

Banque PC - ENS/X/ESPCI - Session 2017

Rapport sur l'épreuve écrite de Chimie A

Écoles concernées : ENS (Paris) – ENS de Lyon – ENS Paris-Saclay - École Polytechnique – ESPCI

Coefficients (en pourcentage du total d'admission) :

Ulm : option physique 4,3%

Lyon : 8,8%

Paris-Saclay : option chimie 11,9%, option physique 6,8%

Ecole Polytechnique : 4,3%

ESPCI : 6,7%

Membres du jury : Benjamin Montignac, Elise Provost, Guillaume Stirnemann

L'épreuve de Chimie A se compose de deux problèmes indépendants. Le premier problème de chimie organique et de chimie des polymères s'articule autour du glucose. Il fait appel à de nombreuses notions de chimie quantique orbitale appliquée à la réactivité (notamment dans le cadre de la réaction de Diels-Alder), et de réactivité chimique et des mécanismes associés ; à la stéréochimie, à l'interprétation de données de RMN et de spectroscopie infrarouge, ainsi qu'à l'interprétation de graphiques et de schémas dont on proposait la discussion dans le cadre des connaissances en chimie des polymères. Le deuxième problème de chimie générale s'intéresse à des aspects variés des tensioactifs, depuis les phénomènes physico-chimiques accompagnant leur mise en solution, jusqu'à leurs applications, notamment en chimie de synthèse. Ce problème consacre une partie importante à l'étude de documents (schémas, textes, graphiques, cycles catalytiques), et fait appel principalement à des notions de chimie des solutions, de conductimétrie, d'équilibres d'oxydo-réduction et de thermodynamique.

Le niveau global des étudiants sur cette épreuve est assez satisfaisant, surtout sur la partie de chimie organique (premier problème). Les connaissances des candidats en chimie orbitale appliquée à la réactivité sont solides et les questions correspondantes plutôt bien traitées, même si la discussion des différents effets électroniques est parfois trop approximative. Nous saluons également l'effort des candidats pour l'écriture des mécanismes de réaction, la plupart du temps détaillés avec beaucoup de soins, et qui semblent en nette amélioration au fil des ans. Cependant, certains points peuvent encore être améliorés, comme l'écriture des doublets ou des lacunes impliqués dans la réactivité qui sont trop souvent négligés ; des soucis sur l'ordre des différentes étapes de l'acétalisation ou de sa réaction inverse ; une connaissance approximative de la réaction de Diels-Alder, dont la plupart des candidats ne maîtrise que les aspects de régiosélectivité et ne connaît que les règles de stéréosélectivité et d'approche que de façon superficielle, sans parvenir à les mettre en pratique dans le cas d'un exemple concret. En dehors de ces quelques points spécifiques qui ont posé problème, cette partie a été abordée de façon très satisfaisante et fréquemment jusqu'à la fin, avec néanmoins une réussite beaucoup plus variable sur la dernière partie de chimie des polymères. Comme chaque année, il nous semble que les candidats passent globalement trop de temps sur la partie de chimie organique, ce qui les empêche d'aborder correctement la partie de chimie générale, qui donne lieu à des prestations la plupart du temps décevantes. Pour la plupart des candidats,

cette partie n'est traitée que succinctement, traitant principalement, de-ci de-là, les questions de cours ou d'application directe de leurs connaissances du programme. Trop peu de candidats arrivent à enchaîner une suite logique de plusieurs questions d'affilée ; certaines questions de bon sens (notamment dans l'étude du processus de micellisation) sont très mal réussies alors même que de nombreuses indications sont données dans l'énoncé. Certaines questions qui demandaient un peu plus de raisonnement et de compréhension des données fournies (notamment dans l'approche par conductimétrie) n'ont que rarement été abordées et réussies. Enfin, une majorité de candidats, y compris ceux qui n'ont que très peu abordé ce problème, se focalise sur la dernière partie qui contient notamment un cycle catalytique, pourtant souvent analysé avec un manque de connaissances. En particulier, le calcul des variations de nombres d'oxydation, ainsi que la nomenclature des différentes étapes, ne sont pas connus de façon très approximative.

