

Banque BCPST Inter-ENS/ENPC - Session 2015**Rapport de jury sur l'épreuve écrite de chimie**

Écoles concernées : ENS de Cachan, Lyon et Paris, ENPC

Coefficients (en % du total concours) :

- Cachan : 07,69 %
- Lyon : Bio 06,61 % / ST 04,96 %
- Paris : Bio 02,82 % / ST 02,11 %
- ENPC : 03,75 %

Membres du jury :

L. Bois, C. Desroches, C. Dumas-Verdes, N. Gagey, J. Piard

Bilan

Sur 790 candidats inscrits, 618 se sont présentés à l'épreuve de chimie. La moyenne des notes obtenues est de 9,00 sur 20 avec un écart type de 3,69. Les excellentes copies ont correspondu à un traitement correct de plus des deux tiers du sujet, avec un traitement équilibré des deux parties.

Commentaires généraux

L'épreuve était constituée de deux parties totalement indépendantes. La première partie portait sur l'étude de la réaction entre l'acide oxalique et les ions permanganates ainsi que de la nature des intermédiaires réactionnels et la modélisation de leur réactivité. Les traitements mathématiques impliqués ont été assez peu abordés mais l'interprétation des courbes et leur exploitation ont été en général bien traités.

La seconde partie s'attachait à la synthèse d'une molécule impliquée dans le traitement de maladies cardiovasculaires : le Diltiazem. Elle a été abordée dans son ensemble par de nombreux candidats.

Première partie

Cette partie était constituée de deux grands axes : l'étude cinétique de la réaction entre l'acide oxalique et les ions permanganate et l'étude de la nature des intermédiaires réactionnels et leur réactivité.

Les questions concernant la loi de Beer-Lambert avec la démonstration de l'équation (2) ont été plutôt bien traitées, et le nom des paramètres ainsi que les unités correspondantes (souvent données en SI) sont plutôt bien définis. Rares sont les candidats qui ont abordé correctement les questions concernant l'expression de la concentration en fonction du temps : ils ont été pour la majeure partie arrêtés par la résolution d'équations différentielles. Le principe d'autocatalyse n'a pas été trouvé et les

questions calculatoires ont souvent donné lieu à de longs calculs qui n'ont abouti que dans de très rares cas.

L'analyse du diagramme potentiel $-pH$ du manganèse a été plutôt bien menée notamment pour l'attribution des courbes aux différentes espèces. La détermination du pH a été plutôt faite par le calcul que par lecture graphique, avec des résultats justes (établis en utilisant $[H_3O^+]$ plutôt que Henderson-Hasselbach). Le tableau d'avancement a été en général bien conduit. La constante de formation du complexe a été rarement bien calculée, suite à des confusions entre constantes globales et pas à pas. La dernière partie traitant de la nature possible des intermédiaires réactionnels et les propriétés cinétiques a été très peu abordée. Au final la majeure partie des candidats ne sont pas entrés dans l'épaisseur du sujet et n'ont fait que l'effleurer.

Deuxième partie

Cette deuxième partie abordait des connaissances générales de chimie organique au travers de sous-parties indépendantes : stéréochimie et RMN pour la première, réactivité (ouverture d'époxyde) et questions ouvertes et enfin formation d'un cycle à sept atomes.

La détermination du nombre de centres stéréogènes et le décompte du nombre de diastéréoisomères sont bien maîtrisés. L'affectation des descripteurs R, S n'est pas toujours correcte, même si une large majorité de candidats a justifié sa réponse (l'erreur provenant de l'inversion de l'ordre de priorité entre les atomes de soufre et d'oxygène). La partie traitant de la RMN a été en général mal conduite. Un certain nombre de candidats a néanmoins réussi à attribuer les familles de déplacements chimiques aux bons groupes de protons concernés de façon argumentée.

Les questions ouvertes traitant de la séparation d'énantiomères et de la comparaison de méthodes de chromatographie ont été dans leur ensemble assez mal traitées. Peu de candidats ont invoqué la formation de diastéréoisomères ou la résolution de racémique pour séparer un mélange d'énantiomères.

Concernant la formation du cycle à 7 atomes, les calculs du logarithme de la constante d'équilibre de la réaction modèle sont souvent corrects mais la très grande majorité des candidats considère que si la constante K est grande alors la réaction est spontanée et totale

Curieusement, le principe de la chromatographie est peu connu et la comparaison entre les techniques de chromatographie (CCM et chromatographie sur colonne) n'a été que très rarement bien conduite : beaucoup de candidats invoque la capillarité pour expliquer le déplacement sur colonne de chromatographie.

Concernant la synthèse par ouverture d'époxyde, les sites potentiels de protonation ont été bien identifiés et les effets électroniques plutôt bien justifiés. De manière générale, les candidats manient correctement les flèches, représentatives du mouvement des électrons, lors de l'écriture des quelques mécanismes réactionnels. Le mécanisme de formation de l'autre diastéréoisomère du Diltiazem a été extrêmement rarement trouvé. Cependant la structure proposée a été en général correcte.

Le jury tient enfin à féliciter les quelques candidats qui ont fait preuve d'une très bonne maîtrise du cours mais aussi d'une analyse de questions plus délicates, démontrant leur capacité à entrer dans les sujets et à les exploiter, ce qui leur a valu d'excellentes notes.

* *

*