

Rapport du jury relatif à l'épreuve d'oral de Chimie Ulm

• **Écoles partageant cette épreuve** : ENS DE PARIS

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

– ENS DE PARIS

* Option Physique : 17,1 %

* Option Chimie : 22,2 %

• **Membres du jury** :

Clément GUIBERT, (Sorbonne Université, Paris)

Guillaume STIRNEMANN, (Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris)

L'épreuve orale de chimie a été passée par 101 candidats admissibles. Les notes se répartissent de 5 à 18, avec une moyenne de 11,3 et un écart-type de 3,6. Ces grandeurs statistiques sont très proches de celles qui ont été établies sur l'épreuve de physique. Le coefficient de cette épreuve est de 26 pour les optionnaires de chimie (20 pour ceux de physique) sur un total de 117 (soit 22 % pour les chimistes et 17 % pour les physiciens) ; les candidats sont donc encouragés à travailler cette épreuve qui leur permettra de se démarquer.

Durant cette session, les oraux ont duré une heure. Deux exercices (un de chimie organique et un de chimie générale) ont été présentés à chaque candidat et candidate qui pouvait traiter un thème ou l'autre en premier. L'organisation de l'oral était rappelée au début de la séance. Les sujets ont été donnés au tableau, sans préparation, chaque exercice durant la moitié de l'oral. Cette organisation ne sera pas nécessairement reconduite en 2022.

Comme lors de la session 2019, les examinateurs ont assisté en alternance à d'excellents passages et à d'autres bien plus faibles. Le coefficient de cet oral fait qu'une très mauvaise évaluation est difficile à rattraper par d'autres matières, il est donc fortement recommandé aux candidats de la travailler régulièrement au cours de l'année et, en particulier, de bien connaître leur cours.

La plupart des points détaillés dans le rapport de la session 2019 sont toujours pertinents pour cette session. Si le présent document ne les reprendra donc pas tous *in extenso*, privilégiant volontairement une forme plus synthétique, les candidats de la prochaine session sont vivement encouragés à se référer également notamment au rapport de la session 2019 pour se préparer au mieux à l'épreuve orale de Chimie Ulm.

1. Objectifs de l'oral de chimie

Les différents exercices et situations proposés ont pour objectif de permettre l'évaluation de la capacité des candidats à **problématiser la question**, en s'appuyant sur **une démarche argumentée et un raisonnement construit**, reposant sur **une bonne connaissance scientifique**, le tout étant **présenté avec clarté**, tant à l'oral en interagissant avec le jury que dans l'utilisation du tableau.

La plupart des exercices n'attendent pas une réponse définitive et présentent des formes très variées : la longueur de l'énoncé, la nature des indications (questions, documents à commenter...), voire l'absence d'énoncé écrit ne doivent pas surprendre les candidats, et encore moins les déstabiliser : chaque situation possède ses difficultés et ses avantages propres, et l'évaluation tient bien entendu compte de ces différences. Ainsi, ce qui importe dans cet exercice, c'est l'analyse de la situation et de la question posées et leur formalisation minutieuse, étape indispensable à la résolution, en lisant méticuleusement l'énoncé. Comme dans toutes les disciplines scientifiques, si le problème paraît trop compliqué, traiter au début un cas simplifié ou un modèle peut être une bonne solution, à condition de réinvestir les résultats obtenus pour la compréhension du cas initial.

En s'appuyant sur les hypothèses et la modélisation du problème retenues, il est ensuite attendu des candidats qu'ils mènent d'eux-mêmes un raisonnement rigoureux et construit, n'attendant pas les indications de l'examineur pour progresser dans la résolution du problème et ne se contentant pas d'énoncer une succession de propositions dont aucune n'est développée de manière détaillée. Par ailleurs, il est rappelé que toute réponse doit toujours s'appuyer sur une justification.

Le programme de l'oral de chimie est celui des classes préparatoires de la filière PCSI/PC. Bien entendu, le programme du secondaire doit également être parfaitement maîtrisé. Aucune notion hors-programme n'est donc nécessaire pour résoudre les problèmes posés. La culture générale est naturellement la bienvenue mais il est à noter qu'une solution faisant intervenir de telles connaissances n'est pas davantage valorisée qu'une résolution argumentée de l'exercice dans le cadre du programme. Enfin, il est à retenir que, si les exercices posés à l'oral de ce concours sont choisis, dans la mesure du possible, pour être originaux et ne pas avoir été rencontrés par les candidats, ils ne nécessitent en aucun cas d'inventer des réponses

trop originales : penser à se ramener à des notions abordées dans le cadre du programme est souvent une méthode efficace pour construire un raisonnement satisfaisant.

