

Rapport de l'épreuve orale de Chimie Ulm

Concours PC 2016

Agathe Espagne (École Normale Supérieure) et Aurélien Moncomble (Université de Lille)

L'épreuve orale de Chimie a été passée par 99 candidats admissibles (sur 105 initialement prévus). Les notes se répartissent de 3 à 19, avec une moyenne de 11,9 et un écart-type de 3,5.

L'oral dure une heure. Deux exercices (un de chimie organique et un de chimie générale) ont été proposés à chaque candidat qui pouvait traiter un thème ou l'autre en premier. Les sujets ont été donnés au tableau, sans préparation, chaque exercice durant la moitié de l'oral.

Comme l'année précédente, les candidats ayant passé l'épreuve de Chimie en 2016 ont montré un niveau correct. Les prestations ont néanmoins été très hétérogènes : quelques très bons, voire excellents, passages ont été appréciés, mais un certain nombre de prestations très faibles ont été observées.

Le rapport de l'année 2015 semble avoir été consulté par un certain nombre de candidats avant l'épreuve évitant ainsi certaines erreurs récurrentes mentionnées l'année dernière. Cette pratique est naturellement à encourager, ce rapport se veut aussi explicite que possible sur ce qui est attendu des candidats pendant cet oral.

Les attentes du jury (très largement reprises des rapports précédents) ainsi que les principales forces et faiblesses des candidats lors du concours 2016 sont développées dans les pages qui suivent. Quelques exemples d'exercices posés cette année sont également donnés en annexe, afin d'aider les futurs candidats à préparer l'épreuve.

I - Objectifs de l'oral de Chimie

Cette épreuve sert principalement à tester la capacité de réflexion des candidats sur des problèmes permettant de couvrir une grande partie des thèmes abordés en classes préparatoires. Les énoncés peuvent être très laconiques ou plus détaillés. Le plus important est

d'exposer une démarche et une argumentation construites : même si une réponse définitive n'est pas apportée aux questions de l'énoncé, la rigueur et la clarté sont les aspects essentiels.

Dans ce cadre, un comportement attentiste ou, à l'opposé, le fait de proposer trop de pistes sans jamais en développer aucune est pénalisé. Les candidats ne doivent pas attendre de validation des examinateurs avant de poursuivre, l'autonomie dans le raisonnement étant une qualité recherchée. Ils sont invités à discuter de leurs idées qui, dès lors qu'elles ont argumentées, sont intéressantes. En effet, une erreur n'est jamais rédhibitoire si le candidat ne s'y enferme pas et parvient à expliquer pourquoi son idée initiale n'était pas une bonne piste : si l'oral se conclut par le fait que l'idée développée n'était pas bonne, le candidat ne doit en tirer aucune conclusion sur l'évaluation qui sera faite de sa prestation. Il est également conseillé de bien prendre en compte les conseils du jury, qui ne seront pas nécessairement répétés. Le fait de ne pas comprendre une question n'est pas grave a priori, mieux vaut demander une précision que de répondre un peu au hasard en espérant que la réponse attendue se trouve au milieu de ce qui aura été dit : des réponses précises et bien cadrées sur la question sont attendues.

L'oral de chimie fait par essence intervenir des qualités de communication. Un certain stress lors d'un oral est naturel et n'est bien évidemment pas pénalisé, mais les candidats doivent néanmoins s'entraîner à parler et présenter leurs arguments, de préférence en regardant l'examineur. L'utilisation du tableau doit également être améliorée. Les candidats ne doivent pas hésiter à écrire des éléments de réflexion, même provisoires, des mécanismes ou à faire des calculs sur un coin du tableau, comme sur un brouillon. En revanche, il est conseillé d'écrire le mécanisme ou le calcul définitif de manière claire afin d'éviter des erreurs, et de ne pas effacer trop rapidement le tableau (en particulier, une demande de précision des examinateurs n'est pas a priori une manière de dire que ce qui est écrit est faux, et ne doit donc pas conduire le candidat à effacer immédiatement). L'utilisation de craies de couleurs est très fortement recommandée, que ce soit pour les mécanismes ou pour n'importe quel schéma.

