

## Banque PC inter-ENS – Session 2023

### Rapport du jury relatif à l'épreuve écrite de chimie B (ENS Ulm)

- **Écoles partageant cette épreuve** : ENS ULM

- **Coefficients** (en pourcentage du total d'admission de chaque concours) :

– ENS ULM, Option Chimie : 6,0 %

- **Membres du jury** :

Juliette FENOGLI, Manon LECONTE

Cette épreuve concerne les personnes ayant choisi l'option chimie lors de l'inscription au concours PC de l'ENS Ulm. 368 candidat.e.s se sont présenté.e.s à l'épreuve, la moyenne est de 9,6/20 et l'écart-type de 3,6.

#### 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 l'ingénol, abordant des notions de stéréochimie, chimie orbitale, stratégie de synthèse, mécanismes réactionnels et spectroscopie. La seconde partie s'intéressait aux quantum dots à base de cadmium, leurs applications pour le dosage du glucose et plus largement à leurs propriétés spectroscopiques, cristallographiques et thermodynamiques.

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.

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. Une majorité de candidat.e.s se limitent à un faible nombre de questions de cours. 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. Trop de copies difficilement déchiffrables sont à déplorer. 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 candidat ou la candidate 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 stéréosélective de l'ingénol*

Dans cette première partie, les candidat.e.s sont confronté.e.s à une synthèse organique mettant en jeu des réactions classiques des programmes de PCSI et de PC. Comme à l'accoutumée, des questions demandant des conditions expérimentales précises ont également été posées. On rappelle en particulier aux candidat.e.s que la donnée de conditions expérimentales ne se limite pas au réactif utilisé : le solvant, le catalyseur s'il y a, ainsi que les conditions de température doivent être précisées. Il était rappelé en début de sujet qu'un soin particulier était attendu sur l'écriture des mécanismes réactionnels (doublets non liants et lacunes électroniques pour les structures de Lewis, formes mésomères pour les intermédiaires réactionnels) et proposé d'utiliser les symboles R, R', R'' pour représenter des groupements complexes de molécules. Attention néanmoins à bien préciser sur la copie les formules correspondantes (par exemple en les entourant ou en les écrivant d'une couleur différente) et à respecter les valences des centres réactionnels mis en jeu. On rappelle de plus que les flèches courbes représentant les déplacements de doublets électroniques dans une réaction acide/base doivent apparaître sur le mécanisme réactionnel. Le jury souhaite attirer l'attention des candidat.e.s sur la distinction entre les questions demandant une structure et celles demandant un mécanisme réactionnel.

Le jury déplore trop de réponses fausses sur des questions socles (Q1, Q11, Q30).

Le sujet a permis de faire la différence entre les candidat.e.s maîtrisant les programmes des deux premières années de classes préparatoires et celles et ceux qui appliquent des réactions sans comprendre. Il est ainsi regrettable qu'une majorité de candidat.e.s ne sachent pas justifier un choix de température sous contrôle thermodynamique ou cinétique (Q9, Q14). La réactivité intrinsèque de certaines espèces est également méconnue alors qu'elle peut aisément être devinée.  $\text{CeCl}_3$  (Q14) ou  $\text{BF}_3$  (Q21) ne peuvent être des solvants ou, pour le dernier, un diène. L'acétone n'est pas une base (Q15).

Une confusion classique existe entre les notions de nucléophilie et de basicité. Pour justifier qu'une espèce est basique (Q19), il faut raisonner sur son acide conjugué. Lorsque l'on demande de proposer une base pour une réaction (Q18), il faut s'assurer qu'elle ne soit pas nucléophile et qu'elle ne réagisse donc pas avec le substrat.

L'exploitation du spectre RMN du proton a été souvent évitée mais bien réussie dans l'ensemble (Q20). Le jury aimerait cependant rappeler que la présentation de l'exploitation d'un spectre RMN doit être la plus claire possible (par exemple sous forme de tableau, en veillant à la correspondance entre la numérotation utilisée sur le schéma de structure et les lignes du tableau) afin que les attributions soient évidentes par lecture de la copie.

Si le niveau de certaines questions à la fin du sujet était plus corsé, il est dommage de voir des erreurs grossières qui auraient pu être corrigées par les candidat.e.s : carbone pentavalent (Q40), ou des mécanismes farfelus en une unique étape élémentaire faisant intervenir l'intégralité des réactifs proposés et de multiples flèches mécanistiques (Q33 et 34). Seul.e.s quelques

candidat.e.s ont su appliquer une des méthodes présentées dans le sujet (document 2) et proposer une oxydation allylique par  $\text{SeO}_2$  à la question 43.

Enfin, le jury tient à féliciter la connaissance pour une majorité de candidat.e.s des mécanismes classiques du programme (aldolisation et autres mécanismes d'addition-élimination, déshydratation, ...).

## ***Deuxième partie : Les quantum dots***

Cette deuxième partie proposait des questions de natures diverses et permettait de balayer un grand nombre de domaines de la chimie. Cependant, une majorité de candidat.e.s s'est contentée de répondre aux questions socles de chaque sous-partie (Q45, Q46, Q51, Q55, Q57, Q58, Q63, Q64, Q67, Q75, Q77 et Q78) et parfois, de proposer une réponse vague aux questions plus compliquées. L'ensemble était généralement peu rigoureux.

### *2.1 Approches de synthèse*

La question 44 a souvent été abordée par les candidat.e.s et la réponse était la plupart du temps recevable. Il faut noter cependant que peu de réponses étaient synthétiques, une grande partie des candidats s'attachant à retranscrire l'intégralité des documents sans définir précisément chaque approche.

