

Banque PC inter-ENS - Session 2016

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 : C. Allain, C. Dumas-Verdes, E. Dumont, M. Four, R. Gruber, A. Joosten, A. Martinez, J. Piard, J-P. Placial et T-T Vu.

257 candidats se sont présentés à l'épreuve (**82%** des candidats admissibles). La moyenne des notes est de **11,66** avec un écart type de **03,83**. Les notes attribuées s'échelonnent de **02,00** à **19,50**.

Déroulement de l'épreuve

L'oral de chimie en filière PC dure **50 minutes par candidat**. Les candidats sont convoqués **une heure** avant leur heure de passage pour **préparer un thème** dont ils découvrent le titre en arrivant. Ils ont à leur disposition une grande partie des ouvrages de CPGE nouveaux programmes disponibles dans le commerce, l'ensemble de la collection des ouvrages de la Maison de la chimie « Chimie & » ainsi que des ouvrages de chimie généralistes. La liste détaillée des ouvrages susceptibles d'être disponibles lors de la préparation du thème est donnée en annexe 1. Le principe du déroulement de l'épreuve est rappelé au candidat sous la forme d'une note (cf annexe 2) donnée en début de préparation. 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. Des tables de données IR et RMN sont à la disposition des candidats durant les 50 minutes d'oral. L'utilisation d'une calculatrice est interdite tant lors de la préparation que durant l'exposé.

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 des connaissances et des capacités de réflexion et d'analyse du candidat. Tout au long de l'épreuve, le jury souhaite avant tout évaluer de la manière la plus objective le 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 à l'appréciation 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, d'introduire le sujet et de rentrer sereinement dans cette épreuve. 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. Le plan et l'exposé des idées sont laissés au libre choix des 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 en étant guidé par le jury. Aucune notion hors-programme n'est exigée sans avoir été amenée au préalable avec des notions au programme. Si un candidat aborde de son propre chef des notions hors-programme, le jury se réserve le droit de le questionner sur celles-ci.

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 : les ouvrages mis à la disposition des candidats sont également là pour cela.

Durant cette première partie, le jury souhaite évaluer d'une part les connaissances du candidat et d'autre part 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. Ses facultés de réflexion, d'analyse et de prise d'initiative sont également évaluées lors de ce dialogue. Un candidat ne doit donc ni être étonné que le jury lui pose peu ou beaucoup de questions ou qu'il n'ait pas pu venir à bout de son exposé. En effet, le nombre de questions posées ainsi que l'achèvement ou non de l'ensemble des idées exposées dans son plan de thème et préparées au préalable par le candidat n'entrent pas dans la notation. 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, d'originalité et exposant de façon dynamique, synthétique, claire, rigoureuse et personnelle leurs pensées. Les simples recopiations ou la concaténation de connaissances issues 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, réfléchir et proposer des solutions constructives et judicieuses à un problème donné. Le jury, tout comme pour le thème, souhaite évaluer la réactivité du candidat et son aptitude à prendre du recul sur les connaissances acquises.

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, vidéos, 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 pour le thème 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. Les candidats possédant des connaissances solides et variées sur de nombreux domaines de la chimie sont *de facto* valorisés.

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. Peu de candidats ne font pas apparaître de plan ou exposent de manière très désordonnée leur pensée en accolant les notions sans aucune organisation. 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 demande à de nombreux candidats de préciser leurs pensées afin de pouvoir les guider dans leur raisonnement. Il est par ailleurs toujours préférable d'illustrer ses propos par des réactions concrètes et réelles (avec des rendements en chimie organique si possible) plutôt que des formules générales (ou fictives) utilisant par exemple des R_1 , R_2 , R_3 etc pour désigner les substituants (ou encore X pour les halogènes) en chimie organique et des réactions du type $A + B = C + D$ en chimie générale. Il est toujours plus agréable pour un jury de discuter de cas concrets et réels car la chimie est avant tout une science expérimentale.

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 de nombreuses notions sont abordées lors de l'épreuve. Le jury peut donc comprendre que les candidats puissent ne pas répondre à toutes les questions posées. Le jury souhaite avant tout que le candidat puisse donner le meilleur de lui-même et ne cherche en aucun cas à le piéger.