Les examinateurs rappellent que le programme de l'oral de Chimie correspond au programme de classes préparatoires de la filière PC. Aucune notion hors-programme n'est nécessaire pour résoudre les problèmes posés. Certains candidats cherchent cependant, notamment en chimie organique, à mettre en avant des connaissances hors-programme. Une

telle attitude présente des risques, ces candidats s'exposant à être interrogés plus en profondeur sur les sujets qu'ils abordent. Même dans le cas où les connaissances hors-programme s'avèrent bien maîtrisées, la solution proposée par ces candidats n'est pas davantage valorisée qu'une résolution propre et argumentée de l'exercice dans le respect du programme, qui doit lui être parfaitement assimilé. Cette année, deux thèmes hors-programme ont été particulièrement abordés par plusieurs candidats et étaient très rarement bien maîtrisés : la stéréochimie de la double liaison formée lors de la réaction de Wittig (même si le fait de voir que deux espèces sont potentiellement formées est naturellement important) et les interactions entre trois orbitales (qui n'ont fait l'objet d'aucune questions directes et pour lesquels les diagrammes énergétiques et la représentation des orbitales résultantes ont toujours été données).

Sur le respect du programme, il est important de signaler que l'épreuve porte sur le programme de chimie des deux années de classes préparatoires. En particulier, les notions de première année (cinétique chimique, oxydo-réduction,...) sont exigibles et ne doivent pas être négligées. Ces remarques doivent être complétées par le fait que les compétences sont un aspect important du programme, mais que l'aspect connaissances est tout aussi important et ne doit pas être négligé. Les connaissances acquises lors de l'approche expérimentale de la chimie sont également requises pour cet oral.

Le jury est conscient du choix qui a été fait dans les programmes de ne pas considérer de connaissances apportées par les activités documentaires, mais a tout de même été surpris (sans pénaliser pour autant les candidats) par le fait que la plupart de ces activités semblent n'avoir laissé aucune trace (c'est par exemple le cas des couplages peptidiques pour lesquels les notions d'activation d'acide ou le nom de certaines molécules classiques dans ce contexte (DCC) sont souvent inconnus).

Même si cela n'est pas formellement exigible et n'a pas été pénalisé, la non-connaissance d'abréviations ou de nomenclature classique est surprenante (mCPBA, acétone, THF, tBu, Cy, nitro, angström, zwitterion, lactone, Bn, acétonitrile, cyanure...). De même, la non-connaissance de certains réactifs probablement rencontrés de nombreuses fois en cours et en TD en synthèse organiques, tels que les époxydes (dont la réactivité est très largement sur-estimée quand ils sont connus), les hydrures complexes ou certains groupements protecteurs des alcools, est étrange. Certaines abréviations sont éventuellement utilisables à l'écrit mais ne sont pas recommandées à l'oral ("faire une AdN", "considérer une ECD"...). Dans tous les

cas, si une abréviation est utilisée, elle doit être développée au moins la première fois et, surtout, ne pas cacher une méconnaissance : un certain nombre de candidats n'ont ainsi pas su donner la structure de l'APTS alors qu'ils proposaient son utilisation.

II - Chimie générale

Certains énoncés proposés étaient courts et nécessitaient une grande part d'interprétation du problème. Les discussions qualitatives ont généralement été menées de manière convenable.

Souvent, les énoncés sont illustrés d'un exemple. Il ne s'agit en général que d'un exemple, et les spécificités de celui-ci ne doivent pas empêcher le candidat de le replacer dans un contexte plus général.

Le plus critique dans les exercices de chimie physique et de chimie des solutions demeure cependant souvent la mise en forme mathématique, un grand nombre de candidats rencontrant des difficultés lors de calculs simples : dérivées, équations algébriques du premier ou second degré ou équations différentielles linéaires du premier ordre. Dès que les difficultés étaient très légèrement supérieures (par exemple une réduction en éléments simples avant intégration), une indication était donnée pour avancer plus rapidement. Les candidats devront porter une attention toute particulière à cet aspect lors des prochaines sessions, le formalisme mathématique étant un aspect indispensable pour aboutir à une compréhension précise et rigoureuse des phénomènes étudiés ; de plus, résoudre les équations n'est pas une fin en soi, il est attendu un commentaire de la solution obtenue, ce qui nécessite que les étapes de calcul soient traitées rapidement afin de passer à la partie plus chimique du problème.

