

Banque PC inter-ENS – Session 2022
Rapport du jury relatif à l'épreuve écrite de chimie B (ENS Ulm)

Durée : 6 heures

Coefficient (en pourcentage du total d'admission de chaque concours) : ENS Ulm 6,0%

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. 348 candidat(e)s se sont présentés à l'épreuve, la moyenne est de 9,2/20 et l'écart-type de 3,5.

Remarques générales

Le sujet comportait deux parties totalement indépendantes et de poids équivalent dans la notation : une première partie portait sur la synthèse du remdesivir et permettait notamment d'aborder des notions de stéréochimie, stratégie de synthèse, mécanismes réactionnels et spectroscopie RMN, une seconde partie s'articulait autour des porphyrines et conduisait à mener des raisonnements orbitaux, thermodynamiques et de chimie des solutions.

Au sein de chaque partie, de nombreuses sous-parties indépendantes permettaient de varier les thèmes abordés. La construction de l'épreuve permettait aussi bien aux candidat(e)s de démontrer leur connaissance du cours assimilé au cours des deux années de CPGE, mais également leur capacité à construire une analyse à partir d'éléments nouveaux ou de documents. Le barème a été conçu de manière à valoriser les copies ayant proposé des raisonnements cohérents et construits et faisant preuve d'esprit critique vis-à-vis des résultats obtenus.

Une immense majorité de candidats traite préférentiellement la chimie organique, présentée en premier dans l'ordre du sujet. Néanmoins, la seconde partie, par la fréquence des questions de cours et la variété des thématiques abordées au sein de ses sous-parties, ne s'avérait pas de difficulté supérieure.

Le jury apprécie la mise en valeur des résultats mais rappelle que celle-ci doit être parcimonieuse car la mise en relief de trop d'informations nuit à la lisibilité de la copie. Trop de copies à la graphie difficilement déchiffrable sont à déplorer ; le jury rappelle 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 défaut de lisibilité, ceci s'appliquant aussi bien pour les explications rédigées que pour les représentations de structures chimiques.

Le jury félicite les étudiants ayant produit des raisonnements étayés et montré un recul face aux notions nouvelles introduites par le sujet, qui sont des qualités recherchées par le jury. Les futurs candidats sont encouragés à diriger leurs efforts en ce sens.

Remarques spécifiques

Première partie : Synthèse du remdesivir

Dans cette première partie, les candidat(e)s sont confronté(e)s à la synthèse du remdesivir, mettant en jeu des réactions classiques des programmes de PCSI et de PC. 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 précisées. 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 ou en les écrivant d'une couleur différente) et à respecter les valences des centres réactionnels mis en jeu. Le jury souhaite attirer l'attention des candidat(e)s sur la distinction entre les questions demandant une structure et celles demandant un mécanisme réactionnel.

Les questions portant sur la théorie VSEPR et la géométrie des molécules sont très bien traitées dans l'ensemble (Q.2, Q.9, Q.25, Q.31). La définition d'un centre stéréogène est beaucoup plus approximative. La partie 1.3 portant sur l'analyse rétrosynthétique a été dans l'ensemble bien traitée, les candidats connaissent bien les notions de synthon et de réactif associé. Les diagrammes de prédominance des acides aminés sont assez mal maîtrisés dans l'ensemble.

Malgré les questions intermédiaires attirant l'attention des candidats sur les pK_a des différentes espèces mises en jeu dans les réactions (Q.10, Q.13, Q.17, Q.36), nombreuses sont les copies où la pyridine permet une réaction acide-base quantitative avec un alcool ou encore la triéthylamine avec une amine primaire.

Les questions portant sur l'écriture d'un nouveau mécanisme (parties 1.4, 1.5 et 1.7) conduisent bien souvent à l'écriture de mécanismes farfelus, souvent une unique étape élémentaire faisant intervenir l'intégralité des réactifs proposés et de multiples flèches mécanistiques. Les mécanismes classiques du programme, en particulier sur les réactions d'acétalisation, de rétroacétalisation et d'estérification, ont laissé une impression particulièrement décevante. La moitié des candidats propose des substitutions nucléophiles d'ordre 2 pour l'ensemble de ces réactions. Rare sont ceux qui envisagent la possibilité d'une substitution nucléophile d'ordre 1.

L'exploitation des spectres RMN du proton a été très bien réussie dans l'ensemble. Le jury aimerait cependant rappeler que la présentation de l'exploitation d'un spectre RMN doit être la plus claire possible (par exemple sous forme de tableau, en veillant à la correspondance entre la numérotation

utilisée sur le schéma de structure et les lignes du tableau) afin que les attributions soient évidentes par lecture de la copie.

Deuxième partie : autour des porphyrines

Si l'étude orbitalaire de la partie 2.1 a posé problème, la majorité des étudiants a su rebondir et poursuivre sur les aspects de chimie générale abordés ensuite. L'approche via les orbitales frontières de la synthèse de la porphyrine a conduit nombre de candidats à proposer une réaction de Diels-Alder, sans se soucier de la nature de la molécule cible ni des indications de couplages successifs données à la Figure 16. Néanmoins, toute proposition cohérente en terme de réactivité et de régiosélectivité a été prise en compte. Il est à noter qu'un mélange de raisonnement orbitalaire et sur les structures de Lewis conduit à une identification erronée des orbitales HO et BV.

De nombreuses lacunes sur des notions de cours ou de culture générale sont à déplorer : énoncé du théorème de Fukui (Q.40), pK_a des acides et bases courants (Q.46), placement d'une longueur d'onde dans un domaine spectral (Q.49), confusion acide/base de Lewis (Q.52), ordre de grandeur des interactions faibles (Q.59), énoncé de la règle de Hund, détermination de la configuration électronique d'un cation du bloc d (Q.74). Ce manque de connaissances est mis en exergue par la densité de questions de cet ordre au sein de la partie 2.3.

Rares sont les étudiants mentionnant la nature entropique de l'effet chélate. Trop peu énoncent la polydentité de la porphyrine, notion pourtant probablement rencontrée sur l'exemple de l'EDTA en cours d'année. La notion d'aromaticité est utilisée à mauvais escient ; peu en déduisent la planéité de la porphyrine.

Les raisonnements thermodynamiques afférant au stockage du dioxygène et au comportement allostérique de l'hémoglobine (Q.61-71) sont en général bien menés lorsqu'ils sont abordés. Si les formules mathématiques ne sont pas toujours parfaitement établies, un effort sur les raisonnements asymptotiques est à souligner. La même remarque s'applique aux copies qui cherchent à traiter la fin du sujet (Q.75-76).

Les documents sont souvent mal exploités. Des erreurs fréquentes dans les degrés d'oxydation du fer (Q.56) découlent d'une mauvaise lecture des degrés d'oxydation initiaux représentés dans les cercles. Les structures primaires, secondaire, tertiaire et quaternaire, pourtant décrites dans le document 1, sont souvent mal comprises.