

Banque PC inter-ENS – Session 2024
Rapport du jury relatif à l'épreuve écrite de Chimie B (ENS Ulm)
Coefficient (en pourcentage du total d'admission de chaque concours) : ENS Ulm 6,0%
Membres du jury : François-Xavier COUDERT, Manon LECONTE

Cette épreuve concerne les personnes ayant choisi l'option chimie lors de l'inscription au concours PC de l'ENS Ulm. 406 candidat.e.s se sont présenté.e.s à l'épreuve, la moyenne est de 9,14/20 et l'écart-type de 3,89.

Remarques générales

Le sujet comportait deux parties totalement indépendantes et de poids équivalents dans la notation. La première partie portait sur la synthèse totale de la (-)-spirochensilide A, abordant des notions de stéréochimie, chimie orbitale, stratégie de synthèse, mécanismes réactionnels et spectroscopie. La seconde partie s'intéressait aux Luminlays, à la synthèse, à la caractérisation (détermination de masse molaire, chromatographie d'exclusion stérique) et aux propriétés spectroscopiques de ces polymères.

Chaque partie était composée de sous-parties indépendantes abordant des thèmes variés. La construction de l'épreuve permettait aussi bien aux candidat.e.s de démontrer leurs connaissances acquises au cours des deux années de CPGE, mais également leur capacité à construire une analyse à partir d'éléments nouveaux ou de documents. Le barème a été conçu de manière à valoriser les copies ayant proposé des raisonnements cohérents et construits et faisant preuve d'esprit critique vis-à-vis des résultats obtenus. On rappelle que les questions dont la réponse est binaire (oui/non) nécessitent une justification pour que tous les points soient accordés. De manière générale, en synthèse organique, il est attendu que l'ensemble des mécanismes soient tracés, y compris ceux des réactions acido-basiques. Ecrire le nom de la réaction ou de la catégorie de réaction n'apporte aucun point si c'est le mécanisme qui est demandé.

Certains candidats ont tendance à surrédiger et abordent donc un nombre limité de questions. Il est rare qu'une question nécessite une réponse de plus d'une page de rédaction. Le jury conseille au candidat de rédiger des réponses courtes se limitant aux seuls éléments de réponse attendus. En outre, il n'est pas nécessaire de recopier les titres des parties et sous-parties. Seule l'indication des numéros de questions est nécessaire.

Une immense majorité de candidat.e.s a traité préférentiellement la partie de chimie organique, présentée en premier dans l'ordre du sujet. La seconde partie n'a, la plupart du temps, pas été traitée en profondeur. Le jury déplore que cette année le nombre de copies blanches sur cette deuxième partie soit en hausse (7 % au lieu de 4 % pour la session 2023) et que 22 % des copies obtiennent moins de 5 % des points sur cette partie. Le jury tient donc à féliciter les candidat.e.s ayant traité en profondeur une sous-partie, produit des raisonnements étayés et montré un recul face aux notions nouvelles introduites par le sujet. Les futurs candidat.e.s sont encouragés à diriger leurs efforts en ce sens.

Le jury apprécie la mise en valeur des résultats et il note un progrès sur la présentation par rapport à la session 2023. Le jury rappelle que même si une écriture peu soignée n'est pas en soi pénalisée, il ne lui appartient pas de deviner ce que le ou la candidat.e voulait écrire en cas de défaut de lisibilité ou de retrouver parmi les ratures les éléments de réponse d'une question.

Enfin, le jury rappelle que lorsqu'une imprécision ou une erreur est présente dans le sujet, les réponses aux questions concernées sont évaluées avec tolérance afin que leur compréhension ne soit pas un critère discriminant.

Remarques spécifiques

Première partie : Synthèse totale de la (-)-spirochensilide A

- Question 1.** Un nombre significatif de copies ne donne pas le bon nombre de carbones asymétriques. Certaines copies ajoutent les carbones de la double liaison tandis que d'autres comptent un carbone portant deux groupes méthyle. La majorité des candidats connaissent la formule donnant le nombre de stéréoisomères de configuration.
- Question 2.** La majorité des copies donnent le bon stéréodescripteur. On notera qu'une justification détaillant la méthode d'attribution du stéréodescripteur était attendue.
- Question 3.** Une majorité de copies présente un mécanisme cohérent pour l'obtention du composé 2. Cependant, une partie d'entre elles n'identifie pas correctement l'alcool le moins encombré et donc le plus nucléophile. On note également une confusion entre les termes régiosélectivité et stéréosélectivité. Ici, il s'agissait bien de régiosélectivité.