Nous relevons par ailleurs qu'un nombre croissant de candidats semble n'apporter qu'un effort minimal à la présentation de leur copie. Il ne suffit pas d'encadrer ses résultats pour qu'ils deviennent compréhensibles : fréquemment, il est tout simplement très compliqué pour le correcteur de pouvoir déchiffrer la copie, ce qui finit par nuire à sa compréhension et à l'évaluation du candidat. À de nombreuses occasions, certains numéros des réponses ne correspondent pas aux questions auxquelles elles se rapportent, ou sont omis. Il n'appartient pas au correcteur de deviner à quelle question le candidat se réfère, ce qu'une rapide relecture à la fin de l'épreuve pourrait pourtant éviter. Nous espérons qu'un effort tout particulier sera fourni à ces égards par les candidats dans les années à venir.

Les nombreux candidats qui font l'impasse sur une grande partie de la chimie générale ne se voient gratifiés qu'au mieux d'une note moyenne : la résolution exhaustive, avec une majorité de réponses correctes, du seul problème 1 n'a conduit qu'à des notes aux alentours de 12. Les candidats ayant abordé avec succès une partie conséquente de chaque partie ont obtenu le maximum de points pour cette épreuve, ce que nous saluons. Ces copies font en général preuve d'une connaissance parfaite du cours, avec un bon sens chimique, et démontrent aussi une certaine capacité à traiter les questions de façon efficace et concise, conseils que nous ne pouvons que réitérer à l'intention des futurs candidats. Malheureusement, nous avons noté cette année un nombre anormalement bas de ces très bonnes compositions. Comme nous l'avons relevé, le niveau global est plutôt satisfaisant, et, si nous avons noté qu'une proportion marginale de très faibles copies, il en est de même pour les excellentes compositions.

La répartition des notes des candidats français est la suivante :

$0 \leq N < 4$	50	3,91%
$4 \leq N < 8$	348	27,21%
$8 \leq N < 12$	550	43%
$12 \leq N < 16$	282	22,05%
$16 \leq N \leq 20$	49	3,83%
Total :	1279	100%
Nombre de candidats :	1279	
Note moyenne :	9,7	
Ecart-type :	3,4	

Premier Problème

Le glucose en synthèse et chimie des polymères

Ce problème comporte 3 sous-parties indépendantes : la partie 1 s'intéresse à l'équilibre de mutarotation du glucose, avec l'interconversion entre ses deux anomères étudiée par la mesure de leur pouvoir rotatoire. La seconde partie traite de la synthèse de molécules dérivées du glucose, alors que la dernière partie traite des propriétés physico-chimiques de polymères dérivés de sucres.

Q1.1. Peu de réussite pour cette question, où la plupart des candidats considèrent qu'une molécule contenant des oxygènes est hydratée.

Q1.2. L'écriture des conformations chaises stables, et en particulier la position des différents substituants, pose problème pour de nombreux candidats : c'est un point à revoir. La discussion de leur stabilité relative est souvent bien menée.

Q1.3. Question de cours, en général bien su.

Q1.4. On note quelques très longs discours, confus, alors qu'il était surtout attendu des candidats de décrire le dispositif en quelques lignes et à l'aide d'un schéma précis.

Q1.5. Le mécanisme est en général écrit avec soin, mais de très nombreuses erreurs sur l'ordre des étapes impliquées, ou bien sur les groupements hydroxyles réactifs, ont été relevées. De nombreux candidats se contentent également de s'arrêter à la forme ouverte du glucose, alors qu'il était attendu l'écriture complète de la mutarotation.

