
EPREUVE ECRITE DE CHIMIE
ENS : PARIS – LYON

Durée : 5 heures Coefficients : PARIS 6 – LYON 4,5

MEMBRES DE JURYS : A. BASTIN, L. BONNEVIOT, F. DALLEMER, M. DARZAC, H. DEMIRDJAN, B. SCHOLLHORN, F. VIGNE

L'épreuve écrite de Chimie du groupe PC comportait deux problèmes : la partie A portait sur l'étude des dendrimères, la partie B sur celle des nanoparticules. Chacune illustre le développement d'objets moléculaires poly-fonctionnels, mais elles étaient largement indépendantes. Au sein de chaque partie, de nombreuses questions pouvaient être traitées sans que les précédentes n'aient été complètement résolues.

La majorité des candidats a abordé la plupart des questions de la partie A, plus proche du programme des CPGE. Cette partie était constituée de quatre sous problèmes. Le premier permettait d'appréhender la structure et les dimensions de dendrimères PAMAM et d'introduire la relation structure/propriété à l'aide du calcul du nombre de fonctions acido-basiques périphériques et du pH résultant. L'utilisation de ces dendrimères en tant que ligands menait à la formation de nanoparticules d'or ce qui constitue un lien avec la partie B. Beaucoup de candidats ont traité ce problème. Néanmoins, certains n'ont pas réussi à calculer la masse et le diamètre des nanoparticules (souvent un problème d'unité). La majorité a eu du mal à identifier les sites basiques du dendrimère PAMAM et à discuter leur basicité relative en solution aqueuse.

Le deuxième problème abordait la synthèse organique d'un précurseur de dendrimère chiral. Beaucoup de candidats n'ont pas réussi à conduire la synthèse « multi-étapes » jusqu'à la cible. Nous avons remarqué, entre autre, les difficultés suivantes :

- La formule de Lewis d'un réactif de chrome, sa géométrie selon VSEPR ainsi que le degré d'oxydation de Cr dans ce dérivé.
- La formulation d'une équation redox simple (H^+ , e^-).
- Le simple calcul du rendement (90% d'erreurs) d'une étape de la synthèse.
- La dihydroxylation asymétrique : peu de candidats ont vraiment compris que le complexe d'osmium réagit en tant que catalyseur, constamment régénéré par l'oxydant Fe(III), et ceci malgré les informations claires données dans l'énoncé et en annexe.
- La détermination de la configuration absolue de centres asymétriques selon CIP semble très aléatoire.

En général, les candidats n'ont pas eu de problèmes pour interpréter les données de spectres RMN et IR de cette partie.

Le troisième problème concernait l'étude de la structure d'un dendrimère chiral de première génération. Nous avons observé beaucoup de confusion dans ce problème, malgré l'analogie du spectre RMN avec les données précédentes. Concernant le nombre de stéréoisomères nous n'avons trouvé que de rares réponses correctes.

Le quatrième problème portait sur la synthèse convergente d'un dendron chiral, il n'a été que rarement abordé sérieusement.

Les propositions de mécanismes pour les réactions organiques étaient souvent raisonnables.

La partie B a été beaucoup moins bien traitée, quantitativement et qualitativement, mais a apporté un nombre significatif de points aux candidats l'ayant sérieusement travaillée. Les problèmes étaient plus délicats, chacune des questions était basée sur un des points du programme des deux années de CPGE, mais ces notions étaient abordées d'une manière qui différait de celle présentée dans les manuels. L'objectif de cette partie était d'évaluer plus particulièrement les capacités de réflexion et « d'adaptation » des candidats.

Il apparaît cependant dommage que les candidats aient souvent des difficultés à établir le degré d'oxydation d'un élément. Les configurations électroniques sont, par contre, assez bien traitées, avec une connaissance des orbitales d.

En ce qui concerne l'étude des produits composés, la méthode VSEPR apparaît, globalement, correctement assimilée. Par contre, les candidats montrent beaucoup plus de difficultés à manipuler le modèle du Champ Cristallin pour l'étude des complexes de coordination.

Le premier problème présentait les différents édifices à base d'or, par ordre de taille croissante. La question la plus importante décrivait les clusters d'or sphériques et la représentation dans l'espace de l'empilement compact de leurs atomes d'or. Les candidats ayant suivi les indications données dans l'énoncé ont pu aborder correctement cette étude, alors que ceux qui ont cherché à imposer leur vision du cours (représentation d'unités cubiques...) n'ont pu avancer.

Le deuxième problème développait l'aspect synthèse des édifices nano-particules, basé sur des notions de chimie minérale, de chimie de coordination et de chimie organique. Il impliquait une bonne capacité « d'observation », en analysant les informations expérimentales fournies. Il est à noter que beaucoup de candidats ont eu des difficultés à calculer le nombre de moles de réactif à partir de la masse engagée, car ils oubliaient de compter le contre-ion indiqué. Le principe des synthèses a régulièrement pu être appréhendé, mais leur description raisonnée était souvent lacunaire.

Le troisième problème élargissait les notions de base de l'analyse quantitative en RMN et de la réaction de substitution nucléophile, aux nanoparticules fonctionnalisées. Le quatrième problème présentait un exemple d'application de ces édifices poly-fonctionnels, lié à leurs propriétés redox. Ces deux dernières parties n'ont été que peu abordées par les candidats.

Le sujet de Chimie était particulièrement long, mais présentait des questions, largement indépendantes, permettant d'évaluer une gamme étendue de compétences utiles pour développer, ou enseigner, une démarche raisonnée en chimie et à ses interfaces. D'une manière générale, il apparaît que, pour la majorité des candidats, les connaissances sont plus approfondies et mieux assimilées dans le domaine de la Chimie Organique que dans celui de la Chimie Inorganique...