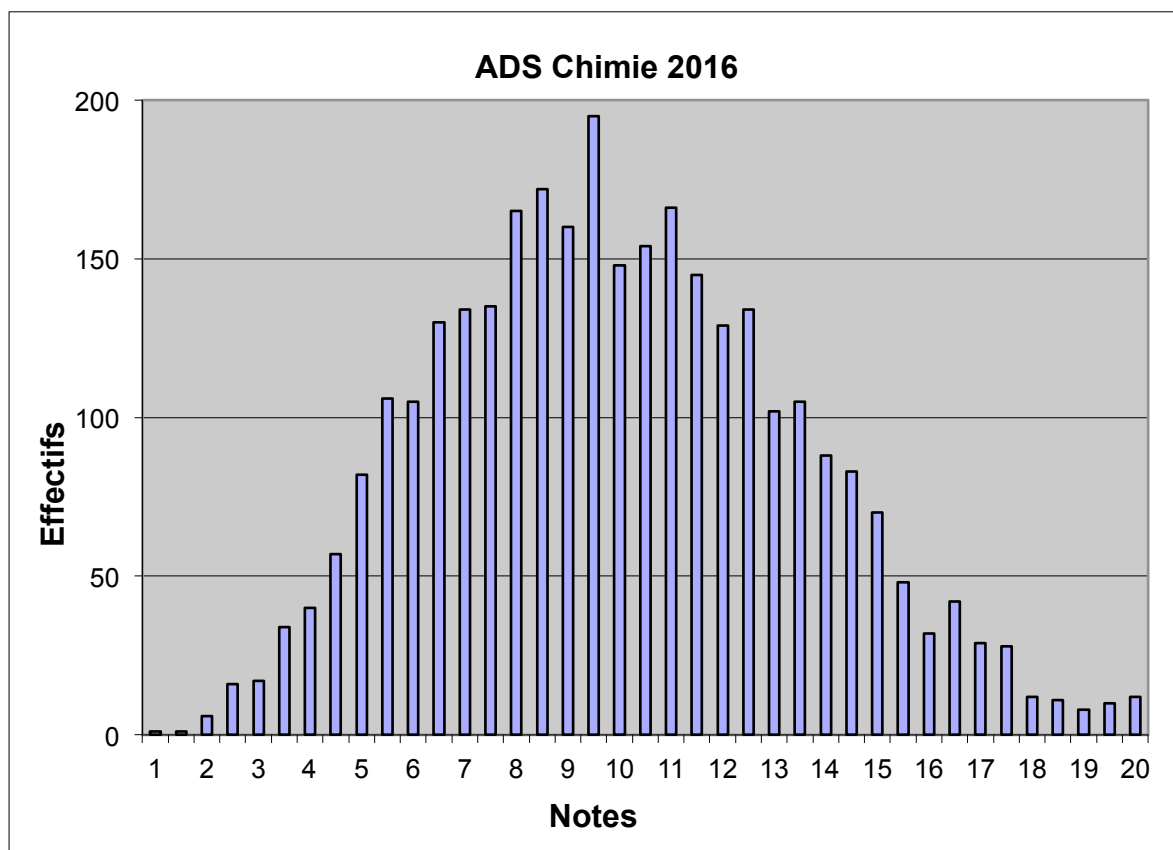


Moyenne	Ecart-type	Note minimale	Note maximale
10,00	3,51	1	20



L'épreuve d'analyse de documents scientifiques (ADS) en physique-chimie est une épreuve récente du concours dont l'objectif est d'évaluer les compétences précisées dans le paragraphe 3 de la partie 1 des programmes officiels de physique-chimie de seconde année de la voie BCPST (*démarche scientifique, approches documentaires*). Cette année, l'exercice portait pour la première fois sur l'analyse de documents en chimie. La préparation de polymères à empreintes moléculaires ainsi que quelques unes de leurs propriétés et applications étaient abordées à travers la lecture de plusieurs textes regroupant figures, schémas, graphes et tableaux. Aucune connaissance préalable sur la synthèse et les propriétés des polymères n'était requise pour l'analyse de ces documents. Ce sujet qui traitait d'une problématique encore en développement se composait de trois parties indépendantes, de longueur équivalente pour les deux premières (une vingtaine de questions chacune), plus courte pour la dernière (sept questions). Les documents proposés ont été placés en fin de problème de manière à ce que les candidats ne perdent pas de temps à en effectuer une lecture complète avant d'avoir pris connaissance des questions posées. Les références aux documents dont la lecture et l'analyse étaient nécessaires pour avancer dans la résolution étaient indiquées en gras dans le déroulé de chaque partie. Une introduction générale permettait de se familiariser avec le thème novateur des polymères à empreintes moléculaires. La première partie guidait les candidats dans la découverte du sujet avec des questions – sur des notions du programme – de difficulté variable, certaines s'avérant plus délicates (1.10, 1.11 et 1.15 par exemple). La partie suivante traitait de l'analyse des divers documents, et en demandait une lecture approfondie. La dernière partie qui nécessitait d'avoir traité la partie analyse de documents, *mais pas nécessairement la première partie*, décrivait une application des polymères étudiés en réalisant la capture sélective d'un pesticide dans l'eau. Une synthèse sur les avantages et les