D'une manière générale, le jury regrette encore cette année que de nombreux candidats possèdent de sérieuses méconnaissances d'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.

Contrairement à l'année dernière, le jury a pu noter néanmoins de grandes améliorations dans la connaissance des nouvelles notions au programme (protection de la fonction alcool par l'éther benzylique, activation *in vivo* de la fonction carboxylate, réacteurs ouverts) même si certaines restent encore relativement méconnues ou peu connues par les candidats (mutarotation du glucose, radioactivité notamment). Par ailleurs, l'évocation de notions totalement hors-programme n'est plus l'apanage que de quelques candidats (5 % au plus) qui évoquent très souvent les notions suivantes avec des niveaux de maîtrise très aléatoires : théorie HSAB, classification de Green, angle de Bürgi-Dunitz, modèle de Felkin-Anh, mécanisme de la réaction de Wittig et ylure stabilisé ou non.... Les notions de l'ancien programme (ozonolyse, addition électrophile des dihalogènes notamment) ont totalement disparues du langage des candidats à l'exception de la notion de diagramme d'orbitales moléculaires corrélés et non-corrélés qui est encore très largement évoquée par les candidats. La réaction des organomagnésiens sur les nitriles, des organolithiens et zinciques est aussi quelquefois évoquée. La méconnaissance des nouvelles notions du programme conjuguée à l'évocation fréquentes de notions de l'ancien programme observée lors de la session 2014-2015 semble s'interpréter par le fait qu'il s'agissait d'une année de transition. Le jury se félicite donc de ces évolutions positives. Certaines notions évoquées en analyse documentaire (protection des fonctions alcools par le DHP ou le TMSCl, corrosion...) sont également spontanément évoquées sans qu'elles ne soient visiblement maîtrisées, ce qui n'apporte évidemment aucune valeur ajoutée à la prestation.

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 *vice-versa*) ou encore équilibre pour une réaction d'un organomagnésien sur une cétone ou la réaction d'un alcoolate sur un acide carboxylique (dernière étape de la réaction de saponification). Dans les diagrammes énergétiques, la notion de coordonnée de réaction se limite souvent aux seules initiales CR, et semble souvent une notion purement théorique sans aucune réalité microscopique, parfois confondue avec l'avancement. Les notions d'intermédiaires réactionnels et état de transitions sont très régulièrement confondues, ce qui est préoccupant.

Par ailleurs, le jury **s'inquiète quant à l'incapacité de très (trop) nombreux candidats à comprendre, analyser voire même identifier d'éventuels échanges électroniques au sein d'une molécule notamment dès lors que la molécule possède un cycle aromatique** ou une fonction carbonyle. L'écriture d'une simple formule mésomère s'avère encore cette année compliquée, fautive voire quelquefois totalement farfelue. Les notions d'effet inductif et mésomère sont régulièrement confondues ...quand elles sont connues. Le jury est bien conscient que ceci résulte en partie de la suppression de la chimie des aromatiques mais il tient à rappeler encore cette année qu'il s'agit de notions 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 construits 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 ainsi qu'une bonne capacité d'adaptation. 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'épreuve. La proportion d'exposés intéressants, illustrés par des exemples pertinents et concrets, et s'appuyant sur des plans originaux et personnels augmente chaque année et le jury ne peut que s'en réjouir.

Le jury aimerait préciser qu'il est demandé aux candidats de faire preuve d'une totale neutralité dans leurs tenues vestimentaires (ou tous autres accessoires) en ne laissant pas apparaître ostensiblement des signes distinctifs d'appartenance à une classe préparatoire en particulier ou de l'École qu'il souhaiterait intégrer. Le jury rappelle également que même s'il n'attend pas des candidats une tenue formelle (costume-cravate), il est souhaitable que les candidats s'habillent de manière correcte et respectueuse.

