

## Rapport de jury relatif à l'épreuve écrite Chimie B (spécifique Ulm)

Durée : 6 heures

Membres du jury : Aurélien GRENIER, Émilie RENOUARD

---

Cette épreuve concerne les étudiants ayant choisi l'option chimie lors de l'inscription au concours PC de l'ENS Ulm. 263 candidat(e)s ont passé l'épreuve, la moyenne est de 9,4/20 et l'écart-type de 3,4.

### Remarques générales

Le sujet comportait deux parties totalement indépendantes : une première partie s'intéressait à l'étude des polyélectrolytes en solution, une seconde partie portait sur les synthèses totales de l'aromadandrène et de la melokhanine E. Les poids approximatifs de ces deux parties dans la notation étaient indiqués sur le sujet (respectivement 60% et 40%) afin de guider les candidat(e)s dans la répartition de leur travail durant les six heures de l'épreuve.

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, et au sein de chaque problème plusieurs sous-parties, débutaient par des questions en lien direct avec le cours et se terminaient par des réflexions plus qualitatives demandant du recul sur la situation problème et les résultats établis au fur et à mesure des réponses aux questions. Le barème a été conçu de manière à valoriser les copies ayant proposé des réponses cohérentes et construites 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 clés. Le jury tient à rappeler que, même si une écriture peu soignée n'est pas en soi pénalisée, il ne lui appartient pas de deviner ce que le(la) candidat(e) voulait écrire en cas de mots indéchiffrables ou de ratures ambiguës. Comme indiqué en en-tête du premier problème, le jury conseille de suivre l'ordre des questions, à la fois pour la progression de la réflexion, la cohérence des réponses, et la lisibilité de correction. Le jury déplore néanmoins quelques copies où les différentes parties ou sous-parties s'enchevêtrent.

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 clés du raisonnement et, le cas échéant, les calculs nécessaires. À ce titre, le jury rappelle la nécessité de l'usage du brouillon, afin que le raisonnement figurant sur la copie soit structuré et non le reflet des errances de la pensée. Le jury ne peut que conseiller aux futurs candidat(e)s 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 candidat(e)s sur les notions étudiées et leur appropriation de la situation du problème. Leur concision leur permet de traiter une proportion importante du sujet tout en démontrant un excellent sens chimique. Le jury les félicite et encourage un travail en ce sens.

## Remarques spécifiques

### Première partie : Autour des polyélectrolytes

Cette partie de chimie générale était subdivisée en plusieurs sous-parties, largement indépendantes. L'étude proposée des polyélectrolytes débutait par leur caractérisation, permettant de faire appel à des notions variées de chimie des solutions, RMN, analyse élémentaire. La suite du problème traitait des interactions des chaînes de polyélectrolytes avec leurs contre-ions, mobilisant des raisonnements énergétiques, en lien avec le programme de physique de CPGE PC. L'avant dernière sous-partie était un problème classique de cryoscopie, conduisant à des raisonnements thermodynamiques sur les potentiels chimiques, tandis que la dernière sous-partie relative à la compaction de l'ADN relevait davantage de l'analyse de document. Bien que n'étant pas d'une difficulté supérieure, ces deux dernières sous-parties ont été moins traitées.

Un grand nombre de copies, très faibles à moyennes traitent 2 à 3 questions de chaque sous-partie sans suite de raisonnement. Ces copies répondent toutes aux mêmes questions : 1-6, 8, 19, 21-23, 25, 26, 31-32, 36-40, 44, 47, 54 en particulier. À l'inverse, de très bonnes copies se démarquent par leur efficacité de traitement de ce problème de chimie générale, et notamment par la persévérance dans l'enchaînement des questions de la sous-partie 1.5 et la pertinence des raisonnements de la sous-partie 1.7, dénotant d'excellentes compétences de synthèse.

Les réponses aux questions de cours portant sur le programme de CPGE restent trop approximatives, le point de départ d'un raisonnement (définition d'une constante d'acidité ou d'une fraction massique par exemple) restant éluusif, ce qui empêche de détecter la source d'erreur en cas de résultat faux. Le préfacteur logarithmique de la loi de Nernst est rarement correctement écrit, quand il n'est pas absent (Q.10). Peu de candidats sont capables d'énoncer que le potentiel chimique standard d'un constituant physico-chimique dépend de la température (Q.47). En outre, le jury souhaite attirer l'attention des candidats sur la rigueur du vocabulaire nécessaire à la désignation des fonctions chimiques (Q.2).