En effet, cette appréhension des calculs conduit certains candidats à tenter de les contourner et les empêche de répondre quantitativement aux problèmes. L'approche qualitative et la modélisation des phénomènes gagnent souvent à être menées de front : les différents termes d'une relation mathématique permettent d'éclairer la situation chimique, en particulier par l'étude de leur comportement aux limites ; en retour, la compréhension des phénomènes mis en jeu permet de savoir quelles relations utiliser et quelles approximations peuvent éventuellement être faites.

Le commentaire de la solution obtenue est, comme mentionné, attendu, typiquement sous la forme d'un comportement aux limites, tout en prenant garde aux variables interdépendantes. À titre d'exemple, rappelons à ce sujet qu'en chimie des solutions, une variation

de pH implique une variation des concentrations en acide et base faibles, qui ne peuvent donc pas (du moins sans justification sur certains domaines) être considérées comme constantes.

Une fois les calculs entamés, la plus grande rigueur est attendue : la confusion entre vitesse et constante de vitesse en particulier est souvent très dommageable, des expressions non homogènes sont régulièrement rencontrées, les variables intervenant dans différentes expressions sont souvent omises. Ce manque de précision dans les calculs, mais également dans les notations, a été particulièrement préjudiciable dans les énoncés faisant intervenir de la thermodynamique, pour lesquels les systèmes d'études n'étaient pas assez bien définis, conduisant à des confusions de notations introduisant des incohérences. Les applications numériques, lorsqu'elles sont pertinentes, doivent être menées avec soin et les ordres de grandeur vérifiés.

L'écriture de formules de Lewis (NO , N_3^- , AlCl_3 , BH_3) est parfois laborieuse, une classification périodique des éléments est disponible pour consultation si nécessaire. De même, l'écriture d'équations de réaction ajustées, présentant les états physico-chimiques de chaque espèce, n'est pas toujours bien menée.

Les données spectroscopiques sont exploitées de manière très variable. Si certains candidats parviennent à tirer les informations les plus pertinentes d'un spectre RMN ou IR, d'autres se perdent en commençant en RMN par étudier les déplacements chimiques de manière très précise par rapport aux tables de données (fournies), sans regarder en premier lieu les multiplicités, ni même compter le nombre total de protons repérables sur les spectres, ou en IR par étudier de manière détaillée la région de l'empreinte digitale.

En chimie orbitale, si la méthode des fragments est dans l'ensemble correctement utilisée et les symétries bien déterminées et exploitées, un grand nombre de candidats semble appliquer des « recettes » sans réelle compréhension des objets manipulés. Rappelons, sur le vocabulaire, que si des orbitales peuvent éventuellement interagir, elles ne réagissent pas.

Enfin, même si les oraux de physique et de chimie sont bien séparés, l'utilisation de concepts principalement rencontrés en physique (tension superficielle, permittivité,...) ne doit pas déstabiliser les candidats.

III - Chimie organique

La chimie organique ne doit pas se limiter à un catalogue de réactions apprises par cœur (même si leur connaissance est incontournable). En revanche, une connaissance et une compréhension approfondie des mécanismes est nécessaire, afin de pouvoir transposer à des situations proches.

L'analyse de la réactivité des composés polyfonctionnels doit être menée avec soin : de nombreux candidats détectent (en général correctement) une réactivité puis se focalisent dessus, négligeant par la suite les autres fragments. Cela est particulièrement dommageable lors des analyses rétrosynthétiques où la chimio/régio-sélectivité des transformations est mal contrôlée. Dans ce contexte, les abréviations doivent être utilisées avec parcimonie : l'étude de la réactivité d'une molécule doit être menée sur sa structure entière et non pas, par principe, sur un unique groupement fonctionnel.

Les réactions de base sont généralement connues et les mécanismes sont correctement écrits par la majorité des candidats. Les transferts de protons dans les mécanismes sont souvent pris en considération de manière correcte (parfois de manière un peu trop rigide – certains candidats continuent à insister sur des prototropies intramoléculaires en milieu aqueux).

