

EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS LYON CACHAN

Durée : 4 heures

Coefficients :

Paris - option biologie : 4 / option géologie : 3

Lyon - option biologie : 3 /option sciences

terre : 2

Cachan : 5

MEMBRES DU JURY : D. BOURISSOU, C. DUMAS, R. MEALLET-RENAULT, A. MILET

Bilan :

669 candidats se sont présentés à l'épreuve. La moyenne des notes est de 8,03 avec un écart-type de 3,23. La répartition des notes (111 notes inférieures à 4 / 328 comprises entre 4 et 8 / 177 entre 8 et 12 / 48 entre 12 et 16 et 5 notes supérieures à 16).

Commentaires généraux :

L'épreuve était composée cette année de quatre parties totalement indépendantes et abordait les différents aspects du programme. Comme par le passé, chaque partie débutait par des questions assez générales faisant simplement appel aux connaissances de base des candidats. En pratique, ces questions dites de cours, s'avèrent souvent assez sélectives, ne serait-ce que par la précision et la justification des réponses fournies. Les questions suivantes visent plus particulièrement à évaluer la capacité de réflexion des candidats. Dans cette optique, les futurs candidats doivent chercher à acquérir un certain recul par rapport à leurs connaissances, ce qui leur permettra de mettre réellement à profit leurs acquis. Il convient également de rappeler que la « technique » qui consiste à glaner des points par ci par là se solde inévitablement par un échec car le candidat n'arrive pas alors à « rentrer » véritablement dans le problème et ne peut donc profiter de la logique des questions pour aller de l'avant.

Première partie :

Cette partie constituait une petite moitié de l'épreuve et traitait, dans trois sous-parties distinctes, de divers aspects de la chimie du cuivre.

La première sous-partie abordait la corrosion sèche du cuivre. Les premières questions (écriture d'équation bilan en 1.1 et calculs d'enthalpie et d'entropie standard de réaction en 1.2) visaient à mettre les candidats en confiance. Elles se sont avérées en pratique assez sélectives, une part non négligeable des élèves ne maîtrisant visiblement pas ces notions ou confondant avec la corrosion en

solution aqueuse. La question 1.3, plus ardue car nécessitant de faire appel au $\Delta_r G$ et pas seulement au $\Delta_r G^\circ$, n'a été résolue correctement que dans quelques copies. L'entropie standard de réaction a souvent été confondue avec l'enthalpie ou l'enthalpie libre standard. Trop de candidats présentent des résultats de calcul sans unité. Les questions suivantes ont également révélée des lacunes importantes dans les notions élémentaires de thermodynamique, y compris en ce qui concerne le calcul de variance dans un cas pourtant assez simple (question 1.6). L'interprétation de cette grandeur reste souvent floue.

La deuxième sous-partie traitait des différentes étapes de l'élaboration du cuivre par voie hydrométallurgique. Pour l'étape de lixiviation, l'écriture d'une équation bilan et un calcul classique de pH étaient demandés. L'étape suivante d'extraction liquide-liquide faisait appel au ligand *ortho*-hydroxybenzophénoxime. C'était l'occasion d'aborder la réaction d'acylation de Friedel et Crafts (réactifs, bilan, orientation, protection du phénol vis-à-vis de l'estérification) ainsi que la condensation des réactifs azotés de type $R-NH_2$ sur les dérivés carbonyles (mécanisme). Le « mélange » chimie générale / chimie organique a visiblement perturbé certains candidats qui n'ont pas su résoudre convenablement ces questions de cours. La dernière question relative au principe de relargage des ions cuivre et à la récupération du ligand organique, n'a été que rarement abordée, ce qui témoigne d'une certaine appréhension vis-à-vis des aspects expérimentaux. La partie concernant l'électrometallurgie a également connu peu de succès, en particulier le calcul d'affinité chimique (question 2.3.b). De même les réactions aux électrodes ont parfois mal été écrites.