Toutes les données nécessaires spécifiques aux exercices (données spectroscopiques) sont fournies si nécessaire, et ne nécessitent donc pas un apprentissage par cœur. Une classification périodique est systématiquement fournie dans la salle d'examen. Le fait, pour un candidat ou une candidate, de demander une donnée non fournie dans l'énoncé, n'est pas pénalisé, l'examineur appréciera alors le caractère nécessaire ou non de cette donnée pour résoudre l'exercice.

Le jury est conscient du choix qui a été fait dans les programmes de ne pas considérer de connaissances apportées par les activités documentaires comme acquises, mais continue, année après année, à être surpris (sans pénaliser pour autant les candidats) par le fait que la plupart de ces activités semblent n'avoir laissé aucune trace (c'est par exemple le cas des couplages peptidiques pour lesquels la notion d'activation d'acide est souvent inconnue, des méthodes de résolution d'un racémique, ou de la notion de pression osmotique qui a parfois semblé être découverte pendant l'oral). Un point critique, déjà mentionné l'année dernière, concerne l'activité documentaire sur la protection des alcools par des dérivés silylés (programme de PCSI, paragraphe VI.1), qui semble être très peu étudiée par les candidats. Cet aspect est problématique dans la mesure où cette stratégie est souvent utilisée en synthèse.

L'oral de chimie fait par essence intervenir, en plus des connaissances et des qualités scientifiques, des qualités de communication. Si un certain stress lors de l'oral est naturel, et n'est bien évidemment pas pénalisé. En revanche, les candidats doivent s'exercer à parler et présenter leurs arguments tant à l'oral qu'à l'écrit. Un candidat mutique, qui interagit peu avec l'examineur, qui lui tourne le dos en permanence, et qui n'explique pas sa démarche, sera logiquement moins favorablement évalué qu'un candidat présentant le même contenu mais de manière beaucoup plus détaillée et interactive.

Le tableau n'est pas assez utilisé : réfléchir sans rien écrire au tableau, que ce soit sous forme de textes, de schémas, de mécanismes, est rarement productif. Toute argumentation en cours d'élaboration devrait figurer au tableau afin de permettre une discussion précise sur la proposition, même sous la forme d'éléments de raisonnement provisoires, comme sur un brouillon. L'utilisation de craies ou de feutres de couleurs est très fortement recommandée, en particulier dans l'écriture de mécanismes réactionnels, mais plus généralement pour n'importe quelle autre situation où cela aide à la lisibilité.

La plus grande attention devrait être portée aux remarques du jury, qui ne seront pas nécessairement répétées. Dans le cas où le jury semble silencieux, cela veut simplement dire qu'il n'a pas encore assez d'éléments pour voir quelles directions vont être choisies, il ne faut donc pas attendre, et continuer de développer son raisonnement. En cas de mauvaise compréhension d'un énoncé ou d'une remarque de l'examineur, une demande de précision supplémentaire n'est jamais pénalisée : si préciser la question posée fait partie de l'exercice, l'examineur le mentionnera sans autre conséquence. Par ailleurs, le jury peut parfois interrompre une explication ou le détail d'une argumentation ou d'un mécanisme : cela signifie simplement que le candidat ou la candidate a donné la réponse attendue, et/ou qu'il est en train de s'éloigner de la partie la plus importante. Le jury souhaite simplement alors éviter de perdre du temps sur des détails moins déterminants et passer à la suite. Sur ce point, la stratégie qui consiste à passer volontairement du temps sur des étapes faciles pour éviter de se confronter aux étapes plus difficiles est systématiquement défavorable au candidat.

Enfin, certains candidats continuent à confondre dialogue avec l'examineur, qui est bienvenu, et validation des directions, qu'il faut éviter. Le jury ne conçoit pas son rôle comme guide du raisonnement, mais comme observateur ; si un certain recentrage peut parfois être nécessaire, il n'est pas souhaitable d'attendre des validations de l'examineur avant de continuer à explorer une direction. La part du jury dans le dialogue consiste ainsi à demander le cas échéant des précisions, mais jamais à confirmer, ni même infirmer, un choix du candidat qui doit prendre l'initiative de continuer ou non. Rappelons que si un résultat n'est pas correct mais que le raisonnement qui y conduit est rigoureux et argumenté et que le candidat ou la candidate est en mesure d'expliquer les approximations qui ont conduit à une impasse, les objectifs de l'oral auront largement été remplis.