- **Chimie générale et minérale**

Comme précisé plus haut et dans le rapport de la session 2014-2015, 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. **La notion de solide moléculaire n'est mentionnée que par 1/10 des candidats.** Seules la notion de solide cristallin (voire amorphe) et la maille cfc semblent être connus pour grande majorité des candidats. Les questions portant sur la thermodynamique, l'électrochimie sont mal traitées. La cinétique chimique est en revanche généralement mieux traitée que lors de la session précédente. La majorité des étudiants connaît et sait utiliser les grandeurs de réactions ce qui est un bon point, mais de manière souvent approximative. **La notion d'état standard de référence est allégrement confondue avec la notion d'état standard quand elle est connue. La conséquence qui veut que $\Delta_r H^\circ$ de l'état standard de référence soit nulle est utilisée sans même en comprendre l'origine ce qui à la fois surprenant et ...inquiétant.**

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. Il est à noter que de nombreux points étaient déjà présents dans le rapport de la session 2014-2015 sont mentionnés en italique.

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 relativement long même pour des réactions simples. Dans le cas des réactions en phase gaz, l'expression de la constante d'équilibre est souvent fautive voire fantaisiste. Compléter l'équation bilan d'une transformation radioactive reste très difficile.

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

De manière générale, les notions de cinétique chimique sont relativement bien connues par de nombreux candidats. Les méthodes de simplification des lois de vitesses et les différentes méthodes de détermination d'ordre sont souvent bien maîtrisées. La détermination d'une loi cinétique à l'aide de l'AEQS reste néanmoins compliquée même dans le cas d'un mécanisme simple pour un certain nombre de candidats. Les candidats ont de fait beaucoup de mal à distinguer intermédiaires réactionnels et produits dans un mécanisme donné quand ils ne confondent pas ces notions (cf commentaires sur la chimie organique plus bas). La loi d'Arrhénius et la détermination d'une énergie d'activation ne posent pas de difficulté, ce qui est positif. L'approche de la cinétique en réacteur ouvert est relativement binaire : soit très bien maîtrisée soit pas du tout. Il est toutefois à noter qu'il s'agit d'une amélioration par rapport à la session 2014-2015 même si certains candidats semblent avoir fait l'impasse sur cette notion et essayent désespérément de retrouver une formule du cours par homogénéité ce qui aboutit en général à des expressions absurdes.

Architecture de la matière - Classification périodique des éléments et électronégativité

De manière étonnante, établir une configuration électronique pose des difficultés à certains candidats dans des cas aussi simple que l'aluminium. *La troisième ligne du tableau périodique est mal connue* même si la famille des halogènes est généralement bien placée dans la classification sans pour autant que ses éléments situés les uns par rapport aux autres. *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.* Le nom des règles de Klechkowski, Pauli et Hund sont généralement connus mais leurs énoncés plus qu'approximatifs. *En particulier, rares sont les étudiants qui connaissent correctement les nombres quantiques caractérisant une orbitale atomique, ou un électron.* Cette lacune semble s'être aggravée d'année en année. L'évolution des propriétés dans la classification périodique semble par contre acquise.

Architecture de la matière – Molécules et solvants

Beaucoup de candidats ne dénombrent pas les électrons de valence lors de l'établissement d'une formule de Lewis ce qui conduit à des formules fausses, y compris dans le cas de molécules diatomiques. Les charges partielles sont souvent omises. Cela est d'autant plus étonnant que les candidats écrivent très proprement les structures électroniques dans le cas des molécules organiques. *L'écriture des formules de Lewis des composés hypervalents pose encore énormément de problème et peut prendre un temps très long.* Une proportion importante d'étudiants ne sait pas écrire la formule de Lewis de IO_4^- , de I_3^- et ne connaît pas la formule du thiosulfate pourtant explicitement au programme. En revanche quasiment tous les candidats connaissent la formule de Lewis de l'APTS ou de TsCl . La méthode VSEPR est en général bien comprise et appliquée. Etablir si une molécule est polaire ou apolaire également. *Concernant les forces intermoléculaires comme explicité ci-avant, pour beaucoup*

