

Banque PC inter-ENS – Session 2022
Rapport du jury relatif à l'épreuve d'oral de Chimie Ulm

Coefficient (en pourcentage du total d'admission de chaque concours) :
ENS de Paris, option Physique : 17,1 % ; option Chimie : 23,9 %

Membres du jury :
Élise DUBOUÉ-DIJON (CNRS, Institut de Biologie Physico-Chimique)
Clément GUIBERT (Sorbonne Université)

L'épreuve orale de chimie a été passée par 101 candidats et candidates admissibles. Les notes se répartissent de 4 à 20, avec une moyenne de 10,9 et un écart-type de 3,8. Ces grandeurs statistiques sont très proches de celles de l'épreuve de physique. Le coefficient de cette épreuve est de 28 pour les optionnaires de chimie (20 pour ceux de physique) sur un total de 117 (soit 24 % pour les optionnaires de chimie et 17 % pour ceux de physique).

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 2023.

La plupart des points détaillés dans les rapports des sessions 2019 et 2021 sont toujours pertinents pour cette session. Si le présent document ne les reprend pas tous *in extenso*, les candidates et candidats de la prochaine session sont vivement encouragés à se référer également notamment au rapport de la session 2021 pour se préparer au mieux cette épreuve.

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 avant tout l'analyse de la situation et de la question posées et leur formalisation minutieuse, étape indispensable à la résolution, en lisant méticuleusement l'énoncé. Même s'il semble élémentaire, ce dernier point est crucial : de trop nombreux candidats rencontrent des difficultés dans le traitement des problèmes qui leur sont proposés à cause d'une lecture trop rapide et pas assez méthodique des énoncés.

Comme dans toutes les disciplines scientifiques, si le problème paraît trop compliqué, traiter en premier lieu 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, sans attendre les indications de l'examinateur ou de l'examinatrice pour progresser dans la résolution du problème et sans se contenter d'énoncer une succession de propositions dont aucune n'est développée de manière détaillée. Par ailleurs, il est rappelé que toute réponse doit systématiquement 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. Il s'agit parfois simplement de savoir transposer des raisonnements classiques dans des contextes inhabituels.

Toutes les données nécessaires spécifiques aux exercices (par exemple, 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'examinateur appréciera alors le caractère nécessaire ou non de cette donnée pour résoudre l'exercice.

L'oral de chimie fait par essence intervenir, en plus des connaissances et des qualités scientifiques, des qualités de communication. 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 ou une candidate mutique, qui interagit peu avec l'examinatrice ou l'examinateur, qui lui tourne le dos en permanence, et qui n'explique pas sa démarche, sera logiquement moins favorablement évalué qu'un candidat ou une candidate présentant le même contenu mais de manière beaucoup plus détaillée et interactive. Faire partager au jury à voix haute (et au tableau) ses réflexions, même non abouties, formuler de façon précise ce qui semble bloquant dans la résolution du problème, est toujours une stratégie gagnante. Cela permet au jury de réorienter les réflexions du candidat, de rebondir sur des pistes éventuellement écartées, ou de guider le ou la candidate vers la résolution. Attention cependant à ne pas simplement dire des phrases à l'emporte-pièce comme « je ne comprends pas pourquoi tel phénomène se produit » pour obtenir des informations : il faut, de soi-même, proposer les pistes considérées et expliquer pourquoi on ne les a pas retenues.

Le tableau n'est pas assez utilisé : réfléchir sans rien écrire au tableau, que ce soit sous forme de textes, de schémas, de représentation de molécules, de mécanismes, est rarement productif. Toute argumentation en cours d'élaboration, y compris durant la phase d'appropriation de l'énoncé, qui peut être de longueur très variable, 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.

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 ou de l'examinatrice, une demande de précision supplémentaire n'est jamais pénalisée, et peut même faire partie de l'exercice. 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 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 le jury, qui est bienvenu, et validation des directions, qu'il faut éviter. 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 ou de la candidate, qui doit prendre l'initiative** de continuer ou non. Les candidats attentistes, qui attendent des encouragements du jury pour détailler leur proposition ou poursuivre leur réflexion, sont systématiquement pénalisés. 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 points rencontrés fréquemment lors de la session 2022 sont rapportés ici, un exposé plus complet ayant déjà été publié dans le rapport des sessions précédentes.

