

Banque PC inter-ENS - Session 2017
Rapport sur l'épreuve orale de chimie

Écoles partageant cette 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, J. Leclaire, A. Martinez, J. Piard, J-P. Placial et T-T Vu.

270 candidats se sont présentés à l'épreuve (**82%** des candidats admissibles). La moyenne des notes est de **11,0** avec un écart type de **3,6**. Les notes attribuées s'échelonnent de **2,0 à 18,5**.

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 disponibles dans le commerce, l'ensemble de la collection des ouvrages de la Maison de la chimie « Chimie & » ainsi que des ouvrages généralistes de chimie. 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. Il est également rappelé oralement par le jury, avant le début de l'épreuve. À l'issue de l'heure de préparation, le candidat **présente le thème** préparé devant le jury, pendant **25 minutes** puis résout **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 lors de la préparation et pendant l'épreuve.**

Les deux parties de l'épreuve abordent des domaines différents de la chimie. Ainsi, si le candidat est amené à traiter un thème à dominante chimie organique (respectivement chimie générale ou inorganique), son exercice sera complémentaire et à dominante de chimie générale ou inorganique (respectivement chimie organique). Le jury précise que les questions posées peuvent s'éloigner 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 en lui laissant le temps de réflexion nécessaire pour répondre 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 des feutres et un tableau. L'équilibre entre le texte écrit au tableau et l'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 ces premières minutes d'exposé, le jury attend du candidat qu'il présente succinctement son plan et ses choix pédagogiques.

Le jury tient à préciser que les thèmes proposés aux candidats sont très larges et variés et permettent ainsi de valoriser 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 relèvent strictement du programme. Dans certains cas des notions hors programme peuvent être abordées mais toujours à l'aide des compétences acquises dans le programme et des indications données 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, argumentée et basée sur la propre vision du candidat. Le jury invite également celui-ci à choisir des **exemples concrets** ou des applications afin d'illustrer leurs propos : des ouvrages sont mis à la disposition des candidats à cette fin.

Durant cette première partie, le jury souhaite évaluer d'une part les connaissances du candidat et d'autre part sa capacité à exposer ses idées de manière claire, rigoureuse et pédagogique. Lorsque cela est nécessaire, 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 ni être déstabilisé s'il ne peut finir son exposé. En effet, le nombre de questions posées ainsi que le degré de traitement 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 qui font preuve de réactivité, de recul sur leurs connaissances acquises, d'originalité et qui présentent leurs raisonnements de façon dynamique, synthétique, claire et rigoureuse. Les simples recopiations, citations de cours appris ou la concaténation de connaissances issues des ouvrages ne sont pas souhaitables et sont pénalisés.

À 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. Dans le cadre de l'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 raisonner, à réfléchir et à proposer des solutions constructives et judicieuses à un problème donné. De même que dans la première partie de l'épreuve, le jury 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 prendre plusieurs formes (un schéma réactionnel, une suite de réactions, 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 juger l'aptitude des candidats à proposer des raisonnements construits et des pistes de réflexions. La réactivité aux questions et l'utilisation à bon escient des connaissances acquises sont très appréciées. Les candidats possédant des connaissances solides et couvrant de nombreux domaines de la chimie sont *de facto* valorisés.

Commentaires du jury

- **Remarques générales**

Le jury a constaté avec satisfaction que les candidats ont dans l'ensemble fait preuve d'une bonne interactivité et se sont appliqués à proposer un plan construit et pédagogique pour présenter le thème choisi. Très peu de candidats omettent d'établir un plan ou exposent leurs idées de manière désordonnée, 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 et argumentées. La plupart des réponses aux questions des candidats sont généralement justes mais malheureusement souvent incomplètes et/ou peu rigoureuses. Il arrive ainsi souvent que le jury demande aux candidats de préciser leurs réponses 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. **Les exposés ne présentant pas d'exemples concrets sont de facto pénalisés par le jury.**

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. En effet, de nombreuses notions de chimie étant 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. Ainsi, le bon sens chimique et physique qui doit permettre de porter un regard critique sur la validité d'un raisonnement (mathématique) fait trop souvent défaut (exemples : loi de modération, effets électroniques, bilan des liaisons créées/rompues ou de l'évolution du désordre, valeurs relatives de pKa, présence ou non d'élément stéréogène, de symétrie). De manière étonnante, quelques candidats refusent d'utiliser les tables IR et RMN qui leur sont fournies.