Q1.6. Le terme de mutarotation n'est connu que d'une minorité de candidats, et peu parviennent à justifier son caractère renversable (il ne suffit pas de dire qu'une réaction est renversable car toutes ses étapes le sont).

Q1.7. La plupart des candidats arrivent au bon résultat, mais les calculs sont souvent mal posés, et surtout rarement justifiés : nous attendions des candidats d'expliquer les formules utilisées (loi de Biot, conservation de la quantité de matière) et leur résolution.

Q2.1.1. La structure du composé 1 est bien trouvée dans l'ensemble, mais on remarque trop souvent le terme d'hydrolyse pour l'étape 2 alors que celle-ci se faisait en absence d'eau, et qu'il était tout à fait possible de discuter de cette étape dans le cadre du programme.

Q2.1.2. Même si plusieurs possibilités pouvaient être envisagées, il était attendu des candidats de proposer une protection du diol par acétalisation. Les conditions opératoires et le mécanisme sont en général bien connus, même si les erreurs mentionnées à la question 1.5. ont été retrouvées ici. Les quelques candidats qui ont proposé une autre voie de synthèse n'ont pas été sanctionnés si tant est que les conditions opératoires et le mécanisme étaient discutés correctement.

Q2.1.3. La stéréochimie des carbones asymétriques pose problème à un nombre anormal de candidats. Les ordres de priorité doivent impérativement être mentionnés sur la copie, ce qui n'est parfois pas fait, et sanctionné.

Q2.1.4. Plutôt bien traitée dans l'ensemble, surtout pour les trois premières étapes. La dernière étape de déprotection de l'alcool a posé plus de problèmes, alors qu'elle pouvait aussi se déduire par rétrosynthèse à partir de la molécule A fournie.

Q2.1.5. La réponse à cette question montre une connaissance souvent superficielle du cours, de la nomenclature et de l'intérêt des réactions mises en place. Souvent, les candidats se perdent dans de longs détails alors que des réponses concises mais précises étaient attendues.

Q2.1.6. La substitution nucléophile est en général bien identifiée, mais il faut être vigilant à l'écriture du mécanisme selon que la réaction est d'ordre 1 ou d'ordre 2 par rapport aux réactifs, ce dont beaucoup de candidats semblent assez peu se soucier. En revanche, le rôle de la base est bien perçu.

Q2.1.7. Question très bien traitée en général, le rôle de la pyridine est bien connu.

Q2.1.8. Nous avons noté un grand manque de rigueur sur la discussion des effets électroniques, en particulier en ce qui concerne leur nature et les orbitales affectées.

Q2.1.9. La réaction de Diels-Alder est a priori bien connue, et sa régiosélectivité est en général comprise mais souvent mal justifiée. Par contre, la stéréosélectivité est très mal abordée. En particulier, de très nombreux candidats confondent approches supra-supra et endo/exo. Cela les conduit, quand la règle est maîtrisée (ce qui n'est souvent pas le cas), à l'écriture du mauvais produit de réaction. Au final, seules de très rares copies obtiennent la totalité des points à cette question : la réaction de Diels-Alder doit être maîtrisée de façon beaucoup plus rigoureuse.

Q2.1.10. Question très mal traitée, le positionnement des groupements dans l'espace semblant poser beaucoup de problèmes.

Q2.1.11. Question facilement traitée en s'inspirant du composé B, et la stabilité relative entre les deux composés est bien connue même si certains candidats confondent effets donneurs et effets accepteurs.

Q2.2.1 Question souvent traitée avec peu de rigueur. Quand on discute la présence d'un groupe protecteur, il s'agit par exemple de nommer explicitement le type de fonction que l'on protège ; le rôle du groupe triflate donne également lieu à quelques confusions.

Q2.2.2. La formule de Lewis de l'ion azoture est en général correctement écrite, mais son caractère nucléophile est mal justifié (il ne suffit pas de dire qu'il est chargé). L'inversion de Walden est très souvent oubliée, et trop de candidats ne se soucient même pas de la stéréosélectivité.

