

# Rapport de l'épreuve orale de Chimie Ulm

## Concours PC 2019

Aurélien Moncomble (Université de Lille)

Guillaume Stirnemann (Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris)

L'épreuve orale de chimie a été passée par 100 candidats admissibles. Les notes se répartissent de 3 à 19, avec une moyenne de 11,8 et un écart-type de 3,7. Ces grandeurs statistiques sont très proches de celles qui ont été établies sur l'épreuve de physique. Le coefficient de cette épreuve est de 26 pour les optionnaires de chimie (20 pour ceux de physique) sur un total de 117 (soit 22 % pour les chimistes et 17 % pour les physiciens) ; les candidats sont donc encouragés à travailler cette épreuve qui leur permettra de se démarquer.

Durant cette session, les oraux ont duré une heure. Deux exercices (un de chimie organique et un de chimie générale) ont été présentés à chaque candidat qui pouvait traiter un thème ou l'autre en premier. L'organisation de l'oral était rappelée au début de la séance. Les sujets ont été donnés au tableau, sans préparation, chaque exercice durant la moitié de l'oral. Cette organisation ne sera pas nécessairement reconduite en 2020.

Comme lors de la session 2018, les examinateurs ont assisté en alternance à d'excellents passages et à d'autres très faibles. Le coefficient de cet oral fait qu'une très mauvaise évaluation est difficile à rattraper par d'autres matières, il est donc fortement recommandé aux candidats de la travailler régulièrement au cours de l'année et, en particulier, de bien connaître leur cours.

La lecture des rapports des années précédentes est assez variable. Les examinateurs ont parfois reconnu des phrases tirées telles quelles du rapport, ce qui n'est pas nécessaire mais montre une lecture approfondie, tandis que d'autres candidats ne semblaient pas avoir une idée très précise de ce qui était attendu d'eux. Même si les examinateurs réexpliquent au cours de l'oral le déroulement espéré de l'oral, il est préférable que les candidats sachent à quoi s'attendre. Certains étudiants semblent connaître des éléments de ces rapports par leurs enseignants, ce qui est mieux qu'une absence totale d'informations sur l'oral mais ne remplace pas une lecture

directe visant à bien comprendre les objectifs de l'épreuve. Le présent rapport se veut aussi explicite que possible sur les attentes du jury, ainsi que sur les principales forces et faiblesses rencontrées lors du concours 2019.

Ces différents points (certains étant simplement repris des rapports précédents) sont développés dans ce rapport. Ils sont suivis de quelques exemples d'exercices posés cette année qui devraient permettre aux futurs candidats qui ne pourraient pas directement bénéficier de l'expérience de leurs prédécesseurs de préparer au mieux cet oral.

## **1. Objectifs de l'oral de chimie**

Cette épreuve sert principalement à tester la capacité de réflexion des candidats sur divers problèmes ayant pour base le programme de classe préparatoire de la filière PCSI/PC. Le programme du secondaire est également considéré comme acquis.

Les sujets proposés ont des formes très variées : la longueur de l'énoncé, la nature des indications (questions, documents à commenter...), voire l'absence d'énoncé écrit ne doivent pas surprendre les candidats, et encore moins les déstabiliser : chaque situation possède ses difficultés et ses avantages propres, et l'évaluation tient compte de ces différences.

La plupart des exercices n'attendent pas une réponse définitive, c'est en particulier (mais pas uniquement) le cas des sujets où un modèle doit être construit ou des problèmes de rétrosynthèse. Dans ces cas, la problématisation de la question est une étape essentielle attendue par les examinateurs. Dans tous les cas, le plus important est d'exposer une démarche et une argumentation construites : la rigueur scientifique et la clarté des raisonnements sont des aspects essentiels, quand bien même le bon résultat n'est pas trouvé.

Lors de la présentation de son argumentation, le candidat doit éviter deux écueils principaux opposés. En premier lieu, un comportement attentiste, que ce soit sous la forme d'une attente de validation avant de développer une idée ou sous celle d'un mutisme dans l'attente d'une indication de l'examineur, ne permet pas à celui-ci de pleinement tester les connaissances et la capacité de réflexion du candidat. En second lieu, une succession de propositions dont aucune n'est développée de manière détaillée est également préjudiciable, dans la mesure où cela n'aboutit pas à une formalisation du problème et à la démonstration de la solidité et de la rigueur de son raisonnement. Il est donc essentiel de proposer des idées pendant la première partie d'un

oral (les candidats ne doivent pas hésiter à prendre un peu de temps pour réfléchir au début de l'oral avant de se lancer), mais ensuite d'en sélectionner une et de la développer en détails, y compris quantitativement si cela est approprié. Comme dans toutes les disciplines scientifiques, si le problème paraît trop compliqué, traiter au début un cas simplifié ou un modèle peut être une bonne solution, à condition de réinvestir les résultats obtenus pour la compréhension du cas initial.