Les **candidats cherchent également souvent (ou mentionnent) des notions extrêmement complexes sans connaître les fondamentaux.** Ainsi, les candidats parviennent aisément à élaborer les diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules polyatomiques linéaires ou cycliques fictives (H_3 linéaire, H_4 cyclique) mais se trouve dans l'incapacité d'écrire la formule de Lewis de molécules usuelles (hydrogénocarbonate, CO, CN^- , HNO_3 , graphite, chloroéthane). De même, l'analyse comparée de propriétés (stabilité, réactivité, encombrement) ou la prévision du sens d'évolution d'une réaction (influence de T, P, pH) est trop souvent effectuée par une démonstration formelle complexe (alors qu'il n'y a pas lieu qu'elle le soit), parfois erronée. A titre d'exemple, des candidats cherchent des réactions hors programme lorsque la réaction est tout simplement une élimination, une substitution nucléophile ou une saponification. Les candidats mentionnent à outrance des transestérifications.

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 maîtrisé 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 sont intrinsèquement liées les unes aux autres et doivent être assimilées progressivement et de manière pérenne. Trop de candidats utilisent les notions du programme de PCSI sans en comprendre l'origine (nombres quantiques, règles CIP et priorité, chiralité notamment).

Le jury s'inquiète cette année que de nombreuses notions, autrefois bien maîtrisées, ne semblent plus l'être pour un grand nombre de candidats telles que la cinétique chimique (notion d'acte élémentaire, application de l'AEQS) ou la théorie VSEPR. L'établissement d'une formule de Lewis ou l'analyse d'un spectre RMN ou IR prend un temps très long pour certains candidats. Le jury tient néanmoins à souligner que la plupart des candidats connaissent un nombre important de réactions et font preuve d'une bonne stratégie d'analyse de la réactivité en chimie organique, ce qui est très positif. Les nouvelles notions au programme depuis 2014-2015 sont de mieux en mieux acquises (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).

De manière générale **le jury invite les candidats à hiérarchiser leurs connaissances. Les notions explicitement au programme doivent être parfaitement connues, et les notions hors programme n'ont pas à être citées prioritairement.** Elles ne sont pas attendues spontanément par le jury, et ne sauraient être valorisées lorsque des lacunes de cours sont par ailleurs constatées. L'évocation de notions hors-programme est encore l'apanage de quelques candidats (5 % environ) qui évoquent très souvent les notions suivantes avec des niveaux de maîtrise très aléatoires : déterminant séculaire, méthode de Hückel, 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 (chimie radicalaire, addition électrophile des dihalogènes notamment) ont totalement disparu du langage des candidats à l'exception de la notion de diagramme d'orbitales moléculaires corrélé et non-corrélé, qui est encore très largement évoquée par les candidats. L'ozonolyse et le mécanisme de réduction par LiAlH_4 sont également spontanément évoqués et détaillés par quelques candidats. La réaction des organomagnésiens sur les nitriles, les organolithiens et zinciques sont aussi quelquefois mentionnés. Certaines notions évoquées en analyse documentaire (protection des fonctions alcools par le DHP ou le TMSCI, corrosion...) sont également spontanément discutées 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 bon sens chimique : oubli des flèches pour les équilibres (acétalisation, estérification...), utilisation d'une flèche d'équilibre pour les formules mésomères ou encore réaction d'un organomagnésien sur une cétone ou la réaction d'un alcoolate sur un acide carboxylique (dernière étape de la réaction de saponification) considérée comme une réaction équilibrée. Concernant les diagrammes énergétiques, la notion de coordonnée de réaction se limite souvent aux seules initiales CR, et est souvent perçue comme une notion purement théorique, sans aucune réalité microscopique, parfois même confondue avec l'avancement de réaction. **Les notions d'intermédiaire réactionnel et d'état de transitions sont très régulièrement confondues, ce qui est préoccupant.** L'établissement d'un profil réactionnel s'avère difficile pour de très nombreux candidats et sa correspondance avec la réaction étudiée (même dans des cas très simples type $\text{S}_{\text{N}}1$ et

S_N2) est respectée pour moins de 25 % des candidats. Le postulat de Hammond n'est par ailleurs connu que par une minorité de candidats (10% au mieux), ce qui est très préoccupant. Les discussions sur les types de contrôle cinétique et thermodynamique mis en jeu ou les étapes cinétiques déterminantes dans un mécanisme (d'addition-élimination par exemple) sont souvent très compliquées car les candidats ne maîtrisent pas bien ces notions. Certains candidats utilisent également un langage et un vocabulaire imprécis, ce qui dénote un manque de maîtrise, y compris pour des termes pourtant consacrés (molécule pyramidale plane, catalyse hétérogène par un complexe insoluble, utilisation d'OM à la place d'OA...). Pour certains candidats les orbitales frontalières sont particulièrement populaires, et n'hésitent pas à parler de HO et BV pour un atome.

