

Banque PC inter-ENS - Session 2015

Rapport sur l'épreuve orale de chimie

Écoles partageant l'épreuve : ENS de Cachan, ENS de Lyon

Coefficients (en % du total concours) :

- Cachan Option physique : 10,17 % ; Option chimie : 20,34 %
- Lyon : 10,53 %

Membres du Jury : T.-T Vu, R. Gruber, C. Dumas-Verdes, M. Four, A. Joosten, A. Martinez, M. Giraud, C.Allain, O. Noel et J. Piard.

249 candidats se sont présentés à l'épreuve (80% des candidats admissibles). La moyenne des notes est de 12,40 avec un écart type de 03,67. Les notes attribuées s'échelonnent de 03,90 à 20,00.

Déroulement de l'épreuve

L'oral de chimie en filière PC dure **50 minutes par candidat**. Les candidats sont convoqués 1h avant leur heure de passage pour préparer un thème dont ils découvrent le titre en arrivant. Ils ont à leur disposition plusieurs livres de classes préparatoires : une grande partie des ouvrages de CPGE nouveaux et anciens programmes disponibles dans le commerce. Les candidats sont informés du déroulement de l'épreuve par la communication d'une note ([cf annexe 1](#)). A l'issue de l'heure de préparation, le candidat présente le **thème** préparé devant le jury, pendant 25 minutes puis il effectue **un exercice, en interaction avec le jury**, pendant 25 minutes également.

Les deux parties de l'épreuve abordent des domaines de la chimie différents. Ainsi, si le candidat est amené à traiter un thème de chimie organique (respectivement chimie générale), son exercice traitera de chimie générale (respectivement chimie organique). Le jury précise que les questions posées peuvent se situer plus ou moins loin des notions propres au thème présenté ou de l'exercice afin d'avoir une vision la plus complète possible du candidat. Tout au long de l'épreuve, le jury souhaite avant tout évaluer de la manière la plus objective la qualité du candidat et ainsi lui laisser le temps de répondre tranquillement aux questions posées. Le jury n'hésite pas non plus à aider et guider le candidat dans son raisonnement.

Première partie de l'épreuve (25 min) : le thème

Les candidats ont à leur disposition feutres et tableau. L'équilibre entre texte écrit au tableau et exposé oral est laissé au choix du candidat. Ceci constitue la **première partie de l'épreuve**. Aucune question n'est posée par les examinateurs pendant les 5 à 8 premières minutes de l'épreuve afin de laisser le temps au candidat d'exposer ses idées. Pendant les 2 premières minutes de cet exposé, le jury attend du candidat qu'il présente succinctement son plan et ses choix pédagogiques.

Le jury tient à préciser que les titres des thèmes proposés aux candidats sont très larges et permettent ainsi de mettre en avant l'initiative et le recul des candidats dans l'esprit des nouveaux programmes. Une grande liberté dans le choix du plan et l'exposé des idées est laissée aux candidats. Les thèmes abordés sont strictement ceux présents au programme. Dans certains cas des notions hors programme peuvent être abordées mais toujours à l'aide des compétences acquises dans le programme et étant guidé par le jury. Aucune notion hors-programme n'est exigée sans avoir été amenée au préalable avec des notions au programme.

Le jury n'attend pas un exposé exhaustif, mais plutôt une présentation construite, s'appuyant sur la propre vision du candidat. Le jury invite également ces derniers à choisir des exemples concrets ou des applications afin d'illustrer leurs propos. Durant cette première partie, le jury souhaite évaluer d'une part les connaissances du candidat et d'autres par sa capacité à exposer de manière claire, rigoureuse et pédagogique ses idées. Le jury engage une discussion avec le candidat afin de préciser certains points abordés lors de son exposé, d'évaluer son aptitude à prendre du recul mais également ses connaissances sur d'autres domaines de la chimie. Le jury est conscient de la difficulté d'une telle épreuve pour les candidats mais souhaite valoriser les candidats faisant preuve de réactivité, de recul sur leurs connaissances acquises, et exposant de façon synthétique, claire, rigoureuse et personnelle leurs pensées. Les simples recopieries ou la concaténation des ouvrages ne sont pas souhaitables et sont pénalisés.