2. Remarques sur les exercices

Seuls quelques-uns des points à approfondir rencontrés fréquemment lors de la session 2021 sont rapportés ici, un exposé plus complet ayant déjà été publié dans le rapport de la session 2019.

a. Chimie générale et chimie physique

Certains énoncés proposés sont courts et nécessitent une grande part d'interprétation du problème. Dans d'autres cas, les candidats disposaient de documents plus complets, auquel cas l'établissement d'une problématique claire et précise est une prémisses indispensable.

Dans tous les cas, la discussion doit alors faire apparaître un équilibre entre des aspects qualitatifs et une approche plus quantitative ou formaliste. La première phase ne doit pas être négligée, afin de montrer une bonne familiarisation avec le problème, mais la seconde ne doit pas être repoussée aux quelques dernières minutes, en particulier pour avoir le temps d'obtenir et d'exploiter une formalisation mathématique finalisée, afin souvent de pouvoir comparer la modélisation théorique aux résultats expérimentaux proposés. Un commentaire de la solution obtenue est systématiquement attendu, typiquement sous la forme d'une étude du comportement aux limites, tout en prenant garde aux variables interdépendantes.

Enfin, même si les oraux de physique et de chimie sont bien séparés, l'utilisation de concepts principalement rencontrés en physique (entre autres tension superficielle et permittivité) ne doit pas déstabiliser les candidats.

Quelques remarques plus spécifiques s'appliquant à des situations trop régulièrement rencontrées peuvent être formulées :

- l'écriture de formules de Lewis (NO , N_3^- , AlCl_3 , BH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) est souvent très longue. Rappelons qu'une classification périodique des éléments est disponible dans la salle d'interrogation.
- l'approximation de l'état quasi-stationnaire est souvent proposée automatiquement sans réel argument. Cette approximation est d'une grande utilité, mais il est nécessaire de bien maîtriser également celle de l'étape cinétiquement déterminante, complémentaire et pourtant très largement ignorée par les candidats.
- la notion de coordonnée de réaction est souvent très mal comprise, et les candidats ont souvent le plus grand mal à donner un exemple concret pour une réaction donnée,
- la notion de pK_a doit être associée à un couple acide/base, elle n'a pas de sens pour une espèce unique,

- les ordres de grandeur desdits pK_a sont d'ailleurs mal connus d'un nombre conséquent de candidats, ce qui est inquiétant à ce niveau du concours,
- des lacunes importantes en cinétique ont également été constatées pour certains candidats, qui n'en maîtrisent pas les concepts les plus élémentaires. Cette partie du cours, vue en première année, semble parfois très lointaine.
- il est important de bien différencier les notions de résultat expérimental et de modélisation théorique pour interpréter des données fournies.

b. Chimie générale et chimie physique

La chimie organique ne doit pas se limiter à un catalogue de réactions apprises par cœur (même si leur connaissance est incontournable). En revanche, une connaissance et une compréhension approfondie des mécanismes est nécessaire, afin de pouvoir les transposer à des situations proches (typiquement entre un alcool et un thiol).

Les problèmes portant sur l'étude de synthèses sont souvent assez riches en conditions expérimentales, à examiner soigneusement. La structure de tout composé non introduit dans le programme est explicitée dans l'énoncé, mais il est toujours possible de demander en cas de doute. Les conditions présentées sont des conditions réelles, généralement plus complexes que celles rencontrées habituellement par le candidat ou la candidate. Dans certains cas, il n'est pas toujours possible de préciser le rôle exact de chaque réactif (par exemple dans le cas de mélanges de bases ou de solvants) ; l'objectif est alors de déterminer les grandes tendances qui ont pu amener au choix d'un réactif.

Les réactions fondamentales sont convenablement connues et leurs mécanismes sont correctement écrits par la majorité des candidats. Les principaux principes de réactivité semblent assimilés et ont permis des raisonnements intéressants sur des transformations a priori inconnues des étudiants.

Les notions de protection et déprotection, ainsi que d'activations, étaient maîtrisées, mais leur application pratique était confuse : un certain nombre d'erreurs ont été observées sur la différence entre groupements silylés (protecteurs) et groupements soufrés (dérivés d'acides sulfoniques activants) sur des alcools, conduisant à des analyses incorrectes de la réactivité. Même si le programme conduit naturellement à une aide pour les candidats ne connaissant pas les dérivés silylés, la confusion entre les deux est regrettable et révèle une mauvaise connaissance de la partie du cours sur l'activation des alcools.

