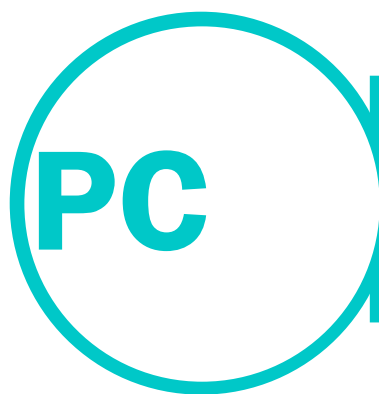




CONCOURS COMMUN INP

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

1 / REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de chimie 2025 couvrait des points variés du programme des classes préparatoires, en combinant des questions de cours (restitution de mécanismes classiques, règles de construction de configurations électroniques, etc.), des applications directes de notions vues en classe, ainsi que des exercices plus ouverts sollicitant l'analyse de protocoles expérimentaux ou l'interprétation de documents scientifiques.

Le sujet se composait de deux parties équilibrées et indépendantes, la première de chimie organique portant sur l'acétaldéhyde et ses dérivés et la seconde, de chimie générale, centrée sur l'étude de composés phosphorés. Chaque partie était constituée de questions indépendantes, permettant aux candidats de mobiliser leurs connaissances sans blocage majeur. Sur l'ensemble des copies, chaque question a été correctement traitée au moins une fois. La plupart des étudiants ont traité les deux problèmes dans l'ordre, la première partie ayant généralement été abordée plus complètement.

Les questions comportaient souvent plusieurs sous-questions, qui n'ont parfois pas été vues. Une lecture attentive de l'énoncé est indispensable afin d'en extraire toutes les informations utiles.

L'interdiction de la calculatrice a révélé de grandes difficultés dans la réalisation de calculs simples : manipulations de puissances de 10, conversions d'unités ou opérations élémentaires (additions, multiplications, etc.) ont fréquemment été sources d'erreurs. Il est impératif que les élèves s'exercent à effectuer ces calculs de manière autonome. Des données numériques étaient à la disposition des candidats en fin de sujet. Les candidats ont bien repéré ces aides et les ont utilisées dans la grande majorité. Des aides numériques étant fournies, les réponses par un calcul en ordre de grandeur n'étaient pas attendues.

Dans l'ensemble, les candidats ont respecté les consignes de présentation. Il est rappelé que la rédaction doit être soignée. Également, comme cela est écrit sur la première page du sujet, toute réponse doit être clairement justifiée. De nombreuses réponses manquent d'explications ou de structuration, ce qui entraîne inévitablement une perte de points.

Un manque de rigueur scientifique a été constaté dans de nombreuses copies, dans le choix du vocabulaire qui doit être précis et adapté, l'écriture des unités des applications numériques, l'équilibrage des équations et mécanismes en atomes et en charges, etc.

En chimie organique, la qualité des mécanismes s'est globalement dégradée. Les correcteurs ont souvent observé les erreurs suivante: des flèches mal orientées, des étapes non équilibrées, des confusions entre réactifs et produits, ou encore des formes mésomères traitées comme des intermédiaires réactionnels. Le non-respect des conditions opératoires (milieu acide ou basique) conduit également à des erreurs fondamentales.

En chimie générale, des points de cours ont été mal maîtrisés, à commencer par les règles d'écriture des configurations électroniques et plus largement de nombreux candidats retiennent des formules toutes faites sans les comprendre, ce qui conduit à des restitutions inexactes par exemple pour la relation de Van't Hoff, la relation de Nernst ou le calcul d'une constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction.

Il faut également saluer le travail des candidats, cette année encore de nombreuses copies étaient d'une grande qualité et dénotent une bonne acquisition des programmes de classe préparatoire. Cependant le travail sur la rigueur rédactionnelle, la lecture attentive des énoncés, l'autonomie dans les calculs et la compréhension fine des mécanismes chimiques dans leur contexte réactionnel est à renforcer.

2 / REMARQUES SPÉCIFIQUES

PROBLEME 1 – L'acétaldéhyde

Partie I – L'acétaldéhyde

Q 1 – Procédé Hoechst-Wacker

La nomenclature de l'éthanal a été globalement bien maîtrisée. La majorité des candidats ont identifié l'espèce catalytique (PdCl_2), mais beaucoup ont mentionné à tort le palladium métallique. Le schéma du double cycle catalytique a déstabilisé de nombreux candidats. Le rôle du CuCl_2 , permettant l'oxydation du palladium(0), a, en revanche, été mal compris, fréquemment confondu avec un catalyseur autonome. L'équation bilan a souvent été incorrectement formulée, notamment en y faisant apparaître les catalyseurs ou en introduisant du chlore. De nombreuses équations non équilibrées en atomes et en charges ont été proposées.

