

Banque PC Inter ENS – session 2019

Rapport sur l'épreuve Chimie ENS Lyon et Paris-Saclay

Coefficients (en pourcentage du total d'admission):

- Lyon : 10,5%
- Paris - Saclay : 10,2% (option physique) -20,3% (option chimie)

Membres du Jury : L.-L. Chapellet, C. Dumas-Verdes, E. Dumont, J.-S. Filhol, G. Georges, R. Gruber, A. Joosten, J. Leclaire, C. Mongin, J. Piard,

257 candidats se sont présentés à l'épreuve (84% des candidats admissibles). La moyenne des notes est de 11,38 avec un écart type de 3,78. Les notes attribuées s'échelonnent de 2,5 à 20.

Déroulement de l'épreuve

L'oral de chimie en filière PC dure **50 minutes par candidat**. Les candidats sont convoqués **une heure** avant l'horaire 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 de la Maison de la chimie « Chimie & » ainsi que des livres 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 puis à l'oral par le jury, à l'entrée dans la salle d'interrogation. À l'issue de l'heure de préparation, le candidat présente donc au jury **le thème** préparé pendant **25 minutes**, puis il effectue **un exercice, en interaction avec le jury**, pendant **25 minutes** également. Des tables de données IR et RMN et un tableau périodique partiel sont à la disposition des candidats durant les 50 minutes d'oral. L'utilisation d'une calculatrice est interdite lors de la préparation.

L'échange entre le candidat et le jury, qui a lieu sur mode de la discussion durant les deux phases de l'épreuve, vise à évaluer les connaissances et la capacité du candidat à mener un raisonnement scientifique, en balayant le périmètre le plus large possible de la chimie au programme des deux années, sans restriction thématique.

Le libellé du thème tiré au sort précise sans équivoque si le contenu de l'exposé préparé doit porter sur la chimie organique, générale ou les deux. Il est attendu que le candidat respecte dans son exposé ce périmètre en montrant qu'il connaît ses limites et en exploitant toute la richesse de son contenu. Le jury demande ainsi au candidat d'exposer clairement et intégralement le plan qu'il compte suivre afin d'évaluer ces deux critères de respect de l'intitulé. Cela permet également au jury d'avoir une vue d'ensemble du travail de préparation effectué par le candidat, notamment de la qualité de la construction de son exposé (qui ne doit en aucun cas être la copie directe des ouvrages à disposition). Durant les 5 à 10 minutes qui suivent, le contenu, la progression, la rigueur de l'exposé et la pertinence des exemples, sont évalués par le jury sans interruption orale de sa part. La suite de l'échange se déroule sous la forme d'une discussion plus ouverte et pilotée par le jury qui amène souvent le candidat au-delà du thème abordé. Le contenu préparé est donc rarement intégralement présenté par le candidat sans que cela soit préjudiciable.

Un exercice est ensuite proposé au candidat sous la forme d'un bref document écrit, graphique ou vidéo. Celui-ci est le point d'entrée de l'énoncé fourni oralement par le jury pour guider le candidat dans son analyse du système à étudier. A nouveau, au travers de questions et d'une discussion, le jury cherche à évaluer le plus largement possible les connaissances et la capacité du candidat à construire un raisonnement

scientifique dans le cadre du programme. Il est attendu du candidat qu'il soit pro-actif, fournisse des pistes de réflexion argumentées, fasse des parallèles avec des situations rencontrées au cours des deux années d'enseignement de la chimie. Le candidat n'ayant pas à sa disposition de calculatrice, les applications numériques sont rares et limitées à l'évaluation des ordres de grandeur et à des calculs simples. Les frontières du programme pourront parfois être explorées en fin d'exercice et ce, avec l'aide du jury et à l'aide d'outils relevant du programme.

Tout au long de l'épreuve, le jury essaie d'évaluer de la manière la plus objective le candidat en lui laissant le temps de répondre tranquillement aux questions posées. Le jury n'hésite pas non plus à aider et guider le candidat dans son raisonnement.

