

---

## EPREUVE ECRITE DE CHIMIE

ENS : PARIS LYON CACHAN

*Durée : 5 heures*

*Coefficients : PARIS: 6                      LYON: 5                      CACHAN: opt phy 3/opt chim 6*

**MEMBRES DE JURYS : ALAIN Valérie, AUDEBERT Pierre, BOURET Yann, GUY Laure, LE GUENNIC Boris, LEVY Nicolas**

---

Cette année, 549 candidats ont passé l'épreuve. La moyenne est de 8.71 et l'écart-type de 3.81, avec 154 candidats obtenant plus de 10/20.

### Remarques Générales

Il avait été décidé que ce sujet s'effectuerait sans l'aide de la calculatrice (comme cela sera la norme d'ici 2 à 3 ans pour les concours d'entrée aux ENS) et par conséquent, le niveau d'entrée du sujet se situait sur des éléments très proches du cours afin de ne pas déstabiliser les candidats. La somme de ces questions d'entrée devait assurer une note finale d'au moins 8/20. Une fois les éléments du cours rappelés, l'énoncé précisait que les différentes parties n'étaient pas indépendantes et donc le candidat devait s'appuyer sur ce qui avait été demandé auparavant afin de construire sa réponse. De plus, le nombre réduit de questions devait permettre au candidat non seulement de bien lire l'énoncé avant de composer, mais aussi de prendre le temps d'élaborer ses réponses. Ce premier niveau de réflexion permettait d'obtenir une note allant jusqu'à 16/20. Enfin certaines questions mêlaient à la fois réflexion et technicité afin de permettre à chacun de se démarquer.

Dans l'ensemble, le jury constate les points suivants. : (i) le cours n'est pas correctement connu, ce qui se ressent sur la moyenne de l'épreuve (ii) les candidats ne s'appuient pas sur leurs résultats pour répondre aux questions qui le nécessitent et (iii) les justifications d'un résultat, vrai ou faux, ne sont que rarement claires, et on constate encore que des candidats tentent de paraphraser la question ou, plus grave, effectuent des raisonnements illogiques en guise de justification(s). De plus, les candidats ayant obtenu une note correcte à la fois en chimie générale et en chimie organique sont très peu nombreux, et ces hétérogénéités se sont confirmées à l'oral. Finalement, le jury a constaté que les candidats ayant commencé par la chimie organique ont alors majoritairement produit une partie de chimie générale faible, voire très faible.

### Remarques de Chimie Générale

Il s'agissait de manipuler la notion de potentiel chimique, de son concept macroscopique à sa définition microscopique. Le préambule devait permettre aux candidats de gagner des points tout en écrivant les définitions utiles pour la suite. Beaucoup d'erreurs sont déjà commises à cet endroit, mais les candidats arrivent à traiter le cas du gaz parfait, même si la notion de grandeur molaire partielle semble quasi inconnue. Puis l'expression du coefficient de fugacité devait être calculée pour le gaz réel à partir du facteur de compressibilité. Aucun candidat ne remarque ou n'utilise le fait que cette expression donne un coefficient de 1 pour le gaz parfait, et les justifications de sa valeur en fonction des interactions au sein du gaz ne sont que très peu de fois cohérentes. La partie sur le gaz de Van Der Waals devait conclure l'étude de la phase gazeuse par des applications numériques simplifiées. Mais la notion de développement limité à l'ordre 1 et la conversion en unités du système international sont un obstacle majeur à la résolution de cette partie. La phase condensée permettait ensuite d'aborder la notion d'état de référence et de potentiel de référence afin

d'étudier pratiquement les valeurs des coefficients d'activités des solutions régulières. Mais l'utilisation de la relation de Gibbs-Duhem est un écueil pour les candidats. Puis, l'influence de la pression osmotique sur l'activité d'un soluté était abordée. Les candidats réussissent cette partie à condition de savoir écrire la variation du potentiel chimique avec la pression, en utilisant le préambule si besoin. Enfin, une vision microscopique de l'activité d'un soluté était proposée. Les candidats qui parviennent à cette partie la réussissent correctement, même si le jury s'étonne des graphes parfois obtenus pour le potentiel des sphères collantes.

### **Remarques de Chimie Organique**

Il s'agissait d'étudier des réactions de Diels-Alder dans des cas de figure de plus en plus complexes, en faisant intervenir la notion d'orbitales frontières. Les rappels sur les orbitales moléculaires des diènes et diénophiles fournissaient les bases des réflexions ultérieures. Beaucoup de candidats ne montrent à ce niveau qu'une connaissance parcellaire de la structure de ces orbitales moléculaires. Puis la régiosélectivité en fonction de la substitution des réactifs était étudiée. Les justifications sur les comparaisons des coefficients de orbitales atomiques et des différences d'énergies ne sont que trop rarement complètes. Puis l'étude de la stéréosélectivité commençait, et l'énoncé précisait en toutes lettres, après avoir fait dessiner au candidat l'état de transition le plus stable, que c'était cet état de transition qui orientait la réaction. La plus grosse erreur par la suite est que les candidats oublient qu'une approche *exo* peut se faire de deux façons. L'utilisation du silicium était introduite, et les candidats étaient guidés pour trouver les résultats escomptés. Ceux-ci permettait d'effectuer la synthèse du diène de Danishefsky : à la surprise du jury, aucun candidat ne justifie les réactivités relatives des deux oxygènes du précurseur, et ce manque de sens critique est également vérifié à l'oral. Le méthanal activé était ensuite utilisé comme diène. Malgré une très grande confusion sur l'évolution des orbitales moléculaires du méthanal activé, les candidats parviennent à trouver les bons produits. La gêne stérique permettait ensuite d'orienter la stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder, en allant jusqu'à s'inverser grâce à un agent chélateur.

### **Conclusion**

Le succès à cette épreuve était conditionné par une bonne connaissance du cours et des concepts de chimie générale et de chimie organique. La suppression de la calculatrice était compensée un niveau de connaissance plus bas mais qui devait laisser place à plus de réflexion, en reportant sur l'oral une discussion plus approfondie avec les candidats.