La connaissance des ordres de grandeur de pK_A des couples acido-basiques impliquant les principaux groupes fonctionnels est importante, mais il faut également être capable de

l'exploiter dans une situation donnée : trop de candidats font coexister acides carboxyliques et alcoolates, n'ont pas d'idée de comment former un énolate ou retirent des protons en α de cétones alors qu'un acide carboxylique est présent sur la même molécule.

L'analyse de la réactivité des composés polyfonctionnels doit être menée avec soin : de nombreux candidats détectent (en général correctement) une réactivité puis se focalisent dessus, négligeant par la suite les autres fragments. Cela est particulièrement dommageable lors des analyses rétrosynthétiques où la chimio/régio-sélectivité des transformations est mal contrôlée.

La chimie organique ne doit pas se limiter à l'apprentissage de conditions génériques : il est attendu des candidats qu'ils soient en mesure de proposer des acides et des bases adaptées aux différentes réactions rencontrées (à cet effet, il est nécessaire de pouvoir quantifier des notions telles que « très basique »), ainsi que de commenter le choix de certains solvants, sans oublier en particulier leur caractère protique ou non.

Les notions de réduction et d'oxydation en chimie organique ne sont pas assez bien connues : la connaissance des couples oxydant/réducteur au programme de chimie organique et du rôle de chacune des espèces dans ce couple est encore trop incertaine pour de nombreux candidats.

La stéréochimie est globalement mal prise en compte. C'est en particulier le cas de la réaction de Diels-Alder, pour laquelle le mécanisme est connu mais peu approfondi (les liaisons qui « tournent » ou autres moyens mnémotechniques devraient être replacés à leur juste place, l'approche endo ou exo est souvent confondue avec une approche par-dessus ou par-dessous). Le vocabulaire de la stéréochimie gagnerait à être précisé : les différences entre ce qui s'applique à une molécule ou à un mélange ne sont pas toujours très claires, ce qui entraîne des erreurs sur la description (par exemple les différences entre chiral, énantiopur, optiquement actif et racémique).

La transposition de transformations connues à des exemples proches (chimie du soufre ou de l'azote à partir de celle de l'oxygène par exemple) devrait être plus spontanée. En particulier, l'utilisation de la classification périodique (disponible dans la salle d'interrogation,) devrait être plus systématique afin de déterminer des équivalences de réactivité, et d'éviter l'invention de mécanismes peu probables. Lors de ces études, lorsqu'un sel est impliqué, il convient de se poser la question des rôles respectifs de l'anion et du cation : parfois, l'analyse conduira au fait que l'un d'entre eux est indifférent, mais il est risqué de le postuler dès le début.

Pour traiter certains exercices, il est souvent judicieux d'adopter un raisonnement de rétrosynthèse. Le jury tient d'ailleurs à souligner que ces exercices impliquant une très grande liberté pour le candidat ou la candidate ne nécessitent pas d'être terminés pour avoir une bonne ou excellente évaluation. En revanche, il est indispensable que le candidat ou la candidate propose des idées raisonnables, c'est-à-dire fondées sur ses connaissances, et tenant compte des spécificités des molécules de départ et d'arrivée.

Enfin, il est important de rappeler, une fois de plus, que le programme de l'épreuve est celui de CPGE. Si les mécanismes proposés par un candidat ou une candidate ne sont pas reliés, au moins marginalement, à des mécanismes rencontrés en cours, ils ont toutes les chances d'être erronés.

Quelques remarques plus spécifiques s'appliquant à des situations trop régulièrement rencontrées peuvent être formulées :

- lors de la présentation d'un mécanisme impliquant plusieurs étapes, les candidats ont trop souvent tendance à proposer un mécanisme de substitution en postulant arbitrairement un ordre pour celui-ci, sans le justifier ni même s'interroger sur celui qui est le plus pertinent au préalable,
- les arguments fournis pour justifier la stabilisation de carbocations tertiaires sont très fréquemment maladroits ou incomplets,
- représenter tous les doublets non liants est généralement très utile pour pouvoir analyser la réactivité des molécules,
- trop de raisonnements se contentent d'invoquer les effets inductifs ou la gêne stérique, sans en considérer la pertinence ni prendre en compte les autres effets possibles, les espèces chargées y étant beaucoup plus sensibles, c'est sur celles-ci dans les couples acide/base qu'il est utile de raisonner pour évaluer la stabilisation structurale d'origine électronique,
- les réactions intermoléculaires entre deux molécules identiques du même réactif sont trop rarement envisagées.

