

Épreuve écrite de Chimie Ulm 2016 (PC)

Durée : 6 heures

Membres du Jury : Anne-Sophie BERNARD, Nicolas LÉVY

Cette épreuve intéresse les élèves ayant choisi l'option chimie lors de l'inscription au concours PC de l'ENS Ulm.

309 candidats ont passé l'épreuve ; la moyenne est de 9,91/20 et l'écart-type de 3,88.

Remarques générales :

Le sujet comportait deux parties indépendantes : l'une en chimie générale, l'autre en chimie organique. L'esprit de cette épreuve est d'étudier en profondeur quelques domaines de la chimie à l'aide des outils acquis en CPGE PC*.

La première partie s'intéressait à l'interaction de déplétion et son application dans la fabrication de systèmes type clé-serrure ; la seconde partie portait sur l'étude des acides boroniques, à la fois au niveau de la réactivité et de leur utilisation en synthèse.

La longueur du sujet était délibérément restreinte. Quelques excellents candidats ont traité la quasi-totalité du sujet et le jury les en félicite. En raison de cette longueur limitée, il était attendu des candidats de construire des raisonnements rigoureux et de justifier avec soin les passages plus techniques. Les candidats qui s'illustrent sur cette épreuve sont ceux qui traitent les deux parties, de poids équivalent dans la notation. Les cinquante meilleures copies répartissent leurs points pour 60% en chimie organique et 40% en chimie générale.

Remarques spécifiques :

Première partie : Interaction de Déplétion

La première partie du sujet avait pour but de mobiliser un ensemble de connaissances en chimie-physique pour décrire l'interaction de déplétion et son utilisation dans un système clé-serrure. Dans un premier temps, il s'agissait de manipuler les relations thermodynamiques et l'expression du potentiel chimique d'une espèce diluée en solution pour découvrir la notion de pression osmotique. On reprenait ensuite ces résultats pour décrire l'enthalpie libre d'un système de deux plaques parallèles présentant un volume exclu pour le soluté afin de mettre en évidence l'interaction de déplétion. On étudiait ensuite le caractère entropique de cette interaction. Avant d'aborder l'application de cette interaction de déplétion au système clé-serrure, on utilisait l'égalité du potentiel chimique du solvant pour démontrer la distribution de Boltzmann pour un soluté en présence d'un potentiel extérieur. On évitait ainsi de devoir écrire le potentiel chimique d'un soluté en

présence d'un potentiel extérieur. Cela permettait aussi de donner un point de vue mécanique à la pression osmotique. Enfin, ces résultats étaient appliqués à un système clé-serrure décrit dans un article de la revue Nature. On commençait par utiliser les connaissances en chimie vues en classes préparatoires pour avoir une lecture éduquée de cet article quant à la synthèse et la structure chimique des colloïdes employés. Ceci avait pour but de montrer que la mise en oeuvre d'un modèle même simple demande une réflexion sur la chimie employée. Ensuite, le système clé-serrure était vu par la loi d'action de masse comme une réaction bimoléculaire. La constante de cette réaction était déterminée à partir des résultats des questions précédentes. On pouvait noter un changement du rôle des colloïdes qui jouaient le rôle des plaques parallèles pour déterminer l'interaction de déplétion, le soluté étant le polymère en solution. La clé devenait elle-même le soluté placé dans le potentiel extérieur généré par la serrure. Les variations de la constante d'équilibre de la réaction étaient ensuite étudiées afin d'interpréter les résultats expérimentaux.

Afin que l'ensemble de cette partie de physico-chimie puisse être abordé sans blocage, des conclusions intermédiaires (en encadrés) sont proposées au candidat. Le jury regrette que trop de candidats n'aient pas abordé cette partie, ce qui les pénalise forcément pour l'admissibilité. L'objectif d'évaluation du candidat sur cette partie se concentre sur la construction pas à pas d'un modèle physico-chimique en intégrant correctement les hypothèses successives, l'analyse des résultats d'un article de recherche à l'aide de ce modèle et la détermination des grandeurs énergétiques de la synthèse proposée dans l'article.

Nous proposons ci-dessous quelques commentaires sur des points particuliers de cette partie.

Partie 1.1 :

Le début de cette sous-partie relève du cours. Trop souvent les notations et écritures des grandeurs thermodynamiques manquent de rigueur mathématique. Plusieurs candidats n'ont pas prêté attention au fait que l'on travaillait en grandeur particulaire (N) et non molaire (n).