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 prémisse indispensable.

Dans tous les cas, la discussion doit alors faire apparaître un équilibre entre des aspects qualitatifs et une approche plus quantitative ou formaliste. Par ailleurs, 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'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 pK_a doit être associée à un couple acide/base, elle n'a pas de sens pour une espèce unique (attention aux confusions, par exemple, entre les pK_a des couples NH_4^+/NH_3 et NH_3/NH_2^-),
- 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,
- en thermochimie, il faut être capable de mobiliser les formules et équations du programme.
- enfin, en particulier en chimie physique, le recours à des schémas est trop rarement ou tardivement envisagé, alors que ceux-ci aident généralement très efficacement les candidats à progresser dans leurs raisonnements.

b. Chimie organique

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 les candidats. 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 candidats.

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 stéréochimie est globalement mal prise en compte. C'est en particulier manifeste dans le cas de la réaction de Diels Alder, pour laquelle le mécanisme est connu mais peu approfondi (l'énumération des différents produits possibles est souvent laborieuse, la notion d'approche endo est généralement confondue avec celle d'approche supra-supra). 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.

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 les candidats 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 :

- lorsqu'il ne s'agit pas de l'objet spécifique de la question, les candidats ont trop souvent tendance à représenter une substitution nucléophile sans spontanément s'interroger sur son ordre,
- 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,
- les réactions intermoléculaires entre deux molécules identiques du même réactif sont trop rarement envisagées,
- l'aldolisation semble curieusement pour de trop nombreux candidats la seule manière de former une liaison C-C,
- les stéréosélectivités sont souvent trop peu considérées et pas assez bien expliquées (comme dans les produits d'une réaction de Diels Alder). En particulier, un commentaire est attendu lorsqu'une étape d'une synthèse est représentée comme donnant lieu à la formation d'un seul stéréoisomère et, lors de l'analyse des mécanismes, il faut faire davantage le lien entre les centres stéréogènes des réactifs et ceux des produits,
- davantage de rigueur est attendue dans les représentations : trop souvent, la configuration des C* est modifiée lorsque le candidat ou la candidate change l'orientation de la molécule considérée,
- curieusement, de nombreux candidats semblent ignorer la possibilité d'un équilibre céto-énolique en milieu acide, alors que le cas basique est bien assimilé,

- plus de méthode et de rigueur sont nécessaires dans l'utilisation et l'interprétation de spectres RMN ^1H . Ces derniers ne doivent jamais être ignorés : leur présence est souvent justifiée, par exemple, par la formation d'un produit inattendu, ou pour aider à déterminer le produit formé dans des conditions inhabituelles.
- pour finir, quand un mécanisme est demandé à un candidat ou une candidate, il est important de ne pas se contenter de représenter des flèches mais de justifier spontanément l'orientation et le moteur des transformations étudiées.

Quelques points d'amélioration notable chez la plupart des candidats interrogés ont néanmoins été remarqués avec plaisir par le jury, parmi lesquels la volonté de plus souvent proposer une approche rétrosynthétique aux problèmes posés, une approche plus méthodique de la représentation topologique des molécules, en particulier en en décomptant systématiquement le nombre de C, et enfin une justification plus précise et minutieuse des $\text{p}K_{\text{a}}$.

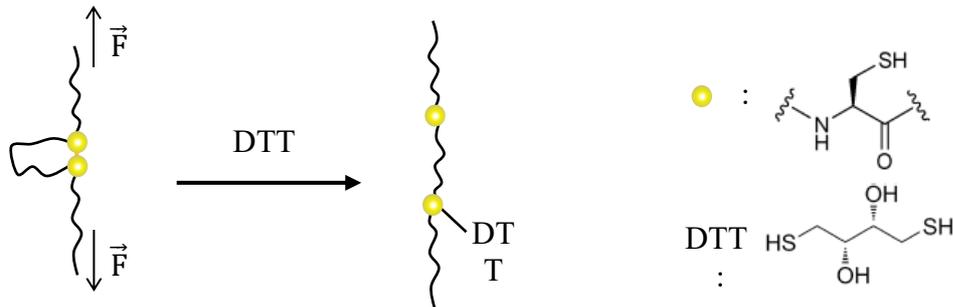
Pour conclure ce rapport, le jury tient à noter une nouvelle fois la présence d'excellents candidats et candidates. Des discussions scientifiques intéressantes ont pu être établies entre le jury et les candidats et candidates, qui montrent une réelle appétence pour les sciences en général et la chimie en particulier.