de candidats, seules les forces de Van der Waals et avec la liaison hydrogène sont connues. Celle-ci semble être la liaison à ne pas oublier et se trouve exister même quand il n'y a pas d'atome d'hydrogène et/ou des moléculaires totalement apolaires (I_2 par exemple)... Les interactions ion-dipôle sont inconnues pour la quasi-totalité des candidats. Concernant les ordres de grandeurs des énergies, l'énergie d'interaction ion-ion est, pour la majorité des candidats, voisine de celle de la liaison hydrogène, ou des interactions 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 quand cette dernière notion est connue ou semble évoquer quelque chose au candidat. Ceci est en lien direct avec l'incapacité pour beaucoup d'entre eux à identifier ou distinguer la nature des liaisons responsables de la cohésion de la matière. Peu de différences semblent être faites entre ces différentes liaisons et les conséquences sur les propriétés macroscopiques qui en découlent. Il s'ensuit des confusions étonnantes : le fer solide est ainsi tantôt un cristal covalent, tantôt un cristal ionique. Les différentes familles de cristaux sont de plus rarement toutes citées. *Les calculs de compacité, masse volumique ou encore nombre d'atomes par maille sont aisés pour la plupart des candidats. La connaissance de la structure CFC et de ses sites interstitiels est aussi bien assimilée.* La cristallographie (règles, propriétés macroscopiques, modèle structural...) des solides ioniques est celle la mieux connue par les candidats.

Transformations chimiques en solution aqueuse

Les calculs de pH, de potentiel et de solubilité posent moins de problème aux candidats que l'an dernier même si l'établissement de l'équation de réaction pose des problèmes. En effet, les candidats ne semblent pas avoir de méthodologie et essayent d'équilibrer les équations un peu au hasard. L'exploitation des diagrammes E/pH et E/pL est bien effectuée. Les acides, bases, oxydants et réducteurs usuels sont connus par une majorité des candidats, même si leurs formules brutes sont parfois fausses. L'évolution du potentiel standard lors d'une complexation ou une précipitation reste compliquée pour une majorité des candidats. Le terme de dismutation est souvent évoqué à bon escient mais très rarement bien défini alors que le terme de médiamutation est inconnu pour la quasi-totalité des candidats.

Mélanges et transformations : aspects thermodynamiques

Comme déjà mentionné, trop de candidats ne savent pas définir clairement et/ou faire la distinction entre l'état standard et l'état standard de référence. L'enthalpie libre et enthalpie libre standard (ou affinité et affinité standard) sont rarement confondues ce qui constitue une amélioration. Sens d'évolution d'une réaction et position de l'équilibre éventuel sont néanmoins toujours largement confondus. L'origine entropique du critère d'évolution semble pour les 2/3 des candidats loin d'être acquise. L'expression du quotient réactionnel avec des espèces en phase gaz est mieux traitée même si elle pose des difficultés à certains candidats. Les lois de déplacement d'équilibre (hors programme) sont connues et spontanément évoquées par la majorité des candidats mais ceux-ci n'arrivent pas les justifier à l'aide de K et/ou Q. *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, exploitation...) ne posent aucun problème.* Le calcul de la variance est toutefois parfois compliqué pour un certain nombre de candidats. Les bilans calorimétriques posent quelques problèmes notamment au niveau du signe des échanges thermiques. Un manque de méthodologie flagrant apparaît lorsqu'il s'agit de calculer une variation de température consécutive à une réaction chimique.

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 globalement bien maîtrisée même si la lecture d'un point de fonctionnement est souvent difficile. *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. La lecture de la différence de potentiel d'une pile en fonctionnement sur les courbes intensité-potentiel est rarement correcte. 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

L'établissement des diagrammes d'OM diatomiques est assez binaire : pour la moitié des candidats cela ne présente aucune difficulté alors que pour une autre moitié cela semble très difficile. Dans ce dernier cas, ces difficultés mettent en exergue de profondes méconnaissances des règles de construction de ces diagrammes : les OM issus des recouvrements p sont toutes dégénérées, le diagramme d'OM présente plus d'OM que d'OA en interaction.... Pour les 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 et le raisonnement à suivre pour établir ce type de diagramme. Ce dernier est au final souvent incomplet. Trop de candidats évoquent des recouvrements négatifs alors même que celui-ci ne peut être que positif ou nul.

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. Il n'est cependant pas rare d'observer une confusion entre les étapes de complexation/décomplexation et les étapes de migration. *L'utilisation pour la réactivité ou la détermination de la nature des ligands des OM est également généralement bien réalisée.* La notion de rétrodonation est bien maîtrisée ainsi que sa mise en évidence expérimentale. En revanche, l'interprétation de la modification de réactivité d'un alcène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de sa coordination (attaque nucléophile possible notamment) est peu mentionnée voire inconnue.