- Question 4.** Des valeurs de pK_a aberrantes sont régulièrement données pour cette question. Il y a généralement une confusion avec le couple acido-basique amine/amidure. On rappelle que la configuration des atomes de carbone portant l'époxyde n'est pas indépendante : ils doivent être en configuration *cis*.
- Question 5.** La majorité des copies traite cette question qui rapportait un grand nombre de points. Un effort a été fait par la plupart des candidats pour rendre lisible l'attribution des signaux.
- Question 6.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 7.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 8.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 9.** On rappelle qu'il faut représenter l'ensemble des doublets non liants et la lacune électronique de $AlCl_3$ dans son schéma de Lewis. Un grand nombre de candidats confondent acide et base de Lewis.
- Question 10.** Trop de candidats ayant répondu correctement à la question 9 ne proposent pas l'activation de l'électrophilie de l'époxyde par $AlCl_3$. Le reste du mécanisme est généralement bien trouvé.
- Question 11.** Plusieurs réponses étaient acceptées pour le grande catégorie de réaction correspondant à l'étape **8** → **9**. Le rôle de l'espèce métallique est souvent oublié. Le calcul du degré d'oxydation du palladium a posé problème à un grand nombre de candidats. Si la justification n'était pas attendue pour cette question, elle aurait permis à ces candidats de ne pas se tromper.
- Question 12.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 13.** Le jury tient à féliciter les candidats qui ont représenté correctement la structure du m-CPBA. Cependant, un nombre significatif de copies représente le couple acide/base du m-CPBA et non le couple oxydant/réducteur.
- Question 14.** Très peu de candidats ont su répondre correctement à cette question.
- Question 15.** La question a été globalement très bien traitée.
- Question 16.** La question a été globalement très bien traitée.
- Question 17.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 18.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 19.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 20.** De nombreux candidats ont une connaissance fragile du modèle VSEPR. On rappelle que la géométrie associée à AX_4 est la géométrie tétraédrique et non pyramide à base triangulaire, ni plan carré, ni tétragonale, ni bipyramidale à base tétraédrique. On rappelle également que pour tracer le moment dipolaire permanent d'une molécule, il faut raisonner avec la géométrie de celle-ci et non une représentation à plat.
- Question 21.** La question a posé problème à un grand nombre de candidats. Si le calcul du degré d'oxydation pour chaque intermédiaire réactionnel n'était pas demandé, il aurait permis aux candidats de situer correctement les étapes d'oxydation et de réduction.
- Question 22.** La question a été globalement bien traitée. On rappelle que la configuration des atomes de carbone portant le cyclopropane n'est pas indépendante : ils doivent être en configuration *cis*.
- Question 23.** Très peu de candidats répondent correctement à cette question.
- Question 24.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 25.** La plupart des candidats ne répondent que partiellement à cette question. On note une confusion entre les termes régiosélectivité et stéréosélectivité. Ici, il fallait justifier la stéréosélectivité syn (et non sin) de la réaction.
- Question 26.** Une part non négligeable des candidats ignorent la valeur des angles entre les atomes dans une structure AX_4 ou dans un cyclopropane.