Les principaux principes de réactivité semblent assimilés et ont permis des raisonnements intéressants sur des transformations a priori inconnues des étudiants. Les notions de nucléophilie, d'électrophilie ou d'acidité et de basicité au sens de Brønsted étaient dans l'ensemble connues, y compris dans les cas un peu ambigus tels que les accepteurs de Michaël. Les notions de protection et déprotection, ainsi que d'activations étaient maîtrisées, mais leur application pratique était confuse : un certain nombre d'erreurs ont été observées sur la différence entre groupements silylés (protecteurs) et groupements soufrés (dérivés d'acides sulfoniques) sur des alcools, conduisant à des analyses incorrectes de la réactivité.

La connaissance des ordres de grandeur de pK_A des couples acido-basiques impliquant les principaux groupes fonctionnels est importante, mais ne doit pas se limiter à la connaissance d'un tableau de valeur. Il est également important de savoir l'exploiter dans une situation donnée : trop de candidats font coexister acides carboxyliques et alcoolates ou retirent des protons en α de cétones alors qu'un acide carboxylique est présent sur la même molécule,

même si, lorsque la question leur est directement posée, ils connaissent les valeurs des pK_A des couples mis en jeu.

Le jury insiste d'autre part sur le fait que l'utilisation d'orbitales moléculaires est certes au programme, mais que cela ne doit pas se faire au détriment d'une compréhension des principes de base : l'explication et, dans certains cas, une tentative de prédiction de la réactivité et/ou de la régiochimie peuvent souvent se faire de manière plus élémentaire.

La chimie organique ne doit pas se limiter à l'apprentissage de conditions « standard ». À ce titre, une attention importante est portée à la connaissance des conditions expérimentales et à leur justification : noter « H^+ » pour une catalyse acide n'est pas suffisant et le choix d'un acide particulier (ou le fait que le choix est indifférent) doit être expliqué. De même, le rôle des solvants est souvent mis de côté, voire totalement négligé ; des questions directes aux candidats ont souvent révélé une ignorance à ce sujet. Sur un sujet proche, les réponses apportées sur les principes de l'extraction liquide-liquide ont souvent été décevantes et limitées à une récitation du cours pas toujours adaptée au contexte (en particulier, le fait que, à volume total constant, il vaut mieux pratiquer plusieurs extractions qu'une seule est certes intéressant, mais n'est pas une réponse passe-partout).

Les programmes de 2014 ne contenant plus les hydrocarbures aromatiques, aucune question n'a été posée à ce sujet. Néanmoins, le fait que ce ne sont pas de simples alcènes doit être connu : trop d'additions sur les doubles liaisons ou de déshydratations de phénols ont été proposées, même si une amélioration significative par rapport à l'année précédente a été observée.

Le jury continue à noter un manque de recul sur l'oxydation de Lemieux-Johnson : de nombreux candidats ne semblaient pas connaître les rôles respectifs du tétraoxyde d'osmium et du périodate de sodium, ce qui les a conduits à proposer des séquences de plusieurs étapes, passant par un alcène, pour la coupure oxydante d'un diol vicinal, ou à proposer une coupure oxydante lorsqu'un autre co-oxydant que $NaIO_4$ était utilisé.

La stéréochimie est globalement mal prise en compte. C'est particulièrement flagrant dans le cas de la réaction de Diels-Alder, pour laquelle le mécanisme est connu mais peu approfondi (les liaisons qui « tournent » ou autres moyens mnémotechniques devraient être replacés à leur juste place, l'approche endo ou exo est souvent confondue avec une approche par-dessus ou par-dessous). Le vocabulaire de la stéréochimie gagnerait à être précisé : les différences entre ce qui s'applique à une molécule ou à un mélange ne sont pas toujours très