inconvénients de ces polymères à empreintes moléculaires était demandée à l'appui des études précédentes.

Commentaires généraux :

- À quelques exceptions près, les candidats ont soigné la présentation et la rédaction. Les copies bien rédigées ont donc naturellement bénéficié des points attribués pour la présentation, la lisibilité, l'orthographe et la grammaire, et pour la mise en valeur des résultats importants.
- Le sujet comportait de très nombreuses questions simples et proches du cours pour lesquelles le raisonnement utilisé pour parvenir au résultat était explicitement attendu. Un résultat donné sans explication ou avec un raisonnement faux ne rapportait donc aucun point.
- Il était vivement recommandé aux candidats d'établir la formule littérale avant d'en effectuer l'application numérique, des points étant attribués spécifiquement pour l'écriture des formules, et ce même si l'application numérique s'avérait erronée.
- Les résultats numériques étaient également attendus accompagnés de l'unité adéquate. Son absence ou une erreur dans sa nature entraînait une sanction.
- Le nombre de chiffres significatifs attendus pour les applications numériques dépendait des données présentées dans les documents.
- Les équations de réaction devaient être équilibrées (y compris pour les réactions organiques) en atomes et en charges. En particulier, les électrons ne devaient pas apparaître dans le bilan des réactions chimiques.
- Concernant l'écriture des mécanismes de chimie organique, une importance particulière était attendue quant à la justesse des flèches courbes de déplacement des électrons (origine et arrivée des flèches), à l'écriture des charges formelles et des doublets électroniques liants et non-liants impliqués dans la réactivité. Il convenait d'écrire pour chaque étape d'un mécanisme des flèches de microréversibilité caractérisant un acte élémentaire. Enfin, il ne fallait pas confondre les flèches d'écriture d'un équilibre chimique avec la flèche d'écriture des formes mésomères.
- L'utilisation d'acronymes (RP, A/E...) n'était pas interdite, mais ces derniers devaient être explicités au moins une fois avant d'être utilisés.
- L'honnêteté intellectuelle manifestée par certains candidats lorsque les résultats obtenus n'étaient pas cohérents a été justement appréciée par les correcteurs.

Commentaires détaillés sur l'épreuve :

Question 1.1

L'acide carboxylique a été reconnu par la grande majorité des candidats mais la nomenclature a trop souvent posé problème.

Question 1.2

La justification de l'absence d'énantiomères ou de diastéréoisomères était fréquemment incomplète. La confusion répétée entre les stéréodescripteurs *R/S* et *Z/E* est étonnante à ce niveau de connaissances.

Question 1.3

La géométrie de la molécule est bien traitée en général, quoique la notation VSEPR puisse parfois paraître hasardeuse. La justification de la longueur plus courte de la liaison entre les carbones C1 et C2 est souvent mal expliquée.

Question 1.4

L'attribution des pics en RMN du proton a bien été faite. L'utilisation d'un tableau – accompagné de la structure de la molécule – pour justifier l'attribution des déplacements chimiques plus commodément est fortement recommandée à l'avenir.

Question 1.5

De manière surprenante, très peu de candidats ont répondu correctement à la question. Le schéma était généralement de mauvaise qualité. L'utilisation d'une électrode de verre combinée à une électrode de référence (interne ou externe) pour mesurer un pH ne semble pas être un automatisme. Une courbe donnant la conductivité de la solution a souvent été proposée à la place de la courbe donnant le pH en fonction du volume versé ; cette dernière, lorsqu'elle était tracée, n'avait la plupart du temps pas une forme correcte (inflexion de la courbe, pK_a à la demi-équivalence et non à l'équivalence).

