

Épreuve écrite de chimie B PC 2020

Durée : 6 heures

Membres du Jury : Hugo BESSONE, Baptiste COUET, Jules SCHLEINITZ

Cette épreuve concerne les étudiants ayant choisi l'option chimie lors de l'inscription au concours PC de l'ENS Ulm.

363 candidates et candidats ont passé l'épreuve, la moyenne est de 8,92/20 et l'écart-type de 3,58.

Remarques générales :

Le sujet comportait trois parties indépendantes : une étude structurale des protéines, incluant leur caractérisation et leur purification, une étude cinétique sur l'action de l'acide zaragozique A sur l'organisme, et enfin une partie de la synthèse totale de cet acide zaragozique A. Leurs poids approximatifs dans la notation étaient indiqués sur le sujet (respectivement 40, 15, et 45%) afin de guider les candidates et candidats dans la répartition de leur travail durant les six heures de l'épreuve.

Cette année, le sujet était sensiblement plus court que les années précédentes. En conséquence, le sujet a été intégralement traité par les meilleures copies, et de nombreux candidates et candidats ont pu approfondir chaque partie de celui-ci. Les deux plus grandes parties ont été traitées de manière équivalente, tandis que la partie centrale, plus courte, a été plus souvent délaissée. Le jury souhaite encourager les futurs candidates et candidats à également prendre le temps de traiter chaque partie du sujet, tout en rappelant qu'ils sont libres de commencer par la partie de leur choix.

L'épreuve était construite de façon à étudier quelques thèmes de recherche actuels en chimie à l'aide des outils acquis en CPGE PC. Chaque problème démarrait par des questions en lien direct avec le cours et se terminait par des réflexions plus qualitatives et demandant de prendre du recul sur les phénomènes et résultats présentés. Le barème a été conçu de façon à valoriser les copies ayant proposé des réponses cohérentes et intéressantes à ces dernières questions, mettant en évidence des qualités recherchées par le jury.

Les copies ont été dans l'ensemble bien rédigées, avec une mise en valeur fréquente des résultats importants et des mots clefs. Le jury tient toutefois à rappeler que, même si une écriture peu soignée n'est pas en soi pénalisée, il ne lui appartient pas de deviner ce que l'élève voulait dire en cas de mots indéchiffrables ou de ratures ambiguës. Par ailleurs, des consignes claires ayant été données en début d'épreuve sur les mécanismes réactionnels, les candidates et candidats ayant décidé de ne pas les respecter ont été systématiquement pénalisés.

Les affirmations avancées dans les réponses doivent toujours être étayées par des raisonnements rigoureux et des arguments clairement exposés. Les explications doivent rester concises et aller à l'essentiel tout en faisant apparaître les étapes clefs du raisonnement et, le cas échéant, les calculs nécessaires. Le jury ne peut que conseiller aux futurs candidates et candidats d'éviter le superflu dans leurs réponses et de centrer leur discours sur le raisonnement permettant de conclure.

Comme chaque année, le jury a le plaisir de lire des copies montrant le recul de certains candidates et candidats sur les notions étudiées, révélant leur excellent sens chimique. Leur concision leur permet de traiter exhaustivement le sujet. Le jury les félicite et encourage un travail en ce sens.

Remarques spécifiques :

Première partie : Structure, caractérisation et purification des protéines.

Cette partie, essentiellement de chimie générale, commençait par plusieurs questions classiques concernant le comportement des protéines en solution. Une étude par osmométrie était ensuite proposée, puis l'étude de leur séparation par deux différentes méthodes de chromatographie.

Les questions permettaient à la fois de vérifier les connaissances du programme CPGE de PC (structure des polymères, osmose et orbitales moléculaires notamment) et de confronter les candidates et candidats à de nombreuses questions qualitatives faisant appel aux raisonnements classiques en chimie générale (forces intermoléculaires, thermodynamique).

La sous-partie concernant la chromatographie d'affinité, placée en fin de partie, a été moins traitée que les trois sous parties précédentes qui ont toutes été traitées par plus de $\frac{3}{4}$ des copies.

Les réponses aux questions de cours portant sur le programme de CPGE ont été étonnamment approximatives pour un grand nombre de copies. Le jury insiste sur le fait qu'une connaissance exhaustive du cours est un prérequis primordial à la résolution des différents problèmes. Les questions d'applications numériques ont été globalement bien réussies, mais les unités proposées dans certaines copies n'étaient pas toujours adéquates.