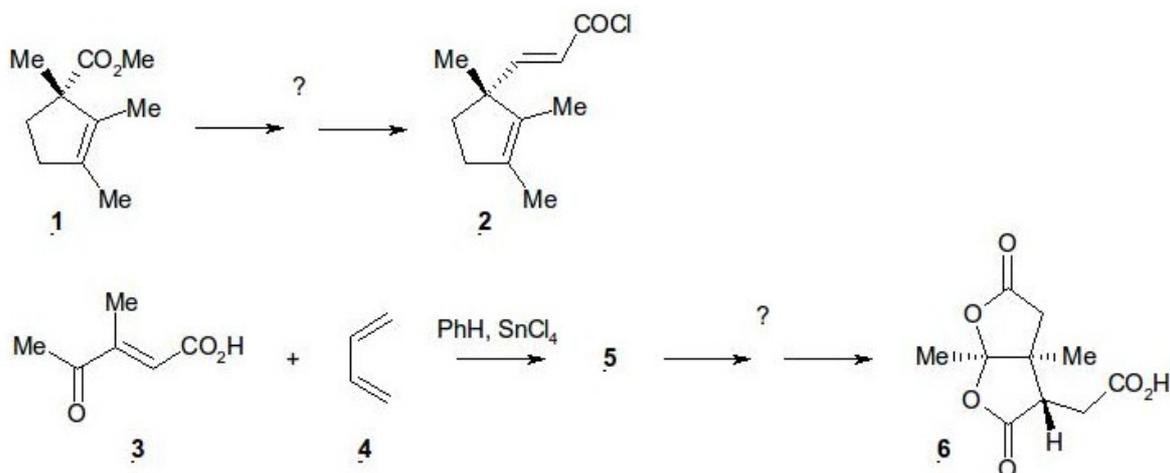
claires, ce qui entraîne des erreurs sur la description (par exemple les différences entre chiral, énantiopur, optiquement actif, racémique...).

La réaction de Diels-Alder a par ailleurs posé de nombreux soucis : le fait qu'un diène soit en conformation s-trans dans un énoncé est arbitraire et n'est pas considéré comme une difficulté ; les candidats devraient penser à tester différentes conformations lors de l'étude de la réactivité. D'autre part, les réactions d'hétéro-Diels-Alder sont certes envisageables, mais il ne s'agit pas des transformations à considérer en premier dans le cas général. Enfin, pour éviter des erreurs, la pratique de la numérotation des atomes de carbones dans les réactifs et dans les produits est à encourager (au delà du cadre de ces transformations par ailleurs).

La transposition de transformations connues à des exemples proches (chimie du soufre ou de l'azote à partir de celle de l'oxygène par exemple) devrait être plus spontanée. En particulier, l'utilisation de la classification périodique (présente dans les salles d'oral) devrait être plus systématique afin de déterminer des équivalences de réactivité, et d'éviter l'invention de mécanismes peu probables. Il est particulièrement important pour les candidats de rester simples lors de la proposition de mécanismes sur des transformations inconnues, sinon la proposition a toutes les chances d'être erronée. Lors de ces études, lorsqu'un sel est impliqué, il convient de se poser la question des rôles respectifs de l'anion et du cation : parfois, l'analyse conduira au fait que l'un d'entre eux est indifférent, mais il est risqué de le postuler dès le début.

Annexe : quelques exercices donnés en 2016

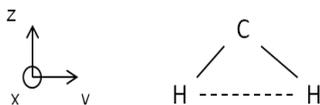
Exercice n°1



1. Proposer une séquence réactionnelle permettant de passer de **1** à **2**.
2. Donner la structure de **5**, en précisant sa stéréochimie. Quel est le rôle de SnCl₄ ? Que pensez-vous de l'utilisation du benzène comme solvant, d'une manière générale ?
3. Pour la suite de la synthèse on a besoin d'isoler le composé (+)-**5**. Que signifie le préfixe (+)- ? La séparation est réalisée en traitant le mélange racémique avec la (R)-1-phényléthan-1-amine. Expliquer.
4. Proposer une séquence réactionnelle permettant de passer de **5** à **6**.

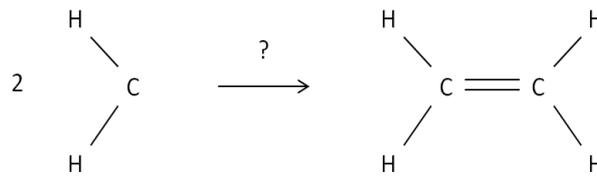
Exercice n°2

1. Rappeler le diagramme d'orbitales moléculaires de H₂. Donner la forme des OM.
2. On écarte les 2 H et on place un carbone entre eux, en dessous de l'axe, de manière à former un groupe méthylène :



- a) Quel est l'effet de l'allongement de la distance H-H sur les énergies des OM de H₂ ?
- b) Quelles OA de C doivent être prises en compte pour la construction du diagramme d'OM de CH₂ ? Les représenter.
- c) Quelles sont les interactions possibles entre les OM de H₂ et les OA de C, dans la géométrie indiquée, sachant que toutes ces orbitales sont proches en énergie ?
- d) On donne le diagramme d'OM de CH₂ limité aux 4 OM les plus basses en énergie (voir annexe, Fig. 1). Représenter les OM n°2 et 4. Identifier les orbitales frontières.

