
ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS - LYON - CACHAN

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

MEMBRES DE JURYS : C. DUMAS-VERDES, A. GIROIR-FENDLER, E. ISHOW, J.-B. TOMMASINO, B. VAUZEILLES

Bilan :

Sur 785 candidats inscrits, 591 se sont présentés à l'épreuve de chimie. La moyenne des notes obtenues est de 8,55 sur 20 avec un écart type de 3,40. Les copies se sont réparties de la manière suivante : 63 copies inférieures à 5 (10,7 %), 331 copies comprises entre 5 et 10 (56,1 %), 169 copies comprises entre 10 et 15 (28,5 %), 27 copies supérieures ou égales à 15 (4,7%)

Commentaires généraux

L'épreuve était constituée de deux parties totalement indépendantes. La première partie, plus axée chimie physique, portait sur la cinétique de réactions photochimiques, la complexation de cations et les propriétés d'oxydo-réduction de nanoparticules en solution pour des applications dans le domaine du stockage de l'information. La seconde partie, orientée chimie organique, présentait des synthèses multicomposants reposant principalement sur la formation d'imines et d'iminiums. Après une étude de deux réactions particulières (réaction de Strecker et de Mannich), il s'agissait d'appliquer le principe des réactions multicomposants à la synthèse d'un alcaloïde permettant de lutter contre le virus de la grippe, l'hirsutine. Au travers de thèmes originaux et guidés dans leur progression et leur compréhension, le sujet permettait de balayer de manière large les connaissances acquises par les candidats au cours de leurs années en classes préparatoires de BCPST. Il faut rappeler que seuls les candidats ayant abordé de manière équilibrée les deux parties du sujet se sont vus attribuer les notes maximales.

Première partie : chimie générale

Cette partie était divisée en deux sous-parties indépendantes A et B.

La partie A décrivait la cinétique de réaction en solution de composés photochromes de type spiropyranes soumis à une irradiation. Les questions posées permettaient d'aborder les notions d'équilibre stationnaire et de spectroscopie d'absorption UV-visible. Peu d'étudiants sont parvenus à définir correctement la loi reliant l'intensité transmise I_t d'un faisceau lumineux à l'absorbance A d'une solution selon $\log(I_0/I_t) = A$. Il est également regrettable de constater la méconnaissance de l'unité pour le coefficient molaire d'absorption ($\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) ou encore l'ignorance de la notion d'équilibre entre deux espèces caractérisée par un point isosbestique. Ceci est d'autant plus étonnant que les suivis cinétiques par spectrophotométrie en biochimie et biologie sont légions ! Il est également très surprenant qu'une multiplication d'exponentielles $e^a \times e^b$ se transforme en e^{ab} ou encore que la simple intégration de l'expression e^{-ax} entre deux bornes 0 et l (longueur de la cuve) déroutent les candidats alors que ces outils sont censés constituer le bagage mathématique élémentaire de tout élève en classe préparatoire. Au final beaucoup de candidats ont été rapidement limités dans l'avancement du sujet à cause de problèmes d'ordre plus mathématique que conceptuel. De manière positive, les candidats ont correctement évoqué la stabilisation de l'espèce polaire formée par irradiation grâce au moment dipolaire du solvant.

La partie B traitait de la complexation d'ions Ag(I) par des surfaces photochromes et des propriétés d'oxydo-réduction des nanoparticules formées par électrolyse. La description des configurations électroniques de l'atome d'argent et de l'ion Ag(I) a suscité de nombreuses erreurs alors que l'argent et le cuivre sont systématiquement étudiés comme exemples illustrant la stabilité particulière de couches électroniques saturées. La définition exacte de la solubilité (quantité maximale d'un composé pouvant être

dissoute dans un 1 L de solution à température et pression fixées) est inconnue des étudiants. Son calcul, à partir d'équilibres d'oxydo-réduction de couples mettant en jeu un solide précipité, n'a pratiquement jamais abouti alors qu'il représente un exemple classique dans les exercices sur les solutions aqueuses. Enfin, un certain nombre de candidats a été dérouté par la notion de nanoparticules d'argent Ag_n où n représentait le nombre d'atomes associés, s'efforçant d'équilibrer les équations d'oxydoréduction entre Ag(I) et Ag_n avec n électrons.

Deuxième partie : chimie organique

La seconde partie du sujet comportait trois sous-parties C, D, E. Même si de nouvelles molécules et réactions étaient mises en jeu tout au long du problème, ces parties s'appuyaient sur la formation initiale d'imines et d'iminiums.

