

Épreuve écrite de Chimie Ulm 2018 (PC)

Durée : 6 heures

Membres du Jury : Anne-Sophie BERNARD, Hugo BESSONE

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

292 candidats ont passé l'épreuve ; la moyenne est de 9,4/20 et l'écart-type de 3,8.

Remarques générales :

Le sujet comportait trois parties indépendantes : la synthèse d'un moteur moléculaire, l'étude de la réactivité de systèmes biologiques par catalyse redox et l'étude d'une cellule photovoltaïque à colorant. Leurs poids dans la notation étaient indiqués sur le sujet (40%, 25% et 35% pour les parties 1, 2 et 3 respectivement) afin de guider l'étudiant dans la répartition de son travail durant les 6 heures de composition. Les meilleurs candidats ont abordé de façon approfondie la majorité du sujet en développant des raisonnements rigoureux et des réponses justifiées avec soin.

L'épreuve était construite de façon à étudier quelques thèmes de recherche actuels en chimie à l'aide des outils acquis en CPGE PC. Chaque problème démarrait par des questions en lien direct avec le cours et se terminait par des réflexions plus qualitatives et demandant de prendre du recul sur les phénomènes et résultats présentés. Le barème a été conçu de façon à valoriser les candidats ayant proposé des réponses cohérentes et intéressantes à ces dernières questions, mettant en évidence des qualités recherchées par le jury.

Sur la forme des copies, le jury note une amélioration de la mise en valeur des résultats et des mots clés mais déplore l'écriture parfois peu soignée, voire difficilement lisible dans certaines copies.

Il est rappelé que les réponses doivent être concises mais faire apparaître toutes les étapes clés du raisonnement et des calculs. Il est déconseillé d'écrire des expressions littérales contenant des valeurs numériques, ce qui engendre régulièrement des erreurs d'unités. Les consignes plus spécifiques sont données en début de sujet (doublets non liants et lacunes électroniques à faire figurer pour les structures de Lewis, formes mésomères pour les intermédiaires réactionnels) ou à l'intérieur de certaines questions (nombre maximal de lignes pour une réponse).

Première partie : Moteur moléculaire

Les candidats étaient confrontés à une synthèse alliant chimie organique et inorganique en trois parties : formation du rotor, du stator puis association des deux édifices pour obtenir le moteur moléculaire.

L'ensemble des candidats a abordé la majorité des questions. La synthèse mettait en jeu des réactions classiques du programme CPGE PC (cétolisation, crotonisation, addition nucléophile d'un organomagnésien, substitution nucléophile, formation d'ester et d'amide, réduction avec

hydrure...) ainsi que des interprétations spectroscopiques (RMN, IR) et une étude d'un cycle catalytique en chimie inorganique. Cette partie a été globalement bien réussie.

Les candidats étaient également amenés à proposer certains mécanismes à partir d'un bilan réactionnel par analogie avec des réactivités connues et à réfléchir à l'interprétation de résultats expérimentaux par RMN et microscopie à effet tunnel. Le jury félicite les meilleurs d'entre eux qui se sont distingués sur ces dernières questions.

Deuxième partie : Étude de la réactivité de systèmes biologiques par catalyse redox

La seconde partie du sujet avait pour but de caractériser les propriétés d'oxydo-réduction d'une protéine *via* un médiateur redox. Ce dernier était d'abord considéré seul en solution afin de relier le potentiel d'électrode au courant qui la traverse en raisonnant sur les flux des espèces et leurs profils de concentration. Le système était ensuite complexifié en ajoutant la protéine pour étudier la catalyse redox.

Cette partie a été moins bien maîtrisée, notamment la section 2.2 qui a été très peu abordée par les candidats. Si la description des courbes courant-potentiel a été bien menée, beaucoup de candidats ont éprouvé des difficultés à présenter clairement certains points de cours tels qu'un montage à trois électrodes, l'électrode standard à hydrogène ou les différents modes de transport de la matière en électrochimie. Le jury attend également une amélioration du traitement des questions sur les applications numériques en raison de mauvaises conversions d'unité, d'erreurs de signe ou de calcul.

Troisième partie : Étude d'une cellule photovoltaïque à colorant

Les candidats étaient amenés à examiner le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à colorant. Pour cela, le modèle de Marcus simplifié était proposé afin d'étudier la vitesse de transfert d'électron entre le colorant et les autres constituants de la cellule. Plusieurs médiateurs redox étaient ensuite considérés pour calculer les caractéristiques de la cellule et en déduire les critères de choix de ses composants.

La description de la cellule a été très bien effectuée par l'ensemble des candidats. Le reste a par contre été peu abordé. Des difficultés pour la mise en équation et les applications numériques ont à nouveau été rencontrées.

Remarques spécifiques :

Première partie : Moteur moléculaire

- Un soin particulier doit être porté à l'écriture des mécanismes en chimie organique : les formes mésomères des intermédiaires réactionnels demandées dans l'énoncé sont souvent manquantes, certains sous-produits sont oubliés, plusieurs actes élémentaires sont parfois représentés en un seul et les flèches d'équilibre et de mésométrie peuvent être confondues.
- Attention à prendre en compte l'ensemble des interactions mises en jeu lors de la prédiction d'un ordre d'éluion en CCM.
- La notion d'isomère est à revoir car de nombreux candidats ont proposé des structures de régioisomères ayant des formules brutes différentes.

- L'attribution des signaux observés en RMN a globalement été bien réussie mais il y a souvent eu des erreurs sur les propositions de protons équivalents car l'élément de symétrie dans la molécule n'était pas pris en compte.
- La détermination de la variation du degré d'oxydation d'un métal entre deux complexes n'a pas été maîtrisée par de nombreux candidats.
- La confusion entre l'ion hydrure avec le tétrahydroaluminat lors de la réduction d'un ester a été sanctionnée.

Deuxième partie : Étude de la réactivité de systèmes biologiques par catalyse rédox

- Le schéma du montage à trois électrodes a rarement été correct : oubli d'un élément tel que le générateur, rôle des électrodes non spécifié ou mauvais lien entre électrodes et voltmètre/ampèremètre.
- La description de l'ESH doit être plus rigoureuse en précisant ses conditions de réalisation pratique (pression, concentration, hypothèses considérées).
- La migration a rarement été citée comme mode de transport de la matière en électrochimie

Troisième partie : Étude d'une cellule photovoltaïque à colorant

- L'enthalpie libre molaire standard d'activation n'a pas toujours été bien identifiée sur la figure 20 : beaucoup de candidats ont en effet considéré qu'il s'agissait de l'ordonnée pour l'abscisse x^\ddagger plutôt que la différence d'ordonnées entre $x=0$ et x^\ddagger .
- Attention aux erreurs de signe ou aux incohérences d'une ligne à l'autre lors de l'établissement des expressions demandées.