Principaux retours sur la session 2019 de l'épreuve

Points de vigilance

Cette année, un nombre particulièrement important de candidats a rencontré des difficultés pour décrire de façon appropriée les systèmes moléculaires simples. Il s'agit soit de lacunes concernant la terminologie (la nomenclature chimique mais aussi la sémantique relative aux phénomènes chimiques), soit de manque de maîtrise de certains outils élémentaires pour décrire les édifices mono- et polyatomiques (règles permettant d'établir la configuration électronique des atomes et ions ; formalisme de Lewis et des orbitales moléculaires). Pour une majorité, ce formalisme de base est bien maîtrisé, tant qu'il s'agit de décrire des édifices covalents. En revanche, et même avec l'aide du jury, il semble impossible de l'utiliser pour analyser les interactions intermoléculaires (qui relèvent toutes de la catégorie « Van der Waals »). Dès lors, aborder des phénomènes physico-chimiques simples (dissolution, précipitation) ou décrire les différents états de la matière (solutions aqueuses, cristaux, solides) devient problématique.

Le jury a également constaté que, trop souvent, conduire un raisonnement déductif simple et notamment distinguer cause et conséquence pouvait poser problème. Ainsi, durant l'exposé ou la discussion, les affirmations s'enchaînent parfois sans véritable lien logique ou justification. Cela est particulièrement vrai en chimie organique où les relations entre structure et réactivité sont quelques fois obscures (déterminer si une espèce est acide ou basique, comparer l'acidité de deux molécules apparentées, identifier le produit thermodynamique/cinétique, etc... pose souvent problème). Le savoir encyclopédique (parfois ponctué de zones d'ombre) ou l'arsenal calculatoire viennent malheureusement trop fréquemment remplacer la logique élémentaire et le sens chimique (pour déterminer si la corrosion d'un métal par une solution aqueuse fera évoluer son pH ; si une molécule possédant un unique centre stéréogène est chirale, pour faire le lien entre des pKa échelonnés et l'apparition successive de charges du même signe à proximité sur le même squelette covalent, etc...).

Le jury constate également ponctuellement l'émergence de préjugés sur la validité de certains modèles et lois de base (activité = concentration si et seulement si celle-ci est inférieure à 1 mol/L, invalidité de VSEPR à partir de la 3^{ème} période du tableau périodique, etc...). Le jury regrette également que, régulièrement, certains candidats proposent de recourir au hors programme (qui n'apporte jamais aucun point dans l'évaluation) alors que les définitions et notions de bases sont peu ou mal maîtrisées. Enfin, le jury souligne l'importance du choix des exemples (éviter les réactions types sur faites sur des molécules modèles (A,B...)) est essentiel) qui doivent illustrer le propos plutôt que le contredire.

La partie du programme ayant posé le plus de difficulté cette année est la thermodynamique chimique au sens large. Le jury a pu constater une fréquente confusion entre grandeur de réaction et grandeurs standard de réaction - la seconde étant souvent prise pour une valeur particulière de la première. Savoir si une étape élémentaire est réversible ou non était cette année un véritable challenge. Pour certains candidats, les phénomènes réversibles mais fortement déplacés dans un sens sont assimilés à des ruptures d'équilibre. Pour d'autres, le principe de microréversibilité ou la renversabilité de certaines réactions rend toute transformation réversible : la conversion d'un alcool en halogénoalcane peut donc avoir lieu en milieu basique comme la solvolysé de ce dernier, l'hydrohalogénéation des alcènes se déroule comme l'élimination, en milieu fortement basique, plus besoin de magnésium sous forme réduite pour produire un réactif de Grignard, etc...

Points positifs notables

Le jury tient à saluer cette année la bonne capacité des candidats à se projeter dans des cas pratiques au laboratoire et ainsi à suggérer des montages, des solvants et conditions réactionnelles, des traitements post-réactionnels, des méthodes de purification et des caractérisations spectroscopiques pertinents. Le format de thème est généralement assez bien maîtrisé par les candidats, qui explicitent de façon claire et concise leur plan, font l'effort d'une mise en contexte du sujet dans l'introduction, d'une bonne structuration de l'exposé et d'une excellente gestion du tableau.

En chimie organique, en dehors de la question de la réversibilité, les mécanismes réactionnels sont bien écrits, les réactions du programme connues et bien identifiées sur les études de cas. En particulier, la maîtrise des réactions d'oxydo-réduction en synthèse organique est en réelle progression. Même si une minorité de candidats éprouvent encore des difficultés à utiliser l'outil, la grande majorité est de plus en plus à l'aise avec la construction de digrammes orbitales d'édifices di- et polyatomiques et avec la méthode des fragments.