- **Chimie organique**

De manière générale, le jury constate que la plupart des candidats connaissent un grand nombre de réactions (voire la quasi-totalité) du programme de PCSI-PC. La nature des réactifs et produits mis en jeu dans les réactions au programme est en général bien assimilée, ce qui est nettement moins le cas des conditions opératoires. Ceci leur permet toutefois de mener des analyses rétrosynthétiques souvent pertinentes. Petit bémol néanmoins pour les réactions d'acétalisation, d'élimination ou de saponification sont rarement identifiées par les candidats. Le jury note également qu'un certain nombre de candidat butent sur des étapes de synthèse, non pas parce qu'ils ne connaissent pas les réactions mis en jeu mais parce que l'ordre des réactifs est inversé ou que les réactifs diffèrent par rapport à celui de leur cours. Ceci est flagrant pour les réactions d'estérification, d'acétalisation voire de Diels-Alder. De nombreux candidats éprouvent des difficultés à proposer un réactif lorsque les molécules initiale et finale sont indiquées. La prévision de la réactivité sous contrôle orbitalaire ne pose quant à elle pas de problème.

Tout comme en chimie générale, plusieurs notions au programme de PCSI sont mal ou peu maîtrisées comme par exemple, l'élimination E₂, la stéréosélectivité et la stéréospécificité... La synthèse des éthers est relativement bien abordée et maîtrisée cette année. *Le jury a aussi constaté que le caractère nucléofuge d'un groupe est souvent mal expliqué* (la notion de polarisabilité ne semble pas être un critère pour beaucoup de candidat). *Les notions de contrôle cinétique et thermodynamique sont mal comprises* et souvent évoquées à mauvaise escient. *Le tracé du profil énergétique de la réaction s'avère compliqué pour certains étudiants* et la notion de coordonnée de réaction clairement méconnue pour un très (trop) grand nombre de candidats. Un certain nombre de candidats confondent intermédiaire réactionnel et état de transition et ne connaissent pas (ou très mal) le postulat de Hammond. *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. Beaucoup savent qu'il est préférable d'utiliser l'éther diéthylique ou le THF lors d'une synthèse magnésienne sans en comprendre la raison. Les spectres RMN et/ou IR sont globalement moins bien analysés que lors des années précédentes et les candidats s'avèrent très dépendants des tables de données mis à leur disposition. Les candidats manquent d'esprit pratique et de bon sens lors de la lecture dans tables IR/RMN et oublient que les valeurs sont données à titre indicatif et ne possèdent pas de vérité absolue.

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...). De façon générale, **la plupart des candidats raisonnent sur la réactivité des molécules en identifiant les sites réactifs sans chercher à faire appel à un catalogue de réactions apprises par cœur, ce qui est très encourageant.**

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 confère aux candidats une meilleure capacité d'adaptation et de réflexion qu'auparavant. Les candidats ne sont également généralement pas décontenancés (et plutôt inspirés) lorsqu'il s'agit d'effectuer une rétrosynthèse ce qui est très positif.

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. Comme pour la chimie générale, il est à noter que de nombreux points étaient déjà présents dans le rapport de la session 2014-2015 sont mentionnés en italique.

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 (lorsque ces notions sont bien assimilées, l'analyse de la conformation des molécules linéaires et cycliques ne pose pas de difficulté). La stéréosélectivité des réactions est également souvent très mal comprise : l'obtention d'un mélange racémique ne signifie pas nécessairement que la réaction n'est pas stéréosélective simplement qu'elle n'est pas énantiosélective. Celle-ci peut très bien être diastérosélective. Par ailleurs, nombreux sont les candidats à mentionner que les règles de détermination des descripteurs stéréochimiques sont celles de Cahn Ingold et Prelog, mais la majorité d'entre eux pensent qu'elles sont basées sur la comparaison de l'électronégativité des éléments.