- Question 27.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 28.** La plupart des candidats ne répondent que partiellement à cette question.
- Question 29.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 30.** Le jury déplore que la majorité des candidats ne savent pas définir correctement les coordonnées réactionnelles.
- Question 31.** Cette question particulièrement difficile a été traitée au moins partiellement par un grand nombre de copies. Le jury tient à féliciter les quelques candidats qui ont manipulé les structures des complexes activés pour déterminer le stéréoisomère majoritaire.
- Question 32.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 33.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 34.** Le jury a noté un grand manque de rigueur dans les réponses à cette question. Les arguments cinétiques et thermodynamiques sont mélangés. Des candidats proposant une réaction sous contrôle cinétique ont tracé le mécanisme à partir de l'énolate thermodynamique pour coller à la structure du composé **24** donnée dans l'énoncé.
- Question 35.** Peu de candidats expliquent comment ils pourraient vérifier le bon déroulement de l'étape **23** → **24**.
- Question 36.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 37.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 38.** La majorité des candidats savent tracer le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2 , bien qu'un nombre non négligeable de candidats proposent un diagramme corrélé. On rappelle qu'un diagramme d'orbitales moléculaires complet doit présenter le remplissage électronique des orbitales, en plus de leur représentation qui était explicitement demandée. Afin d'en faciliter la lecture, le jury recommande de tracer le diagramme sur au moins une demi-page et de dessiner les représentations des OM en-dessous pour ne pas surcharger la figure.
- Question 39.** Beaucoup de candidats ne répondent pas correctement à cette question. Ils proposent un argument énergétique sans vérifier que les orbitales se recouvrent bien. Le calcul du nombre d'électrons mis en jeu a également posé problème.
- Question 40.** La majorité des candidats trouvent la bonne valeur d'énergie associée au rayonnement incident. Cependant, beaucoup d'entre eux pensent qu'il est possible de promouvoir un électron de la SOMO vers la BV, quand bien même ils ont calculé les différents écarts énergétiques.
- Question 41.** Conséquence de la question précédente, cette question n'a généralement pas été bien traitée.
- Question 42.** Le jury tient à féliciter les quelques candidats qui ont su déterminer le rôle du bleu de méthylène dans la réaction.
- Question 43.** La question a été globalement bien traitée. On rappelle qu'un acide carboxylique est un moins bon nucléophile qu'un alcool. Les candidats proposant l'addition nucléophile du premier n'ont pas obtenu tous les points à cette question.
- Question 44.** La question a été globalement bien traitée.

Deuxième partie : Les Luminlays

- Question 45.** Cette question a posé problème à une majorité de candidats. Il fallait représenter les stéréoisomères avec le formalisme de Cram, les atomes de carbone asymétriques étant les atomes portant l'ester. Pour visualiser respectivement 2 et 4 stéréoisomères, il fallait différencier les bouts de la chaîne principale des groupements méthyles latéraux.
- Question 46.** Peu de candidats proposent une explication correcte à la différence de rigidité entre polymères syndiotactiques et iso- ou atactiques. La majorité des candidats proposent la meilleure méthode de synthèse des Luminlays et connaissent l'inconvénient d'une température de transition vitreuse élevée.