A titre d'exemple quelques thèmes envisageables sont donnés ci-dessous :

- La chiralité en chimie organique
- Les réactions d'élimination en chimie organique
- Stratégie de synthèse en chimie organique
- Les mélanges binaires
- Le chlore et ses composés
- Le bloc s de la classification périodique
- Les solvants en chimie générale

Deuxième partie de l'épreuve (25 min) : l'exercice

La **deuxième moitié du temps** de l'épreuve est consacrée à la « résolution » sans temps de préparation d'un **exercice** choisi au hasard par le candidat. Au sein d'un même exercice plusieurs domaines de la chimie peuvent être abordés afin d'évaluer le candidat sur différents aspects du programme de PCSI-PC. Durant cette deuxième partie d'épreuve, le jury souhaite estimer la capacité du candidat à savoir raisonner et proposer des solutions constructives et judicieuses à un problème donné. Le jury, tout comme pour le thème, souhaite évaluer l'aptitude du candidat à prendre du recul sur les connaissances acquises et sa réactivité.

Il est à noter qu'aucune question n'est indiquée sur la feuille donnée aux candidats, ce qui laisse une plus grande liberté pour la réflexion du candidat. L'exercice peut alors prendre plusieurs formes (un schéma réactionnel, une suite de réaction, la formule d'une ou plusieurs molécules, des données tabulées...) et posséder ou non un texte d'explication. L'interprétation de photos, résultats expérimentaux, spectres RMN et/ou IR théoriques ou non ou d'expériences simples en lien avec les notions du programme sont également envisageables. Le jury souhaite comme avant juger l'aptitude des candidats à proposer des raisonnements construits et des pistes de réflexions. La réactivité et l'utilisation à bon escient des connaissances acquises sont très appréciées tout comme l'aptitude à utiliser des connaissances solides sur de nombreux domaines de la chimie.

Commentaires du jury

- **Remarques générales**

Le jury a apprécié de constater que les candidats ont dans l'ensemble fait preuve d'une bonne interactivité et se sont appliqués à proposer un plan de thème construit et pédagogique. Il est à noter que lorsque la présentation est bien structurée, les idées sont en général bien mieux exposées. Les réponses aux questions des candidats s'avèrent généralement justes mais malheureusement souvent incomplètes et peu rigoureuses. Il arrive ainsi souvent que le jury invite de nombreux candidats à préciser leur propos afin que celui-ci puisse les guider dans leur raisonnement.

Le jury a aussi pu observer que certains candidats ne proposent malheureusement pas de raisonnement construit ou ne souhaitent pas en proposer souvent par peur de se tromper. Ceci leur est très préjudiciable et empêche toute discussion avec le jury. Les candidats ne doivent pas se décontenancer s'ils ne savent pas répondre à une question car le jury souhaite avant tout les évaluer sur de nombreuses notions et peut comprendre que les candidats puissent ne pas répondre à toutes les questions posées.

D'une manière générale, le jury regrette que de nombreux candidats aient oublié une bonne partie des notions abordées en PCSI. Le jury comprend que le

programme de PC soit mieux dominé car appris plus fraîchement mais tient à préciser que le programme de PCSI s'avère tout aussi important et utile, les notions abordées en sciences fondamentales étant intrinsèquement liées les unes aux autres et devant être assimilées progressivement et de manière pérenne. Trop de candidats utilisent les notions du programme de PCSI sans en comprendre l'origine.

Le jury a également remarqué avec surprise qu'un nombre important de candidats ne maîtrisent que très mal voire ont complètement oublié de nombreuses nouvelles notions au programme (protection de la fonction alcool par l'éther benzylique, activation *in vivo* de la fonction carboxylate, mutarotation du glucose, radioactivité, réacteurs ouverts notamment) alors même que dans le même temps plusieurs autres candidats (voire les mêmes... ce qui est plus gênant) évoquent allégrement des notions largement hors programme (théorie HSAB, classification de Green, équation de Schrödinger dépendante du temps...). Des notions de l'ancien programme (ozonolyse, addition électrophile des dihalogènes notamment) sont aussi parfois évoquées. Le jury interprète ce point par le fait qu'il s'agit d'une année de transition entre ancien et nouveau programme et ne s'en inquiète donc pas.

Le formalisme des flèches est également mal utilisé par plusieurs candidats, ce qui dénote un manque de sens chimique : oubli des flèches pour les équilibres (acétalisation, estérification...), flèche d'équilibre pour les formules mésomères ou encore équilibre pour une réaction d'un organomagnésien sur une cétone. De plus, la nomenclature en chimie générale ou organique n'est pas toujours bien maîtrisée. Il est inquiétant que pour de nombreux candidats, le classement des fonctions pour la numérotation de la chaîne carbonée ne soit souvent pas connu.