L'utilisation des spectroscopies est dans l'ensemble relativement bien acquise même si trop de candidats évoquent en premier lieu des tests caractéristiques comme méthode de caractérisation. *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°...* La séparation d'énantiomère reste floue pour encore la moitié des candidats mais cela va en s'améliorant. *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* et s'en remettent trop facilement aux données des tables. Le repérage des groupes de protons équivalents pose parfois problème et la multiplicité est souvent difficile à trouver ou justifier. L'intégration semble être indispensable pour que certains puissent interpréter un spectre RMN. L'établissement d'une structure à partir de données spectroscopiques est difficile voire très difficile pour certains candidats

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. La formation de magnésien à partir des alcynes terminaux semble inconnue des candidats.

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, une part plus importante de candidats évoque l'étheroxyde benzylique pour protéger le groupe hydroxyle (comparé à la session précédente) même si les éthers silylés semblent connaître le plus de succès auprès des candidats (alors même que leur connaissance n'est pas exigible...). La protection est généralement bien connue ce qui est loin d'être le cas de la déprotection pour l'éther benzylique et encore moins pour les éthers silylés.

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. Les réactions permettant le passage d'un alcène à un alcool sont connues sauf dans le cas des transpositions.

Les réactions impliquant les acides carboxyliques, les esters et les dérivés d'acide sont relativement bien connues. Les mécanismes de synthèses des esters et amides sont néanmoins moins bien connus que lors de la session précédente. La réaction entre un acide carboxylique une amine est ainsi pour de nombreux candidats la méthode de choix pour la synthèse des amides au laboratoire. De nombreux candidats proposent de former un ester en milieu basique en faisant réagir un acide carboxylique avec un alcool ... De manière générale, le caractère acide de l'acide carboxylique est oublié par de nombreux candidats lorsque celui peut interférer avec un réactif à la fois nucléophile et basique (magnésien, alcoolate). *Les candidats ont par ailleurs souvent du mal à identifier les réactions de saponification.* Même si les candidats connaissent pour la plupart les différences de réactivité entre les fonctions carbonyle, il est regrettable qu'un grand nombre de candidats n'invoque que des considérations électroniques pour les expliquer alors même que la plupart maîtrise assez bien la méthode des fragments. Concernant l'addition nucléophile, il est par ailleurs assez étonnant qu'une grande majorité des candidats justifie la grande réactivité des chlorures d'acyle par la bonne nucléofugacité du chlore : ce point révèle souvent une profonde méconnaissance du type de contrôle mis en jeu ainsi de l'étape cinétiquement déterminante. Concernant l'activation du groupe carboxyle, l'activation *in vivo* est de mieux en mieux connue.

Les conversions de fonctions par oxydoréduction sont très bien connues et les oxydants et réducteurs correspondants également (alors même que la plupart ne sont pas exigibles). Il faut préciser cependant que pour beaucoup des candidats, la réduction des acides carboxyliques est possible en utilisant un hydrure métallique... L'utilisation de l'hydrogénocarbonate lors de l'époxydation par le mCPBA est un mystère pour la quasi-totalité des candidats tout comme la régiosélectivité sur les polyènes ou encore la stéréosélectivité de cette réaction.

Le contrôle orbitalaire de la réaction de Diels-Alder et la règle d'Alder sont relativement bien utilisés.

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, indice de polymolécularité ...). Un petit bémol néanmoins, beaucoup de candidat ont du mal à identifier le monomère d'une macromolécule donnée. Ceci est certainement dû au fait que la synthèse des polymères n'apparaît plus au programme. Le jury est donc assez compréhensif sur ce point.

* * *

Annexe 1 : Liste des livres susceptibles d'être disponibles à l'oral de Chimie ENS Lyon-Cachan PC