Exemples d'exercices posés en 2022

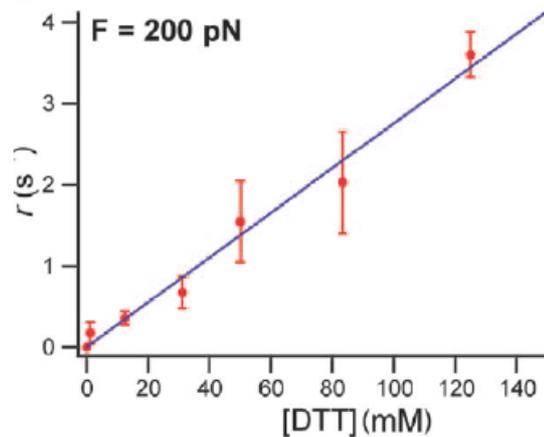
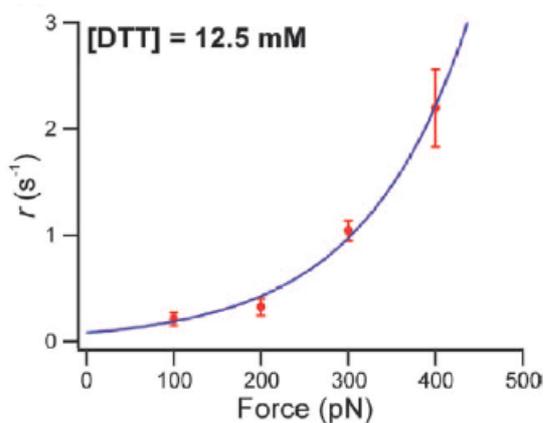
Chimie générale

Exercice 1

Des expériences réalisées à l'échelle de la molécule unique et sous l'application d'une force mécanique ont permis de mesurer la vitesse de réaction entre une liaison disulfure (R-S-S-R) d'une protéine maintenue sous force et le DTT, qui réagit par une de ses fonctions thiol, pour former un pont disulfure mixte avec la protéine.



1. Écrire le bilan de la réaction sous forme schématique et commenter les changements de degré d'oxydation de chacun des atomes de soufre impliqués.
2. Dans une étude (PNAS 103, 7222 (2006)), les auteurs ont étudié la dépendance en concentration de DTT et la dépendance en force, et ont obtenu les résultats ci-dessous.



- 2.a. Proposer un mécanisme de réaction simple compatible avec ces données.
 - 2.b. Proposer un modèle simple permettant d'expliquer la dépendance en force de la vitesse de réaction. Si on se place dans ce cadre, quelles informations peut-on tirer sur la réaction ? Quelles sont les limites du modèle ?
3. Dans d'autres études, on ne travaille pas à force constante, mais à vitesse constante : on fixe une extrémité de la protéine et on tire sur l'autre à vitesse constante. Dans ce cas, on observe une augmentation de la force exercée sur la liaison disulfure jusqu'à sa rupture quand la force devient suffisamment grande (force de rupture). Or, on observe que plus la vitesse est grande, plus la force de rupture est grande. Pourquoi ?

Exercice 2

Deux compartiments A et B de volumes identiques sont séparés par une membrane d'épaisseur e , perméable à tous les petits ions mais imperméable aux protéines. Le volume des compartiments est fixe et égal à 1 L.

Initialement, les deux compartiments ne contiennent que de l'eau pure. Dans le compartiment A, on introduit 2 mmol de protéinate de magnésium PMg_{14} et une quantité n de chlorure de magnésium MgCl_2 à déterminer. Le protéinate de magnésium et le chlorure de magnésium se dissocient totalement dans l'eau. À l'équilibre, la concentration en ions Mg^{2+} dans le compartiment A est quatre fois plus élevée que celle dans le compartiment B.

À l'aide des documents ci-dessous :

1. déterminer le potentiel de membrane à l'équilibre,
2. déterminer n .

