

EPREUVES ORALES DE CHIMIE 2013, CONCOURS PC, ENS Ulm

Membres du jury: B. Rotenberg et A. Estévez-Torres

Coefficients : 20 (Chimie 1) – 15 (Chimie 2)

Modalités: Tous les candidats passent l'épreuve de Chimie 1 (96 candidats, moyenne 13.5, écart-type 3.5) en prenant connaissance du sujet au tableau, pendant une heure. Pour les candidats ayant choisi de passer l'épreuve de Chimie 2 (38 candidats, moyenne 13.4, écart-type 3.3), l'épreuve se déroule dans les mêmes conditions. Chaque épreuve porte à la fois sur la chimie organique et la chimie générale.

Remarques générales: L'objectif est d'évaluer la capacité des candidats à formuler des raisonnements face à des questions ouvertes, n'admettant pas forcément de réponse unique, et pas seulement l'étendue des connaissances. En particulier, il est toujours possible répondre de façon satisfaisante aux problèmes posés, qui peuvent être résolus avec les connaissances, concepts et outils acquis dans le strict cadre du programme. La grande majorité des sujets sont soit inspirés de publications scientifiques soit tirés d'observations de la vie courante. Ils font donc souvent appel à des données expérimentales qu'on demande d'interpréter.

Le jury tient à souligner le bon niveau général des candidats, qui ont su pour la plupart faire face à des exercices difficiles et peu classiques, aux énoncés initiaux laconiques. Au vu de l'objectif cité plus haut, l'attitude du candidat lors de l'oral est importante: il vaut mieux s'engager dans une discussion scientifique argumentée, quitte à partir sur une fausse piste et se corriger, plutôt que d'attendre passivement les indications de l'examinateur. Le jury a ainsi particulièrement apprécié les candidats qui ont su proposer plusieurs hypothèses et les tester avec les connaissances dont ils disposent. Il a pu constater que les candidats ont mieux réagi que les années précédentes lorsqu'on leur a demandé de justifier leurs affirmations ou hypothèses.

Remarques sur la chimie: Sauf quelques exceptions, les connaissances de base sont bien assimilées. Il faut cependant noter des surprises concernant des notions au programme qui ne sont pas maîtrisées, comme la cinétique, la chimie des solutions (voir plus loin) ou même les structures de Lewis. A l'inverse, les raisonnements thermodynamiques ou les discussions de diagrammes de phases sont plutôt bien compris.

Le jury a également constaté des problèmes sur les raisonnements d'acidité en chimie organique. Les candidats ne font pas toujours de lien avec les raisonnements quantitatifs vus en chimie générale quand ils discutent de la réactivité d'une molécule organique. Les pKa de certaines fonctions ne sont pas toujours bien connus (alcool, amine...). Les mécanismes écrits ne respectent pas systématiquement la conservation de la matière, les candidats oubliant fréquemment d'écrire les groupes partants (par exemple l'alcoolate lors d'une trans-

estérification). Trop souvent les candidats discutent l'acidité ou la basicité relative en se bornant à l'affirmation: "Plus le nombre de formes mésomères pour une base est grand plus l'acide conjugué est fort", ce qui n'est pas toujours vrai.

En chimie des solutions, la méthode de la réaction prépondérante est appliquée comme un automatisme. L'auto-protolyse de l'eau est souvent négligée d'emblée, sans justification (y compris, par exemple, lorsque l'on a des concentrations en acide inférieures à 10^{-7} M). A l'inverse, l'application raisonnée de cette méthode permettrait à certains candidats de mieux aborder des problèmes moins classiques comme les dosages inverses de di- ou tri-acides.

En chimie du solide les candidats connaissent bien les structures cristallines de base. Ils les dessinent en 3D au tableau très rapidement. Par contre le jury a remarqué une grande faiblesse quand il s'agit de réfléchir sur des calculs très simples (par exemple, combien de moles de liaisons C-C y a-t-il dans une mole de diamant). Le jury a trouvé décevantes les discussions autour de la structure du quartz, certes inconnue a priori par les candidats, à partir d'une série de données expérimentales et de discussions avec l'examinateur.

Les notions de contrôle thermodynamique et contrôle cinétique sont parfois invoquées sans être bien comprises, voire sans que cela ait un lien avec la question posée.

Enfin, il est rappelé aux candidats que la culture générale en chimie, en lien avec la vie quotidienne ou l'actualité, est particulièrement appréciée.

