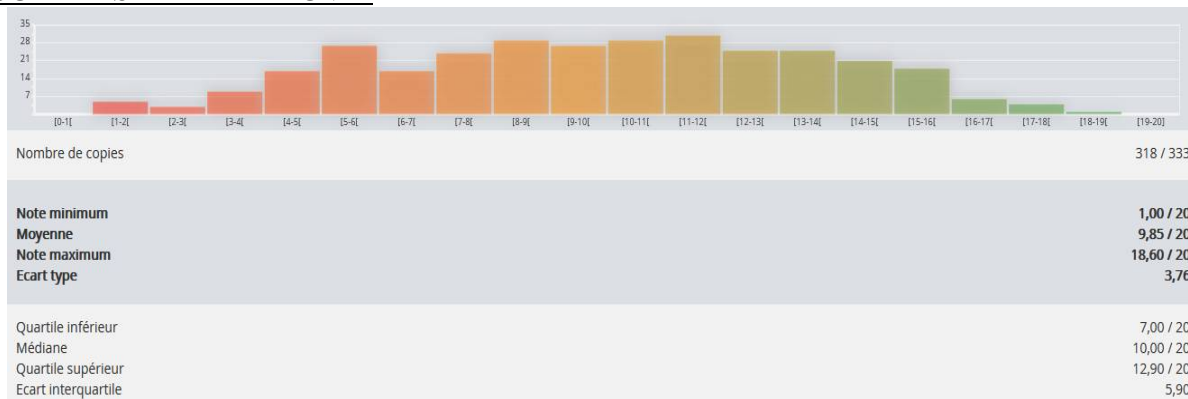


RAPPORT DE L'ÉPREUVE DE CHIMIE

I. RESULTATS DE L'ÉPREUVE



Concours	Moyenne	Ecart-type	Note Minimale	Note Maximale
<b>C BIO (300 candidats)</b>	9.94	3.72	1.0	18.6
<b>C ENV (280 candidats)</b>	10.02	3.72	1.0	18.6

II. OBSERVATIONS GENERALES

Le jury rappelle aux candidats que l'objectif du concours C est de sélectionner des profils d'étudiants capables de suivre des études d'ingénieur et/ou de vétérinaire.

L'épreuve de chimie doit également permettre de vérifier si le candidat il est capable de faire preuve d'esprit d'initiative et de réflexion argumentée. Ainsi, le candidat ne doit pas uniquement se cantonner à travailler des restitutions mécaniques de connaissances et de procédures sans en maîtriser toujours le sens et l'intérêt. Le jury recommande donc de se préparer à mobiliser les compétences travaillées en classe préparatoire pour faire face aux situations complexes nouvelles qui sont proposées dans cette épreuve.

III. COMMENTAIRES SUR LES DIFFERENTES PARTIES DU SUJET

Le sujet qui avait pour fil conducteur la vitamine C, couvrait une large partie du programme : chimie des solutions (acides/bases, oxydoréduction, dosages), cinétique chimique, chimie organique (représentation spatiale des molécules, les grands types de réaction, synthèses organiques). Bon nombre de candidats ont consacré le temps nécessaire à la tâche complexe, ce qui a été particulièrement apprécié du jury.

**1. Etude structurale de la vitamine C**

Si les atomes de carbone asymétrique C\* sont souvent repérés, trop d'erreurs sont constatées dans la détermination du descripteur stéréochimique. La construction d'un arbre n'était pas indispensable mais il paraissait cependant nécessaire d'évoquer les règles de Cahn-Ingold-Prelog et ainsi de faire apparaître la priorité des groupements sur la molécule.

Il fallait bien repérer que la double liaison carbone-carbone était dans un cycle, donc « bloquée », seul l'isomère Z était possible.

## RAPPORT DE L'ÉPREUVE DE CHIMIE

### 2. Synthèse de la vitamine C

Sur cette partie de chimie organique, le jury tient à attirer l'attention des futurs candidats sur le fait que la différence entre une bonne copie et une copie moyenne réside souvent dans la rigueur employée pour écrire les mécanismes réactionnels (sens des flèches courbe, point de départ et point d'arrivée de la flèche courbe, présence des doublets non liants nécessaires, présence de tous les actes élémentaires ni plus ni moins...).

Beaucoup d'erreurs dans la représentation du D-glucose selon CRAM. Il ne suffit pas de représenter des liaisons vers l'avant ou vers l'arrière pour avoir une représentation de Cram correcte du D-glucose. C'est une représentation dans l'espace de la molécule. Il faut faire apparaître toutes les liaisons en perspective.

La signification de la lettre D est connue des candidats mais on remarque des difficultés pour la communiquer clairement sur la copie. Les candidats savent que « *c'est à droite* » mais à droite de quoi ? Quelle construction ? Ce qui montre une connaissance partielle de la définition. Là encore la rigueur fait défaut à certains candidats.