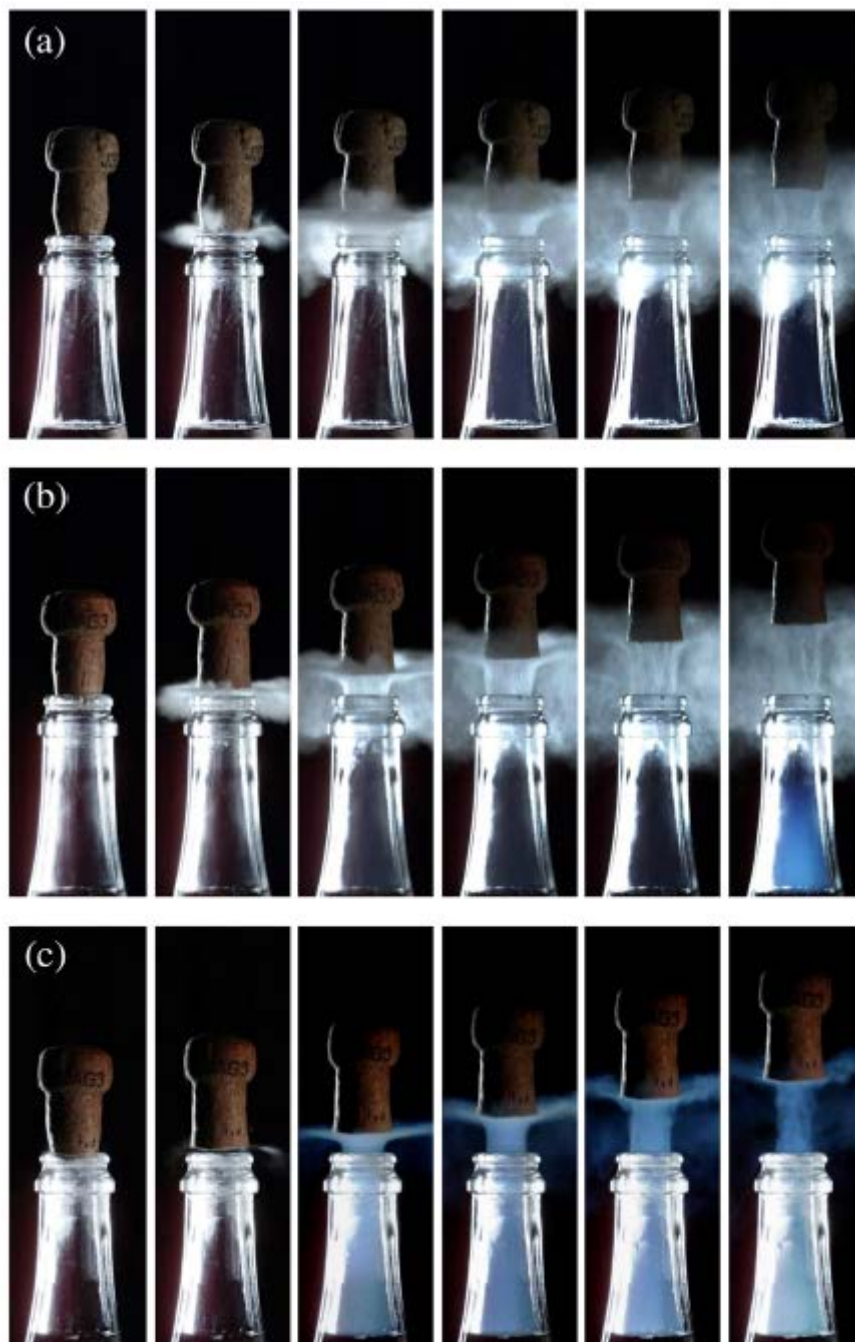
Exemples de sujets posés en 2021

Chimie générale

Exercice 1

Des chercheurs se sont intéressés aux phénomènes observés lors de l'ouverture de bouteilles de champagne, pour différentes températures de conservation de ces bouteilles (a : 6 °C, b : 12 °C et c : 20 °C).