Conclusion: Si le niveau des candidats est globalement satisfaisant, il convient de rappeler qu'une connaissance parfaite du cours est requise. La discussion avec l'examinateur est l'occasion pour les candidats de démontrer leur maîtrise des concepts de la chimie, ainsi que leur aptitude au raisonnement scientifique: élaboration et test d'hypothèses, justification des arguments, proposition de conditions ou de validations expérimentales, etc. Il est donc conseillé aux candidats de saisir cette occasion et de ne pas rester passifs en attendant les indications de l'examinateur, ou bien de formuler des hypothèses sans les critiquer ensuite.

En annexe nous fournissons quelques exercices posés cette année. Il ne s'agit pas d'exercices- types mais d'exemples pour donner une idée de l'esprit de l'épreuve.

Annexe: exemples d'exercices posés

Exercice 1

L'azidothymidine (AZT) est un antirétroviral dérivé de la thymidine.

- 1) Qu'est-ce que ça vous évoque?
- 2) On donne la formule développée en écrivant " N_3 " pour le groupe azoture. Proposez une structure de Lewis pour ce groupe et précisez la configuration des carbones asymétriques.
- 3) Proposez une synthèse à partir de la thymidine, où le groupement azoture est remplacé, avec la même stéréochimie, par un groupe hydroxyle. (On indique que l'ion azoture peut être utilisé comme nucléophile).

Exercice 2

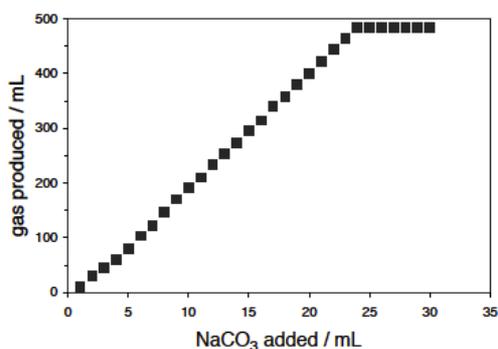
On peut fabriquer une fusée amateur en utilisant comme moteur une poudre à base de nitrate de potassium et de saccharose. Expliquer le principe. Quelles sont selon vous les proportions massiques optimales? (On indique rapidement au cours de la discussion la formule développée du saccharose)

Exercice 3

1) Comment mesurer expérimentalement le volume d'un gaz dégagé lors d'une réaction chimique?

2) Expliquez pourquoi il y a une différence entre les deux expériences suivantes:

Na₂CO₃ 1M sur HCl 1M



HCl 1M sur Na₂CO₃ 1M

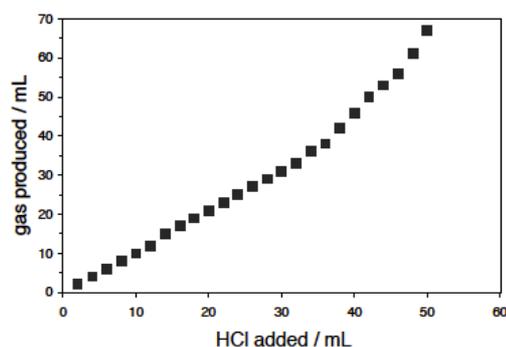


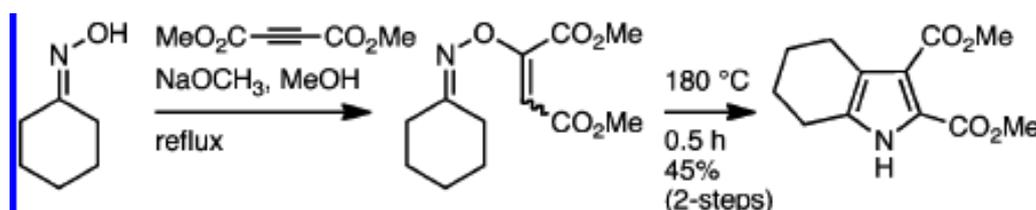
Figure 3. Gas production vs volume of Na₂CO₃ added to HCl solution.

Volume de gaz produit vs volume de Na₂CO₃ ou de HCl ajouté.

3) Pourquoi y-a-t-il tout de même un faible dégagement gazeux au début du dosage dans la figure de droite?

Exercice 4

Proposez un mécanisme pour la transformation suivante.



Exercice 5

On prépare le sirop d'érable en faisant chauffer la "sève d'érable" jusqu'à 104°C. Expliquer. (On ramène rapidement le candidat à considérer pour simplifier un diagramme binaire eau-sucre)

Exercice 6

Lors d'une synthèse totale on a besoin de réaliser la transformation suivante. Proposez des mécanismes possibles.

