
EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS - LYON - CACHAN

*Durée : 4h Coefficients : PARIS option Biologie : 4 / option Sciences de la Terre : 3
LYON option Biologie : 4 / option Sciences de la Terre : 3
CACHAN : 5*

**MEMBRES DE JURYS : S. CALMETTES, C. DUMAS-VERDES, A. GIROIR-FENDLER,
E. ISHOW, G. PILET, B. VAUZEILLES**

Bilan : Sur 744 candidats inscrits, 573 se sont présentés à l'épreuve de chimie. Les notes attribuées s'échelonnent de 19,71 sur 20 pour la meilleure, à 0,05 pour la plus basse, avec une moyenne de 8,51, et un écart type de 3,46. Concernant leur répartition, 91 copies ont obtenu une note inférieure à 5 (16 %), 297 une note entre 5 et 10 (52 %), 162 copies se situent entre 10 et 15 (28 %), et finalement, pour 23 copies, les notes ont dépassé 15 (4 %).

Commentaires généraux : L'épreuve se divisait en deux parties indépendantes. La première proposait l'étude théorique d'une pile à hydrogène, et la seconde décrivait certains aspects de la synthèse totale de l'érythronolide B. Ces deux parties, qui permettaient d'obtenir un nombre de points assez équivalent si elles étaient réalisées parfaitement, ont été abordées par la plupart des candidats à quelques rares exceptions près. Les meilleures copies ont progressé assez loin dans l'ensemble de ces deux problèmes.

Partie I : étude d'une pile à combustible : Cette partie a été traitée de manière assez hétérogène, certains candidats l'ayant abordée de façon rigoureuse, tandis que d'autres se sont visiblement servis des formules données plus loin dans l'énoncé pour déduire et donc « arranger » leurs raisonnements et leurs démonstrations afin d'obtenir le résultat recherché, avec une probité scientifique parfois questionnable. Dans ces cas, les formules demandées apparaissaient souvent comme par enchantement. Les doubles erreurs de signe s'annulant miraculeusement en ont été un exemple assez représentatif.

Les candidats tendent à oublier l'aspect tangible de la chimie dès qu'il s'agit d'équations, et encore plus de thermodynamique. A titre d'exemple, l'efficacité théorique de la pile était commentée en plaquant des notions apprises pour les moteurs thermiques sans relation avec la réaction chimique abordée dans le problème (combustion de l'eau) à l'origine du travail fourni !

Certains candidats semblent s'être laissés porter au long de l'épreuve par les questions successives sans pour autant saisir le sens du problème. Ils n'ont donc récupéré qu'un nombre de points limité en raison de leur absence de raisonnement, et ne sont pas parvenus à traiter convenablement les dernières questions qui cherchaient à faire le bilan de ce qui avait été vu auparavant.

Il est à noter que les toutes premières questions, très proches du cours et traitées convenablement par la majorité des candidats, ont néanmoins parfois apporté des réponses un peu surprenantes, avec des confusions sur l'anode et la cathode, des demi-équations d'oxydoréduction mal équilibrées, et des schémas comportant des électrons en solution, ou des flèches sans légende.

Les applications numériques sans calculatrice, pourtant relativement simples, ont dérouté un certain nombre de candidats qui se sont par exemple contentés de donner un résultat sous forme de fraction plutôt que de poser une division. Les points n'ont alors pas été attribués.

Les calculs ont été l'occasion de nombreuses erreurs de signe, symptomatiques d'une volonté compréhensible d'aller vite, parfois trop vite, sans bien comprendre ce qui était dit dans l'énoncé.

L'augmentation de l'acidité des protons avec la présence de groupes électro-attracteurs, et notamment les effets inductifs attracteurs exercés, n'apparaît pas évidente aux yeux de nombreux

candidats : l'acide trifluorométhanesulfonique devient alors un acide plus faible que l'acide méthanesulfonique sur des fondements totalement arbitraires (« lourdeur » de l'atome de fluor !). Pour finir, notons que les quelques candidats qui ont su soigneusement traiter le problème jusqu'aux dernières questions ont en général fourni d'assez bonnes interprétations des courbes qui y étaient présentées.