Q2.2.3. Question difficile, très peu abordée, et correctement par une minorité de copies seulement. Les indications fournies dans la question permettaient pourtant de résoudre les questions de régiosélectivité que l'on pouvait se poser pour les réactions mises en jeu, afin d'arriver au produit attendu.

Q2.2.4. Question la plus facile de cette partie d'interprétation de spectres RMN. Un soin tout particulier doit être apporté à ce type de questions, pour lesquelles il est attendu du candidat de bien détailler sa réponse en justifiant les multiplicités, les constantes de couplage, et les valeurs de déplacement chimique, en s'appuyant explicitement sur les données de l'énoncé.

Q2.2.5./2.2.6. Nous rappelons que les attributions non justifiées ne sont pas prises en compte. Pour les candidats ayant pris le soin de justifier leurs réponses, qui ont été valorisés, ces questions ont été plutôt bien traitées.

Q3.1. Beaucoup d'erreurs sur cette question, notamment si on proposait un monomère monocyclique.

Q3.2. Bien traité.

Q3.3. L'influence de la réticulation et de la ramification sur la température de transition vitreuse est souvent mal abordée.

Q3.4. Question facile et bien traitée, même si on peut regretter les justifications souvent trop succinctes du caractère plastifiant de l'eau.

Q3.5. Souvent traité de façon incomplète voire incorrecte.

Q3.6. La plupart des candidats manquent d'approche systématique, et proposent un discours très confus et incomplet. On pouvait par exemple présenter sa réponse sous forme d'un tableau, ce que certains candidats ont très judicieusement proposé.

Q3.7. Rarement abordée, mais bien fait le cas échéant.

Deuxième Problème **Intérêt des tensioactifs en analyse et en synthèse**

Ce problème se compose de trois sous-parties indépendantes. La première s'intéresse au processus de micellisation, dont on se propose d'étudier certains aspects physico-chimiques et thermodynamiques, et que l'on caractérise ensuite par des techniques comme la conductimétrie ou l'absorbance UV/visible. Les deux autres sous-parties, plus courtes, s'intéressent à la stabilisation d'émulsion, puis à un bref exemple d'utilisation en catalyse.

Q4.1.1. La notion de molécules amphiphiles est bien connue, mais sa définition est souvent donnée de façon imprécise, et plus rarement, inexacte.

Q4.1.2. Les notions de nomenclature sont très mal maîtrisées, alors qu'il s'agissait de fonctions chimiques utilisées en chimie organique. De même, de nombreux candidats ne semblent pas comprendre la différence entre une molécule neutre, et une molécule zwitterionique.

Q4.2.1. Question très mal traitée. Seule une petite minorité des candidats semblent comprendre la notion de concentration micellaire critique de façon correcte, et comment elle se traduit au niveau des concentrations en tensioactifs libres. Une lecture attentive de l'énoncé devait pourtant aider les candidats.

Q4.2.2. Il ne sert à rien d'énumérer toute une série d'interactions, qui sont de surcroît très mal connues. Certains candidats semblent pourtant avoir compris les changements principaux se déroulant pendant la micellisation, mais ils sont souvent mal expliqués. De façon générale, la partie de cours sur les interactions inter-moléculaires est à revoir.

Q4.2.3. De nombreux candidats manquent de bon sens et utilisent les représentations de la Figure 11, qui ne sont que des schémas, pour compter le nombre de tensioactifs dans une micelle (représentée en 2 dimensions...). La justification du fait que $H=7r$ est très rarement apportée de façon satisfaisante, mais le calcul du nombre de micelle en faisant le rapport des volumes est quant à lui bien traité.

Q4.2.4. Alors qu'il suffisait de bien lire l'énoncé pour répondre à cette question, une majorité de copies arrive à des expressions incorrectes, ou fait des erreurs de calcul surprenantes à ce niveau.