- Question 47.** Une majorité de candidats répondent correctement à cette question. Cependant, certaines copies discutent de surface de contact entre le solide et le solvant.
- Question 48.** La question a été globalement bien traitée. Pour obtenir tous les points à cette question, il fallait préciser les nombres d'onde/déplacements chimiques des signaux qui évoluaient entre les spectres du MMA et du PMMA, ainsi que l'attribution de ces signaux.
- Question 49.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 50.** Très peu de copies ont traité cette question et très peu d'entre elles ont proposé un spectre cohérent avec la structure d'un polymère isotactique.
- Question 51.** Conséquence de la question précédente, cette question a été très peu traitée et souvent incorrectement.
- Question 52.** Une majorité de candidats ont su répondre à cette question sans répondre aux questions 50 et 51.
- Question 53.** Une majorité de candidats ont su répondre à cette question sans répondre aux questions 50 et 51.
- Question 54.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 55.** Les candidats ont globalement manqué de rigueur pour répondre à cette question. Les expressions de la différentielle dG omettaient généralement le terme en dn_i faisant apparaître le potentiel chimique.
- Question 56.** La question a été globalement bien traitée. On rappelle cependant que la loi des gaz parfaits ne s'applique qu'à des gaz. Elle n'est donc pas valable ici.
- Question 57.** Peu de candidats démontrent l'expression demandée à partir de l'expression de la masse molaire en nombre. Peu de copies expliquent pourquoi l'osmométrie ne permet pas de déterminer la masse molaire en masse.
- Question 58.** Pour justifier qu'un modèle est en accord avec les points expérimentaux, il faut tracer la courbe $\Pi = f(C_m)$. Les candidats se contentant de dire qu'il n'y a pas proportionnalité entre C_m et Π n'ont pas obtenu tous les points.
- Question 59.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 60.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 61.** Peu de candidats sont parvenus à visualiser V_0 et V_t et donc proposer une expression cohérente du volume d'élution.
- Question 62.** Très peu de candidats ont répondu à cette question. Les quelques copies ayant proposé une réponse satisfaisante ont été grandement récompensées.
- Question 63.** Peu de candidats répondent correctement à cette question, pourtant indépendante des questions précédentes.
- Question 64.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 65.** Les candidats manquent de rigueur sur l'expression des vitesses volumiques d'apparition et de disparition des espèces. Beaucoup de copies n'écrivent pas correctement l'approximation des états quasi stationnaires mais parviennent au bon résultat en faisant une hypothèse non justifiée.
- Question 66.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 67.** Peu de copies reconnaissent la situation de dégénérescence de l'ordre.
- Question 68.** Peu de copies expriment correctement la vitesse de disparition de l'amorceur. Nombre d'entre elles se lancent dans des calculs compliqués à partir de la loi de vitesse obtenue en question 66 alors que l'ordre partiel associé à l'amorceur est égal à 1.
- Question 69.** Cette question n'a été abordée que par très peu de copies. Une minorité d'entre elles justifient l'approximation des états quasi stationnaires.
- Question 70.** Très peu de candidats répondent à cette question. Les quelques réponses proposées sont généralement correctes.

- Question 71.** Le jury note une confusion entre réaction thermodynamiquement favorable et sens d'évolution spontanée d'une réaction.
- Question 72.** La question a été plutôt bien traitée par les candidats.
- Question 73.** Les candidats interprètent correctement le signe de l'entropie standard de réaction. Une grande partie des candidats proposent la bonne réaction pour estimer la valeur de $\Delta_{pr}H^\circ$ à partir des énergies de liaison.
- Question 74.** Cette question pourtant classique a posé problème à de nombreux candidats. Il fallait exprimer $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la constante thermodynamique d'une part et des enthalpie et entropie standard de réaction d'autre part pour exprimer la température plafond. La majorité des candidats ayant traité cette question proposent une méthode correcte de recyclage du PMMA bien qu'ils n'aient pas tous exprimé la température plafond.
- Question 75.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 76.** Le jury tient à féliciter les quelques candidats qui se sont lancés dans la résolution de l'équation différentielle pour déterminer l'expression de $[T_1]$. Ils ont été grandement récompensés.
- Question 77.** Peu de candidats répondent correctement à cette question. La concentration en état S_1 reste inchangée avec cette hypothèse et la fluorescence prédomine sur la phosphorescence.
- Question 78.** Peu de candidats répondent à cette question.
- Question 79.** La question a été globalement bien traitée.
- Question 80.** Une confusion récurrente a été d'attribuer les spectres aux deux molécules alors que la légende indiquait quelle molécule considérer. Le jury tient à féliciter les candidats qui ont su exploiter correctement le diagramme de Perrin-Jablonski pour attribuer les courbes d'émission et d'absorption. Ces candidats ont également su déterminer les couleurs de fluorescence de chaque coumarine.
- Question 81.** La question a été plutôt bien traitée par les candidats.
- Question 82.** En voulant calculer trop vite, de nombreux candidats n'obtiennent pas la bonne expression de l'intensité de fluorescence.
- Question 83.** Les candidats ayant simplifié l'expression obtenue en question 82 avec le développement limité proposé et la loi de Beer-Lambert ont obtenu une partie des points.
- Question 84.** Un seul candidat a proposé une réponse à cette question.
- Question 85.** Les rares candidats ayant répondu à cette question ont obtenu une partie des points. Pour obtenir la totalité des points, il aurait fallu tracer l'absorbance en fonction de la concentration pour déterminer le coefficient directeur de la droite et commenter la valeur élevée du coefficient d'absorption molaire, compatible avec l'utilisation de la coumarine 6 en tant que molécule fluorescente pour les Luminlays.