

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ORALE DE CHIMIE

Écoles concernées : ENS (Paris) – ENS de Lyon – ENS de Paris-Saclay

Coefficients (en pourcentage du total d'admission) :

ENS de Paris-Saclay : 12.3%

ENS de Lyon : 5% pour les deux options

ENS (Paris) : 11.3% pour les deux options

4 MEMBRES DU JURY : Christie Aroulanda, Nathalie Eilstein-Gagey, Clément Guibert, Jean-Bernard Tommasino

Déroulement de l'épreuve

L'interrogation se décompose en général en deux parties : chimie générale et chimie organique, sous formes d'exercices sans temps de préparation. Les exercices proposés servent de support à une discussion avec le jury (durée : 40-45 minutes) en vue de vérifier l'aptitude du candidat à utiliser ses connaissances à bon escient et à produire un raisonnement cohérent. En effet, une distinction est réalisée entre connaissances (les acquis fondamentaux) et compétences (utilisation de ces connaissances pour résoudre des problèmes variés). Ainsi, le fait de ne pas traiter l'intégralité de l'exercice n'est donc pas crucial pour l'évaluation et ne pénalise en rien le candidat. Enfin, lors de la discussion, de nombreux thèmes fondamentaux de la chimie peuvent être abordés : l'entretien doit être abordé avec sérénité. Nous résumons ci-dessous les points positifs et négatifs observés lors de l'interrogation des candidats.

Nous pouvons énumérer certains points importants :

- *En général, les candidats interagissent aisément avec le jury permettant une bonne discussion. Par rapport à leur programme d'étude en chimie, le jury a relevé un bon niveau général. Par exemple, on constate que la majorité des candidats maîtrise assez bien les diagrammes de prédominances ou encore les mécanismes de la plupart des réactions de chimie organique au programme.*
- *Les configurations électroniques des éléments sont connues pour une grande majorité de candidats. Les règles de remplissage sont maîtrisées de manière mécanique, mais souvent la définition des types d'orbitales atomiques (s,p,d..) par un ensemble de nombres quantiques et la justification de leur nombre sont mal connues. Les configurations électroniques d'espèces ioniques associées à certains éléments comme les éléments des métaux de transition sont parfois mal connus. Il serait utile de ne pas se cantonner à la seule connaissance l'électronégativité pour expliquer leurs propriétés.*
- *Les points caractéristiques d'une courbe d'énergie potentielle dans le cas d'équilibres conformationnels liés à la variation d'un angle dièdre ou de torsion, ou de l'inter-conversion chaise-chaise des cyclohexanes ne sont pas toujours bien maîtrisés. La valeur de l'angle dièdre et les termes de nomenclature permettant d'identifier ces points caractéristiques (conformations éclipsées, décalées, gauche) sont souvent inconnues. Une confusion est souvent faite entre la molécule de benzène et de cyclohexane concernant leur nom, la définition structurale et la géométrie tridimensionnelle de chacune d'entre elle. Les critères d'aromaticité sont souvent méconnus.*

- Les candidats sont en général en mesure de décrire convenablement les ordres de grandeurs des énergies associées aux liaisons faibles, y compris l'énergie de la liaison hydrogène. En revanche, en général, les caractéristiques géométriques de la liaison hydrogène sont mal connues voire inconnues des candidats, bien que le jury note une diminution significative des candidats dans ce cas de figure.

- Les notions et traitement des piles sont connus dans la mesure où cela reste simple et académique. Des difficultés apparaissent dès que cela demande une réflexion plus approfondie.

