

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 : 23,9 %

• **Membres du jury** :

Élise DUBOUÉ-DIJON (CNRS, Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris)

Clément GUIBERT (Sorbonne Université, Paris)

L'épreuve orale de chimie a été passée par 101 candidats et candidates admissibles. Les notes se répartissent de 5 à 19, avec une moyenne de 11,2 et un écart-type de 3,5. 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 principalement de chimie organique/spectroscopie 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 2024, en particulier parce que le jury de chimie sera totalement renouvelé.

La plupart des points détaillés dans les rapports des sessions 2021 et 2022 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 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 doit être présenté avec clarté, tant à l'oral en interagissant avec le jury que dans l'utilisation

du tableau. Les exercices sont en général posés de façon très ouverte, invitant les candidats à analyser d'eux-mêmes la situation, et à proposer une démarche pour répondre à la problématique. Le jury s'attache à évaluer différents aspects de la prestation des candidats, comme détaillés ci-après.

L'aspect **problématisation**, évalué sur 30 % des points, consiste à analyser le problème posé pour le traiter efficacement. En chimie générale, cela correspond en particulier à extraire de l'énoncé des hypothèses pertinentes, à établir les grandeurs à déterminer pour analyser la situation et à proposer un formalisme cohérent. En chimie organique, cela se traduit en particulier par une analyse de la réactivité et de la stabilité des groupements et molécules étudiées et les stratégies de synthèse mise en jeu. Dans cette part de l'évaluation est également prise en compte la **présentation** du raisonnement, tant à travers une utilisation claire et lisible du tableau que dans les efforts mis en place pour restituer clairement des calculs ou un raisonnement.

L'aspect **démarche argumentée**, évalué également sur 30 % des points, consiste à démontrer sa capacité à progresser dans un raisonnement en utilisant les données disponibles ou en sollicitant les informations nécessaires. En particulier, en chimie générale, cela correspond par exemple à s'appuyer sur les éléments à disposition pour calculer des grandeurs et poser des équations. En chimie organique, cela se traduit par le fait de s'appuyer sur les éléments à disposition pour déduire le type de réactions qui ont lieu et les transformations qui sont opérées dans les expériences étudiées. Dans le cadre de cette partie, la **communication** avec le jury est également évaluée, en ceci qu'elle doit permettre de bien expliquer la démarche utilisée pour avancer d'étape en étape.

Enfin, la dernière partie de la notation consiste, sur 40 % des points, à évaluer les **connaissances scientifiques**. Cela correspond à montrer une bonne acquisition d'une proportion importante du programme et une bonne rigueur scientifique (représentations moléculaires, équations homogènes, calculs rigoureux...), avec un vocabulaire adapté. Un traitement trop incomplet d'un problème peut conduire à une diminution importante de cette note, l'exercice n'ayant pas permis au ou à la candidate concernée de montrer l'étendue de ses connaissances du chapitre concerné du programme.

Chacun des deux problèmes proposés est évalué indépendamment de l'autre.

2. Remarques sur les exercices

Seuls quelques points rencontrés fréquemment lors de la session 2023 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 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. 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 :

- alors qu'elle est maintenant au programme, la notion de protéine reste très vague dans l'esprit de la plupart des candidats, qui ont tendance à les assimiler à des simples chaînes de polymère. De même, la notion de micelle et les principaux concepts associés (structure, CMC...) sont trop superficiellement connus.
- le jury a été surpris de constater les grandes difficultés rencontrées par de nombreux candidats pour faire le lien entre pH, pK_a et taux de déprotonation de groupes acides,
- l'interprétation électrochimique d'une intensité mesurée a été source de difficultés de conceptualisation pour de nombreux candidats,
- 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. L'identification de la réactivité de donneurs d'hydrure ou d'oxydants tels que MnO_4^- a curieusement posé problème à plusieurs candidats.

Par ailleurs, lorsque des données de spectroscopie sont fournies dans l'énoncé, il s'agit généralement d'une aide permettant aux candidats d'identifier plus facilement le ou les produits obtenus. Dans tous les cas, une interprétation de ces données est attendue.

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.