Coté chimie générale, la cinétique, notamment en réacteur fermé est bien maîtrisée par les candidats tout comme la construction, l'analyse et l'exploitation des courbes de refroidissement, i-E, de diagrammes binaires et potentiel-pH.

Annexes

· Chimie générale et inorganique

Par rapport aux sessions de 2014 à 2018, le jury a constaté que la maîtrise des notions du programme de PCSI est en net progrès: c'est notamment le cas concernant l'atomistique où les lacunes sur les quatre nombres quantiques et les limites de leurs valeurs sont devenues rares (des valeurs assez fantaisistes ou des orbitales inventées comme la 2d par exemple sont proposées mais cela reste exceptionnel). **En revanche, l'évolution des propriétés au sein du tableau périodique apparaît comme problématique cette année (électronégativité, rayon atomique, polarisabilité). Comme mentionné précédemment, les interactions intermoléculaires sont très toujours 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...) restent assez mal connues tout comme les différents types de cristaux et les interactions responsables de leur cohésion.** La notion de solide moléculaire reste mentionnée par trop peu de 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, comme l'année précédente, de mieux en mieux traitées. La cinétique chimique et l'application de la méthode VSEPR, qui posaient problème l'année passée ont été mieux traitées cette année. 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 est 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, toujours d'actualité, étaient déjà présents dans les rapports des sessions 2014 à 2018 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 de réaction 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

La détermination d'une loi cinétique à l'aide de l'AEQS reste difficile/laborieuse, même dans le cas d'un mécanisme simple pour un certain nombre de candidats. L'approche de la cinétique en réacteur ouvert est relativement binaire : soit très bien maîtrisée soit pas du tout. Les bilans dans le cas des réacteurs ouverts conduisent souvent à des formules non homogènes.

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. 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. Certains candidats oublient les orbitales d ou f.

En revanche, de nombreux candidats cherchent à tout prix des exceptions, sans qu'il y ait une justification particulière. La notion de charge effective est mieux maîtrisée que les années précédentes. La justification des configurations électroniques des atomes et l'explication de la signification des notations utilisées sont parfois difficiles mais cela reste rare. *Le nom des règles de Klechkowski, Pauli et Hund sont généralement connus.* Néanmoins, l'identification des degrés d'oxydation les plus stables associés à une configuration électronique n'est pas instinctif et conduit à des réponses étranges tel que des métaux avec des degrés d'oxydation fortement négatifs.

Architecture de la matière – Molécules et solvants

Un nombre encore important de candidats se lancent à vau-l'eau dans l'établissement d'une formule de Lewis sans dénombrer les électrons de valence, ce qui conduit souvent 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 explicitement 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 ou lors de la discussion du poids relatif des différentes formes mésomères. Quelques candidats continuent d'ignorer la formule de Lewis de l'APTS, du m-CPBA, de TsCl ou encore du LDA. Établir si une molécule est polaire ou apolaire ne pose que très rarement des difficultés. La notion de proticité n'est en revanche pas maîtrisée par environ 1/10 des candidats. *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 font 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. De manière général les candidats connaissent la représentation de la maille CFC mais l'identification des sites interstitielles tétraédriques et octaédriques s'est révélée être une difficulté pour certains. La simple représentation de la figure géométrique tétraèdre ou octaèdre n'a pas été possible pour certains candidats.

Transformations chimiques en solution aqueuse

*Les calculs de pH, de potentiel et de solubilité ne posent généralement pas 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 essayent parfois d'équilibrer les équations un peu au hasard. L'exploitation des diagrammes E/pH et E/pL est dans l'ensemble très bien effectuée. 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 beaucoup de 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 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 et arrivent mieux que les années précédentes à les justifier à l'aide de K° et/ou Q . Les diagrammes binaires (liquide/vapeur ou solide/liquide) ont représenté une épreuve particulièrement difficile pour de nombreux candidats. La simple lecture d'un diagramme binaire liquide/vapeur de type eau/éthanol s'est révélée quasi impossible pour certains candidats avec des confusions solide/liquide, la non connaissance d'un azéotrope ou d'un eutectique, ou encore l'impossibilité d'identifier les phases présentes et leur composition. La notion de composé défini est également compliquée à cerner pour de nombreux candidats. La raison qualitative de la présence d'un azéotrope demeure également un mystère pour de nombreux candidats. **Le calcul de la variance est extrêmement compliqué pour la plupart des candidats** ce qui est en grande partie dû à la disparition de la relation de Gibbs dans les programmes. 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 moins en moins de candidats, $E(i=0)$ correspond au potentiel standard, ce qui est une bonne chose. *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 chaque année, même si la notion de chute ohmique est souvent omise ainsi que les paramètres l'influençant.*

