

## Rapport de l'épreuve écrite de chimie

École : ENS de Cachan, Lyon et Paris, ENPC

### Coefficients :

Cachan : 5 (total concours 63)

Lyon : option biologie 4, option sciences de la terre 3 (total concours 58,5)

Paris : option biologie 3, option géologie 3 (total concours 142)

ENPC : 3 (total concours 80)

### Membres du jury :

L. Bois, C. Desroches, C. Dumas-Verdes, V. Dahirel, E. Ishow, H. Monin-Soyer

---

### Bilan

Sur 675 candidats inscrits, 471 se sont présentés à l'épreuve de chimie. La moyenne des notes obtenues est de 8,50 sur 20 avec un écart type de 3,5. Les copies se sont réparties de la manière suivante : 45 copies inférieures à 5 (10 %), 269 copies comprises entre 5 et 10 (57 %), 142 copies comprises entre 10 et 15 (30 %), 15 copies supérieures à 15 (3 %).

### Commentaires généraux

L'épreuve était constituée de deux parties totalement indépendantes. La première partie portait sur les propriétés photophysiques et acido-basiques de protéines fluorescentes (notamment la Green Fluorescent Protein (GFP)) utilisées pour la bio-imagerie. La seconde partie s'attachait à la biosynthèse de l'acide shikimique et à sa transformation chimique en Oseltamivir (encore appelé Tamiflu®), médicament propulsé sur la scène médiatique en raison de son activité inhibitrice de la neuramidase de la grippe pour la lutte contre le virus H5N1. Les deux parties ont été abordées de manière très équilibrée par l'ensemble des candidats, ce qui a permis pour certains de résoudre des questions plus délicates.

### Première partie

Cette partie était constituée de trois grands axes : la définition des propriétés acido-basiques du chromophore de la GFP, les propriétés photophysiques (absorption et émission) à l'état stationnaire, la cinétique de désactivation de l'état excité et ses propriétés acido-basiques.

Le premier axe a permis d'évaluer les connaissances sur les fonctions acide et basique d'entités élémentaires comme le phénol ou les amines en milieu aqueux. Les candidats proposent très couramment en milieu aqueux l'amidure comme entité conjuguée de l'amine en lieu et place d'un ammonium tandis que le phénol était souvent assimilé à un alcool. Si la justification d'une stabilisation de la forme basique par effet mésomère a été correctement avancée, la relation « baisse du pKa du couple et stabilisation de la forme basique correspondante » est souvent omise.

Les principes de la spectroscopie d'absorption UV-vis ont été très rarement correctement énoncés (schéma relatif à la spectroscopie d'absorption atomique avec mention de raies noires, ou encore d'interférences lumineuses !). La loi de Beer-Lambert est souvent confondue avec la loi de Biot et nécessite d'être écrite en indiquant l'ensemble des termes. Moins de 20 % des candidats parviennent à donner correctement le nom du coefficient d'absorption molaire et son unité en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La méconnaissance de cette technique pose quelques questions en filière biochimie où nombre de cinétiques ont recours à l'utilisation de la spectroscopie UV-vis. Par ailleurs la plage de longueurs d'onde relatives au domaine de l'UV-visible est bien trop souvent limitée à celle de fonctionnement d'un spectrophotomètre classique !

L'axe sur le traitement cinétique de la relaxation d'un état excité a été correctement traité. Rares sont les candidats avançant l'existence transitoire d'un état excité instable et sa disparition aussitôt après sa formation pour justifier la validité de l'application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Les constantes de vitesse voient leur unité, quand elle est indiquée, confondue avec celle de constantes de temps. La perception du temps échappe à de nombreux candidats : c'est ainsi qu'un processus, se déroulant avec une constante de temps de quelques picosecondes, met 1000 fois plus de temps qu'un autre processus régi par une constante de temps de quelques nanosecondes, et n'apparaît de ce fait pas compétitif !

Enfin, cette première partie a permis d'explorer des cycles thermodynamiques et quelques conversions des énergies du  $\text{cm}^{-1}$  au  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le concept de cycle thermodynamique (et *a fortiori* celui des fonctions d'état) est mal maîtrisé par les candidats écrivant des égalités énergétiques sans se soucier de l'aspect endergonique ou exergonique des processus. Les conversions d'unité, rarement réalisées correctement, posent également question ; les candidats oubliant purement et simplement le nombre d'Avogadro dans leurs calculs alors relatifs à une mole d'entités réactives.

Les applications numériques, lorsqu'elles sont posées, ne sont que trop rarement menées à leur terme, restant sous forme de fractions : l'évaluation du résultat d'opérations mathématiques simples (multiplication, division) semble constituer une épreuve insurmontable.

## Deuxième partie

Cette deuxième partie abordait des connaissances générales de chimie organique au travers de deux sous-parties indépendantes. Tour à tour, des questions de représentations spatiales, de stéréochimie, de description de mécanismes réactionnels et enfin de réactivité ont émaillé l'ensemble de ce sujet de chimie organique.

La représentation de Fisher demandée au tout début du sujet semble maîtrisée par la moitié seulement des candidats. La détermination de sites électrophiles ou nucléophiles et par conséquent de la réactivité de molécules inconnues semble relever du hasard ; peu de candidats pensent à raisonner sur des délocalisations électroniques au profit seul d'effets inductifs attracteurs pour justifier leur réponse.

Alors que le couple  $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$  est censé relever des connaissances élémentaires en biochimie, sa réactivité en tant que réducteur (*via* un échange d'hydrure) est souvent omise dès lors qu'il s'agit de raisonner sur des processus non biologiques.

La détermination des descripteurs stéréochimiques d'atomes de carbone asymétriques au sein de structures monocycliques a été bien résolue mais le lien entre l'ordre de priorité trouvé pour les substituants et la configuration correspondante (sens de rotation) n'est pas toujours donné. La représentation de substituants en position équatoriale ou axiale pour une configuration donnée est très approximative. Un amalgame est commis à ce niveau entre stabilité d'une conformation en fonction de la position des substituants et réactivité de ces derniers vis-à-vis par exemple d'une acétalisation conduisant à un acétal cyclique.

Les mesures pratiques (extraction d'eau, excès d'un réactif peu coûteux, élimination d'un produit gazeux) pour déplacer l'état d'équilibre de certaines réactions sont assez peu avancées au profit d'un chauffage seul ou de l'utilisation d'un catalyseur pourtant déjà cité dans l'énoncé.

De manière générale, les candidats manient correctement les flèches, représentatives du mouvement des électrons, lors de l'écriture des mécanismes réactionnels. En revanche, très peu d'entre eux parviennent à identifier les mécanismes limites ( $\text{E1cb}$ ,  $\text{S}_{\text{N}}2$ ,  $\text{AE}$ ) rencontrés au travers des questions, en privilégiant la notion imprécise d'attaque nucléophile ou d'élimination. La stéréospécificité éventuelle des réactions de substitution nucléophile est relativement méconnue par l'ensemble des candidats. Il est à rappeler que toute épreuve s'appuie sur les connaissances dispensées tout au long des deux années de préparation aux concours.

Enfin, il est agréable de noter que l'attribution de signaux en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  est correctement argumentée, même si la notion plus délicate de non équivalence magnétique suite au blocage de conformations ou à la présence immédiate de centres asymétriques nécessite encore quelques ajustements dans la maîtrise des concepts de résonance magnétique.

Le jury tient enfin à féliciter les quelques candidats qui ont fait preuve non seulement d'une très bonne maîtrise du cours mais également d'une analyse de questions plus délicates, ce qui leur a valu d'excellentes notes.