3. On s'intéresse maintenant au déroulement de la réaction suivante :



- On donne le diagramme d'OM de l'éthylène construit par interaction des orbitales frontières du méthylène (voir annexe, Fig. 2). Quelles OM décrivent la double-liaison ? Les représenter.
- On écarte les 2 CH₂. Montrer que la géométrie coplanaire n'est pas favorable à grande distance.
- Proposer une géométrie d'approche favorable pour les 2 CH₂. Conclure sur le déroulement de la réaction.

Annexe

Fig. 1 :

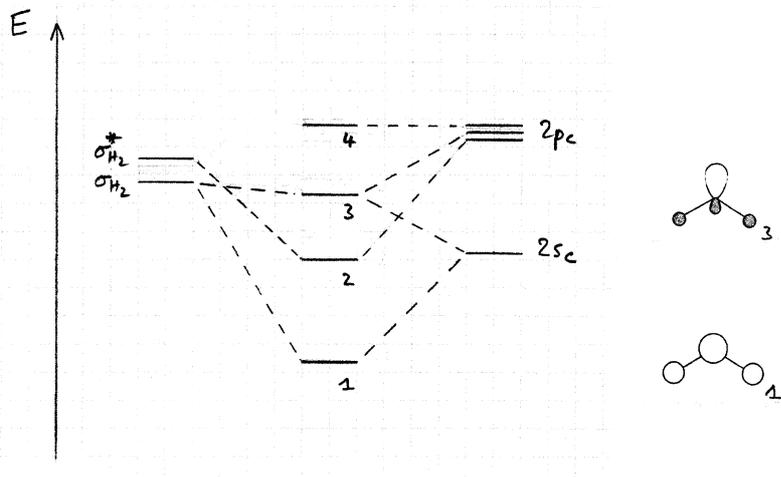
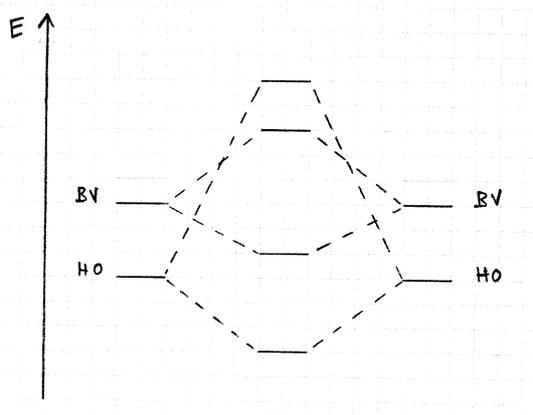


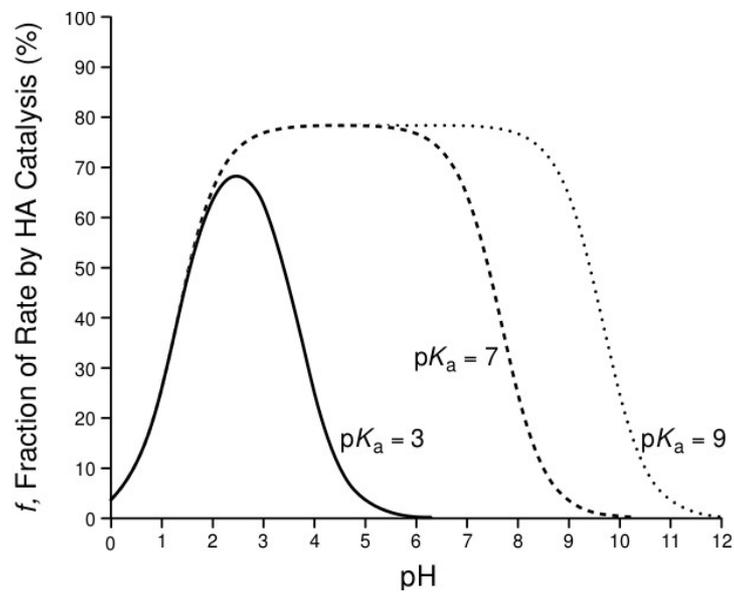
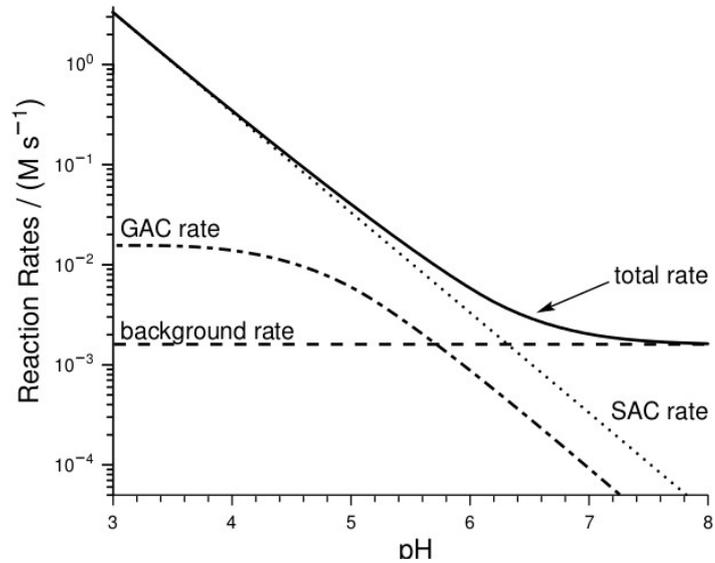
Fig. 2 :



