

---

---

# EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS – LYON – CACHAN

*Coefficient* : PARIS 6      LYON 5

CACHAN option Physique 3

option Chimie 6

**MEMBRES DE JURY : V. ALAIN, Y. BOURET, D. BOURISSOU, St. CALMETTES, A. GAUTHIER, C. GENRE, L. GUY, N. LEVY, F. LUX, F. MIOMANDRE**

---

---

L'épreuve de chimie portait cette année sur la chimie des sucres, et comportait sept parties indépendantes, trois de chimie organique et quatre de chimie générale. La chimie organique et la chimie générale avaient un poids à peu près équivalent en barème et en volume. Le sujet était relativement long et abordait des aspects variés de la chimie, ce qui permet au jury de tester l'étendue des connaissances des candidats, mais évite également à ceux-ci de rester bloqués sur un domaine moins bien maîtrisé. Les différentes parties faisaient également appel aussi bien aux connaissances de base du cours qu'à la réflexion à partir d'éléments *a priori* non connus d'un étudiant de classe préparatoire. Il faut remarquer que malgré la longueur conséquente du sujet, les bons candidats ont fréquemment traité de façon satisfaisante cinq voire six des parties, les meilleurs réussissant à couvrir l'ensemble de l'épreuve. La chimie organique a été davantage traitée que la chimie générale, du fait sans doute qu'elle se trouvait au début du sujet. Quelques candidats ont utilisé la longueur du sujet pour adopter une attitude de « grappillage » des points, mais les copies bien classées présentent dans leur grande majorité une réflexion approfondie sur chacune des parties.

La première partie portait sur la stéréochimie des sucres et la projection de Fischer. Elle invitait à retrouver les configurations absolues des carbones asymétriques de divers sucres par des déductions logiques à partir d'observations expérimentales. Cette partie a été abordée par une grande majorité des candidats, et a permis à certains d'entre eux de faire preuve d'une réflexion fine à partir des données expérimentales. Elle a cependant fait apparaître des lacunes en stéréochimie chez de nombreux étudiants : un certain nombre d'entre eux parlent de molécules « peu chirales » ou « très chirales » suivant la valeur absolue de leur pouvoir rotatoire et lient directement celle-ci à la différence entre le nombre de carbones R et S. La notion de composé méso n'est pas bien maîtrisée et souvent évoquée à mauvais escient. De nombreux candidats ne sont pas parvenus à se figurer les molécules dans l'espace à partir de la représentation de Fischer, oubliant entre autres la rotation autour d'une simple liaison pour parler de groupes situés « du même côté » de la chaîne carbonée du glucose. Cela a également entraîné des erreurs sur les centres et plans de symétrie. Ensuite, bien que presque tous les candidats sachent que deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes, bien peu sont capables de proposer une méthode judicieuse pour les séparer expérimentalement. Enfin il est regrettable que beaucoup de copies perdent des points parce que les réponses ne sont pas justifiées, en particulier lors de l'attribution des structures des sucres qui donnent l'impression d'avoir été choisies au hasard par le candidat. Les candidats qui ont pris le

temps d'expliciter leur choix ont souvent répondu correctement aux questions de cette partie alors que ceux qui ont pensé gagner du temps en ne rédigeant pas se sont fréquemment trompés. On ne saurait trop insister sur ce point de qualité de la rédaction, auquel les correcteurs ont été sensibles.

La deuxième partie portait sur les formes cycliques et linéaires du D-glucose. Les candidats connaissent généralement bien le cours sur les réactions d'acétalisation, cependant la notion d'équilibre dans les mécanismes est fréquemment oubliée. Ils savent aussi que le periodate de sodium entraînait une coupure oxydante des diols, mais très peu ont déterminé correctement les produits de la réaction aux questions 2.1.5. et 2.1.6 (dosage). Très peu de candidats ont été capables de représenter la forme pyranose du D-glucose en conformation chaise : bien que le sujet attirât leur attention sur la configuration absolue des carbones asymétriques, ceux-ci n'ont pratiquement jamais été dessinés correctement. Enfin la notion d'interaction entre groupes axiaux en conformation chaise n'est pas toujours connue.