Par ailleurs, le jury s'inquiète quant à l'incapacité de très (trop) nombreux étudiants à comprendre, analyser voire même identifier d'éventuels échanges électroniques au sein d'une molécule. L'écriture d'une simple formule mésomère (notamment lorsque la molécule contient une fonction carbonyle ou un cycle aromatique) s'avère souvent compliquée et / ou fautive. Le jury est bien conscient que ceci résulte en partie de la suppression de la chimie des aromatiques mais il tient à rappeler que les notions d'effets mésomère/inductif donneur/accepteur s'avèrent très importantes voire fondamentales. L'absence de maîtrise (voire la non connaissance) de ces notions s'avère très préjudiciable et empêche tout raisonnement et / ou réflexion construite sur la réactivité d'une molécule.

Le jury tient cependant à féliciter les candidats qui ont fait preuve de beaucoup de soin, clarté et de rigueur dans leurs réponses et dans leur exposé. Il tient également à complimenter les candidats qui ont proposé des plans de thèmes réfléchis et originaux et ont su interagir de manière constructive avec lui lors de l'exercice.

- **Chimie minérale**

Comme précisé plus haut, beaucoup de candidats ont oublié de nombreuses notions du programme de PCSI : les quatre nombres quantiques et les limites de leurs valeurs ne sont presque jamais énoncés correctement, les interactions intermoléculaires sont très mal maîtrisées (l'interaction ion-dipôle est inconnue pour la quasi-totalité des candidats qui invoquent souvent les interactions de Van der Waals comme uniques forces intermoléculaires pour expliquer la solubilité des sels en solution aqueuse). Les définitions de base (solubilité, mélange idéal...) sont très souvent mal connues tout comme les différents types de cristaux et les interactions responsables de leur cohésion. Les questions portant sur la thermodynamique, l'électrochimie, la cinétique chimique sont mal traitées. La majorité des étudiants connaît et sait utiliser les grandeurs de réactions ce qui est un bon point, mais de manière souvent approximative.

Les points les plus problématiques et / ou mal abordés par les candidats ainsi que les points positifs relevés par le jury pour les différents domaines du programme sont donnés ci-après.

Transformation de la matière - Description d'un système et évolution vers un état final

En chimie des solutions, très peu de candidats s'interrogent sur la composition des solutions pour identifier la réaction pertinente, et ainsi orienter correctement les raisonnements. L'expression et le calcul de la constante d'équilibre associée à une équation-bilan en solution aqueuse prend souvent un temps extrêmement long. Dans le cas des réactions en phase gaz, l'expression de la constante d'équilibre est souvent fautive voire fantaisiste.

Transformation de la matière - Évolution temporelle d'un système chimique et mécanismes réactionnels

De manière générale, les notions de cinétiques chimiques sont relativement floues dans l'esprit de nombreux candidats. Les méthodes de simplification des lois de vitesses et les différentes méthodes de détermination d'ordre ne sont que rarement connues par les candidats. L'approche de la cinétique en réacteur ouvert n'est pas du tout maîtrisée (temps de passage, concentration dans le réacteur, expression de la vitesse).

Architecture de la matière - Classification périodique des éléments et électronégativité

La troisième ligne du tableau périodique est mal connue et la notion de charge effective est très floue pour de nombreux candidats. La justification des configurations électroniques des atomes et l'explication de la signification des notations utilisées sont quelquefois difficiles. En particulier, rares sont les étudiants

qui connaissent correctement les nombres quantiques caractérisant une orbitale atomique, ou un électron.

Architecture de la matière – Molécules et solvants

L'écriture des formules de Lewis des composés hypervalents posent énormément de problème et prennent un temps très long. Une proportion trop importante d'étudiants ne sait pas écrire la formule de Lewis de IO_4^- et retrouver le degré d'oxydation de l'iode. La méthode VSEPR est en général bien comprise et appliquée. Concernant les forces intermoléculaires comme explicité ci-avant, pour beaucoup de candidats, seules existent les forces de Van der Waals.

Architecture de la matière condensée : solides cristallins

La plupart des candidats ne fait pas la différence entre solides macrocovalents et moléculaire. Ces derniers ne sont que rarement évoqués. Ceci est en lien direct avec l'incapacité pour beaucoup d'entre eux à identifier la nature des liaisons responsables de la cohésion de la matière. Les calculs de compacité, masse volumique ou encore nombre d'atomes par maille sont pour la plupart des candidats aisés. La connaissance de la structure CFC et de ses sites interstitiels est aussi bien assimilée.