La question 2.3. a été une des questions les moins bien traitées. Les candidats n'ont pas identifié que la fermentation bactérienne était hautement sélective et ne nécessitait pas de protection de fonctions.

On peut remarquer que l'écriture des mécanismes a été globalement plus satisfaisante que les années passées. Preuve du travail qui a été fait en amont.

Cependant sur certaines copies, les flèches courbes ne sont pas toutes écrites, ce qui est souvent révélateur (encore) d'un manque de rigueur et d'analyse de la question posée. De plus, lorsque le catalyseur (l'ion hydrogène  $H^+$ , ici) est régénéré en fin de réaction, il serait bon de l'indiquer en montrant clairement son départ de l'intermédiaire réactionnel. Certains candidats ont poursuivi le mécanisme jusqu'à l'acétalisation... Il convient donc de bien lire la question posée afin d'y répondre précisément et sans développements inutiles.

Dans la question 2.4.2., il y a eu beaucoup d'erreurs alors qu'il était plus simple de repartir du composé A du document 1 afin d'aboutir au bon résultat. Là encore, la lecture de la question et son analyse font défaut ce qui ne permet pas d'y répondre précisément, l'énoncé indiquait qu'il fallait effectuer une représentation de Haworth et aucun mécanisme réactionnel n'était attendu car cette compétence était évaluée à la question précédente.

Les réponses à la question 2.4.3. manquent de rigueur. Les candidats ne peuvent se contenter d'évoquer une « attaque » équiprobable du nucléophile « sur un plan » sans indiquer que celle-ci s'effectue sur le carbone électrophile associé au carbocation formé. Le vocabulaire associé à la stéréochimie est mal maîtrisé et/ou manque de précision : confusion entre stéréoisomérisation de conformation et de configuration, des stéréoisomères de configuration peuvent être énantiomères ou diastéréoisomères...

L'oxydation par les ions hypochlorite  $ClO^-$  est souvent identifiée par contre, peu de candidats ont perçu l'intérêt de se placer en milieu basique afin d'éviter l'hydrolyse des acétals. Cela provient du fait que le groupe acétal n'est pas identifié et que son rôle est méconnu.

Trop de candidats ne sont pas assez rigoureux dans l'écriture du mécanisme de l'estérification (notamment lors de la première étape qui correspond à l'assistance électrophile de l'ion hydrogène  $H^+$ ). D'autres partent du carboxylate alors que la question invitait les candidats à repartir de l'acide carboxylique. Il fallait suivre cette recommandation afin d'éviter de complexifier inutilement la tâche.

RAPPORT DE L'ÉPREUVE DE CHIMIE

L'hydrolyse des acétals est peu évoquée mais la protection et la déprotection des fonctions sont souvent citées. Par ailleurs, le jury aurait souhaité que les candidats indiquent précisément quelles sont les fonctions mises en jeu lors de cette séquence protection/déprotection.

### 3. Etude cinétique d'oxydation de la vitamine C par les ions Cuivre II

Les trois premières questions ont été bien traitées. Toutefois, de nombreux candidats ignorent les noms associés aux grandeurs  $k$  et  $A$  : constante de vitesse, facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel. Il est important de connaître la signification de chaque terme d'une loi, d'une relation pour pouvoir l'utiliser à bon escient et pour en comprendre son sens.

Certains candidats n'ont pas repéré que les concentrations en  $AscH_2$  et  $Cu^{2+}$  étaient constantes et que le paramètre d'influence était la température, les empêchant ainsi d'explicitier correctement les constantes  $a$  et  $b$ . D'autres candidats n'ont pas pu aboutir car ils ont utilisé soit la forme différentielle de la loi d'Arrhenius soit la forme intégrée entre deux températures. Il ne suffit pas de connaître des « formules », encore faut-il savoir les choisir correctement suivant l'exercice proposé et les appliquer à bon escient.

Certains candidats n'ont pas compris la question 3.4.2. dont le but n'était pas de déterminer un ordre global de réaction. Là encore la lecture et l'analyse de la question sont primordiales avant de se lancer dans des développements longs et inutiles. Le jury attendait que les candidats indiquent qu'ils effectuaient une régression linéaire et explicitent la grandeur portée en ordonnée  $\ln v_0$  et la grandeur portée en abscisse  $\frac{1}{T}$ . L'unité ( $J \cdot mol^{-1}$  ou  $kJ \cdot mol^{-1}$ ) associée à l'énergie d'activation  $E_a$  n'est pas connue

de tous les candidats ayant effectué une exploitation correcte des résultats expérimentaux.

La question 3.5. a révélé de réelles incompréhensions sur des notions fondamentales associées à la cinétique. Certains ont déclaré que le cuivre était un catalyseur, d'autres ont confondu paramètres d'influence et paramètre fixé d'une réaction ... Certains ont proposé des raisonnements sans aucun fondement scientifique pour conclure par des contrevérités.