Question 1.6

Ce calcul de pH à l'équivalence n'a pas eu beaucoup de succès. Pour la grande majorité, l'indicateur coloré choisi correspondait à la demi-équivalence et non à l'équivalence.

Question 1.7

Cette question a bien été traitée dans l'ensemble.

Question 1.8

A nouveau, le calcul de pH en solution aqueuse est très mal maîtrisé. La justification et la vérification des hypothèses de calcul du pH sont attendues pour obtenir le maximum des points.

Question 1.9

Le manque de rigueur a empêché les candidats de répondre correctement à cette question (mauvaise exploitation des données du document en annexe, chiffres significatifs négligés, erreurs quelquefois multiples dans les applications numériques).

Question 1.10

Une fois de plus, une grande confusion entre énantiomère et diastéréoisomère a été observée dans les réponses. De même, la distinction entre les positions axiale et équatoriale d'un cycle à six atomes en conformation chaise est loin d'être assimilée, la confusion provenant la plupart du temps d'une écriture incorrecte de la chaise dans l'espace. Enfin certains ne font aucune différence entre les cycles dérivés du cyclohexane et du benzène, allant jusqu'à proposer des substituants en position axiale ou équatoriale sur un cycle benzénique.

Question 1.11

Le mécanisme d'acétalisation est globalement bien traité. La nécessité d'une catalyse acide pour effectuer cette réaction dont le caractère est réversible mérite d'être soulignée. La justification de l'utilisation de cette réaction pour la synthèse d'un polymère à empreintes moléculaires n'a été rencontrée que dans 1 % des copies.

Question 1.12

De nombreuses copies ont présenté le diagramme sous la forme d'un fuseau. Les courbes de rosée et d'ébullition ont été parfois inversées.

Question 1.13

L'attribution des domaines a été correctement menée dans l'ensemble (lorsque la question précédente était juste). L'interprétation de la variance n'a généralement pas posé de problème, alors que son calcul s'est très souvent révélé faux.

Question 1.14

Une confusion entre les courbes d'échauffement et de refroidissement a été rencontrée. Le palier horizontal a souvent été oublié pour la température de l'hétéroazéotrope.

Question 1.15

Peu de candidats ont pensé à la nécessité de déplacer l'équilibre pour favoriser la formation du produit, et l'intérêt de l'hétéroazéotrope a été en général mis de côté. L'utilisation du toluène a souvent été expliquée par sa température d'ébullition plus haute que celle de l'eau. Si cette erreur pouvait être anticipée, le recours à cette justification était étonnant lorsque les questions précédentes (1.12 à 1.14) avaient été correctement traitées, ou lorsqu'un montage Dean-Stark (non attendu) avait été mentionné.

Question 1.16

La réaction de décomposition a souvent été écrite convenablement, contrairement à la formule du diazote qui était soit erronée (état triplet proposé), soit écrite sans préciser son état gazeux.

Question 1.17

La définition d'acte élémentaire est très souvent incomplète. Les expressions de la vitesse et de la concentration sont généralement bien traitées.

Question 1.18

Plusieurs variantes d'erreurs de raisonnement ont été rencontrées, comme par exemple l'utilisation d'une règle de trois ou encore la confusion entre production et consommation.

Question 1.19

La loi d'Arrhénius est connue de façon approximative pour certains (oubli du facteur pré-exponentiel), et son application numérique reste problématique.

Question 1.20

La régiosélectivité du radical est souvent fautive. De nombreux candidats ont proposé une notation sous la forme d'une espèce ionique (soit cation, soit anion).

Question 1.21

Un manque de rigueur certain a empêché la résolution correcte de cette question. Très fréquemment, la réduction du dinitrobenzène n'a porté que sur un seul groupe nitro, et même lorsque cela n'a pas été le cas, l'équation d'oxydo-réduction attendue n'était pas correcte, car mal équilibrée. Enfin, très peu ont justifié le calcul de la constante d'équilibre.

Question 2.1

Cette question n'a pas été comprise, sans doute à cause d'une lecture trop rapide de la partie la concernant.

Question 2.2

Le mécanisme d'hydrolyse basique de l'ester est globalement compris, mais une part importante des réponses occulte la réaction acide/base finale.