Par ailleurs, le jury **s'inquiète de l'incapacité pour de très (trop) nombreux candidats à comprendre, analyser voire même identifier d'éventuels échanges électroniques au sein d'une molécule, notamment dans les cas où la molécule possède un cycle aromatique** ou une fonction carbonyle. L'écriture d'une simple formule mésomère s'avère encore cette année difficile, fautive voire quelquefois totalement farfelue. 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, de 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 qui 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 tout autre accessoire) en ne laissant pas apparaître ostensiblement des signes distinctifs d'appartenance à une classe préparatoire en particulier ou de l'École qu'ils souhaiteraient 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 (claquettes, mini-shorts ou encore débardeurs sont à proscrire).

• Chimie générale et inorganique

Comme précisé plus haut et dans le rapport des sessions de 2014 à 2016, 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 (des valeurs sont parfois assez fantaisistes), 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 connues pour une grande majorité des candidats. Les questions portant sur la thermodynamique, l'électrochimie sont, dans l'ensemble, mieux traitées que les années précédentes. **La cinétique chimique est depuis cette année assez mal traitée** et l'application de la méthode VSEPR est erronée pour près de 25% des candidats. La majorité des candidats 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 et ce point semble s'aggraver d'année en année. La conséquence qui veut que $\Delta_f H^\circ$ 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 les rapports des sessions 2014 à 2016 et 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. La connaissance des différents états de la matière et les notions de solide amorphe, semi-cristallin et variétés allotropiques sont généralement bien connues et comprises. Les candidats se laissent vite déborder et ont du mal à exprimer une réaction comme une combinaison linéaire d'autres réactions.

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

De manière générale, les notions de cinétique chimique sont moins bien connues que les années précédentes (loi d'Arrhenius et acte élémentaire par exemple) même si les méthodes de simplification des lois de vitesses et les différentes méthodes de détermination d'ordre sont souvent bien maîtrisées. Pour près d'un tiers des candidats, une réaction de molécularité 5 voire 7 peut sans souci constituer un acte élémentaire. *La détermination d'une loi cinétique à l'aide de l'AEQS reste néanmoins difficile/laborieuse, 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, réactifs et produits dans un mécanisme donné, quand ils ne confondent pas ces notions (cf commentaires sur la chimie organique plus bas). *L'approche de la cinétique en réacteur ouvert est relativement binaire : soit très bien maîtrisée soit pas du tout.* Le jury se félicite néanmoins que le nombre de candidats sachant déterminer la loi de vitesse en réacteur ouvert augmente chaque année. *De nombreux candidats essayent en vain 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