La partie C visait précisément à guider les candidats dans la découverte d'une nouvelle réaction de condensation entre une amine et un dérivé carbonyle au travers de la synthèse de Strecker, très usitée dans la fabrication d'acides aminés et historiquement la première réaction multicomposants. Elle a généralement été correctement traitée. Dans l'ensemble, les candidats ont fait montre d'une bonne maîtrise de la technique de polarimétrie pour mesurer le pouvoir rotatoire spécifique d'une substance – à l'opposé de celle de spectrophotométrie abordée en partie B ! Il en est de même de la spectroscopie de RMN du proton où l'attribution des déplacements chimiques, mise en relation avec les multiplicités et les constantes de couplage fournies, a été bien effectuée. La notion d'équivalence magnétique entre des groupes de protons permise par la libre rotation des groupes autour de liaison C-C simple n'a pratiquement jamais été évoquée.

La partie D portait sur la synthèse de Mannich mettant en jeu une amine, une cétone et un aldéhyde. Rares sont les candidats à avoir justifié convenablement l'électrophilie supérieure de l'atome de carbone de la liaison C=O dans un aldéhyde par rapport à celui dans une cétone. Même si globalement, les flèches marquant les déplacements d'électrons d'un site nucléophile vers un site électrophile, sont correctement dessinées, trop nombreuses encore sont celles qui partent d'une charge positive. Les doublets non liants des atomes nucléophiles (azote dans les amines, oxygène dans les fonctions carbonyles) doivent être précisés sur les molécules pour justifier leur réactivité. La réaction d'hydrolyse ou de formation d'acétal est encore trop sujette à des imprécisions : absence d'activation électrophile par le milieu acide, absence d'équilibre, départ d'eau simultané à celui d'attaque de la seconde molécule d'alcool.... Les candidats négligent trop souvent la représentation dans l'espace de molécules simples, considérant à tort qu'elle est peu rétribuée. Si la notion de stabilisation de structures énoïques par effet mésomère est à l'esprit de beaucoup d'étudiants, celle de stabilisation par liaisons hydrogènes, notamment lorsque six centres sont impliqués, est malheureusement trop peu maîtrisée.

La partie E ouvrait vers la synthèse de l'hirsutine en faisant intervenir des réactions de cyclisations entre une amine et une bis-lactone. Cette partie plus délicate a néanmoins été traitée par un nombre conséquent de candidats. La définition d'un composé aromatique (composé plan, cyclique possédant $4n+2$ électrons π) a manqué de précision et le recours à la RMN du proton pour caractériser l'aromaticité d'un composé n'a guère été indiqué. L'attribution de la configuration de carbones asymétrique est encore trop souvent non justifiée. De façon assez surprenante le mécanisme de substitution électrophile aromatique est assez mal maîtrisé, l'une des erreurs les plus courantes étant de réaliser l'étape de retour à l'aromaticité par abstraction d'un proton non adéquat. La double réaction d'hydrolyse en milieu acide d'une lactone et d'un acétal cyclique a été résolue par quelques candidats que le jury tient à féliciter. L'attribution des nombres d'onde aux groupes fonctionnels a été correctement faite dans l'ensemble. En revanche, l'écriture du mécanisme de la réaction d'aldolisation-crotonisation faisant intervenir un mécanisme de type $\text{E}_{1\text{cb}}$ donne lieu à des propositions trop souvent fantaisistes. Il est regrettable que les candidats oublient quelques principes de base (stabilité du nucléofuge, nucléophilie faible d'un cation) lorsqu'ils se trouvent confrontés à des groupes réactionnels sortant des chemins battus (groupe phosphorylé). Beaucoup de candidats ne tiennent pas compte des conditions opératoires et font intervenir dans le même mécanisme une activation par un proton et la formation d'un carbanion. De même, les difficultés d'écriture de la structure de Lewis d'une molécule simple comme POCl_3 , ou encore le placement aléatoire de lacunes et de doublets électroniques sans tenir compte de la valence d'un atome amènent le jury à s'interroger sur le recul pris par les candidats par rapport à un apprentissage « par cœur » de mécanismes.

Le jury tient néanmoins à encourager l'ensemble des candidats et à féliciter ceux d'entre eux qui ont fait preuve non seulement d'une très bonne maîtrise du cours mais également d'une analyse fine de questions plus difficiles, leur valant d'excellentes notes.