Exercice n°3

[Si nécessaire, la définition de catalyse acide générale et spécifique était donnée]

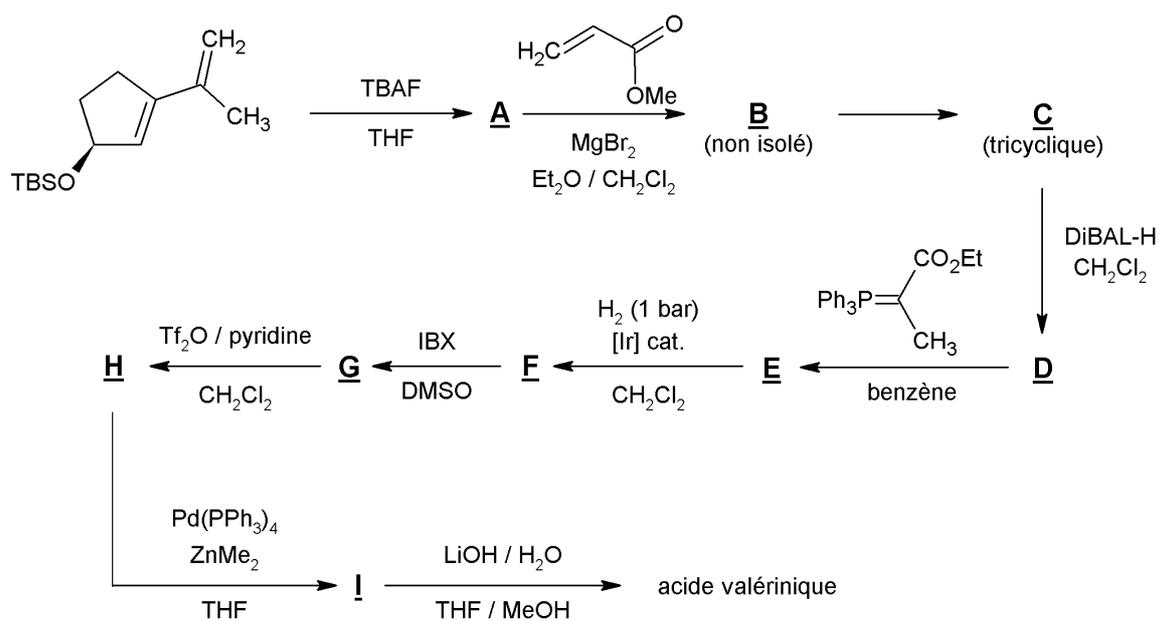
1. Donner la loi de vitesse d'un processus pouvant subir ces deux effets.
2. Déterminer la valeur du pH à laquelle la catalyse générale est (relativement) la plus efficace.
3. Donner un intervalle où ce mode de catalyse est prédominant.
4. Commenter les courbes données [J. Chem. Edu. **2005**, 82, 1026-1030].