Le jury attendait une réponse rigoureuse et argumentée pour attribuer les points associés à cette question.

Pour les deux expériences  $v_{01} = k [AscH_2]_{01}^\alpha [Cu^{2+}]_{01}^\beta$  et  $v_{02} = k [AscH_2]_{01}^\alpha [Cu^{2+}]_{02}^\beta$  car la concentration en vitamine C  $AscH_2$  est fixée ( $[AscH_2]_{01}^\alpha = cte$ ) or expérimentalement si  $[Cu^{2+}]_{02} = 2[Cu^{2+}]_{01}$  alors  $v_{02} = 2v_{01}$  (cf. énoncé) donc par suite  $2v_{01} = k [AscH_2]_{01}^\alpha \underbrace{\left(2[Cu^{2+}]_{01}\right)^\beta}_{[Cu^{2+}]_{02}} = k [AscH_2]_{01}^\alpha 2^\beta [Cu^{2+}]_{01}^\beta$  soit

$$2v_{01} = 2^\beta \underbrace{k [AscH_2]_{01}^\alpha [Cu^{2+}]_{01}^\beta}_{v_{01}} \text{ finalement } 2 = 2^\beta \text{ donc } \beta = 1.$$

### 4. Titration de la vitamine C dans un comprimé de vitascorbol<sup>MD</sup>1000 mg effervescent

Le jury est satisfait de constater que bon nombre de candidats ont passé le temps nécessaire sur cette question. Ce type de démarche pousse le candidat à rechercher, à explorer des pistes qui sont parfois infructueuses et le jury encourage les futurs candidats à faire apparaître les réflexions, même incomplètes qui seront valorisées également.

## RAPPORT DE L'ÉPREUVE DE CHIMIE

Dans une tâche complexe, plusieurs méthodes permettent d'arriver à la solution, ce qui explique la multiplicité des données qu'il ne faut pas, cependant, nécessairement exploiter en totalité. Par contre il est important d'en prendre connaissance et de les analyser afin de choisir le « chemin » adéquat.

Si dans la tâche complexe proposée, l'étude du titrage d'oxydoréduction semble incontournable, très peu de candidats ont relevé sur la notice de vitascorbol la présence d'autres espèces acidobasiques que l'acide ascorbique, ce qui aurait permis de mettre en doute la performance de la méthode pH-métrique sans aucun calcul et sans même exploiter de façon exhaustive le résultat du titrage ! L'observation de la courbe de titrage montre que le pH initial est supérieur à 4,2 (c'est-à-dire la valeur du pKa du couple concerné) ce qui est contraire au dosage de l'acide ascorbique par une base forte (lorsque cette espèce chimique est la seule à être dosée) ! Cette analyse permet d'écarter le dosage pH-métrique.

Autrement dit, une analyse un peu plus fine des documents et un recul sur ces derniers auraient permis aux candidats d'éviter des calculs inutiles et montré au jury qu'ils avaient compris les phénomènes chimiques mis en jeu. C'est ce qu'on demande aussi à un futur vétérinaire ou ingénieur.

Comme il a été précisé en introduction de ce paragraphe, il y avait encore d'autres pistes de résolution comme par exemple la prévision du volume équivalent attendu.

**Le jury rappelle que lors de la phase de rédaction, les étapes du raisonnement doivent apparaître afin que le candidat montre sa capacité à construire un raisonnement solide et sa capacité d'analyse. Ces étapes peuvent être mises en exergue par des titres soulignés avant le détail de la résolution (réalisation d'un « plan de résolution »).**

**Le jury recommande de respecter les notations introduites par l'énoncé et félicite les candidats qui ont réussi à exploiter les données pour aboutir complètement.**

### IV. SUGGESTIONS

Le jury recommande aux candidats d'être plus rigoureux notamment dans l'écriture des mécanismes réactionnels.

L'exercice de tâche complexe peut être travaillé en apprenant à utiliser rigoureusement les documents proposés, à en extraire et trier les informations utiles et à les confronter à la théorie, à ses connaissances, aux raisonnements mis en jeu. C'est également un exercice - une compétence ! - dont la maîtrise témoigne d'une prise de recul du candidat vis-à-vis de la situation proposée.

Le jury conseille aux candidats de porter attention à la forme de leur copie (lisibilité, mise en valeur des résultats, qualité de la syntaxe, orthographe, soin apporté aux schémas...).

Les copies ont été globalement bien présentées mais on peut déplorer que les résultats ne soient qu'assez rarement mis en évidence.

Enfin, le jury tient à ce que la numérotation entière des questions apparaisse systématiquement (même lorsque le candidat n'y répond pas) afin de faciliter la correction dématérialisée des copies.