

Épreuve écrite de Chimie B PC 2019

Durée : 6 heures

Membres du Jury : Anne-Sophie BERNARD, Hugo BESSONE

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

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

Remarques générales :

Le sujet comportait deux parties indépendantes : synthèse de l'atropurpurane puis synthèse et propriétés d'adsorption de solides hybrides poreux. Leurs poids dans la notation étaient indiqués sur le sujet (50% pour les 2 parties) afin de guider les étudiants dans la répartition de leur travail durant les 6 heures de composition. L'ensemble du sujet a été abordé par les meilleurs candidats, bien que la première partie de chimie organique reste privilégiée pour la majorité. Le jury rappelle que chacun peut traiter les parties indépendantes dans l'ordre de son choix.

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 partie 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.

Les copies ont été dans l'ensemble bien rédigées avec une mise en valeur des résultats et des mots clés. Le jury peut être amené à sanctionner une écriture peu soignée, difficilement lisible, notamment lorsqu'il rencontre des ratures sur les lignes de calculs ou les formules des molécules. Il est important que la réponse présentée soit bien claire de façon à ne pas laisser place à une certaine interprétation quant au résultat proposé par le candidat.

Il est attendu des étudiants des raisonnements rigoureux et des réponses justifiées avec soin. Les explications doivent être concises tout en faisant apparaître les étapes clés du raisonnement et des calculs. Cela est particulièrement vrai concernant les attributions en spectroscopie ou les questions demandant des démonstrations pour obtenir un résultat déjà donné dans le sujet : une rédaction excessive conduit souvent à une accumulation d'informations qui ne permet pas au jury de juger la pertinence du raisonnement. De même, si certaines démonstrations sont « arrangées » par le candidat pour coïncider avec le résultat voulu, les réponses ne sont pas prises en compte. Il est également déconseillé d'écrire des expressions littérales contenant des valeurs numériques, ce qui engendre régulièrement des erreurs dans le résultat final. Les justifications pour de nombreuses questions sont explicitement demandées dans le sujet afin de pouvoir évaluer la démarche des candidats. En leur absence, la moitié des points a systématiquement été retirée.

En conclusion, les meilleures copies correspondent à une très bonne connaissance du cours et un recul sur les notions présentées de façon à mettre en avant un bon sens

chimique. Il est à noter que les réponses y sont toujours très concises et efficaces, ce qui permet un traitement presque exhaustif du sujet. Le jury félicite ces candidats et encourage un travail en ce sens.

Remarques spécifiques :

Première partie : synthèse de l'atropurpurane

Les candidats étaient confrontés à la synthèse d'une molécule polycyclique complexe mettant en jeu des réactions classiques du programme CPGE PC (réactions de Diels-Alder, de Wittig, réduction de carbonyle, estérification, acétalisation, cétolisation, crotonisation, substitution nucléophile) ainsi que des interprétations spectroscopiques en RMN. Un questionnement était mené tout au long de cette partie sur la stéréochimie associée à ces réactions (nombre et type de stéréoisomères, justification des sélectivités observées, observations des conformations réactives) et sur l'activation de certains centres réactionnels (utilisation d'acide de Lewis, transformation de fonctions). Les candidats étaient également amenés à proposer certains mécanismes à partir d'un bilan réactionnel par analogie avec des réactivités connues (transposition, iminiums). Le jury félicite les meilleurs d'entre eux qui se sont distingués sur ces dernières questions.

Il est rappelé en début de sujet qu'un soin particulier est attendu sur l'écriture des mécanismes réactionnels (doublets non liants et lacunes électroniques pour les structures de Lewis, formes mésomères pour les intermédiaires réactionnels). Afin de simplifier les réponses, il était proposé d'utiliser les symboles R, R', R''... pour représenter les parties des molécules trop complexes. Attention néanmoins à bien préciser sur la copie les formules correspondantes et à respecter les structures autour des centres réactionnels mis en jeu (une formule du type $RR'-C=O$ pour une cétone était par exemple sanctionnée). Le jury note également des confusions sur la représentation dans l'espace des molécules cycliques : l'orientation des groupements, notamment pour la représentation de stéréoisomères, doit être clairement définie et représentative de la géométrie tétraédrique des carbones tétravalents dans la mesure du possible.