Peu de candidats éprouvent des difficultés pour établir une configuration électronique, ce qui est une amélioration par rapport aux années précédentes. En revanche, et de manière très paradoxale, des candidats ne connaissent pas la configuration de l'oxygène ou de l'azote mais savent sans souci déterminer la configuration de l'osmium voire du platine. Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique ne pose aucune difficulté aux candidats, même pour des éléments de numéro atomique élevé. Les candidats oublient rarement les orbitales d ou f, ce qui est très encourageant. En revanche, de nombreux candidats cherchent à tout prix des exceptions, sans qu'il y ait une justification particulière. Les deux premières lignes du tableau périodique sont mal connues. La famille des halogènes est généralement bien placée dans la classification, sans pour autant que ses éléments soient bien 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 sont 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'aggraver d'année en année. L'évolution des propriétés dans la classification périodique semble en revanche 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 problèmes et peut prendre un temps très long. Une proportion importante de candidats ne sait pas écrire la formule de Lewis de NO_3^- , CN^- , CO et ne connaît pas la formule du thiosulfate pourtant explicite au programme. La règle de l'octet est souvent omise dès lors que les candidats souhaitent dessiner, à tort, une structure de Lewis sans charge. En revanche quasiment tous les candidats connaissent la formule de Lewis de l'APTS, du BnBr , de TsCl ou encore du LDA. La méthode VSEPR est en général bien comprise mais parfois mal appliquée, ce qui est un constat assez nouveau. Établir si une molécule est polaire, apolaire, protique ou aprotique ne pose que très rarement des difficultés. Concernant les forces intermoléculaires comme explicité ci-avant, pour beaucoup de candidats, seules les forces de Van der Waals et la liaison hydrogène sont connues. Celle-ci semble être la liaison à ne pas oublier et est citée même quand il n'y a pas d'atome d'hydrogène et/ou dans le cas des molécules 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 d'interaction, ceux-ci sont donnés pour la moitié des candidats de manière très aléatoire. Ainsi pour beaucoup trop de candidats, une liaison covalente est d'énergie 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 macrocovalent 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. Une faible distinction est faite entre ces types de 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 macrocovalent, tantôt un cristal ionique mais jamais un cristal métallique. Cette dernière notion apparaît pour près de la moitié des candidats comme... étrange et est évoquée avec hésitation. 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 très bien assimilée. Les alliages de substitution et insertion et leurs conditions d'obtention sont généralement très bien connues.

Transformations chimiques en solution aqueuse

Les calculs de pH, de potentiel et de solubilité posent peu de problème aux candidats, ce qui n'est pas le cas pour l'établissement de l'équation de réaction. En effet, les candidats ne semblent pas avoir de méthodologie et essaient d'équilibrer les équations un peu au hasard. L'exploitation des diagrammes E/pH et E/pL est très bien effectuée. Les acides, bases, oxydants et réducteurs usuels sont moins bien connus par les candidats de cette année par rapport à ceux de l'an dernier. L'évolution du potentiel standard lors d'une complexation ou d'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. Le fonctionnement d'une pile et la mesure de sa capacité est souvent respectivement bien compris et réalisée. La détermination du degré d'oxydation d'un atome au sein d'un édifice moléculaire pose souvent problème chez les 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 l'enthalpie libre standard (ou affinité et affinité standard) sont trop souvent confondues, contrairement aux années précédentes. Sens d'évolution d'une réaction et position de l'équilibre éventuel sont également largement confondus. La relation entre l'affinité et la création d'entropie est généralement bien connue, tout comme la relation de Van't Hoff. Quelques candidats (10 % environ) ont toutefois besoin de beaucoup d'aide pour énoncer ou retrouver ces deux relations. Les lois de déplacement d'équilibre sont connues et spontanément évoquées par la moitié des candidats mais ceux-ci n'arrivent pas les justifier à l'aide de K° et/ou Q . Ceci constitue néanmoins une amélioration par rapport aux années précédentes. Le jury a également constaté que pour de nombreux candidats le principe des diagrammes binaires et leurs utilisations (attribution des phases, courbes d'analyse thermique, exploitation...) ne posent aucun problème. Le calcul de la variance est mieux réalisé que les années précédentes. Les bilans calorimétriques ne posent pas trop de problèmes. La loi de Hess est bien connue et appliquée.

Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

La théorie sur les courbes courant – potentiel est bien connue. Pour de nombreux candidats encore, $E(i=0)$ correspond au potentiel standard même si l'on peut noter une amélioration cette année. *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.* L'impossibilité de recharger une pile semble rester mystérieuse pour certains étudiants ainsi que la nécessité de séparer les deux demi-piles dans certains cas. La lecture de la différence de potentiel d'une pile en fonctionnement sur les courbes intensité-potentiel est mieux assimilée que les années précédentes.

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 l'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.

La théorie des fragments tant dans le principe que l'utilisation est pour sa part bien assimilée, même si son application aux orbitales moléculaires dans les complexes (orbitales fragments, levée de dégénérescence, champ octaédrique...) est nettement plus aléatoire que les années précédentes. L'identification des différents étapes d'un cycle catalytique ne pose pas de problème, sauf pour les étapes de complexation ou acido-basique. L'utilisation des OM pour la prévision de la réactivité est bien comprise mais plus rarement évoquée que les années précédentes. Les effets électroniques et la nucléofugacité des groupements mis en jeu sont les raisons évoquées de manière quasi-systématique. La détermination de la nature des ligands (σ donneur, π donneur ou accepteur) au moyen d'un diagramme d'OM pose étonnamment des difficultés. *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 sont en général bien assimilées, 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 rarement identifiées comme telles 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 mises en jeu mais parce que l'ordre des réactifs est inversé ou que les réactifs diffèrent légèrement par rapport à ceux 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 mais n'est pas toujours mentionnée spontanément. La nomenclature et le nom systématique des molécules organiques simples posent problème à un certain nombre de candidats alors que certains citent spontanément les termes lactones voire lactame de manière erronée la plupart du temps. Le groupe benzyle est souvent nommé benzène. **Le formalisme de Cram ne pose pas de problème en tant que tel mais un certain nombre de candidats n'hésite pas par gain de temps (et manque de rigueur) à représenter des molécules de manière extrêmement peu académique et en omettant totalement ce formalisme.**

