

Banque BCPST Inter-ENS/ENPC/Mines – Session 2024

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

Écoles partageant cette épreuve :

ENS (Paris) – ENS de Lyon – ENS Paris-Saclay – ENPC – Mines de Paris

Coefficient (en pourcentage du total d'admission) :

– ENS Lyon : 6,6 % (Bio) et 5,0 % (ST)

– ENS Paris : 2,1 % (Bio) et 2,1 % (ST)

– ENS Paris-Saclay : 7,7 %

– ENPC/Mines : 3,8 %

Membres du jury :

Aurélien Bailly ; Léo Corne ; Enzo Dalloz ; Aurélien Moncomble ; Cédric Mongin ; Bruno Sécordel ; Vincent Wieczny

1. Présentation générale de l'épreuve

Le sujet est constitué de trois parties distinctes, indépendantes entre elles mais suivant le fil conducteur de l'étude du manganèse.

- la partie A concerne l'étude cinétique d'une réaction d'oxydation ;
- la partie B est orientée autour de la chimie de sels de manganèse en solution aqueuse ;
- la partie C s'intéresse à une synthèse organique totale de composés de la famille des cyclolignans.

De nombreuses ressources ont été utilisées et adaptées pour la préparation de ce sujet. Les plus significatives sont :

– pour la partie A :

M. Jaky, *Polyhedron* **1994**, *13*, 445-449

– pour la partie B :

D. Cornu, R. Coustel, P. Durand, C. Carteret, C. Ruby, *Journal of Solid State Chemistry* **2022**, *305*, 122631

– pour la partie C :

J. Ito, D. Sakuma, Y. Nishii, *Chemistry Letters* **2015**, *44*, 297-299

1.A. Cinétique

La partie cinétique de cette épreuve est assez classique. Quelques questions introductives (1-5) concernent la structure électronique et des équilibres en solution. L'étude cinétique suit (6-12), en réinvestissant quelques compétences numériques. Cette partie se conclut (13-14) par une approche de la réactivité des composés étudiés.

1.B. Chimie en solution aqueuse

Une première sous-partie porte sur l'étude du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse (15-19). La deuxième sous-partie concerne un dosage particulier durant lequel une baisse de pH est observée lors de l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium. L'étude est progressive avec en premier lieu un dosage plus classique (20-21), un établissement de la problématique (22), puis un

approfondissement mettant en jeu des analyses de courbes (24-25) et des relations élémentaires sur la stœchiométrie (23,26), suivies par une étude précise des transformations lors de différentes étapes du dosage (27-30).

1.C. Chimie organique

Trois sous-parties indépendantes permettaient autant de points d'entrée.

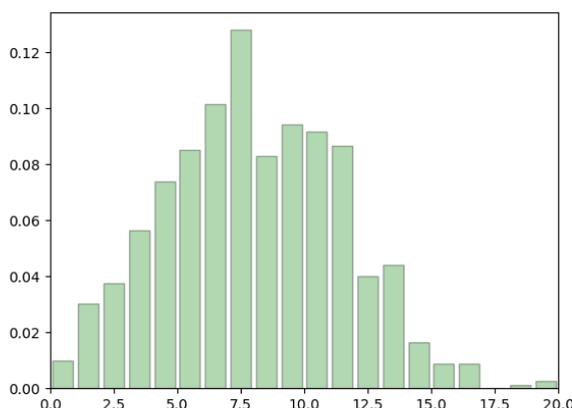
La première concerne la préparation de l'aldéhyde podophyllique C par diverses transformations de réduction (31-33, 38 et 43), de réactivité des dérivés carboxylés (34-36) et de protection (37). L'analyse d'une transformation complexe est également abordée sous l'angle de l'étude de la réactivité (39-42). L'analyse des changements entre deux jeux de spectres (44) est également entamée.

La deuxième sous partie fait intervenir deux protections orthogonales (45-49) et laisse l'initiative pour proposer une stratégie de synthèse (50).

La troisième partie évoque des questions liées à la catalyse asymétrique (51-52,58) et propose l'étude d'un mécanisme inconnu mais pour lequel les différents outils sont introduits progressivement de manière à permettre l'élaboration d'un mécanisme (53-57).