Q2 – Calcul de $\Delta_r H^\circ$ et mécanisme de tautomérisation

La première partie a été très mal réussie : les candidats ont eu de grandes difficultés à identifier correctement les liaisons rompues et formées, des erreurs de signe ont été fréquentes, traduisant une mauvaise compréhension de la définition de l'enthalpie de liaison. La constante de l'équilibre était une indication du signe positif de $\Delta_r H^\circ$, mais nombre de candidats n'ont pas su en tirer profit. En revanche, le mécanisme acido-catalysé de tautomérisation a été mieux maîtrisé.

Q 3 – Hydrolyse acide d'un ester vinylique issu du PET

Cette question a posé beaucoup de problème aux candidats qui, dans leur grande majorité, n'ont pas reconnu l'estérification inverse. Le mauvais oxygène a souvent été protoné et des espèces basiques sont apparues à tort en milieu acide. De nombreuses copies ont aussi proposé des mécanismes sans catalyse acide, malgré la mention explicite d'un pH acide.

Q 4 – Hydratation acide et comparaison de réactivité

Le mécanisme de l'hydratation de l'acétaldéhyde a été dans l'ensemble bien proposé. Néanmoins, la justification de la différence de réactivité avec le formaldéhyde a souvent manqué de rigueur : la justification stérique a été souvent évoquée (à raison), mais peu de candidats ont utilisé un raisonnement électronique fondé sur l'effet inductif donneur du groupement méthyle.

Partie II – Le paralaldéhyde

Q 5 – Formation du paralaldéhyde

Cette question a été l'une des mieux réussies. Le nombre de molécules impliquées (trois) et le mécanisme de condensation en milieu acide ont été correctement identifiés. Toutefois, certains mécanismes proposés étaient trop condensés, regroupant plusieurs étapes en une seule.

Q 6 – Stéréoisomérisation du paralaldéhyde

Les notions de chiralité, d'énantiomérisation et de diastéréoisomérisation ont été mal maîtrisées. Beaucoup de candidats ont proposé jusqu'à huit stéréoisomères en ne tenant pas compte des plans de symétrie. Les réponses ont souvent été confuses, reflétant une incompréhension globale de la stéréochimie.

Partie III – Le pentaérythritol et ses dérivés

Q 7 – Mésonérisation et formation de l'énolate

Le mécanisme de formation de l'énolate a été généralement bien traité. En revanche, l'identification des formes mésonères correctes a posé problème. Beaucoup de candidats ont confondu énolate et

carbanion, ne justifiant pas pourquoi la forme portant la charge sur l'oxygène est la plus contributive (critère d'électronégativité rarement évoqué). La réaction attendue (aldolisation) n'a pas toujours été nommée.

Q 8 – Dismutation (réaction de Cannizzaro)

L'équation bilan de la réaction a été bien formulée dans l'ensemble. Cependant, très peu de candidats ont su justifier que la réaction est une dismutation en évoquant les variations du nombre d'oxydation. La nature rédox de la réaction a trop rarement été reconnue.

Q 9 – Caractère quantitatif de la réaction

La majorité des candidats a su proposer le bon mécanisme. Toutefois, la justification du caractère quantitatif de la réaction a trop souvent été limitée à une simple mention de « $K > 1$ » sans faire appel aux ordres de grandeur des constantes (ex. : $K \gg 10^4$).

Q 10 – Identification de l'ion méthanoate

La question a été bien traitée dans l'ensemble.

Q 11 – Origine du méthanol

Les réponses ont été souvent confuses, manquant de clarté dans la description du mécanisme de formation du méthanol. Une formulation simple était attendue, mais peu ont su aller à l'essentiel.

Q 12 – Estérification du pentaérythritol

Les réactifs ont été correctement identifiés, mais les conditions (milieu acide, élimination de l'eau) ont souvent été oubliées ou mal formulées. Certains candidats ont proposé d'utiliser un chlorure d'acyle mais ont oublié de préciser la nécessité d'utiliser une base (Et_3N ou pyridine, par exemple).

Q 13 – Schéma de Lewis de l'acide nitrique et mécanisme de formation du PETN

La question sur le schéma de Lewis de l'acide nitrique a été très mal réussie. On peut ne pas savoir écrire le schéma de Lewis d'une molécule (ici HNO_3), mais on ne peut pas écrire n'importe quoi. De nombreuses structures irréalistes ont été proposées, souvent avec violation de la règle de l'octet pour l'azote ou de la charge globale de la molécule ! Un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}1$ peu approprié ici (formation d'un carbocation primaire) a aussi fréquemment été proposé.

Q 14 – Acétalisation

La question a été bien traitée dans l'ensemble. L'erreur la plus fréquente a été l'oubli de la catalyse acide et / ou l'élimination de l'eau formée pour obtenir un bon rendement.