Question 2.3

Le rôle de l'acétonitrile a rarement été bien compris.

Question 2.4

Les explications étaient en général peu précises et non justifiées, traduisant un manque de compréhension de la part des candidats.

Question 2.5

Assez bien comprise, la question a pourtant été incomplètement traitée.

Question 2.6

Le parallèle avec le modèle michaelien a été proposé par certains, mais les affinités différentes des deux sites ont rarement été évoquées.

Question 2.7

L'identification du site le plus réactif à partir de la constante K n'a été faite qu'exceptionnellement. Certains ont tenté avec succès une analyse dimensionnelle pour retrouver l'unité des deux constantes, unité qui était loin d'être évidente.

Question 2.8

Les calculs sont généralement justes mais leur interprétation est la plupart du temps incomplète.

Question 2.9

De manière inattendue, la régression linéaire est peu proposée, et lorsqu'elle est effectuée, la discussion sur le facteur m n'est pas abordée.

Question 2.10

Cette question a été peu traitée et très mal justifiée.

Question 2.11

Le nombre d'oxydation est une notion visiblement encore mal maîtrisée. Les nombres minimal et maximal (qui peuvent être très grands pour quelques uns) ne sont pas expliqués et sont fréquemment erronés.

Question 2.12

La même remarque que celle de la question 2.11 s'applique ici.

Question 2.13

Le traitement de cette question a été très inégal. Lorsqu'un mécanisme radicalaire a été envisagé, l'électron célibataire était généralement mal positionné.

Question 2.14

Le bromure de vinylmagnésium a fréquemment été donné à la place de celui d'allylmagnésium.

Question 2.15

Quoique les réponses aient souvent été incomplètes, cette question n'a pas posé de problème majeur. La nécessité d'une base de Lewis comme solvant semble mystérieuse pour quelques candidats.

Question 2.16

La régiosélectivité de la réaction a été peu justifiée.

Question 2.17

Les techniques IR et RMN sont citées sans être commentées. La première technique a été plus souvent invoquée que la seconde.

Question 2.18

Ce mécanisme n'a pas posé de problème particulier. Le terme d'*estérification* n'a pas été beaucoup rencontré, le terme d'*acylation* lui étant souvent préféré.

Question 2.19

Aucun candidat n'a traité intégralement cette question. Cependant, l'ensemble des points a pu être attribué pour la petite fraction d'entre eux qui a abordé cette question délicate.

Question 2.20

La structure correcte de l'adduit n'a été donnée que dans quelques copies. De manière étonnante, une structure plan-carré a quelquefois été proposée.

Question 2.21

La question n'a été qu'effleurée par une minorité, sans proposition convaincante.

Questions 3.1 à 3.7

Une faible fraction des candidats (10 % en moyenne sur les diverses questions) a abordé la dernière partie, sans doute par manque de temps, ou bien par choix de développer en priorité les deux premières. Les points attribués dans cette partie étaient pourtant nombreux, les capacités à traiter correctement les documents proposés étant amenées dans le futur à faire la différence pour ce type

d'épreuve. Ceux qui ont traité ces questions se sont néanmoins limités à une compréhension de surface ; ils ont fait appel à leurs connaissances sur les enzymes, et ont souvent invoqué les liaisons hydrogène pour expliquer la rétention sélective de la molécule au sein des empreintes du polymère. Le fait que l'atrazine soit retenue hors des empreintes en milieu aqueux a été globalement compris, en revanche, le principe même du processus de capture sélective a été très mal appréhendé notamment lors de l'étape d'élution. Concernant les perspectives et les possibilités de cette technique, abordées dans les dernières questions, les réponses proposées se sont bornées à des généralités souvent vagues et insuffisamment commentées.

Conclusion :

L'épreuve a permis d'évaluer correctement à la fois les connaissances et les capacités des candidats qui ont composé. Sa longueur a certes limité le temps consacré à la résolution de la dernière partie, mais ce point est appelé à évoluer rapidement à l'avenir, avec un format plus court et davantage axé sur l'analyse des documents proposés. Aussi, il nous paraît important que les futurs candidats se préparent mieux à ce type d'épreuve, notamment en s'entraînant davantage à la lecture de documents, leur analyse, mais aussi à la synthèse des idées et concepts qui y sont développés.