Exercice n°4

1. Donner les produits et les mécanismes impliqués lors de la synthèse suivante en prêtant une attention toute particulière à la stéréochimie. [Oralement, une attention toute particulière était portée à celle de **B** et **C**]

2. Commenter les données spectrales fournies concernant l'acide valérinique.



TBAF : $\text{NBu}_4^+ ; \text{F}^-$

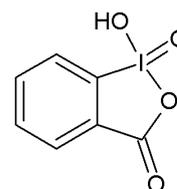
-OTBS : $-\text{O}-\text{SiBu}_3$

Tf_2O : $(\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2)_2\text{O}$

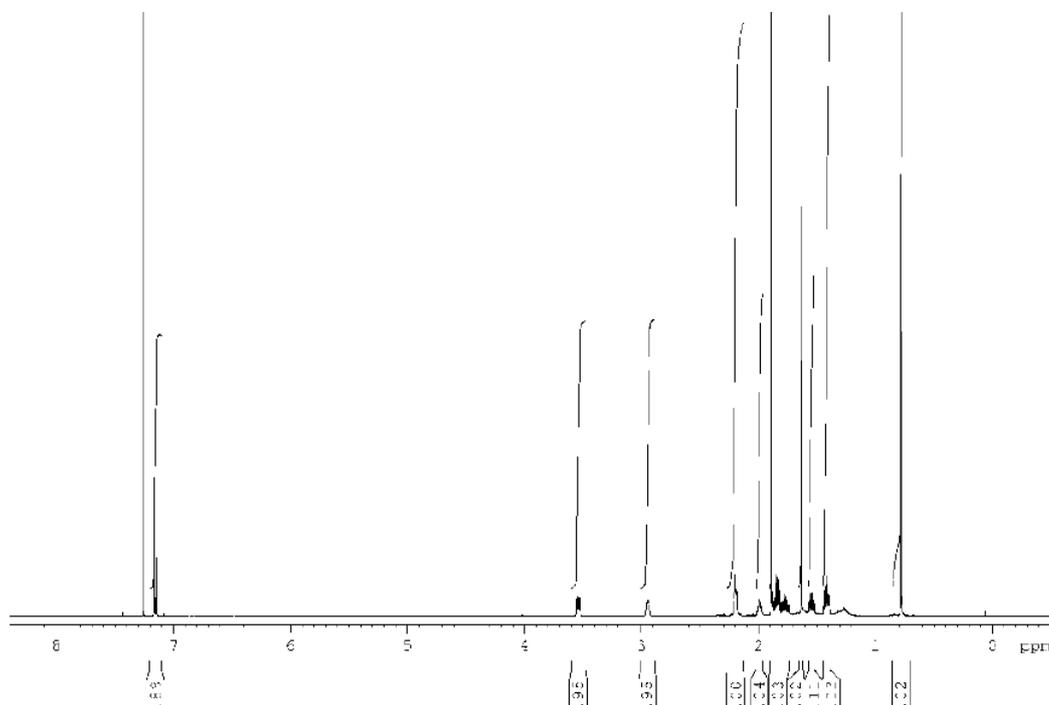
[Ir] : catalyseur de Crabtree, sélectif des sites les plus riches en électrons

Remarque : **D** réagit positivement à la liqueur de Fehling

IBX



Spectre RMN ^1H de l'acide valérénique [Org. Lett. **2009**, *11*, 1151-1153]



Détail

(600 MHz CDCl_3 , ppm)

7,15 (ddd, 1H, $J=9,96\text{Hz}$, $J=2,66\text{Hz}$, $J=1,26\text{Hz}$)

3,54 (dd, 1H, $J=9,66\text{Hz}$, $J=5,02\text{Hz}$)

2,95 (ddd, 1H, $J=8,27\text{Hz}$, $J=3,98\text{Hz}$, $J=1,93\text{Hz}$)

2,20 (t, 2H, $J=7,59\text{Hz}$)

1,99 (dt, 1H, $J=7,19\text{Hz}$, $J=3,66\text{Hz}$)

1,93-1,71 (m, 6H)

1,63 (td, 3H, $J=1,96\text{Hz}$, $J=1,02\text{Hz}$)

1,59-1,51 (m, 1H)

1,48-1,36 (m, 2H)

0,78 (d, 3H, $J=7,00\text{Hz}$)