Document 1 : Polarisation de membrane

Les membranes (dont celles des milieux biologiques en particulier) peuvent se polariser : on peut définir une différence de potentiel d'un côté à l'autre de la membrane selon les espèces présentes de part et d'autre de la membrane, que l'on appelle plus simplement potentiel de membrane.

Les changements des états de polarisation de membranes biologiques sont à l'origine de tous les phénomènes neurologiques.

Document 2 : Flux électrique

En présence d'un champ électrique \mathbf{E} , une charge Ze est soumise à une force $Ze\mathbf{E}$. On peut facilement montrer que le flux molaire d'un côté à l'autre d'une surface S perpendiculaire à la direction d'application du champ peut s'écrire :

$$\vec{j}_E = \frac{ZFD}{RT} C \vec{E}$$

avec F la constante de Faraday, D le coefficient de diffusion de la particule chargée, et R la constante des gaz parfaits. C est la concentration en particules chargées.

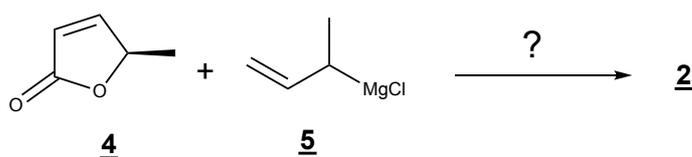
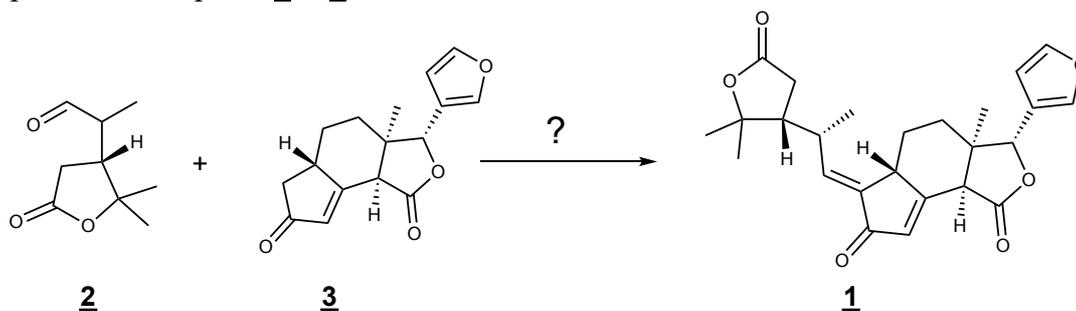
On prendra $RT/F = 26$ mV.