### *2.2 Propriétés de luminescence*

Les candidat.e.s ont globalement une mauvaise connaissance des phénomènes mis en jeu en spectroscopie UV-visible (Q45), quand bien même ils connaissent cette technique depuis le lycée. On rappelle qu'on observe des transitions électroniques et uniquement le phénomène d'absorption. Une grande partie de candidat.e.s ne savent pas convertir un écart de longueurs d'onde en écart de fréquences (Q46). Enfin, trop de candidats ont pensé que le "maximum d'absorption" mentionné en Q47 correspondait à l'absorbance maximale. De nombreux candidats ont proposé une relation en se reposant sur une seule donnée. Le jury a valorisé les candidats qui ont converti le temps en longueur d'onde du maximum d'absorption au travers d'un graphe ou d'un tableau, avant d'en déduire la relation demandée.

### *2.3 Quantum dots en chimie analytique : quantification du glucose*

Le jury est surpris de constater que peu de candidats connaissent la constitution du verre (Q49). En revanche, une bonne partie des candidats a le réflexe d'utiliser la formule d'Henderson pour calculer les proportions d'acide et de base à utiliser pour préparer une solution tampon de pH donné (Q51). Pour répondre aux questions (Q52, Q53, Q54), il fallait lire attentivement les documents et les annexes. La Q54 a été peu traitée, et presque aucun.e candidat.e n'a proposé la forme attendue de la courbe d'énergie potentielle pour une interaction électrostatique.

Il était curieux de voir des erreurs importantes dans les questions de chimie organique alors qu'un.e candidat.e avait su répondre des choses sensées dans la première partie du sujet. Beaucoup de candidat.e.s ne savent pas reconnaître un hémiacétal ou ne font pas la différence entre fonction et groupement caractéristique (Q55).

Les questions Q56, Q57 et Q59 nécessitaient une lecture attentive des documents. La réponse à ces questions permettait de bien comprendre la méthode de dosage physico-chimique utilisée et de pouvoir répondre aux questions 61 et 66 de la sous-partie suivante. Quelques candidat.e.s écrivent des équations de réaction non équilibrées.

Lorsqu'elle est traitée, la plupart des candidat.e.s pensent bien à utiliser la relation trouvée en Q47 pour répondre à la question 60.

Dans la partie sur le mécanisme de Michaelis-Menten, le jury regrette les raisonnements hâtifs reposant sur des souvenirs de ce qui a été vu en cours. Le sujet invitait en Q63 à utiliser l'hypothèse de pré-équilibre pour déterminer la loi de vitesse. Trop de candidat.e.s ont utilisé l'approximation des états quasi-stationnaires.

#### *2.4 Etude d'un composé binaire CdS-CdTe*

Le jury a récompensé les candidat.e.s qui ont correctement représenté la maille d'une structure de type blende (Q67). Il faut noter néanmoins que certaines copies manquent de soin et que l'on ne peut distinguer correctement un atome représenté en noir d'un atome représenté en bleu foncé. Le jury invite donc les candidats à utiliser des couleurs, voire des symboles bien distincts pour ce genre de représentation. La plupart des candidat.e.s parviennent ensuite à donner les coordonnées des atomes (Q69). Un grand nombre de réponses fausses à la question 68 révèle que beaucoup de candidat.e.s n'ont pas vraiment compris qu'une maille est une représentation simplifiée de la structure cristalline, qui se répète dans l'espace et peut être translaturée.

La méthode pour calculer la compacité d'une structure n'est généralement pas maîtrisée (Q70). Si la plupart des candidat.e.s connaissent la définition, nombre d'entre eux se lancent dans le calcul sans déterminer le paramètre de maille à l'aide de la tangence des rayons dans un site tétraédrique ou alors établissent la condition de tangence au sein d'une face.

L'expression du volume de la maille hexagonale compacte étant erronée dans l'énoncé, et la condition de tangence étant non triviale, le jury a fait preuve de tolérance dans l'évaluation de ces points.

De manière générale, les réponses aux questions doivent être justifiées sauf indication contraire. Une justification sur l'électronégativité est attendue pour déterminer à quelle catégorie de solides cristallins une entité appartient (Q72).

Le sujet présentait la technique de diffraction des rayons X, et bien qu'aucune connaissance en plus ne soit nécessaire, beaucoup de copies ont fait la confusion avec les systèmes vus en cours de physique (Q74). Il fallait ici déterminer la différence de marche entre deux rayons incidents et réfléchis chacun sur un plan d'atomes. Le jury reconnaît que le schéma de l'énoncé n'était pas le plus simple pour apprécier cette différence de marche.

Il n'était pas non plus nécessaire de savoir lire précisément un diffractogramme pour constater un changement de maille cristalline pour  $x$  compris entre 0,20 et 0,25 sur la figure 31 (Q73).

Le jury regrette une coquille dans l'énoncé de la question 75, le diagramme binaire faisant bien intervenir les composés CdS et CdTe comme le laisse entendre le titre de la sous-partie et a donc fait preuve de tolérance dans l'évaluation de cette question. Presque aucun.e candidat.e n'a fait le lien entre la fraction molaire  $x_A$  et le changement de structure observé en question 73. Un raisonnement sur la variance est attendu pour tracer une courbe de refroidissement (Q77).

La plupart des candidat.e.s savent écrire la définition d'un potentiel chimique ainsi que la condition d'équilibre physique entre deux phases (Q78).

Le jury déplore une erreur dans la relation de Gibbs-Helmholtz rappelée en annexe et a récompensé les candidat.e.s ayant repéré cette erreur. Les questions 79, 80 et 82 ont été évaluées de façon à tenir compte de cette erreur.

L'exemple de code python écrit en annexe a permis à de nombreux candidat.e.s de proposer un code convenable pour tracer l'équation de Schröder-van Laar et de gagner les derniers points du sujet sans parfois traiter les questions précédentes (Q84).