- **Chimie tout en un PCSI nouveau programme**, Bruno Fosset et al. Dunod, **2013** (ISBN 978-2-10-060074-8) -
- **Chimie tout en un PC nouveau programme**, Bruno Fosset et al. Dunod, **2014** (ISBN - 978-2-10-071222-9)
- **Compétences Prépa PCSI nouveau programme**, Pierre Grécias et al. Tec et doc Lavoisier **2013** (ISBN - 978-2-7430-1513-8)
- **Compétences Prépa PC nouveau programme**, Pierre Grécias et al. Tec et doc Lavoisier **2014** (ISBN -978-2-7430-1582-4)
- **Prépas Science PCSI nouveau programme**, Camille Bonomelli et al. Ellipse **2014** (ISBN - 978-2-7298-95082)
- **Prépas Science PC nouveau programme**, Christophe Aronica et al. Ellipse **2014** (ISBN -978-2-3400-0024-7)
- **Chimie PCSI tout en un - nouveau programme**, Marc-Alexandre Schott et al. De Boeck, **2014** (ISBN 978-2-8041-8811-5)
- **Chimie PC tout en un - nouveau programme**, Tristan Ribeyre. De Boeck, **2014** (ISBN 978-2-8041-8774-3)
- **Chimie PCSI tout en un -nouveau programme**, Loïc Almeras et al. Vuibert, **2013** (ISBN - 978-2-311-01303-0)
- **Chimie tout en un**, J. Mesplède et al. Bréal, **2013** (ISBN - 978-2-7495-3217-2)
- **Chimie PCSI**, Pierre Grécias et al. Tec et doc, **2013** (ISBN 978-2-7430-1523-7)
- **Chimie PC**, Pierre Grécias et al. Tec et doc, **2014** (ISBN 978-2-7430-1586-2)
- **Les mille et une questions de la chimie en prépa – Chimie PCSI**, Lionel Uhl et al. Ellipses, **2013** (ISBN 978-2-7298-8204-4)
- **Les mille et une questions de la chimie en prépa – Chimie PC**, Lionel Uhl et al. Ellipses, **2014** (ISBN 978-2-3400-0022-3)
- **Traité de chimie organique 6^{ème} édition**, Vollhardt et Schore. De Boeck, **2015** (ISBN 978-2-8041-9044-6)
- **Chimie organique 2^{ème} édition, Clayden**. De Boeck, **2013** (ISBN - 978-2-8041-7441-5)
- **Les cours de Paul Arnaud – Cours de chimie organique 19^{ème} édition**, Paul Arnaud et al. Dunod, **2015** (ISBN - 978-2-10-072582-3)
- **Principes de chimie 6^{ème} édition**, Peter Atkins et al. De Boeck, **2014** (ISBN - 978-2-8041-8731-6)
- **Chimie³**, Andrew Burrows et al. De Boeck, **2011** (ISBN - 978-2-8041-6486-7)
- **La chimie et la mer**, Stéphane Blain et al. EDP Sciences, **2009** (ISBN - 978-2-7598-0426-9)
- **La chimie et la santé, au service de l'homme**, Jean-François Bach et al. EDP Sciences, **2009** (ISBN - 978-2-7598-0488-7)
- **La chimie et l'art**, Christian Amatore et al. EDP Sciences, **2010** (ISBN - 978-2-7598-0527-3)
- **La chimie et le sport**, Alain Berthoz et al. EDP Sciences, **2010** (ISBN - 978-2-7598-0596-9)
- **La chimie et l'alimentation, pour le bien-être de l'homme**, Marie-Josèphe Amiot-Carlin et al. EDP Sciences, **2011** (ISBN - 978-2-7598-0562-4)
- **La chimie et l'habitat**, Jean-Claude Bernie et al. EDP Sciences, **2011** (978-2-7598-0642-3)
- **Chimie et expertise**, René Amalbert et al. EDP Sciences, **2014** (ISBN - 978-2-7598-1655-2)
- **Chimie et cerveau**, Yves Agid et al. EDP Sciences, **2015** (ISBN - 9782759817900)
- **Chimie et expertise**, Daniel Bernard et al. EDP Sciences, **2015** (ISBN - 978-2-7598-1848-8)
- **Chimie et transports**, Michel Accary et al. EDP Sciences, **2014** (ISBN - 978-2-7598-1075-8)
- **Chimie et technologie de l'information**, Ian Cayrefourcq et al. EDP Sciences, **2014** (ISBN - 978-2-7598-1184-7)

- **La chimie et la nature**, Jacques Amouroux et al. EDP Sciences, **2012** (ISBN - 978-2-7598-0754-3)
- **Chimie et enjeux énergétiques**, Jean-Claude Bernier et al. EDP Sciences, **2013** (ISBN - 978-2-7598-0973-8)

Annexe 2 : 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 sans calculatrice** 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.