Q4.2.5. Question facile, bien traitée.

Q4.2.6. Il suffisait de relier constante d'équilibre et enthalpie libre standard, et d'utiliser le résultat de la question précédente.

Q4.2.7. Question rarement bien abordée, mais quelques bons raisonnements ont été relevés.

Q4.2.8. Certains candidats ne semblent pas connaître l'unité de l'entropie ; d'autres font des erreurs de calcul. Parfois, les candidats comparent directement contribution entropique et enthalpique alors que celles-ci n'ont même pas la même unité... En général, la discussion des valeurs trouvées et leur interprétation sont assez faibles. Le fait que la contribution entropique soit positive, ce qui doit surprendre, n'a jamais été expliqué de façon satisfaisante.

Q4.3.1. Question de bon sens, bien abordée.

Q4.3.2. Les phénomènes mis en jeu sont bien compris, et les discussions satisfaisantes en général.

Q4.3.3. Question de cours, bien abordée.

Q4.3.4. Question beaucoup plus délicate que la précédente, qui demande de la réflexion. Très rarement fait, et majoritairement sans aucune explication, ce qui ne permet pas de juger si le candidat a compris ce qu'il faisait ou pas. Les bonnes réponses sont extrêmement rares.

Q4.3.5. En général, la valeur de la CMC est correctement lue, alors que celle du coefficient alpha, qui dépend du rapport des pentes, nécessitait d'avoir répondu correctement à la question précédente, ce qui fut très rarement le cas.

Q4.3.6. La nécessité de travailler avec un tensioactif chargé est en général bien vue ; en revanche, les candidats peinent à discuter les autres limites de cette approche.

Le reste de ce problème est en général partiellement traité, et la plupart du temps mal abordé, avec beaucoup de contradictions et d'imprécisions dans les réponses.

Q4.3.7. De nombreuses confusions sur les formes stabilisées en milieux polaires et apolaires. On pouvait discuter la possibilité de formation de liaisons hydrogène intra- ou inter-moléculaires.

Q4.3.8. Certaines discussions sont encore une fois très laborieuses et confuses, alors qu'il était attendu précision et concision.

Q4.3.9. De nombreux candidats attribuent incorrectement la CMC à la concentration où les deux courbes d'absorbance se croisent.

Q5.1. Rarement abordée, mais de bonnes démarches. Les applications numériques posent souvent plus de soucis, mais les bons raisonnements ont été valorisés pour cette partie peu traitée (remarque aussi valable pour les questions 5.2. et 5.3.).

Q5.2./5.3. Bien traité quand abordé. Certains candidats peu nombreux ont pris le temps de faire ces calculs, et de les interpréter, le plus souvent correctement. Il est néanmoins rare de trouver une copie qui enchaîne les trois calculs d'addition/soustraction sans faire d'erreur.

Q6.1. Cette question fait partie des rares points abordés par la quasi-exclusivité des candidats, qui ne maîtrisent pourtant toujours pas les calculs de variations de nombre d'oxydation, et les termes de vocabulaire correspondant aux différentes étapes du cycle. Le maximum de points n'a que très rarement été abordé. Même si nous remarquons une nette amélioration par rapport aux années précédentes, cette partie du programme est abordée de façon trop approximative et imprécise par une majorité de candidats.

Q6.2. Un certain nombre de candidats semblent perdre beaucoup de temps, et d'espace sur leur copie, pour écrire une équation bilan que l'on peut pourtant trouver avec un minimum de bon sens, ce qu'une partie des candidats a su faire efficacement.

Q6.3. Le rôle d'oxydant du cation cuivre(II) est en général bien expliqué.

Q6.4. Très rarement abordé, mais d'excellentes discussions ont été remarquées et récompensées.

Q6.5. La justification du caractère électrophile de la liaison est souvent mal menée.

Q6.6. Encore une fois rarement abordé, mais quelques bonnes réponses.