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 trop souvent peu considérée, alors qu'un commentaire est toujours attendu à propos des informations correspondantes lorsqu'elles sont reportées dans l'exercice, qu'il soit possible d'expliquer la structure de la molécule retenue dans la suite de la synthèse ou non. 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, désormais hors programme, 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).

Tout comme pour la stéréochimie, il est attendu des candidats qu'ils relèvent les différents cas de sélectivité spontanément et essayent de les expliquer quand c'est possible.

Pour traiter certains exercices, il est souvent judicieux d'adopter un raisonnement de rétrosynthèse. Le jury tient à souligner les progrès manifestes dans la maîtrise de cette méthodologie par la plupart des candidats.

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,
- l'équilibre céto-énolique et ses conditions d'établissement sont généralement assez mal connus des candidats, en particulier en milieu acide
- les réactions intermoléculaires entre deux molécules identiques du même réactif sont trop rarement envisagées,
- 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.

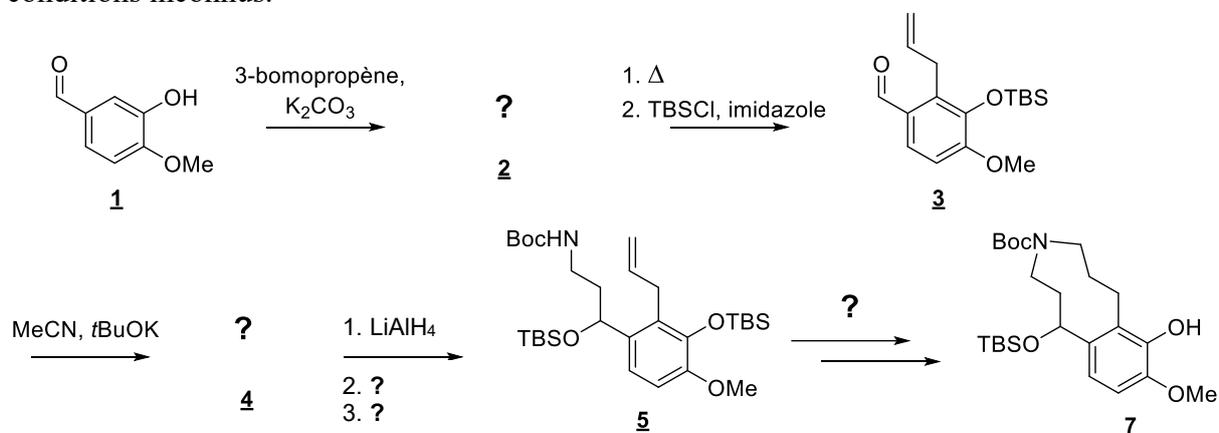
Pour conclure ce rapport, le jury tient à noter une nouvelle fois la présence d'excellents candidats et candidates. Des discussions scientifiques intéressantes ont pu être établies entre le jury et les candidats et candidates, qui montrent une réelle appétence pour les sciences en général et la chimie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

Exemples d'exercices posés en 2023

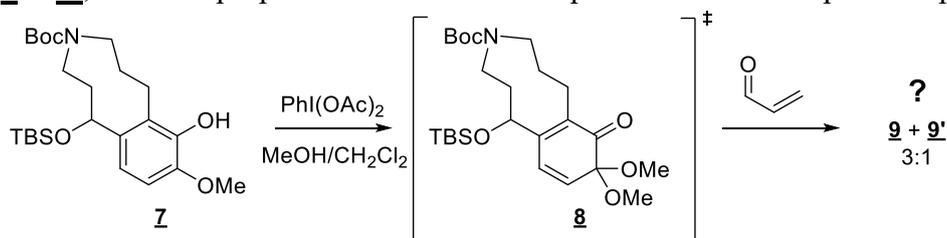
Chimie organique

Exercice 1

1) On s'intéresse aux étapes suivantes d'une synthèse totale. Compléter les produits et les conditions inconnus.



2) La molécule **7**, dans les conditions indiquées ci-dessous, donne lieu à la formation de deux isomères, **9** et **9'**, dans des proportions différentes. Proposer une structure pour ces produits.