2. Statistiques

La distribution des notes obtenues après correction est représentée, en fréquence, sur le graphique ci-dessous.



La moyenne a été fixée à 8,0 et l'écart-type à 3,5. L'ensemble des notes a été attribué, avec une amplitude allant de 0 à 20. Aucun biais significatif n'a été observé entre les trois parties qui ont été abordées en proportions assez similaires.

3. Commentaires par questions

Ces remarques visent à apporter des éléments permettant aux candidats et candidates de mieux se préparer au concours en précisant les attendus.

Partie A

Q1 : L'ionisation des éléments de transition se fait en commençant par la sous-couche s.

Q2 : Les structures de Lewis doivent faire explicitement apparaître les doublets non liants.

Q3 : Pour cette question (et cela est valable pour toutes les suivantes où cela est pertinent), l'équation de réaction doit faire apparaître les états physico-chimiques. L'énoncé n'était pas toujours correctement lu ce qui a conduit à faire intervenir des espèces non présentes.

Q4 : Les expressions littérales, pour cette question très classique, étaient régulièrement fausses (en particulier en ce qui concerne la position du nombre stœchiométrique).

Q5 : En plus des remarques de la Q3, il a été remarqué que les équations ont rarement été ajustées correctement en l'absence de demi-équations électroniques. Cette méthode n'était pas exigée par l'énoncé et tout autre approche était acceptable, mais ces dernières ont rarement été couronnées de succès.

Q6 : Les ions hydronium étant un produit de la réaction, la notion de dégénérescence de l'ordre ne pouvait pas être invoquée ici.

Q7 : Un développement mathématique était explicitement demandé dans la question : une équation sans justification ne pouvait donc pas aboutir à la note maximale.

Q8 : Si l'analyse du graphique est souvent correcte, le raisonnement mathématique est régulièrement erroné ce qui ne permet pas de conclure sur l'ordre de la réaction.

Q9 : Question correctement traitée, mais des réponses concises et précises étaient attendues (voir consignes de rédaction dans l'énoncé, les numéros de lignes étaient en particulier indispensables).

Q10 : Question correctement traitée, parfois des instructions surnuméraires.

Q11 : Quelques copies ont pensé à commenter le fait que la même définition est en lien avec les deux mécanismes.

Q12 : Le fait que les deux mécanismes expliquent le bilan n'est bien entendu pas une explication suffisante pour répondre à cette question.

Q13 : Des réponses trop originales ont souvent été données, probablement en raison d'une lecture trop rapide de l'énoncé.

Q14 : Question rarement bien traitée mais les raisonnements bien détaillés ont été valorisés.

Partie B

Q15 : La justification des nombres d'oxydation est souvent lacunaire. Un nombre d'oxydation est une grandeur associée à un élément, pas à un édifice moléculaire ou à un ion.

Q16 : Cette question a été très discriminante en fonction de la bonne application de la loi de Nernst (en particulier, les concentrations en ions hydronium étaient souvent absentes).

Q17 : Question bien traitée, y compris dans les applications numériques. Les expressions littérales doivent, pour être homogènes, faire apparaître la concentration standard.

Q18 : L'aspect qualitatif de cette question a souvent été bien traité, le vocabulaire manquait parfois de précision.

Q19 : Question souvent bien traitée.

Q20 : Question bien traitée.

Q21 : Les réponses étaient rarement complètes, mais la cohérence des explications a été valorisée.

Q22 : De nombreuses copies se sont limitées à commenter la hausse finale, pourtant commune avec le dosage précédent.

Q23 : Question bien traitée.

Q24 : L'inégalité a souvent été établie dans le mauvais sens. Cette question a, dans un nombre significatif de copie, été la dernière traitée de la partie B.

Q25 : Résultat souvent juste, ce qui permettait de continuer, mais les justifications étaient souvent maladroitement.

Q26 : Question peu traitée et souvent incorrecte.

Q27-Q30 : Assez peu de copies ont été jusqu'à traiter ces questions, mais celles qui se sont attardées dessus ont généralement produit des raisonnements corrects qui ont été valorisés.

Partie C

Remarques générales pour la chimie organique, valables pour toutes les questions :

- L'utilisation de notations simplifiées (type R) était explicitement autorisée pour les mécanismes. Attention néanmoins à ne pas définir de trop grandes parties dans ces notations simplifiées au risque de masquer des fonctions réactives. Les groupements R doivent être explicitement définis.