Transformations chimiques en solution aqueuse

Les calculs de pH simples posent souvent problème aux candidats. L'exploitation des diagrammes E/pH et E/pL est bien effectuée.

Mélanges et transformations : aspects thermodynamiques

Trop de candidats ne savent pas définir clairement et/ou faire la distinction entre l'état standard, l'état standard de référence. L'enthalpie libre et enthalpie libre standard (ou affinité et affinité standard) sont parfois confondues : plutôt qu'une simple erreur de notation, l'échange avec le jury révèle alors parfois une grave confusion entre sens d'évolution d'une réaction et position de l'équilibre éventuel. Le jury a également constaté que pour de nombreux candidats le principe des diagrammes binaires et leur utilisation (attribution des phases, courbes d'analyse thermique, calcul de la variance, exploitation...) ne posent aucun problème et les en félicite.

Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

La théorie sur les courbes courant – potentiel est bien connue même si pour de nombreux candidats $E(I=0)$ correspond au potentiel standard. L'utilisation des courbes intensité-potentiel pour illustrer le fonctionnement d'un dispositif électrochimique est en revanche très souvent mal maîtrisée. Le tracé qualitatif des

courbes est parfois en désaccord avec le caractère spontané ou forcé de la réaction étudiée (les vagues d'oxydation et de réduction sont parfois même inversées...). L'impossibilité de recharger une pile semble rester mystérieuse pour certains étudiants. Enfin, la capacité d'une pile est inconnue pour quasiment tous les candidats. Il en résulte souvent que les applications aux piles, électrolyseurs ou accumulateurs ne sont maîtrisées que par peu de candidats.

Atomes, molécules, complexes : modélisation quantique et réactivité

Les diagrammes d'OM même simples sont souvent très approximatifs. Dans le cas des diagrammes d'OM de molécules diatomiques hétéronucléaires cela s'avère encore plus compliqué car de nombreux candidats ne connaissent pas les règles de base de leur construction. La théorie des fragments tant dans le principe que l'utilisation est pour sa part bien assimilée tout comme les orbitales moléculaires dans les complexes (orbitales fragments, levée de dégénérescence, champ octaédrique...) et l'activité catalytique de ces derniers. L'utilisation pour la réactivité ou la détermination de la nature des ligands des OM est également généralement bien réalisée.

- **Chimie organique**

Tout comme en chimie générale, plusieurs notions au programme de PCSI sont mal ou peu maîtrisées comme par exemple la synthèse des éthers, l'élimination E2, ... Le jury a aussi constaté que le caractère nucléofuge d'un groupe est souvent mal expliqué. Les notions de contrôle cinétique et thermodynamique sont mal comprises : une sélectivité, basée sur la plus ou moins grande stabilité d'un composé semble suffire aux candidats pour invoquer un contrôle thermodynamique, alors même qu'ils raisonnent sur un intermédiaire de réaction. Même après le tracé du profil énergétique de la réaction, certains étudiants persistent dans ces incohérences. Par ailleurs, beaucoup d'étudiants ont du mal à proposer plus de deux ou trois solvants différents et ont beaucoup de mal à en envisager un pour une réaction donnée.

Le jury a néanmoins constaté avec satisfaction que la plupart des candidats écrivent très proprement leurs mécanismes réactionnels (bonne orientation des flèches, bonne identification des intérêts de chaque étape...). Un grand nombre de candidats essaie de raisonner sur la réactivité des différentes fonctions présentes dans la molécule plutôt que de rester collé à leur cours ce qui est très encourageant. Les spectres RMN et/ou IR sont globalement plutôt bien analysés. Il est aussi à noter que l'approche de la chimie organique induite par le programme (activation, protection, formation de liaison) est très souvent bien assimilée ce qui s'avère très agréable et confère aux candidats une meilleure capacité d'adaptation et de réflexion qu'auparavant.

Les points les plus problématiques et/ou mal abordés par les candidats ainsi que les points positifs relevés par le jury pour les différents domaines du programme sont donnés ci-après.