Les mêmes observations apparaissent en chimie des solutions lorsque les candidats sont confrontés à un cas concret ou bien lorsque le problème, même simple, se situe en dehors de leur méthodologie de résolution. Ainsi, des critères d'approximations (par exemple $pH > pK_a + 1$) souvent cités sont appris tels quels sans savoir comment ils ont été déterminés et donc dans quel cadre ils s'appliquent. En particulier, les limites de l'assimilation des concentrations en mol.L^{-1} à des activités sont souvent inconnues des candidats. Par ailleurs, il semble nécessaire de rappeler que le critère $K^\circ > 10^3$ ou 10^4 pour établir qu'une transformation est quantitative ne repose sur aucune justification théorique, l'avancement final dépendant notamment des activités initiales et la valeur de K° étant affectée par les nombres stoechiométriques choisis dans l'écriture de la transformation.

De la même façon, cette incapacité à réinvestir des connaissances en les transformant en compétences dans des situations nouvelles se généralise à la chimie générale : citons par exemple les applications de la loi de Beer-Lambert, et des techniques potentiométriques, notamment l'exploitation de courbes de titrage pH-métrique de polyacides laborieuse et confuse. Ainsi, trop peu de candidats parviennent à appliquer leurs connaissances dans des situations nouvelles, démontrant des compétences faibles et une maîtrise fragile des connaissances (certains ne savent même pas que l'acide du vinaigre n'est autre que l'acide éthanique).

- De nombreux candidats ont rencontré de grosses difficultés pour analyser des spectres de RMN ^1H pourtant classiques, notamment à cause de confusions en ce qui concerne les couplages, très mal connus. La notion d'environnement chimique en revanche associée au blindage électronique autour d'un atome est souvent connue, de même que la règle du $(n+1)$ -uplet. L'analyse structurale à partir des spectres IR et RMN est souvent laborieuse et peu méthodique. Par exemple, le réflexe de calculer un nombre ou degré d'insaturations dès qu'une formule brute est disponible n'est pas acquis pour beaucoup de candidats. La détermination systématique et raisonnée d'une part des fonctions caractéristiques à partir de l'analyse des signaux IR et RMN, et d'autre part des fragments moléculaires à partir de l'analyse des multiplicités des signaux RMN est indispensable pour décrire, après recombinaison, toutes les structures envisageables répondant aux spectres étudiés. Il est illusoire de penser résoudre une structure moléculaire sans méthode systématique d'identification de fragments moléculaires. En revanche, les candidats sont plus à l'aise pour définir les spectres RMN attendus à partir d'une structure connue. Plusieurs candidats, en étant guidés, réussissent une bonne exploitation des valeurs d'intégrales dans un mélange menant au dosage dudit mélange. Par ailleurs, très peu de candidats sont sensibles aux conditions expérimentales dans lesquelles sont obtenus les spectres (solvants deutérés, TMS...). Quelques candidats ont toutefois été à même d'évoquer la notion de spin nucléaire à l'origine des transitions observées par RMN.

- En chimie organique, on note parfois des difficultés à mener un calcul du nombre d'insaturations d'une molécule. Les mécanismes réactionnels sont connus mais le fait d'utiliser ces connaissances dans des situations nouvelles est un exercice difficile. Ainsi, il est souvent problématique de leur faire écrire des mécanismes complets sans erreur. Les réactions chimiques sont rarement reconnues lorsqu'elles ne sont pas exactement reproduites comme dans le cours et les mécanismes sont très

souvent faux. Trop peu de candidats connaissent la réaction d'un réactif de Grignard sur un ester (tant dans son bilan que dans son mécanisme), alors qu'elle est explicitement au programme.

- *Il serait intéressant de développer le lien entre nucléophilie et polarisabilité.*
- *Si d'autres facteurs sont parfois évoqués, il serait souhaitable que les discussions des candidats sur les facteurs favorisant une S_N1 ou une S_N2 abordent la question de la structure du carbocation, comme proposé dans le programme.*

Conclusion

Dans l'ensemble, les candidats possèdent de bonnes connaissances de base en chimie. Les difficultés apparaissent lorsqu'ils se trouvent confronter à une situation nouvelle en dehors de leur méthodologie de résolution nécessitant une réflexion approfondie de leur connaissance. En effet, l'interrogation oral est une discussion qui peut les amener à résoudre des cas concrets.