Q 15 – Représentation du composé ditosylé et utilité de sa formation

La question a globalement été bien réussie. On note toutefois une tendance à proposer un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ peu judicieux dans le contexte. La structure du produit attendu est le plus souvent correcte, malgré des erreurs occasionnelles dans la représentation des groupements. Les conditions de déprotection de l'acétal sont souvent incomplètes ; il manque souvent ou l'eau ou la catalyse acide...

Partie IV – Le crotonaldéhyde

Q 16 – Nombre de stéréoisomères et configuration absolue du 3-hydroxybutanal

Les réponses ont été correctes dans l'ensemble, mais peu de candidats ont justifié leur réponse en appliquant rigoureusement les règles de Cahn-Ingold-Prelog...entraînant une perte de points.

Q 17 – Configuration de l'alcène

Le descripteur *E* a souvent été correctement proposé. Toutefois, comme pour la question précédente, les justifications ont souvent été absentes ou peu précises. La raison de la formation majoritaire de cet isomère a souvent été non traitée.

Q 18 – Spectroscopie RMN ^1H

Cette question a globalement été bien traitée. L'erreur la plus fréquente a été la confusion entre les protons H^b et H^c . L'utilisation des constantes de couplage pour justifier l'attribution des signaux et la configuration *E* de la double liaison carbone-carbone a été, en revanche, rarement maîtrisée.

Q 19 – Analyse IR

Si les bandes principales ont souvent été bien attribuées, la mention de la conjugaison (aldéhyde ou alcène conjugué) a très fréquemment été omise, entraînant une perte de points. L'interprétation reste souvent trop superficielle.

Q 20 – Mécanisme d'élimination en milieu acide

Cette question a été mal traitée. Beaucoup de candidats ont proposé un mécanisme de type E1_{CB} inapproprié en milieu acide. La force motrice de la réaction (stabilisation du produit par conjugaison) a rarement été mentionnée.

Q 21 – Mécanisme d'élimination en milieu basique

Le mécanisme attendu (E1_{CB}) a été bien restitué par la majorité des candidats, bien que certains aient proposé à tort un mécanisme E2 .

Q 22 – Identification des sites électrophiles de l'acroléine

Les candidats ont eu du mal à justifier rigoureusement l'électrophilie des différents sites. Les produits formés sous contrôle de charge étaient globalement corrects, mais les raisonnements associés (basés sur les charges partielles ou la mésomérie) ont rarement été clairs ou bien structurés.

Q 23 – Orbitales frontalières et mécanisme de formation du 3-méthoxybutanal

La plupart des candidats ont correctement identifié les orbitales HOMO et LUMO du crotonaldéhyde. Toutefois, le raisonnement détaillé sur les conditions de réactivité (différence d'énergie et recouvrement) a très souvent été absent ou mal structuré. Quand le mécanisme d'addition a été donné, le nom de la réaction (addition-1,4 voire addition de Michaël) était absent.

Q24 – Réactif pour la réduction d'un aldéhyde

Quand la question a été traitée, les réactifs LiAlH_4 ou NaBH_4 ont été correctement proposés.

Q 25 – Séquence réactionnelle pour la formation de la pent-3-èn-one

La question a généralement été bien réussie. Quelques oublis dans la précision des conditions expérimentales (solvant, température, catalyseur) sont à noter. Le réactif de Grignard a été bien nommé dans la majorité des cas.

PROBLEME 2 – Autour du phosphore

Partie I – Propriétés du phosphore élémentaire

Q 26 – Configuration électronique

Les règles de construction des configurations électroniques sont rarement bien citées. L'énoncé était attendu, et pas seulement le nom des règles. La règle de Hund n'est pas utile à l'écriture de la configuration électronique. L'écriture de la configuration électronique est bien traitée, le dénombrement des électrons de valence est bien réalisé mais ils ne sont pas toujours identifiés.

Q 27 – Structure des ions phosphate

Certains étudiants oublient le caractère hypervalent du phosphore, et confondent géométrie tétraédrique et pyramide trigonale.

Q 28 - Cristallographie

De nombreux candidats ont confondu la structure cubique centrée demandée avec un cfc. Le calcul de compacité est bien traité lorsqu'il est abordé.

Q 29 – Enthalpie et entropie standard de réaction

Cette question a dans l'ensemble été bien traitée, avec cependant l'oubli du coefficient stœchiométrique lorsque le candidat ne prend pas la peine d'écrire l'équation de la réaction avant d'appliquer la loi de Hess.

Q 30 – Stabilité du phosphore rouge

Certains candidats utilisent l'entropie standard de réaction pour justifier la stabilité d'une phase par rapport à l'autre, au lieu de considérer l'enthalpie libre de réaction (ou la constante d'équilibre).