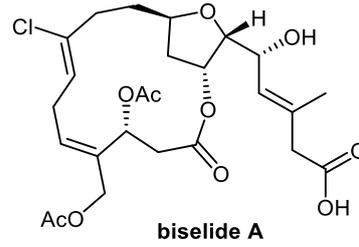
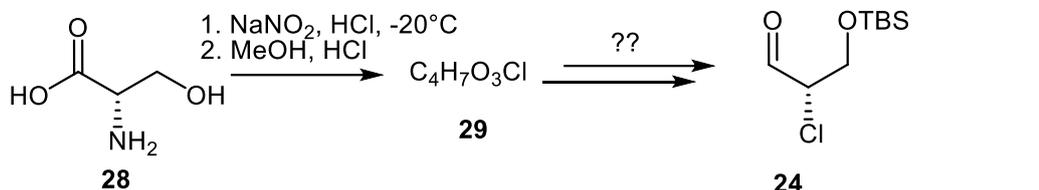


-TBS :		-Boc :	
imidazole			

Exercice 2

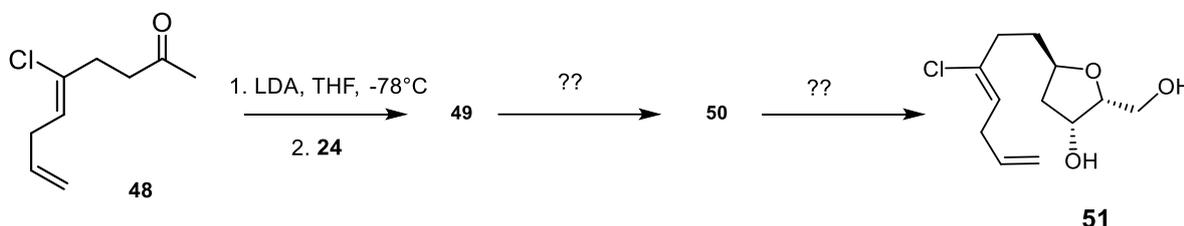
Les biselides sont des composés naturels possédant une activité anti-cancéreuse, tout en présentant une faible toxicité, ce qui en fait des composés prometteurs pour la recherche de nouveaux médicaments. Nous allons étudier ici différentes étapes d'une voie de synthèse de la biselide A.

À partir de l'acide aminé naturel sérine (**28**), le composé **24** est synthétisé.

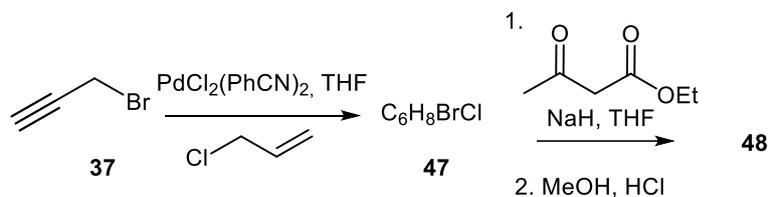


Identifier le composé intermédiaire **29**, de pouvoir rotatoire spécifique $+9,9^\circ \text{ g L}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ et dont le spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) est constitué des signaux suivants : 4,42 (t, 1H, $J = 5,6 \text{ Hz}$), 4,03 (dd, 1H, $J = 12,0 ; 5,6 \text{ Hz}$), 3,97 (dd, 1H, $J = 12,0 ; 5,6 \text{ Hz}$), 3,83 (s, 3H). Proposer ensuite une suite de réactions permettant la synthèse de **24** à partir de **29**.

Compléter ensuite la synthèse de **51** à partir de **48** :



puis celle **48** à partir de **37** :



Le spectre $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) de **47** est composé des signaux suivants : 5,8 (ddt, 1H), 5,6 (tt, 1H), autour de 5,0 (m, 2H), 4,0 (d, 2H), 2,9 (ddt, 2H).

Expliquer le passage de **47** à **48**, après avoir proposé une structure pour **47**. On observe un dégagement gazeux lors de la formation de **48**.

Abréviations :

THF	DIBAL	-TBS	LDA

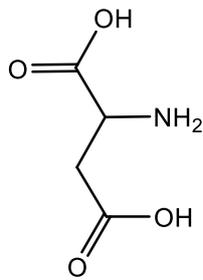
Chimie générale

Exercice 1

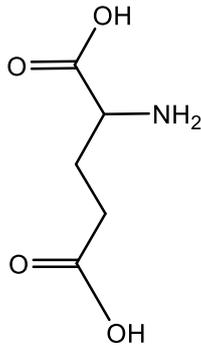
Le point isoélectrique (PI) d'une protéine est défini comme le pH pour lequel la charge électrique nette de la protéine est nulle. En commençant par l'étude d'un unique acide aminé (Doc.1), discuter l'origine du PI et comment le prédire.

