
EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS - LYON - CACHAN

Coefficients : PARIS option biologie : 4 / option géologie : 3
LYON option biologie : 4 / option sciences de la terre : 3
CACHAN : 5

MEMBRES DE JURYS : S. ABRY, C. DUMAS-VERDES, C. DUPONT, A. GIROIR-
FENDLER, E. ISHOW, M. SOLLOGOUB

Bilan :

Sur 934 candidats inscrits, 628 se sont présentés à l'épreuve de chimie. La moyenne des notes obtenues est de 8,17 sur 20 avec un écart type de 3,46. Les copies se sont réparties de la manière suivante : 105 copies inférieures à 5 (17 %), 359 copies comprises entre 5 et 10 (57 %), 136 copies comprises entre 10 et 15 (22 %), 28 copies supérieures ou égales à 15 (4 %).

Commentaires généraux

L'épreuve était constituée de deux parties totalement indépendantes, la première partie portant sur les propriétés acido-basiques et spectroscopiques de l'hémoglobine, et la seconde abordant quelques généralités sur les propriétés physico-chimiques et sur la réactivité de motifs pyrroliques ainsi que deux de leurs principaux modes de synthèse (méthodes de Knorr et de Hantzsch). Bien que le sujet de l'épreuve comportât un nombre important de questions, la réussite de l'épreuve reposait sur une résolution équilibrée des deux parties. Chaque partie était en effet organisée autour d'un corpus de questions de cours émaillées de quelques questions, un peu plus délicates, la difficulté des questions étant progressive.

Première partie

Cette partie était elle-même constituée de quatre sous-parties indépendantes.

La partie 1 abordait les propriétés acido-basiques des acides aminés. Il est surprenant que des questions simples comme le dessin d'un acide α -aminé naturel en projection de Fischer ou l'attribution des pKa pour les couples acide carboxylique/ion carboxylate et ion ammonium/amine - lorsque ceux-ci furent correctement nommés - aient fait l'objet de réponses bien trop souvent farfelues. Il est également regrettable que le calcul de pI de l'histidine fut faux pour la plupart du temps ; celui-ci nécessitait un raisonnement assez court pour établir les domaines de prédominance de l'espèce concernée.

Dans la partie 2 traitant du pouvoir tampon d'une solution d'hydrogénophosphate de potassium, les calculs de pH pourtant simples ont rebuté plus d'un candidat. Que dire de la description simple d'un dosage acido-basique de l'ion dihydrogénophosphate par la soude qui n'a été réalisé que par une poignée de candidats alors qu'il s'agit de la base de l'enseignement des solutions aqueuses.

La partie 3 étendait le raisonnement exposé précédemment à la détermination du pouvoir tampon de l'hémoglobine. Si le calcul théorique du nombre de sites tampon fut correctement effectué, les réponses à des questions en prise directe avec la réalité manquèrent totalement de bon sens. Indiquer que le pouvoir tampon de l'hémoglobine est très faible au vu des courbes présentées, assimiler NaCl à une base et ignorer son influence sur la conformation des protéines dénotent un manque criant de compréhension des phénomènes biochimiques.

La partie 4 visait à établir la coopérativité de fixation du dioxygène par l'hémoglobine par le biais d'études spectrophotométriques. Dans l'ensemble, les candidats ont bien analysé les différentes questions traitant de l'évolution de la fraction d'hémoglobine oxygénée en fonction de la

pression partielle en dioxygène. En revanche rares furent ceux en mesure d'énoncer avec exactitude la loi empirique de Beer-Lambert, souvent confondue avec la loi de Biot, ainsi que les unités de chaque terme de cette loi. L'établissement de la configuration électronique d'un ion métallique de transition (Fe^{2+}) à partir de celle de l'élément correspondant fut tout simplement ignoré ou donna lieu à des réponses assez surprenantes.

Deuxième partie

Cette deuxième partie abordait des connaissances en chimie organique au travers de cinq sous-parties indépendantes. De manière générale lors de l'écriture des mécanismes réactionnels, les candidats doivent veiller scrupuleusement à respecter la règle de l'octet pour les éléments de la deuxième période de la classification périodique. Les formes tautomères et les formes mésomères d'une espèce chimique sont encore trop souvent confondues.

La partie 5 visait à comparer l'aromaticité du pyrrole et de ses analogues hétérocycliques. Nous attirons l'attention sur la notion d'énergie de résonance d'un composé aromatique très mal maîtrisée par les candidats. Une confusion certaine règne également dès lors qu'il s'agit d'expliquer la réduction de l'aromaticité d'un composé par un accroissement de l'électronégativité de l'hétéroatome mis en jeu. La partie sur la spectroscopie RMN ^1H fut correctement résolue.

La partie 6 abordait les propriétés basiques et nucléophiles du pyrrole. Dans l'ensemble, la comparaison des pK_a des couples acide-base conjugués du pyrrole avec ceux d'amines secondaires fut bien analysée au travers de la stabilisation des charges par mésomérie. La réactivité nucléophile du pyrrole fut moins bien traitée : peu de candidats évoquent les intermédiaires de Wheland pour expliquer la régiosélectivité de substitutions électrophiles. De même, la réactivité du bromure d'éthylmagnésium avec le proton acide de l'atome d'azote pyrrolique fut rarement vue.

La partie 7 présentait une synthèse de pyrrole selon la méthode de Hantzsch. Cette partie fut en général bien traitée. Toutefois, le dessin des deux formes diastéréoisomères d'une imine fut très souvent faux ou ne respectant aucunement la géométrie plane autour de la liaison $\text{C}=\text{N}$. De même, l'identification de sites nucléophiles et électrophiles dans des molécules résulte bien plus souvent de la loterie que d'un choix raisonné.

La partie 8 abordait une synthèse de pyrrole selon la méthode Knorr et ne recelait aucune difficulté particulière. Seule la question sur le choix de conditions de pH aux alentours de 5 (8-3-1) a suscité quelques difficultés.

Dans la partie 9, la réactivité du pyrrole abordée précédemment (partie 6) était mise à profit pour synthétiser la tétraphénylporphyrine. L'activation d'un carbonyle par un acide de Lewis (ici le trifluorure de bore BF_3) est encore mal maîtrisée par les candidats.

La dernière partie 10 visait à synthétiser un acide aminé, la proline, à partir de la synthèse de Gabriel et abordait quelques notions d'activité optique. Les candidats ont majoritairement bien appliqué leur connaissance des mécanismes de la synthèse malonique, des réactions de substitutions nucléophiles et des décarboxylations intramoléculaires. En revanche, lorsqu'une molécule présente différents sites susceptibles de réagir, les candidats pensent rarement à évaluer leur réactivité. Ainsi une molécule comportant des fonctions esters et amides, traitée par de la soude à chaud, ne subit qu'une saponification des esters sans que la fonction amide soit hydrolysée en amine. Dans la question sur l'activité optique de la (L)-(-)-proline, le jury note avec plaisir l'absence de confusion entre l'activité lévogyre donnée par le signe (-) et la stéréochimie indiquée par (L). La loi de Biot est bien assimilée ; à l'inverse, le calcul de l'excès énantiomérique dont la définition avait été fourni, fut faux très souvent. Ces erreurs mettent en évidence une réelle confusion dans l'esprit des candidats entre le pouvoir rotatoire spécifique d'un composé et l'angle de déviation lu au polarimètre lors de l'analyse d'une solution optiquement active.

Le jury tient enfin à féliciter les quelques candidats qui ont fait preuve non seulement d'une très bonne maîtrise du cours mais également d'une analyse de questions plus délicates, ce qui leur a valu d'excellentes notes.