Q 31 – Énergie de sublimation

Question bien traitée, cependant l'écriture directe d'une formule apprise par cœur n'est pas suffisante. Un raisonnement justifié pour aboutir à l'expression littérale de l'énergie de sublimation est attendu. L'utilisation des aides numériques a été bien menée dans de nombreuses copies.

Partie II – Synthèse de l'acide phosphorique H_3PO_4

Q 32 – Déplacement d'équilibre

Quelques erreurs dans l'équation de réaction, tant au niveau des espèces (confusion entre les deux formes du phosphore) qu'au niveau des phases. L'expression du quotient réactionnel est alors souvent erronée et un certain nombre de candidats utilisent la loi des gaz parfaits pour justifier l'influence de la température sur l'équilibre. La relation de Van't Hoff est rarement bien écrite. Certains candidats font appels aux lois de modération, qui sont hors programme. Leur utilisation n'est pas valorisée.

Q 33 – Choix de conditions de pression et température

La pression de 2 bar est considérée comme faible par certains candidats, qui ne parviennent alors pas à faire le lien avec la question précédente. Également, souvent aucune explication n'est proposée concernant le fait que le choix de température soit à l'inverse des considérations thermodynamiques. De nombreux candidats commentent le choix de pression ou de température mais pas les deux.

Q 34 – Vitesse de réaction en RPAC

Encore une fois, l'écriture d'une formule toute faite n'est que peu valorisée. Le raisonnement consistant à réaliser un bilan de matière, avant de faire le lien avec la vitesse de réaction et le fait qu'il n'y a pas d'accumulation est attendu.

Q 35 – Estimer le dimensionnement d'un RPAC

La vitesse de réaction est souvent exprimée en fonction de la concentration en entrée du réacteur au lieu de la concentration en sortie.

Q 36 – Commentaire du choix de volume de réacteur

Question peu abordée, mais réussie lorsqu'elle l'a été. Plusieurs candidats considèrent qu'un rendement de 99,95% est inférieur à 99,9%.

Partie III – Dosage des phosphates dans une eau du rivièrè

Q 37 – Étude du protocole de dosage

La précision nécessaire pour chaque prélèvement est très rarement commentée. Certains candidats justifient par un raisonnement basé sur les $\text{p}K_a$ que lors du dosage, le 3^{ème} saut n'est pas visible cependant cela n'empêche pas la réalisation du dosage (une seule équivalence est suffisante).

Q 38 – Diagramme de prédominance de l'acide phosphorique

L'axe d'un diagramme de prédominance est gradué en pH , pas en pK_a . Pour la deuxième partie de la question, les candidats ont rarement identifié que le dosage n'était pas réalisé directement sur l'eau (neutre) de l'effluent mais sur une solution acidifiée selon le protocole décrit.

Q 39 – Équation de la réaction (4)

La détermination de la constante d'équilibre a posé problème à de nombreux candidats.

Q 40 – Relation entre l'absorbance et la concentration c_0

La loi de Beer-Lambert est rarement bien citée, de nombreux candidats confondant longueur de la cuve et longueur d'onde. Les conditions d'application ne sont pas connues de la grande majorité des candidats. La proportionnalité entre absorbance et concentration peut être retrouvée à partir de la loi de Beer-Lambert et d'une analyse du protocole donné, le fait que le graphe fourni est linéaire ne constitue pas une justification.

Q 41 – Interprétation du résultat du dosage

La détermination de la concentration est souvent faite graphiquement, alors que l'équation de la droite était fournie et permettait une meilleure précision sur la réponse. Le calcul d'incertitudes a été peu abordé.

Partie IV – Composés organophosphorés

Q 42 – AEQS

Toute cette partie a été bien réussie lorsqu'elle a été traitée. Les candidats parviennent à appliquer l'AEQS même s'ils la nomment parfois de manière approximative.

Q 43 – Établir la loi de vitesse enzymatique

Question bien traitée.

Q 44 – Expression de la constante de Michaelis

Question bien traitée.

Q 45 – Détermination graphique de v_{max} et K_M

Les grandeurs demandées sont souvent données sans unité. Certains candidats n'ont pas tenu compte du facteur $\times 10^6$ présent sur l'axe des ordonnées.

Q 46 – Constantes apparentes

Question bien traitée.

Q 47 – Détermination graphique de v_{max} et K_M en présence d'inhibiteur

Les unités sont rarement correctes et il y avait un facteur $\times 10^{-6}$ sur l'axe des ordonnées qui n'a pas toujours été remarqué.

Q 48 – Détermination de la classe de l'inhibiteur

Question bien traitée lorsqu'elle est abordée.

Q 49 – Courbes intensité-potentiel

La relation de Nernst est rarement correcte. Les surpotentiels sont rarement pris en compte.

Q 50 – Lien entre intensité et concentration

Question bien traitée lorsqu'elle est abordée.