À l'aide d'une caméra ultra-rapide, ils ont réussi à prendre les clichés suivants :



(tiré de Scientific Reports, 7, 10938 (2017))

En vous appuyant sur les documents suivants et sur des données numériques appropriées que vous pourrez demander, proposer une explication aux phénomènes observés.

Document 1 : phénomènes de diffusion (d'après Wikipédia)

La **diffusion** est le phénomène par lequel un rayonnement, comme la lumière, le son ou un faisceau de particules, est dévié dans diverses directions par une interaction avec d'autres objets.

Dans le cas de la diffusion lumineuse, plusieurs modèles permettent de rendre compte de la diffusion d'ondes lumineuses par de petits objets :

- le modèle de **Rayleigh**, qui s'applique au cas où les particules sont de taille négligeable devant la longueur d'onde λ de l'onde lumineuse incidente. L'intensité de l'onde diffusée est alors proportionnelle à λ^{-4} .
- le modèle de **Mie**, cas plus général que le précédent et qui permet en particulier de montrer que, pour la lumière visible, l'intensité diffusée par de plus gros objets que ceux concernés par le modèle de Rayleigh ne dépend pas de λ .

Document 2 : étapes d'élaboration du champagne

Deux étapes particulières de la confection des vins effervescents jouent un rôle important pour le phénomène observé ici :

- la *prise de mousse*, où une seconde fermentation alcoolique à l'aide de levures est mise en place en bouteille : typiquement, à une bouteille de 1 L contenant 70 cL de vin, on ajoute 5 cL de liqueur de tirage, une solution aqueuse à 360 g L^{-1} de glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. On laisse ensuite le temps à la fermentation d'être menée jusqu'à son terme.

le *dégorgement*, où l'on retire les levures mortes des bouteilles (la *lie*), typiquement en les ouvrant, en les évacuant à l'aide du gaz qui s'échappe alors, puis en rebouchant ensuite les bouteilles.

Exercice 2

Prenez connaissance des documents ci-joint.

1. Que se passe-t-il au niveau des globules rouges du patient si on dilue une goutte de son sang d'un facteur 10 avec de l'eau distillée pure ?
2. Même question avec de l'eau de mer (que l'on assimilera à du NaCl à $0,5 \text{ mol/L}$).

[Document 1]

Les globules rouges (ou hématies) sont des cellules sans noyau très concentrées en hémoglobine (masse molaire = $64\,000 \text{ g/mol}$), qui est une protéine permettant le transport du dioxygène depuis les poumons vers les tissus. Ils se présentent sous la forme de petits disques de taille micrométrique (de volume noté VGM), dont l'intérieur est séparé du milieu environnant par une membrane sélectivement perméable : ainsi, les déchets tels que l'urée, des nutriments, ou l'eau, peuvent la traverser librement, alors que le passage des ions ou des protéines est finement régulé par une partie de la machinerie cellulaire.

Le sang est ainsi constitué de 3 éléments principaux : les globules rouges, les globules blancs, et le plasma (milieu extracellulaire dans lequel évoluent les globules). Les protéines sont principalement présentes dans le milieu intracellulaire, et n'existe que sous forme de traces en milieu extracellulaire. L'hématocrite désigne le pourcentage de volume sanguin occupé par les globules rouges.

[Document 2]

Composition moyenne en ions des compartiments intra- et extracellulaire chez l'humain

Ion	Intracellulaire (mmol/L)	Extracellulaire (mmol/L)
Na ⁺	15	145
K ⁺	140	5
Mg ²⁺	0.5	1
Ca ²⁺	10-4	1
Cl ⁻	10	110
Phosphates	110	2
Bicarbonates	Traces	20

[Document 3]

Extrait de l'hémogramme du patient (résultat par L de sang)

HEMOGRAMME (Beckman Coulter LH780)
(sur sang total EDTA)

Numération globulaire

HEMATIES	4.64	Millions/mm ³	(4.50 à 6.50)
Hémoglobine	14.6	g/dL	(13.0 à 17.0)
Hématocrite	40.7	%	(40.0 à 54.0)
VGM	87.8	fL	(80.0 à 100.0)
TCMH	31.4	pg	(27.0 à 32.0)
CCMH	35.7	g/dL	(32.0 à 36.0)
LEUCOCYTES	4.4	Mille/mm ³	(4.0 à 10.0)