Quelques erreurs récurrentes sont citées ci-dessous :

- Le dénombrement des atomes de carbone asymétriques n'a pas toujours été correct : il est important de savoir les repérer même sur un système cyclique et ponté.
- La sélectivité de la réaction de Diels-Alder reste encore mal connue des candidats : la description et la justification des stéréoisomères obtenus par une approche suprafaciale endo ou exo doivent être retravaillées.
- La confusion entre l'ion hydrure et l'ion tétrahydruroborate dans le mécanisme de la réduction d'un aldéhyde a été sanctionnée.
- De façon surprenante, des questions de cours ont été mal traitées ou présentées avec une justification associée illogique. Cela a été le cas de la propriété chirale ou achirale d'une molécule ou de la qualification d'un acide ou d'une base de Lewis.
- Beaucoup d'erreurs ont été rencontrées sur la représentation des acides de Lewis $Al(CH_3)_3$ ou BF_3 : absence ou position incorrecte de la lacune électronique ou des doublets non liants.
- Lors de la réaction de formation d'un ester à partir d'un chlorure d'acyle avec un alcool, le mécanisme a fréquemment démarré par une déprotonation de l'alcool par une amine contrairement à ce que préconisent les pKa des couples correspondants.
- Le rôle d'un acide de Lewis pour une activation électrophile en analogie avec un acide de Bronsted a rarement été maîtrisé.

- Attention au sens des flèches dans les mécanismes, notamment pour les départs de protons : il a pu être observé une flèche correspondant au déplacement d'un doublet liant vers l'hydrogène donnant lieu à un départ d'hydrure.

Deuxième partie : synthèse et propriétés d'adsorption de solides hybrides poreux

La partie de chimie générale débutait par la synthèse et la caractérisation de matériaux poreux formés par l'association d'un cation métallique trivalent et d'un ligand acide téréphtalique qui peut être fonctionnalisé. Il était proposé aux candidats d'interpréter des conditions et résultats expérimentaux en s'appuyant sur des notions atomistiques, orbitales et de cristallographie. L'étude se poursuivait sur les propriétés d'adsorption de ces matériaux en utilisant le modèle de Langmuir. A l'aide de leurs connaissances en cinétique et thermochimie, les candidats étaient amenés à conclure sur la sélectivité d'adsorption de différents gaz pour ce type de solide. Enfin, en dernière partie, les propriétés thermodynamiques du processus d'adsorption étaient présentées en détaillant la stabilité du système selon un matériau poreux en forme ouverte ou fermée.

Les deux premières parties ont généralement été abordées, bien que de façon clairsemée, tandis que la dernière a rarement été effectuée. La partie orbitale ainsi que la section reposant sur les expressions de vitesses et de constantes d'équilibre ont été globalement bien réussies. Le jury attend cependant une amélioration du traitement des questions sur les applications numériques. Les calculatrices n'étant pas autorisées pour cette épreuve, une valeur précise n'était pas requise pour obtenir les points mais un bon ordre de grandeur devait être présenté. Un mauvais traitement des calculs avec des puissances de 10 ou une conversion d'unités maladroite ont généralement conduit à des résultats erronés.

Quelques erreurs récurrentes sont citées ci-dessous :

- Les candidats se sont principalement basés sur le diagramme de prédominance de l'acide téréphtalique pour proposer une gamme de pH pour la synthèse du solide, en oubliant parfois d'utiliser également le diagramme E-pH du fer.
- Les configurations électroniques des cations métalliques ont parfois fait défaut car des électrons ont été retirés des orbitales atomiques 3d avant les 4s à partir de la configuration électronique de l'atome.
- Attention à la représentation des isothermes d'adsorption : les graphiques doivent être présentés de façon rigoureuse, même pour une allure de courbe : indiquer les axes et noms des ordonnées et abscisses et faire apparaître les différentes parties de la courbe (pente initiale et plateau final).
- La relation de Van't Hoff a été peu citée pour la détermination graphique de l'enthalpie standard d'adsorption.
- La démonstration pour exprimer la différentielle du potentiel chimique était souvent mal détaillée : attention à ne pas prendre trop de raccourcis et à bien définir les différentes grandeurs utilisées.