Le jury déplore une mauvaise appropriation de la situation par un grand nombre de candidats. Ceci se traduit en particulier par des réponses erronées à des questions telles que Q.4, où le jury a pu lire des réponses aussi variées que  $+1$ ,  $-1$ ,  $-e$ ,  $+e$ ,  $+N$ ,  $-N$ , 8 et 11 pour les valeurs de  $Z_1$  et  $Z_2$ , dénotant d'une confusion sévère entre la grandeur  $Z_i$  introduite par l'énoncé comme le nombre charge et la charge elle-même ou le numéro atomique. Cette confusion a donné lieu à des réponses aberrantes à la partie 1.7. sur les valeurs de  $\theta$ . De même, la température  $T^*$  a très souvent été qualifiée de température d'inversion, dans le peu de copies se donnant la peine de la définir, malgré la demande explicite du sujet Q.48.

L'usage des calculatrices étant interdit pour cette épreuve, une attention toute particulière a été portée aux applications numériques. Le jury rappelle qu'il ne se contente pas d'un résultat ayant la forme d'une formule littérale où les paramètres ont été remplacés par des nombres (fraction de sommes incluant des puissances de dix par exemple) : un résultat numérique (fraction irréductible, écriture scientifique) doit être donné.

Si la physique n'a pas posé de problème dans l'expression de l'énergie d'interaction coulombienne (Q.19) ou dans l'application du théorème de Gauss (Q.32), de trop fréquentes erreurs sont à déplorer sur la dépendance en  $r$  de  $U_{elec}$  (confusion avec la force),  $E(r)$  ou encore  $\Phi(r)$ . Des erreurs récurrentes de dérivation ou d'intégration ponctuent les copies, ainsi rares sont les copies qui sont parvenues à traiter la partie 1.5. dans son intégralité.

## Deuxième partie : Synthèses totales de l'aromadandrène et de la melokhanine E

Dans cette deuxième partie, les candidat(e)s sont confronté(e)s à la synthèse stéréosélective de deux molécules organiques complexes, mettant en jeu des réactions classiques des programmes de PCSI et de PC. Plusieurs études stéréochimiques étaient proposées, soit par connaissance du produit final, soit par étude du mécanisme. Comme à l'accoutumée, des questions demandant des conditions expérimentales précises ont également été posées. On rappelle en particulier aux candidat(e)s que la donnée de conditions expérimentales ne se limite pas au réactif utilisé : le solvant ainsi que les conditions de température doivent être précisés.

Il était rappelé en début de sujet qu'un soin particulier était attendu sur l'écriture des mécanismes réactionnels (doublets non liants et lacunes électroniques pour les structures de Lewis, formes mésomères pour les intermédiaires réactionnels) et proposé d'utiliser les symboles R, R', R'' pour représenter des groupements complexes de molécules. Attention néanmoins à bien préciser sur la copie les formules correspondantes (par exemple en les entourant) et à respecter les valences des centres réactionnels mis en jeu. Le jury rappelle qu'il est indispensable de conserver l'information stéréochimique lors de l'écriture de mécanisme. Le jury souhaite attirer l'attention des candidat(e)s sur la distinction entre questions demandant une structure et celles demandant un mécanisme réactionnel.

Concernant la première sous-partie sur la synthèse de l'aromadandrène, la performance globale est très correcte. Il est cependant regrettable de voir que les substitutions nucléophiles sont presque systématiquement décrites par un mécanisme limite SN2 alors que l'halogénoalcane permet la formation d'un carbocation tertiaire. La confusion base forte / base faible se retrouve dans bon nombre de copies, en accord avec la méconnaissance globale des pKa des espèces rencontrées. La réaction de Diels-Alder est bien comprise pour la moitié des candidats même si des inexactitudes persistent sur la distinction régioisomère / diastéréoisomère ainsi que sur la justification de l'obtention majoritaire du composé endo par rapport au composé exo qui se limite bien souvent à la formule « règle endo ». Le cycle catalytique de la dihydroxylation est souvent très approximatif.

Concernant la seconde sous-partie sur la synthèse de la melokhanine E, placée en fin de sujet, les candidats piochent parmi les questions proposées sans approfondir les réponses. La réaction de décarboxylation de type Krapcho pour la formation du composé 17 a donné lieu à des mécanismes très farfelus. Il semblerait que les candidats veuillent réaliser toute réaction inconnue par un mécanisme concerté. La réaction de formation de 11 à partir de 17 est bien connue dans l'ensemble même si trop de candidats omettent encore la réaction acido-basique finale qui déplace tout l'équilibre dans le sens direct. La question sur la RMN a été très mal traitée et présentée dans l'ensemble. Les structures de Lewis du composé 23 sont souvent étonnantes : on rappelle qu'une structure de Lewis doit respecter une géométrie donnée par la méthode VSEPR. La dernière partie sur les orbitales moléculaires a été très bien traitée. Les candidats ont de solides connaissances dans ce domaine. Le mécanisme réactionnel découlant de l'étude des orbitales moléculaires a été bien appréhendé mais les candidats inversent généralement l'étape d'activation et l'ouverture du cycle.