Structures, réactivités et transformations en chimie organique 1

L'isomérisation est très mal maîtrisée. Trop de candidats confondent isomérisation de constitution, stéréoisomérisation de conformation et de configuration. La stéréosélectivité des réactions est également souvent très mal comprise. L'utilisation des spectroscopies est dans l'ensemble comprise. Les candidats manquent souvent de maîtrise ou de rigueur dans la représentation des molécules : alcyne avec un angle, chaises déformées, substituants axiaux et équatoriaux situés de manière approximative, carbones tétraédriques avec des angles de 180° ...

Au sujet de la RMN, au moment de confronter un spectre à la formule topologique d'une molécule, certains étudiants ont du mal à identifier les signaux les plus évidents pour confirmer une structure rapidement. Le repérage des groupes de protons équivalents pose parfois problème.

Les réactions de substitutions sont bien maîtrisées même si la proposition d'un mécanisme de type S_N1 ou S_N2 reste parfois très aléatoire. En particulier, avant d'invoquer d'éventuels effets de solvants (notion d'ailleurs hors programme), il est plus pertinent de commencer par s'interroger sur la classe de l'halogénoalcane et la nucléophilie du réactif. Les précautions prises lors des synthèses magnésiennes sont bien connues, mais rarement bien justifiées. En particulier, la nature du produit de réaction d'un organomagnésien sur l'eau amène des réponses souvent étonnantes.

Réactivité et transformations en chimie organique 2

Les activations de groupes caractéristiques sont généralement bien connues même si le jury s'étonne que les candidats ne connaissent généralement pas la mutarotation du glucose pourtant au programme. Concernant les protections de fonctions, peu de candidats évoquent l'étheroxyde benzylique pour protéger le groupe hydroxyle.

Molécules et matériaux organiques : stratégies de synthèse et applications

Les notions sur l'hydratation, l'hydroboration et l'hydrogénation catalytique sont dans l'ensemble bien assimilées. Concernant l'activation du groupe carboxyle, l'activation *in vivo* semble être un mystère pour quasiment la totalité des candidats. Les étudiants ont par ailleurs souvent du mal à identifier les réactions de saponification. Les synthèses des esters et amides sont très bien connues ainsi que les conversions de fonctions par oxydoréduction.

Le contrôle orbitalaire de la réaction de Diels-Alder est souvent approximatif et la règle d'Alder connue mais souvent mal utilisée.

Le jury est par ailleurs assez satisfait des connaissances des candidats sur les énolates, les organomagnésiens, les réactions de Wittig et métathèse (souvent

évoquée). Il s'avère aussi très agréablement surpris que les candidats possèdent des connaissances solides sur les matériaux organiques polymères (courbes de traction, état physique, transition vitreuse, phase amorphe ...). Un petit bémol néanmoins, peu de candidat ont connaissance de la notion d'indice de polymolécularité.

* * *

Annexe 1 : Note au candidat

Les épreuves orales de chimie des concours d'admission s'organisent de la manière suivante :

- Le candidat présente ses papiers d'identité à la personne responsable de la salle puis signe la feuille d'émargement.
- Une enveloppe est donnée au candidat lui indiquant un thème à exposer.
- Le candidat dispose alors **d'une heure** pour préparer sa leçon à l'aide de plusieurs livres mis à sa disposition dans la salle de préparation.
- A l'issue de cette heure de préparation, le candidat est auditionné par le jury. **Les livres** utilisés lors de la préparation sont rangés par le candidat et **ne doivent pas quitter la salle de préparation.**
- Le candidat emporte avec lui ses notes et ses brouillons.
- Le candidat entre en salle à l'appel du jury et lui présente ses papiers d'identité puis signe la feuille d'émargement.
- L'épreuve orale devant le jury peut alors commencer et dure **50 minutes**.
- Les **premières 25 minutes** sont dédiées à un **exposé du thème** préparé par le candidat pendant lequel le jury sera à même de poser des questions. Le candidat dispose d'un tableau, de craies et des notes prises au cours de la préparation. **Les transparents ne sont pas autorisés. Pendant les 2 premières minutes de cet exposé,** le candidat devra présenter succinctement son plan et ses choix pédagogiques. Le jury invite également les candidats à choisir des exemples concrets ou des applications afin d'illustrer leurs propos.
- Les **25 minutes suivantes** sont consacrées à la « **résolution** » d'un **exercice** choisi au hasard par le candidat devant le jury. Ce dernier sera également à même de poser des questions.
- A l'issue de ces 50 minutes, le candidat quitte la salle et place dans la corbeille ses notes et ses brouillons.

* * *