Document 1 : Structure de quelques acides aminés

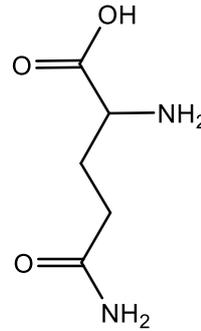
Acide aspartique



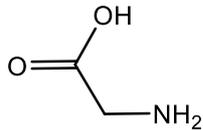
Acide glutamique



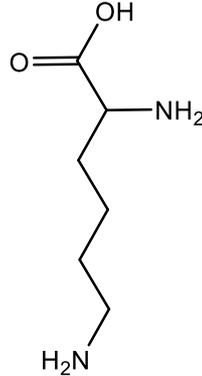
Glutamine



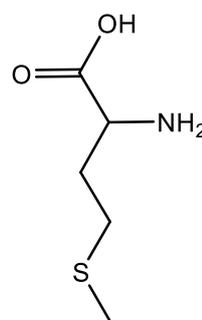
Glycine



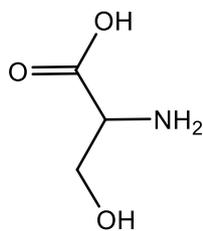
Lysine



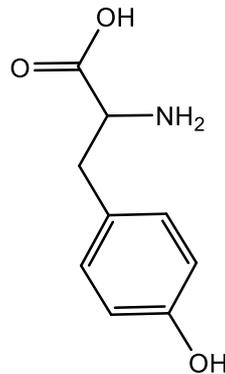
Méthionine



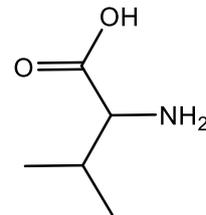
Sérine



Tyrosine



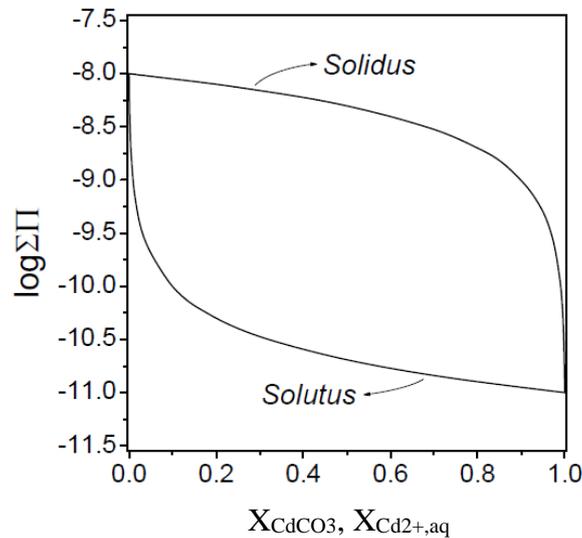
Valine



Exercice 2

Lorsqu'on étudie la précipitation concomitante d'espèces **miscibles en toutes proportions à l'état solide**, il est possible de résumer les propriétés thermodynamiques des mélanges obtenus sous la forme d'un diagramme tel que celui présenté ci-dessous, qui correspond au cas du mélange $(\text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+})\text{CO}_3^{2-}$. Le terme $\Sigma\Pi$ est appelée *produit ionique total* et correspond à la somme des produits des concentrations en ions, soit ici :

$$\Sigma\Pi = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cd}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$



Dans un premier temps, en vous appuyant sur des analogies avec des notions du programme, proposer une interprétation à ce diagramme.

Afin d'étudier l'utilisation de ce type de système pour dépolluer des effluents contaminés par des ions Cd^{2+} , une étude a notamment fourni les résultats représentés dans le graphe suivant, obtenus lors de l'ajout de CaCO_3 solide à une solution à $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de CdCl_2 .

Interpréter ces courbes expérimentales.