Chimie organique

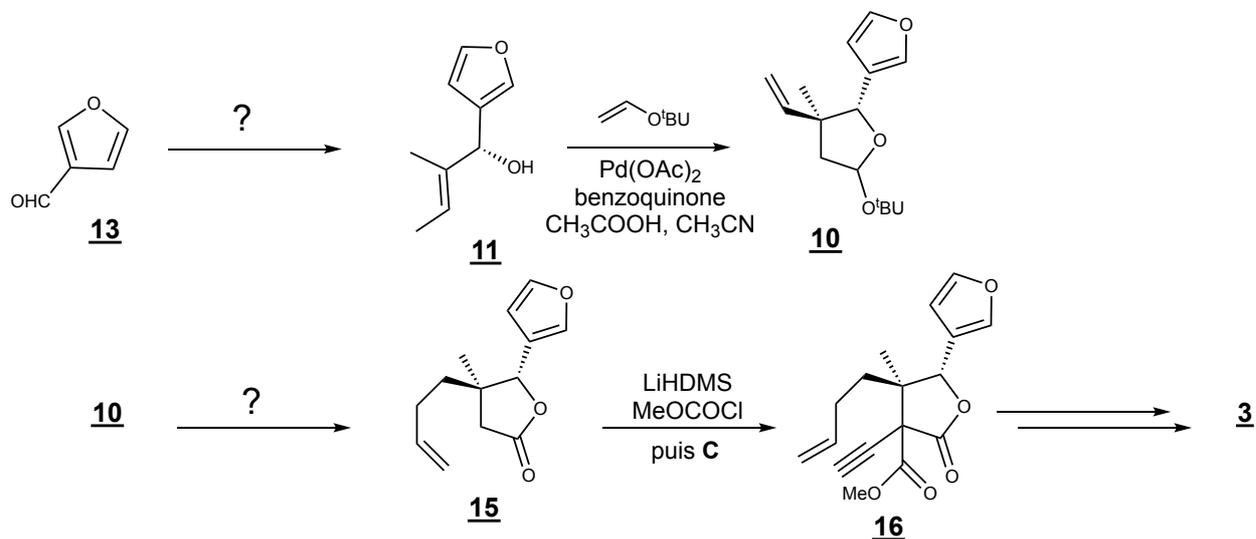
Exercice 1

On s'intéresse à la synthèse du composé **1**, le perforanoïde A, réalisée à partir des fragments **2** et **3**.

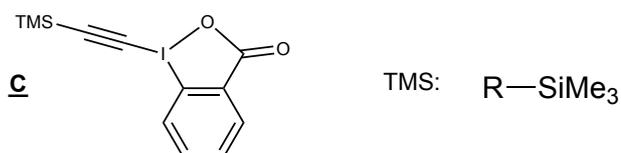
Expliquer et compléter la démarche suivie, et proposer une série de réactions pour la synthèse de **2** à partir des composés **4** et **5**.



Compléter ensuite la synthèse de **3** à partir du composé **13**.

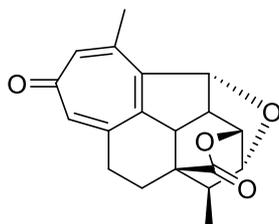


LiHDMS : bis-triméthylsilyl amidure de lithium



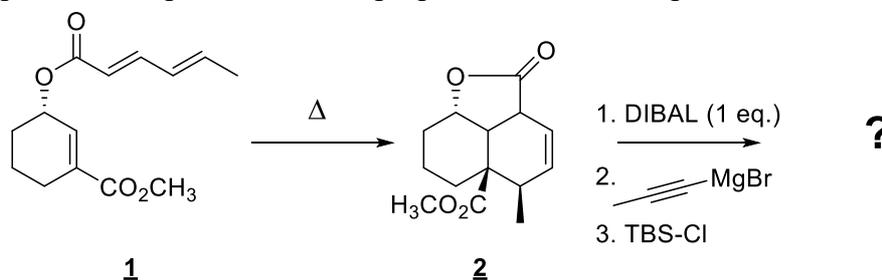
Exercice 2

La synthèse totale du (+)-Harringtonolide, un anti-cancéreux prometteur, a été récemment proposée. Nous allons en étudier quelques étapes, dont on commentera autant que possible la réactivité observée, la régio- et la stéréosélectivité, ainsi que l'intérêt de certaines étapes dans la synthèse.

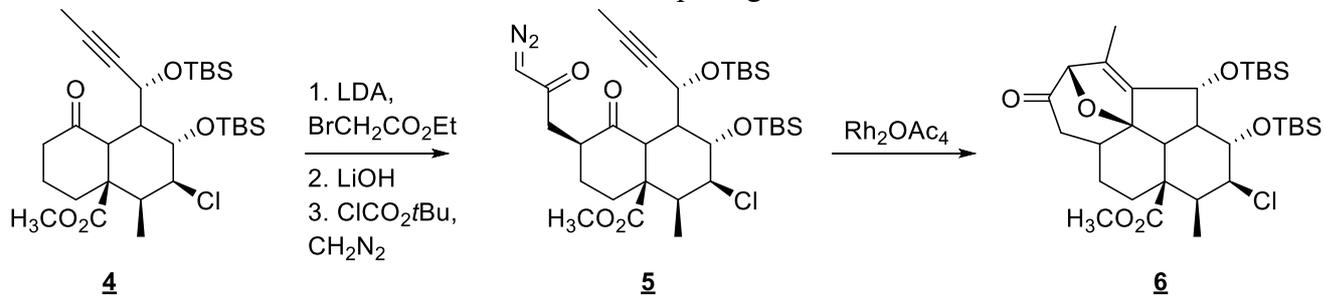


(+)-Harringtonolide

1. Interpréter les étapes suivantes et proposer une structure pour la molécule 3.



2. 3 est ensuite transformé en 4. Commenter le passage de 4 à 5 :



TBAF :	F^- , $N^+(C_4H_{10})_4$	DIBAL :	
TBSOTf :		LDA :	