

# EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS LYON CACHAN

*Coefficients* : PARIS option biologie : 4 / option géologie : 3

LYON option biologie : 3 / option science de la terre : 2

CACHAN : 5

**MEMBRES DU JURY :** S. ABRY, C. DUMAS-VERDES, A. GIROIR-FENDLER, E. ISHOW, M. SOLLOGOUB

---

## **Bilan :**

718 candidats se sont présentés à l'épreuve de chimie. La moyenne des notes obtenues est de 8,65 avec un écart type de 3,66. Les notes se sont réparties de la manière suivante : 113 notes inférieures à 5, 362 entre 5 et 10, 198 entre 10 et 15 et 45 supérieures à 15.

## **Commentaires généraux**

L'épreuve était centrée sur le dioxyde de carbone et divisée en deux parties distinctes : ses échanges eau/atmosphère et son activité en biosynthèse. Chacune de ces parties possédait des séries de questions plus ou moins indépendantes mais la réussite de l'épreuve nécessitait de bien rentrer dans le sujet et donc de traiter chaque partie dans sa globalité. Les meilleurs candidats ont bien traité une des deux parties et un morceau de l'autre.

Il est indispensable que les candidats répondent aux questions en respectant scrupuleusement la numérotation du sujet, de même ils doivent répondre à la question posée. D'une manière générale il est demandé de justifier toutes ses réponses en particulier de façon numérique quand c'est possible.

## Première partie

Les six premières questions étaient considérées comme du cours mais n'ont pas été traitées correctement par la plupart des candidats. Il est à noter que la très grande majorité des candidats n'a pas fait intervenir la température dans la définition de la solubilité. Le début de la partie 1-2 a généralement été bien traité à condition de justifier clairement ses réponses comme par exemple en donnant la valeur de la variation d'enthalpie standard de la réaction pour prévoir l'influence de la température. La suite fut conditionnée par l'expression de la solubilité du dioxyde de carbone qui devait prendre en compte ce dernier sous toutes ses formes. Le recours aux hypothèses simplificatrices de prédominance d'espèces pour établir la variation de la solubilité en fonction du pH n'a été que très rarement effectué alors qu'il s'agit d'un problème classique des solutions aqueuses. L'étude cinétique de l'équilibre commençait elle aussi par six questions relativement faciles qui demandaient cependant des justifications précises, comme la variance ou la justification numérique de la constance de  $k$ . La partie 2-1-2 fut généralement bien traitée par ceux qui l'ont abordée, alors que 2-1-3 fut assez sélective à cause de la difficulté à trouver l'expression de la concentration de dioxyde de carbone. Le modèle complexe fut également relativement bien traité et la dernière partie a fait appel à la logique des candidats et c'est elle qui a été notée. Les quelques questions de la fin de cette première partie faisaient appel à un raisonnement sur la base d'observations sensibles des phénomènes qui nous entourent. Il est étonnant de voir combien ces questions déroutent les candidats dès lors qu'elles sortent des sentiers battus de la théorie. On a pu ainsi découvrir que  $N_2$ ,  $O_2$  et  $CH_4$  étaient à l'origine des pluies acides !

## Deuxième partie

La justification des nucléophilies relatives a été rarement abordée et les candidats n'ont pas hésité à se contredire entre les questions. Le mécanisme de la réaction de Claisen en milieu basique a été relativement bien traité, alors que les candidats ont éprouvé plus de difficulté à écrire celui de l'aldolisation en milieu acide. La différence de réactivité entre un ester et un amide n'a pas été abordée. La difficulté principale rencontrée par les candidats dans la partie 4-2 a été de faire réagir le sel  $N-MgBr$ . La partie 5 ne présentait pas de difficulté majeure mais nécessitait une grande rigueur, une compréhension parfaite de l'énoncé, en particulier pour la notion de rétention ou d'inversion qui y était clairement défini et qui a souvent été interprétée comme une rétention ou inversion de configuration absolue. De plus il était indispensable de bien représenter l'acide malique subissant une réaction d'élimination de type  $E_2$  avec les groupements bien positionnés. La partie 6 a été traitée de façon superficielle par la plupart des candidats, négligeant par exemple de donner un mécanisme concerté explicitement demandé à la question 6-1-4. Enfin la partie 7 a fait ressortir, une fois de plus, la difficulté des candidats à écrire un mécanisme de réaction de Claisen ou d'aldolisation en milieu acide ou encore de voir la différence de réactivité entre un ester et un acide vis-à-vis d'un nucléophile. Il est étonnant de voir que les mécanismes de certaines réactions dites de « base » telles que l'hydrolyse basique des amides, les condensations acido-catalysées de dérivés aminés sur des cétones ou encore l'époxydation d'alcènes et leur ouverture stéréospécifique ne sont que très rarement reproduits avec exactitude.