Partie II : synthèse de l'érythronolide B : La chimie organique a été comme à l'habitude relativement bien traitée par les candidats. Cette partie a cependant présenté quelques surprises pour les correcteurs. La notion de chiralité a souvent été assez mal traitée, les candidats ayant du mal à détecter le plan de symétrie dans une molécule, certains considérant comme stéréogène un carbone contenu dans ce plan, et d'autres enfin annonçant que la molécule est chirale puisqu'elle possède un plan de symétrie (sic). Trop souvent, les candidats proposent l'inversion d'un seul centre pour passer à l'énantiomère d'un composé comportant plusieurs centres stéréogènes. De manière similaire, la représentation conventionnelle de la stéréochimie d'un époxyde a conduit à des erreurs quasi-systématiques dans l'identification du descripteur stéréochimique de l'un des deux centres. La stéréospécificité de la réaction de dibromation des alcènes est rarement maîtrisée. Le nombre de candidats ayant pensé à indiquer la stéréochimie de l'acide (*E*)-but-2-énoïque est extrêmement limité. L'identification de groupes fonctionnels est en général assez bien dominée, sauf pour la fonction acétal (cétal), qui pose encore très souvent des problèmes. De même, très peu de candidats ont indiqué que l'ester de l'érythronolide était cyclique.

L'attribution des pKa pour les couples alcool/alcoolate, phénol/phénolate ou amine/amidure fait souvent l'objet de valeurs totalement fantaisistes. Rares sont les candidats invoquant clairement la stabilisation de la base par mésomérie pour expliquer la basicité plus faible de l'ion phénolate.

Concernant les mécanismes de base, tels que la saponification d'un ester ou l'hydrolyse acide d'un acétal, de (trop) nombreux candidats ne sont pas encore au point, et oublient d'indiquer correctement les équilibres, ou, dans l'hydrolyse des acétals, la régénération du catalyseur. A l'opposé, certains candidats ont voulu régénérer l'ion hydroxyde à la fin du mécanisme de saponification pour le rendre catalytique.

La notion de dédoublement d'un mélange racémique est inconnue de la plupart des candidats, d'où leur incompréhension de la suite des réactions présentées à la question II.B.3 (formation d'un sel par réaction d'un acide carboxylique racémique avec une amine chirale, séparation des sels diastéréoisomères par cristallisation, puis régénération de l'acide énantiomériquement pur).

Les positions correctes des substituants axiaux et équatoriaux sur la représentation d'une conformation chaise sont souvent mal connues.

Si les candidats ont su identifier l'utilisation de groupes protecteurs, ils ont généralement eu du mal à imaginer les réactions qui pourraient se produire en l'absence de ces groupes, et bien souvent la substitution nucléophile a été proposée pour la réaction d'un organomagnésien mixte avec un alcool. Dans ce cadre, la notion d'encombrement pour justifier la nucléophilie supérieure d'un alcool primaire par rapport à ses analogues secondaires ou tertiaires est encore faiblement acquise. L'analogie d'un organozincique avec un organomagnésien, conduisant à attribuer une charge partielle négative sur l'atome de carbone a été bien vue dans l'ensemble.

Enfin, les dernières questions n'ont quasiment jamais été traitées, ou de manière bien trop imprécise. L'identification d'un alcoolate, résultant de la réduction d'une cétone par un tétrahydruroborate, et susceptible d'intervenir dans une transestérification intramoléculaire, a été rarissime. Les notions de facteurs enthalpiques et entropiques ne sont manifestement pas bien connues.

Dans ce contexte, le jury félicite les quelques candidats qui ont obtenu d'excellentes notes en montrant à la fois une bonne maîtrise du cours, une rigueur satisfaisante dans leurs calculs et raisonnements, et une certaine maturité dans la compréhension globale des problèmes proposés.