Partie 1.2 :

Les conditions d'évolution et d'équilibre d'un système thermodynamique doivent être connues : G est minimal à l'équilibre thermodynamique. De nombreux candidats ont également soutenu que l'interaction de déplétion était répulsive, se trompant gravement sur l'interprétation thermodynamique du phénomène. Enfin, le jury recommande aux candidats de bien réfléchir sur la différence entre une quantité thermodynamique « fournie » et « reçue ».

Partie 1.3 :

Cette partie a été bien traitée en général. Le jury insiste sur le fait que le bilan des forces sur un volume élémentaire, ainsi que l'application du principe fondamental de la dynamique sur ce volume est un cas d'étude classique qu'il convient de maîtriser.

Partie 1.4 :

Le jury s'est étonné que trop peu de candidats aient traité correctement ce début de sous-partie pourtant relevant de la culture générale d'un chimiste : le calcul du

facteur de conversion est trop souvent aberrant, la représentation de la structure d'une micelle est hasardeuses, et les différentes forces intermoléculaires (liaison hydrogène, interactions de type van de Waals ...) sont trop vaguement connus. En particulier, un chimiste doit avoir une idée claire de leurs contributions énergétiques respectives, notamment en regard d'autres types de forces (électrostatiques par exemple).

De façon générale, le jury souhaite que les candidats améliorent le traitement des questions portant sur les applications numériques. Trop souvent ces questions ne sont pas abordées et quand elles le sont, le résultat n'est pas analysé, ni mis en perspective. C'est pourtant un point essentiel pour tout scientifique.

Seconde partie : Les acides boroniques, réactivité et utilisation en synthèse organique

La seconde partie du sujet avait pour objectif de faire réfléchir les candidats à différents aspects de la chimie des acides boroniques, qui sont une famille de molécules de plus en plus répandue en chimie moléculaire et dans le domaine des matériaux, en abordant nombreux aspects du programme de classes préparatoires (réactions acide-base, chimie des complexes, chimie organométallique, chimie organique, spectroscopies IR et RMN, diagrammes d'orbitales moléculaires...).

Dans un premier temps, les questions ont porté sur des acides boroniques simples, afin de discuter de leur acido-basicité et leurs signatures spectroscopiques. La capacité des candidats à maîtriser les notions d'acidité de Lewis/Bronsted était l'un des points importants évalués ici.

Dans un second temps, les questions ont porté sur la réaction de couplage de Miyaura-Suzuki. La capacité à maîtriser des notions de chimie des complexes (décompte du nombre d'électrons d'un métal, propriétés électroniques et stériques de ligands) et à discuter de données expérimentales de la littérature pour établir un mécanisme de catalyse organométallique était évaluée ici. De plus, à travers des exemples d'applications de cette réaction en synthèse organique, l'objectif était aussi de voir comment les candidats parvenaient à utiliser l'ensemble des données analytiques et spectroscopiques pour déterminer la structure des intermédiaires et produits formés.

Partie 2.1 :

L'analyse des différentes distances interatomiques B-C a été très mal traitée par de nombreux candidats : il y a plus que quelques unités de pm de différence entre la longueur d'une liaison simple et une liaison multiple. L'interprétation des orbitales frontières en terme de réactivité (nucléophilie/électrophilie) doit être mieux maîtrisée. Enfin, la force relative d'un acide s'étudie aussi sur la stabilité de la base conjuguée et non uniquement sur celle de l'acide lui-même. De façon générale, le jury regrette que de nombreux candidats manquent de recul et de précision sur l'étude physico-chimique des composés de chimie organique. L'analyse qualitative de la structure et de la réactivité est un préalable essentiel pour tout chimiste.

Partie 2.2 :

Cette sous-partie a été la mieux traitée de l'ensemble du problème. Le jury constate néanmoins que l'écriture des formules de Lewis pour des « composés » complexes n'est pas bien acquise. La détermination du nombre d'oxydation est à revoir ; elle est souvent « hasardeuse » et doit être proprement justifiée. Les critères de choix entre SN1 et SN2 sont à revoir ; trop souvent ils sont incomplets. Enfin, les candidats doivent être attentifs sur les conditions opératoires (milieu acide ou basique, T, présence d'un catalyseur ...) lors de l'écriture de leur mécanisme réactionnel.

De façon générale, le jury indique aux candidats que les questions relatives à l'analyse spectroscopique sont valorisées. Ces outils (RMN, IR ...) sont essentiels à tout chimiste ; c'est un savoir-faire qu'il est important de maîtriser.