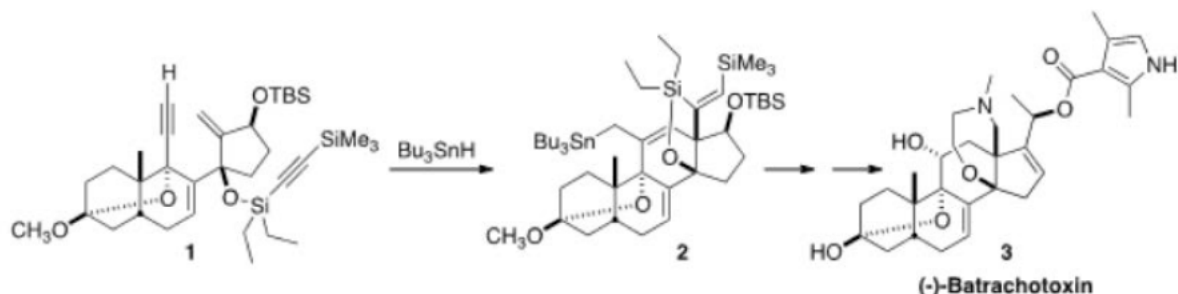
Exercice 3

1. Donner un exemple de réaction dont l'un des réactifs peut réagir avec le produit.
2. Comment maximiser la formation du produit intermédiaire ?

Chimie organique

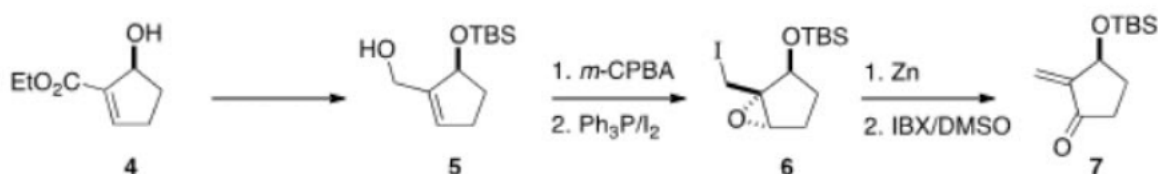
Exercice 1

La (-)-Batrachotoxin est un poison neurotoxique extrêmement efficace qui se trouve sur la peau d'une petite grenouille colombienne *Phyllobates terribilis*, et qui agit en inhibant les canaux sodiques voltage-dépendants. Sa synthèse totale a été reportée récemment, l'intermédiaire clé à produire étant la molécule **1** :

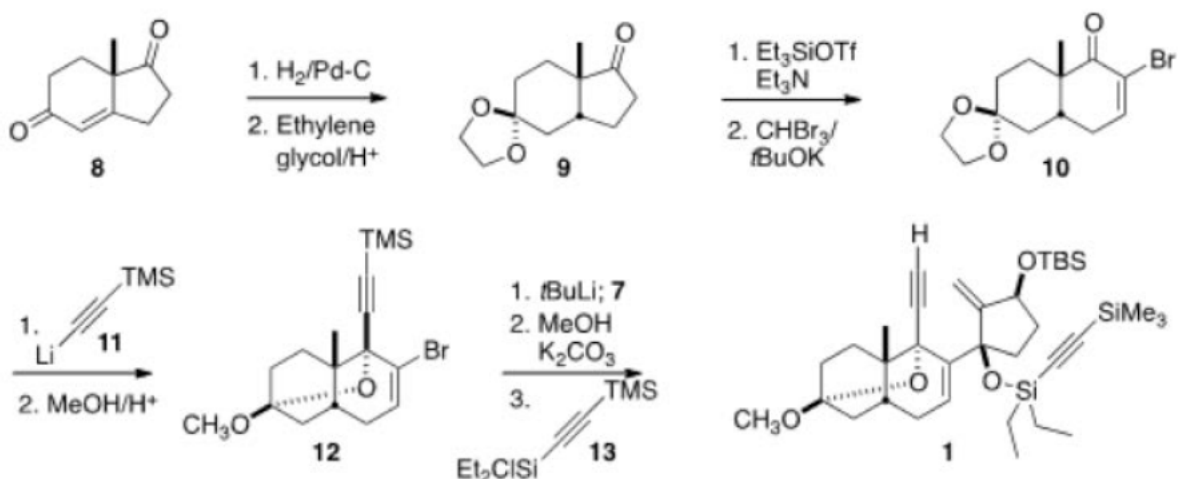


Nous allons nous intéresser à la synthèse de **1**.

