

---

## EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS – LYON – CACHAN

*Durée : 4 heures*      *Coefficients : PARIS option Biologie : 4 / option Géologie : 3*  
*LYON option Biologie : 3 / option sc. de la terre : 2*  
*CACHAN : 5*

**MEMBRES DE JURYS : D. BOURRISSOU, C. DUMAS, H. ISHOW, A. MILLET,  
J.-F. PAUL**

---

### **Bilan :**

La note moyenne de l'épreuve est de 8,56 avec un écart type de 3,72. Les notes étaient réparties de la manière suivante : 126 inférieures à 5 (17%), 311 entre 5 et 8 (41%), 188 entre 9 et 11 (25%), 95 entre 12 et 14 (12%) et 42 supérieures à 14 (5%).

### **Commentaires généraux :**

Comme les années précédentes, les trois parties de l'épreuve étaient totalement indépendantes. Dans l'ensemble, les questions des débuts de parties étaient relativement simples. Les questions suivantes demandant en général plus de réflexion.

L'épreuve de chimie était volontairement trop longue pour être terminée dans le temps imparti afin de permettre à tous les candidats de se mettre en valeur. Les candidats ayant eu la note maximum ont traité un peu plus de la moitié de l'épreuve.

De manière générale, il est rappelé aux candidats que les réponses aux questions doivent être relativement brèves, écrites en respectant les règles de grammaire et d'orthographe. Les réponses aux questions nécessitant des calculs doivent être données de manière littérale dans un premier temps, puis de manière numérique, en utilisant un nombre de chiffres significatifs compatible avec les données. Les résultats doivent être suivis d'une unité. Les réponses laconiques comme juste oui ou non à la question 3.6.2 sont toujours considérées comme fausses s'il n'y a pas de justifications.

### **Première partie :**

Cette partie de l'épreuve traitait de la synthèse d'une molécule d'intérêt pharmaceutique. La donnée du résultat de plusieurs étapes de la synthèse permettait aux étudiants n'ayant pas compris une étape de la synthèse de continuer l'épreuve. Les premières questions ont dans l'ensemble été correctement traitées, exceptée la question sur l'élargissement des bandes infrarouges. Le mécanisme de la synthèse de C n'a été trouvé que par un petit nombre de candidats. Une deuxième question qui a posé des problèmes aux candidats est la formation de E. Il est cependant dommage que les étudiants n'aient pas pensé que le menthol était utilisé comme inducteur asymétrique. Le jury a été surpris par les propositions de demi-équations rédox des couples intervenant à la question 1.15.

### **Deuxième partie :**

Le but de cette partie était de montrer qu'il est possible de mettre en évidence la troisième acidité de l'acide phosphorique en présence d'ion argent. Là encore les premières questions n'ont, en général, pas posé de problèmes aux candidats. Le calcul du pH pour les différents points importants du dosage de l'acide phosphorique semble par contre plus délicat. Il est surprenant de constater que les

candidats fassent attention aux conditions d'utilisation des formules classiques de calcul de pH pour les acides relativement forts (par exemple  $pK_a=2,1$ ), mais ne fassent plus attention à ces conditions pour les bases pratiquement fortes ( $pK_b=1,6$ ). Les calculs de solubilité n'ont en général pas abouti parce que les candidats n'ont pas tenu compte des propriétés basiques des phosphates. L'analyse de la courbe de dosage c'est en général limité à l'existence de point anguleux mais l'ordre d'apparition et de disparition des précipités n'a pas été expliqué. Un seul candidat a compris que le troisième dosage proposé correspondait à un "mélange" des deux premiers et que l'ajout de nitrate d'argent allait entraîner une diminution du pH.

### **Troisième partie :**

La troisième partie correspondait à l'étude de la stabilité des oxydes de fer. Les équations de réductions d'oxydes par le CO ont été données par la majorité des candidats qui ont abordé cette partie. Les calculs des grandeurs de réaction ont été plus délicats. La notion de variance n'est pas comprise par les étudiants qui savent utiliser la formule toute faite, mais ont beaucoup de problèmes pour identifier les variables et les relations qui permettent de déterminer les nombres de paramètres intensifs indépendants. L'interprétation physique de ce dernier résultat est souvent fantaisiste. Peu de candidats ont remarqué que la question 3.5.1 permettait de déterminer le signe de l'affinité vis à vis de la réaction 1 et donc de déterminer les domaines de stabilité des espèces. La dernière question n'a pas été traitée correctement.