- Pour une structure, il est important en revanche de ne pas faire intervenir de simplification. Sauf mention explicite, la stéréochimie est une composante à part entière de la structure.

- L'écriture d'un mécanisme doit être rigoureuse. En particulier, le formalisme des flèches (type de flèche, origine et arrivée) doit être respecté.

Q31 : Le raisonnement est souvent correct même si la conclusion n'est pas toujours cohérente.

Q32 : Il est important pour cette question d'être en cohérence avec la question précédente. Un raisonnement aboutissant à une plus grande électrophilie de l'ester dans la question précédente doit être suivi de sa réduction dans cette question.

Q33 : Des approximations dans les étapes de reprotonation, mais les propositions de mécanisme étaient en général cohérentes.

Q34 : L'APTS a rarement été identifié comme un acide (malgré l'explicitation du sigle dans le texte et de la structure sur la figure). Cette question, au demeurant difficile, est un exemple typique de cas où des groupements réactifs ont été introduits dans un R générique, empêchant de voir la réactivité de la molécule.

Q35 : Question rarement traitée, en lien avec la difficulté de la question précédente.

Q36 : Des rétrosynthèses intéressantes et bien commentées à partir du composé **4** ont été valorisées, même en l'absence du composé **3**.

Q37 : Question bien traitée. Les quelques erreurs proviennent d'une méconnaissance des ordres de grandeur des pK_a .

Q38 : Question bien traitée.

Q39 : Le fait de ne pas faire apparaître les doublets et les lacunes électroniques sur les structures de Lewis a conduit à des analyses erronées de la réactivité de BF_3 .

Q40 : Une justification complète ne devait pas se limiter au fait que l'éther diéthylique stabilise le composé BF_3 .

Q41 : La notion de protection est généralement mentionnée, mais la justification précise (demandée dans l'énoncé) est rarement présente. Certaines copies ont bien identifié l'action de l'acide de Lewis.

Q42 : Question bien traitée.

Q43 : Question souvent mal traitée, les fonctions alcools normalement présentes dans le composé **8** étaient souvent soit oxydées, soit fonctionnalisées, peut-être en raison d'une approche rétrosynthétique à partir de C alors que l'approche en synthèse à partir du composé **7** était assez simple.

Q44 : Question peu traitée mais qui, quand elle l'était, était souvent très satisfaisante. L'énoncé mentionnait explicitement de se limiter aux modifications les plus significatives.

Q45 : Question bien traitée.

Q46 : Question bien traitée même si des erreurs classiques (S_N2 en particulier) sont encore présentes.

Q47 : Question bien traitée.

Q48 : Question bien traitée.

Q49 : Question bien traitée.

Q50 : L'oxydation ménagée de l'alcool a souvent été mentionnée, ainsi que l'étape de déprotection. Les conditions expérimentales (qui n'étaient bien entendu pas exigibles pour l'oxydation ménagée) étaient rarement présentes, mais, dans les cas où elles l'étaient, souvent bien développées.

Q51 : Les explications sont souvent confuses : la polarimétrie est régulièrement confondue avec la réfraction et/ou avec l'absorption UV-visible. La mention du plan de polarisation de la lumière et de sa déviation est indispensable pour une explication complète.

Q52 : Question très mal traitée par manque de précision du vocabulaire. Certaines copies se sont tout de même démarquées et ont été valorisées.

Q53 : Question souvent bien traitée. Une nouvelle fois, les principales erreurs proviennent d'un manque de connaissance des ordres de grandeur des pK_a .

Q54 : Question bien traitée.

Q55 : Le caractère acide d'un proton se montre plus facilement par l'étude de la structure de la base conjuguée que par l'invocation d'effets électroniques sur la structure de l'acide conjugué.

Q56 : Le caractère basique est bien identifié. L'encombrement, associée à la faible nucléophilie nécessaire ici, ne l'est que rarement.

Q57 : Question rarement traitée, mais les copies l'ayant abordé ont souvent donné des éléments intéressants.

Q58 : Question rarement traitée, mais des idées intéressantes et étayées ont été proposées et valorisées.