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 a posé plus de problèmes aux candidats 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 mauvais 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 très grand nombre de candidats confond intermédiaire réactionnel et état de transition. Le postulat de Hammond n'est quasiment jamais cité lorsqu'il est utile, et encore moins compris lorsqu'il est cité. 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. Les candidats manquent d'esprit pratique et de bon sens lors de la lecture des tables IR/RMN et oublient que les valeurs sont données à titre indicatif et ne possèdent pas de valeur absolue. De manière étonnante, quelques candidats refusent d'utiliser les tables IR et RMN qui leur sont fournies.

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 des sessions 2014 à 2016 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 et même lorsque ces notions sont bien assimilées, l'analyse de la conformation des molécules linéaires et cycliques posent quelques difficultés. 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 diastéréosélective. Par ailleurs, nombreux sont les candidats à mentionner que les règles de détermination des descripteurs stéréochimiques sont celles de Cahn, Ingold et Prelog, mais beaucoup d'entre eux pensent qu'elles sont basées sur la comparaison de l'électronégativité des éléments voire l'encombrement. Concernant la chiralité, beaucoup de candidats cherchent compliqué quand cela est simple : une molécule avec 4 carbones asymétriques a peu de chance d'être achirale et une molécule avec un seul carbone est forcément chirale. Dessiner l'image dans le miroir pour vérifier que les deux formes sont non superposables n'est pas une obligation...

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 : alcynes avec un angle, chaises déformées, substituants axiaux et équatoriaux situés de manière approximative, carbones tétraédriques avec des angles de 180°... La séparation d'énantiomères 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 trop souvent 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 substitution 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 encore cette année inconnue des candidats. Les aspects stéréochimiques d'une E2 sont souvent mal connus et la règle de Zaitsev systématiquement évoquée dans le cas d'une réaction d'élimination.

Réactivité et transformations en chimie organique 2

La formation d'éther semble poser problème à de nombreux candidats ce qui est une nouveauté. *Les activations de groupes caractéristiques sont généralement bien connues. Le jury constate que cette année les candidats connaissent généralement mieux la mutarotation du glucose mais ont des difficultés à l'énoncer. Concernant les protections de fonctions, la quasi-totalité des candidats évoque l'étheroxyde benzylique pour protéger le groupe hydroxyle même si le DHP et 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. Le jury note cette année une confusion entre un groupement protecteur et activateur chez certains candidats : le groupement tosylate permet ainsi quelques fois de protéger une fonction alcool. La fonction hémiacétal semble être une fonction souvent inconnue même après avoir évoqué le glucose (pourtant explicitement au programme pour la mutarotation qu'il subit en solution). Lors de l'activation des alcools sous forme de OTs ou OMs, très peu de candidats indique spontanément la base utilisée.

Molécules et matériaux organiques : stratégies de synthèse et applications

*Les notions sur l'hydratation, l'hydroboration et l'hydrogénation catalytique (homogène et hétérogène) 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, NH₃, hydrure).** 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 que 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 sans qu'aucune réaction acide-base n'ait lieu...** L'utilisation de l'hydrogénocarbonate lors de l'époxydation par le m-CPBA 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 tient à attirer de plus l'attention sur le fait qu'un diène conjugué n'est pas équivalent à deux alcènes ce que plusieurs candidats semblent oublier.*

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.

Le mécanisme de la crotonisation en milieu basique est une E2 pour certains candidats (même s'ils tracent par ailleurs un mécanisme E1C_b).

* * *

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.
- À 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.
- À l'issue de ces 50 minutes, le candidat quitte la salle et place dans la corbeille ses notes et ses brouillons.

* * *