Quelques erreurs récurrentes sont citées ci-dessous :

- Les forces électrostatiques entre protéines dues à la charge formelle de certains acides aminés ont été oubliées par la majorité des copies.
- Peu de candidates et candidats peuvent expliquer la différence de forme entre protéines dans un bon et un mauvais solvant.
- La prise en compte de la pression osmotique dans un osmomètre n'a été réalisée correctement que dans une poignée de copies.
- Les analyses de symétries pour les interactions métal-ligands ont été globalement comprises par les élèves. Il est néanmoins important de rappeler que les éléments de symétrie considérés doivent permettre la différentiation de tous les groupes d'orbitales de symétrie identique.
- Le principe de fonctionnement de la chromatographie d'affinité n'a été globalement que peu compris.

Deuxième partie : Action de l'acide zaragozique A sur l'organisme.

Après deux questions sur la voie de biosynthèse du cholestérol, la partie s'intéresse à l'inhibition de sa biosynthèse enzymatique par l'acide zaragozique A.

Cette partie a été globalement moins réussie, et peu de copies ont tenté de répondre aux questions de cinétique.

Quelques erreurs récurrentes sont citées ci-dessous :

- La quasi-intégralité des copies oublient de régénérer l'enzyme lors du bilan d'une réaction enzymatique.
- La détermination de la loi de vitesse du modèle de Michaelis-Menten reste méconnue pour une majorité des étudiants.

Troisième partie : Synthèse totale de l'acide zaragozique A

Les candidates et candidats sont confrontés à la synthèse stéréosélective d'une molécule organique complexe, mettant en jeu des réactions classiques du programme de PCSI et de PC (dihydroxylation, époxydation, métathèse, réaction de Wittig, acétalisation, protection des alcools par des éthers, substitutions nucléophiles, estérification). De plus, plusieurs raisonnements concernant la stéréochimie de différents centres stéréogènes devait être menée, soit par connaissance du produit final, soit par étude du mécanisme. Des questions demandant des conditions expérimentales précises et sélectives ont également été posées.

Il est rappelé en début de sujet qu'un soin particulier est attendu sur l'écriture des mécanismes réactionnels (doublets non liants et lacunes électroniques pour les structures de Lewis, formes mésomères pour les intermédiaires réactionnels). Afin de simplifier les réponses, il était proposé d'utiliser les symboles R, R', R''... pour représenter les parties des molécules trop complexes. Attention néanmoins à bien préciser sur la copie les formules correspondantes (par exemple en les entourant) et à respecter les structures autour des centres réactionnels mis en jeu (une formule du type $RR'-C=O$ pour une cétone était par exemple sanctionnée). Le jury rappelle qu'il est nécessaire de préciser les informations stéréochimiques des différentes molécules dans les mécanismes comme dans les structures demandées.

La première sous-partie concernant l'intermédiaire clef 31 a été traitée correctement par une majorité de copies. Leur nombre diminue néanmoins au fur et à mesure de la progression dans cette partie.

Quelques erreurs récurrentes sont citées ci-dessous :

- Les conditions opératoires ne se résument pas à la donnée du réactif, mais comprennent également solvant, température, catalyseur, temps de réaction, nombre d'équivalents. Il faut par ailleurs vérifier que la sélectivité du réactif proposé ne nuirait pas à d'autres parties de la molécule (déprotection sélective d'un éther silylé par un traitement acide plutôt que par des ions fluorures).
- Lorsque le sujet demande une explication à une réaction particulière, répondre que celle-ci protège la molécule contre « des réactions non désirées » n'est pas suffisant, il faut préciser quelles sont ces réactions évitées.
- La question 56 a été globalement mal comprise : seul le groupement COOMe est hors du plan, la géométrie des alcènes n'est localement pas modifiée.

- La formule de Lewis de l'ozone reste méconnue par un tiers des candidates et candidats. Le jury rappelle également qu'il est important de faire figurer, le cas échéant, les charges dans les mécanismes et formes mésomères.
- De nombreuses confusions entre aldéhydes et cétones ont été systématiquement pénalisées.
- Beaucoup de candidates et candidats sont peu clairs concernant la caractérisation des directions d'approche : indiquer que l'approche est réalisée perpendiculairement est bien, mais encore faut-il préciser par rapport à quoi...