Atomes, molécules, complexes : modélisation quantique et réactivité

Pour une majorité de candidats, établir des diagrammes d'OM diatomiques ne présente aucune difficulté mais justifier les règles peut parfois devenir plus problématique. Pour une minorité encore importante *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 issues des recouvrements p sont toutes dégénérées, le diagramme d'OM présente plus d'OM que d'OA en interaction, les orbitales de cœur sont utilisées, 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 son application aux orbitales moléculaires dans les complexes (orbitales fragments, levée de dégénérescence, champ octaédrique...) ce qui est une nette amélioration par rapport aux années précédentes. *L'identification des différentes 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 reste

problématique pour les candidats. *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 inconnue pour la plupart des candidats.

Chimie organique

De manière générale, le jury constate que la plupart des candidats connaissent un nombre important de réactions du programme de PCSI-PC même si parfois certaines des réactions les plus simples (l'estérification par exemple), sont occultées. 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 (notamment proposer un solvant de réaction ou prendre en compte de l'état physique des réactifs ou produits). 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, de Diels-Alder ou encore de Wittig. *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 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.** La détermination des protons acides d'une molécule est souvent très compliquée et les candidats n'hésitent pas à en trouver à des endroits peu académiques (alcène, borane, carbocation par exemple) dans le seul but d'arriver à la molécule cible à tout prix. Le proton en α d'un carbonyle est encore régulièrement omis et ignoré face à un proton porté par une chaîne alkyle voire le proton aldéhydrique. Pour de trop nombreux candidats une déprotonation conduit à la formation d'un carbocation... Tout comme en chimie générale, plusieurs notions de base au programme de PCSI restent mal maîtrisées comme par exemple, les caractéristiques des substitutions nucléophiles et éliminations, la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité... **Ces deux dernières notions sont très largement confondues quand elles sont connues.** Les notions diastéréosélectivité, énantiosélectivité et chimiosélectivité sont encore plus floues et rarement bien comprises.

Le jury a constaté cette année que la classification des substituants en termes d'effet électronique (inductif/mésomère ; donneur accepteur) posait problème à beaucoup de candidats. Le caractère nucléofuge d'un groupe est souvent assez bien expliqué: la notion de polarisabilité est évoquée par beaucoup de candidats. L'origine physique des effets électroniques et comment ils influent sur la cinétique de la réaction sont assez souvent inconnus. Les notions de contrôle cinétique et thermodynamique restent mal comprises et souvent évoquées à mauvais escient. Il arrive même que pour certains candidats un changement de contrôle puisse s'opérer avant et après formation d'un intermédiaire réactionnel. *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 nombre encore trop important 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.

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.**

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, toujours d'actualité, étaient déjà présents dans le rapport des sessions 2014 à 2018 et sont mentionnés en italique.

Structures, réactivités et transformations en chimie organique 1

*L'isomérisation est très très mal maîtrisée et cela s'empire chaque année. 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... **La recherche d'un plan de symétrie pour montrer que la molécule est achirale n'est envisagée curieusement que par trop peu de candidats.***

*L'utilisation des spectroscopies est dans l'ensemble relativement bien acquise même si quelques 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, chaînes 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 énormément de problèmes et la multiplicité est souvent difficile à trouver ou justifier. **L'établissement d'une structure à partir de données spectroscopiques est généralement très chronophage pour la plupart des candidats. En conséquence, seules les quelques premières questions de l'exercice peuvent être abordées durant le temps imparti.***

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 magnésiens 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. Pour de nombreux candidats la E1 n'est pas stéréosélective...

Réactivité et transformations en chimie organique 2

La formation d'éther semble poser problème à de nombreux candidats. *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 même dans le cas de la déprotection de l'éther benzylique ce qui est une amélioration. *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 connus. 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 et 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, un trop grand nombre de candidats n'invoquent encore que des considérations électroniques pour les expliquer alors même que la plupart maîtrise assez bien la méthode des fragments. Concernant l'addition nucléophile, il demeure 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 nettement moins bien utilisés que les années précédentes. 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 Bernier 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.

Le service concours