La troisième partie traitait d'une synthèse totale à partir de D-glucose et balayait largement le programme de chimie organique. Elle a rarement été traitée dans son intégralité de par sa longueur, mais a permis aux meilleurs candidats de gagner bon nombre de points. Presque tous les étudiants ont les connaissances nécessaires pour bien répondre aux questions de cours, mais seuls les bons candidats se distinguent par leur capacité à les appliquer à des molécules un peu exotiques. Presque tous les candidats ont mal lu l'énoncé et confondu la diisopropylamine, base faible, avec le diisopropylamidure de lithium, base très forte. Dans cette question la toxicité de l'acide cyanhydrique a rarement été évoquée. De même beaucoup confondent acétal et étheroxyde, et certains n'ont pas compris ce que représentait la notation MOM, pourtant explicitée. Les formules mésomères des nitriles ont rarement été écrites dans leur totalité, ce qui n'a pas permis à beaucoup d'identifier le centre électrophile. La plupart des étudiants connaissent l'action des hydrures sur les composés carbonylés mais certains interprètent cette réactivité comme celle d'une base forte. Enfin l'ouverture du cycle lors de la réaction de Wittig a rarement été vue. Un nombre significatif de candidats n'est pas allé au-delà de cette troisième partie.

La chimie générale débutait à la quatrième partie, qui étudiait divers aspects de la complexation de substrats aromatiques par les cyclodextrines. Cette partie cherchait à tester l'esprit de déduction des candidats en les invitant à réfléchir, avec les indications nécessaires, sur des données spectroscopiques peu familières pour la plupart d'entre eux. La plupart des candidats ayant abordé cette partie ont compris les spectres présentés et les phénomènes se produisant. Il est à noter toutefois que les ordres de grandeurs des énergies des liaisons covalentes, hydrogène et de Van der Waals sont rarement connus, et que ces deux derniers types de liaisons sont fréquemment confondus. Certains étudiants confondent aussi longueur d'onde d'absorption et intensité des pics lors de la discussion des spectres, et tirent une conclusion fautive sur la polarité des cyclodextrines d'un raisonnement juste sur les spectres.

Cette partie assez simple a été peu traitée. Les longueurs d'onde de travail pour les spectroscopies UV, IR et RMN ne sont pas connues. Le fonctionnement d'un spectromètre UV-visible est rarement bien décrit, ce qui semble provenir plus souvent d'une difficulté à formuler une explication claire que d'un manque de compréhension ou de connaissances. La loi de Beer-Lambert est pratiquement toujours énoncée correctement, mais un bon nombre de candidats ignore ce que représentent les symboles qui y interviennent, et rares sont ceux qui connaissent la définition de l'absorbance. Les calculs qui suivaient ont été bien traités.

La sixième partie, assez classique, portait sur une cinétique de complexation. Les calculs ont été bien traités par ceux qui les ont abordés, mais les approximations utilisées à chaque étape n'ont pas toujours été suffisamment rappelées. Presque personne n'a donné la bonne valeur des constantes par détermination graphique, bien que les graphes fussent justes dans les copies ayant pris le temps de les tracer.

Enfin la septième partie, très simple et classique, n'a pratiquement pas été traitée.

Le niveau global des étudiants ayant présenté cette épreuve est assez bon, et bien que le sujet fût relativement long les bons candidats ont pu en aborder une grande partie. Ce sujet a permis de distinguer de façon satisfaisante les étudiants dont la réflexion, et non seulement les connaissances, étaient supérieures à la moyenne. De façon générale, on ne saurait trop enjoindre les candidats à soigner particulièrement la rédaction, dont la qualité était explicitement prise en compte dans le barème. Les correcteurs ont été sensibles à la clarté et à la concision des explications fournies, et il n'est pas recommandé d'écrire de longs paragraphes pour expliquer ce qui peut l'être en quelques mots. Il est toujours dommage de voir que des points sont perdus par manque de justification, ajout d'informations non requises et erronées, ou même par mauvaise lecture de l'énoncé.