

Rapport de l'épreuve écrite de CHIMIE A**1. Introduction**

L'épreuve Chimie A du concours X-ENS / ENS / ESPCI pour la filière PC de 2025 portait sur les nouvelles stratégies de synthèse totale d'alcaloïdes naturels, autour du norbornadiène. Elle visait à évaluer les connaissances et compétences des candidats, notamment leur capacité à mobiliser la chimie organique et la chimie physique dans une approche stratégique.

2. Barème

Le sujet comportait deux grandes parties indépendantes :

- une première, intitulée « Nouvelles stratégies de synthèse totale d'alcaloïdes naturels », correspondant à un tiers des questions et donc à un tiers du barème total;
- une seconde, « Autour du norbornadiène », s'intéressant aux propriétés physico-chimiques du norbornadiène, et correspondant aux deux tiers restants.

La structure du sujet était cohérente, progressive et équilibrée, avec une difficulté croissante.

3. Appréciations globales

Dans l'ensemble, toutes les parties ont été abordées, mais très peu de copies sont allées jusqu'au bout de l'épreuve. Les questions nécessitant plusieurs étapes de raisonnement ou une analyse approfondie ont souvent été laissées de côté. Les copies étaient globalement claires et lisibles, et le niveau général s'est révélé satisfaisant. Pour rappel, les candidats sont toujours invités à écrire de façon lisible, à faire ressortir leur résultat, à faire des figures claires et annotées et respecter les consignes (pagination, numérotation des questions conformément à l'énoncé, utilisation d'une encre sombre).

Chaque partie demandait rigueur et justification :

- un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels,
- la justification d'une réactivité (par exemple la nucléophilie) doit passer par l'écriture de formes mésomères,
- l'attribution des pics dans un spectre RMN doit mentionner la multiplicité, l'intégration et le déplacement chimique ; une présentation sous forme de tableau facilite la lecture et l'évaluation.

4. Appréciation par partiesPartie I – Nouvelles stratégies de synthèse totale d'alcaloïdes naturels**I. Première stratégie de synthèse**

Un soin accru est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels. Les données RMN ont globalement été bien exploitées, mais il manque souvent de la rigueur : la vérification de l'intégration totale constitue le premier réflexe à adopter. La justification de l'emploi d'un solvant ou d'une molécule ne peut se faire sans représentation chimique. Si les notations (+) et (–) ont été généralement bien comprises, le symbole ($\pm$) reste méconnu pour une majorité de candidats. Attention également au vocabulaire : les réactions en chimie organique portent des noms spécifiques qu'il convient de maîtriser.

II. Deuxième stratégie de synthèse

Il était attendu que les candidats raisonnent « à rebours » par rapport aux exercices classiques de nomenclature. Le vocabulaire devait être précis, et les notations correctement interprétées (par exemple, Cat désigne un catalyseur chiral conduisant à un excès énantiomérique). L'analyse du spectre IR a souvent été incomplète, et les dernières questions de cette partie ont été rarement réussies.

Partie II – Autour du norbornadiène

I. Généralités

Peu de candidats ont trouvé l'expression correcte de l'enthalpie standard de réaction, souvent en raison d'une erreur de signe, et encore moins ont su la justifier (en rappelant que H est une fonction d'état). La question relative à l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale a souvent été évoquée de façon trop vague.

II. Etude de la cyclisation

La partie concernant le diagramme des orbitales moléculaires (OM) a été globalement bien traitée, le mot-clé étant « recouvrement ».

En revanche, la cyclisation [2+2] sous irradiation lumineuse a été peu justifiée.

III. Etude de la libération d'énergie

Le montage à trois électrodes était bien connu, mais les courbes obtenues et leur interprétation n'ont pas été comprises. La partie cinétique et la loi d'Arrhénius ont été correctement traitées, tandis que la partie calorimétrique est restée souvent incomplète. Les dernières questions, très rarement abordées, ont été valorisées lorsque les raisonnements présentés étaient cohérents et correctement justifiés.