La troisième sous-partie concernait les ions du cuivre. Le champ cristallin, les propriétés électroniques et magnétiques des ions cuivre II étaient d'abord abordés de façon peu classique. Si ces questions se voulaient délibérément difficiles, elles ont révélé un certain manque de recul, y compris chez les meilleurs candidats qui n'ont que rarement réussi à exploiter leurs connaissances. Le tracé de l'évolution des enthalpies d'hydratation en fonction du nombre d'électrons d de chacun des ions n'a pas toujours été correctement réalisé : omission des unités sur les axes, confusion entre numéro atomique et nombre d'électrons d. Dans la foulée, les questions suivantes traitant de la stabilité des ions cuivre I et du cuivre métallique ainsi que des propriétés acide des ions cuivre II ont souvent été négligées par les candidats. Ces questions classiques de chimie générale ne posaient pourtant pas de problème particulier.

Deuxième partie :

L'objectif de cette partie était de montrer que l'hydrolyse de l'aspirine peut être suivie par complexométrie. Les premières questions générales sur le bilan réactionnel de l'hydrolyse, le rôle des acides/bases et les acidités de l'acide salicylique ont révélé des lacunes extrêmement graves, une partie importante des candidats n'arrivant pas à écrire correctement l'hydrolyse d'un ester ni les deux formes basiques d'un diacide ! La détermination de la stœchiométrie du complexe de cuivre ainsi que l'écriture de l'équation bilan de sa formation ont également posé beaucoup de problèmes. La partie relative au complexe de fer (méthode de Job) a comparativement été mieux traitée, même si les réponses ont souvent été justifiées de façon un peu approximative. La loi de Beer-Lambert est encore mal connue, et confondue avec la loi de Biot.

Troisième partie :

La troisième partie traitait de la synthèse et de l'évaluation d'inhibiteurs d'une enzyme, l'ASA-DH. Les premières questions de chimie bio-organique (phosphorylation de l'acide aspartique pour activation et différenciation des fonctions acides, réduction au NADPH, discussion de l'analogie structurale entre les inhibiteurs et le substrat et de leur mode d'action présumé, principe de microréversibilité) ont été, comme attendu, très sélectives. La synthèse multi-étapes du substrat a été quelque peu décevante. En effet, elle ne mettait en jeu que des étapes classiques (protections de

fonctions, allylation d'un anion stabilisé, ozonolyse) mais une part importante des candidats s'est retrouvée bloquée par la formulation des questions qui nécessitaient une bonne maîtrise ainsi qu'une certaine réflexion. Les « sous-produits » d'une ozonolyse sont souvent ignorés. Très peu de candidats ont eu le temps et le recul nécessaire pour aborder la version asymétrique de cette synthèse, par catalyse par transfert de phase. Le suivi cinétique par spectrophotométrie et la discussion des K_I ont dans l'ensemble été mieux négociés.

Quatrième partie :

La quatrième et dernière partie concernait la synthèse multi-étape de la β -vétivone, un constituant essentiel de l'huile de vétiver. Outre des étapes classiques d'interconversion de fonction (réduction d'esters, activation d'alcools) et de création de liaisons C-C (condensation de Claisen, O/C-alkylation d'énolates), ce problème comportait des questions de stéréochimie (dénombrement et techniques de séparation) et de RMN ^1H (prédiction de l'allure des signaux pour un diester symétrique et un diester non-symétrique). Cette partie a souvent été abordée en fin de composition par les candidats, ce qui explique sans doute les résultats assez moyens obtenus. Très peu de candidats ont par exemple décelé la non symétrie du diester intermédiaire 19. Concernant les mécanismes réactionnels, certains font intervenir un acide dans le mécanisme d'aldolisation/crotonisation alors que cette réaction se déroule en milieu basique. Les réactions équilibrées et les réactions totales ne sont en général pas différenciées. On notera néanmoins un progrès appréciable quant à l'écriture des formules semi-développées et à l'utilisation des flèches de mécanisme.