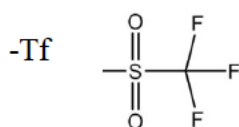
- Proposer une série de réactions pour obtenir un premier intermédiaire **5** à partir de **4**. Des réactions qu'on ne commentera pas conduisent ensuite à **7** :



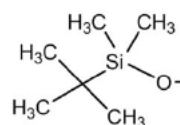
- Commenter les étapes menant à la formation de **1** :



Notes :



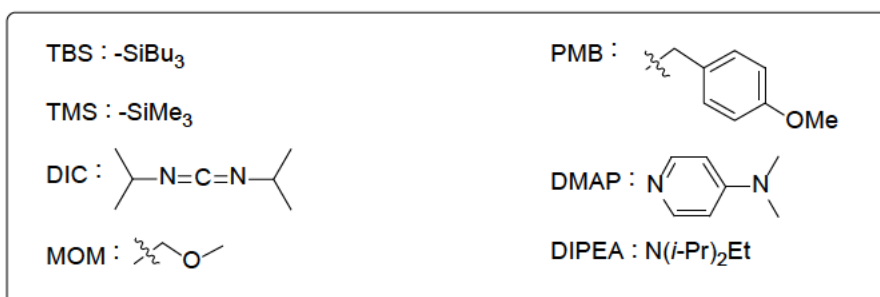
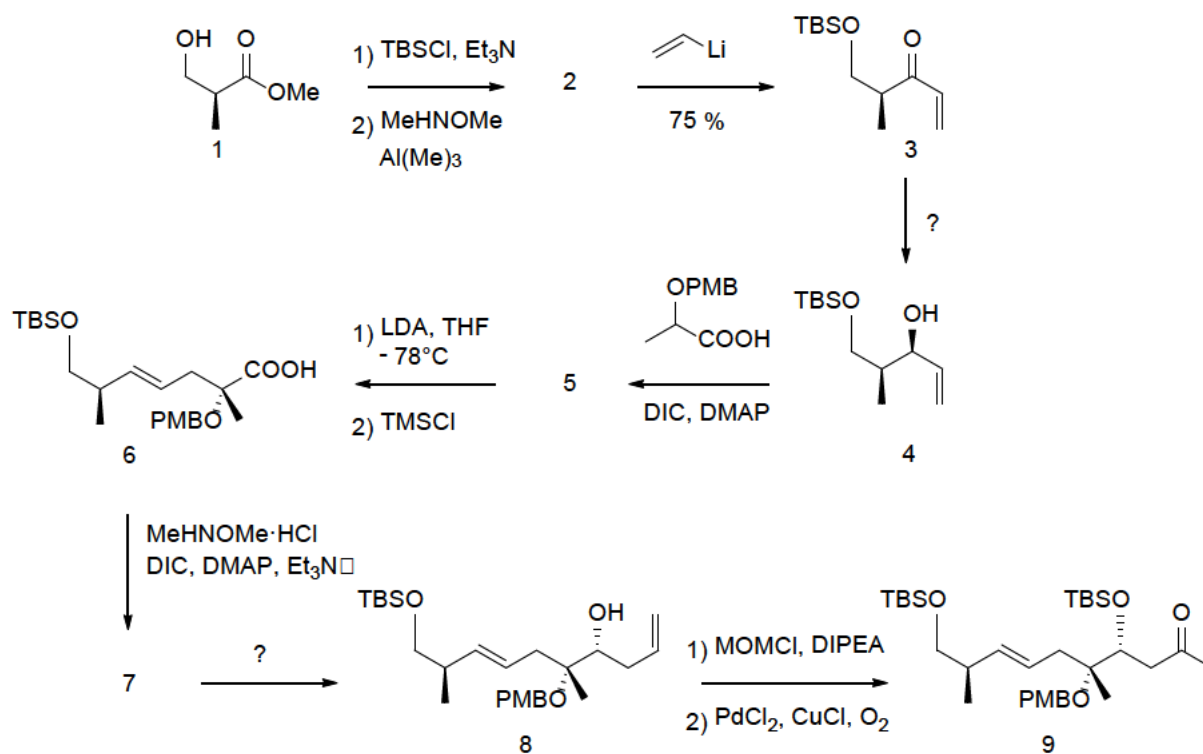
-OTBS



TMS : triméthylsilane

Exercice 2

Proposer des réactifs ou des structures de produits pour les informations manquantes. Lorsque tout est fourni, proposer un mécanisme de formation.



Exercice 3

1. Proposer une synthèse de A à partir du (-)-menthol.
2. Détailler le passage de A à D. B possède une large bande d'absorption à 3400 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge.