Les candidats doivent également se rappeler que la notation est la responsabilité des examinateurs et qu'il est presque impossible de s'auto-évaluer à la sortie de cet oral : du fait de la liberté laissée lors de l'exposé, deux oraux ayant un même énoncé pour support peuvent se passer de manières très différentes sans que l'une ou l'autre soit meilleure. Même dans le cas où la conclusion d'un exposé est que le modèle étudié ou le mécanisme proposé est inadapté ou faux, l'évaluation pourra être très favorable si le candidat a bien expliqué son raisonnement et pourquoi les propositions n'étaient pas applicables à la situation étudiée. En revanche, des propositions vagues sont très pénalisantes : exposer une intuition est bienvenu, mais la développer pour formuler une idée précise est l'une des attentes de l'oral. Ainsi, il arrive que certains candidats qui ont probablement un ressenti positif de leur oral obtiennent une note très basse, et inversement.

La plus grande attention devrait être portée aux remarques du jury, qui ne seront pas nécessairement répétées. Dans le cas où le jury semble silencieux, cela veut simplement dire qu'il n'a pas encore assez d'éléments pour voir quelles directions vont être choisies, il ne faut donc pas attendre, et continuer de développer son raisonnement. En cas de mauvaise compréhension d'un énoncé ou d'une remarque de l'examineur, une demande de précision supplémentaire n'est jamais pénalisée : si préciser la question posée fait partie de l'exercice, l'examineur le mentionnera sans autre conséquence. De même, mieux vaut demander une précision que de répondre un peu au hasard en espérant que la réponse attendue se trouve au milieu de ce qui aura été dit : des réponses précises et bien centrées sur l'exercice sont attendues. De la même manière, le jury peut parfois interrompre une explication ou le détail d'une argumentation ou d'un mécanisme : cela signifie simplement que le candidat a donné la réponse attendue, et/ou qu'il est en train de s'éloigner de la partie la plus importante. Le jury souhaite alors simplement éviter de perdre du temps sur des détails moins déterminants et passer à la suite. Sur ce point, la stratégie qui consiste à passer volontairement du temps sur des étapes faciles pour éviter de se confronter

aux étapes plus difficiles est systématiquement défavorable au candidat.

Enfin, certains candidats continuent à confondre dialogue avec l'examineur, qui est bienvenu, et validation des directions, qu'il faut éviter. Le jury ne conçoit pas son rôle comme guide du raisonnement, mais comme observateur de ce raisonnement ; si un certain recentrage peut parfois être nécessaire, il n'est pas souhaitable d'attendre des validations de l'examineur avant de continuer à explorer une direction. La part du jury dans le dialogue consiste ainsi à demander le cas échéant des précisions, mais jamais à confirmer, ni même infirmer, un choix du candidat qui doit prendre l'initiative de continuer ou non. Rappelons une nouvelle fois que si un résultat n'est pas correct mais que le raisonnement qui y conduit est rigoureux, argumenté, et que le candidat est en mesure d'expliquer les approximations qui ont conduit à une impasse, les objectifs de l'oral auront largement été remplis par le candidat en question.

L'oral de chimie fait par essence intervenir, en plus des connaissances et des qualités scientifiques, des qualités de communication. Si une certaine appréhension de l'oral est naturel, et n'est bien évidemment pas pénalisé, les candidats doivent s'exercer à parler et présenter leurs arguments, de préférence en regardant l'examineur plutôt que le tableau (ce dernier point n'est pas pénalisé s'il ne nuit pas à la communication).

Le tableau n'est pas assez utilisé : réfléchir sans rien écrire au tableau, que ce soit sous forme de textes, de schémas, de mécanismes, est rarement productif. Toute argumentation en cours d'élaboration devrait figurer au tableau (que se soit sous la forme d'éléments d'un modèle, d'un développement analytique, d'une proposition de mécanisme...) afin de permettre une discussion précise sur la proposition. Les candidats ne doivent pas hésiter à y écrire des éléments de réflexion, même provisoires, des mécanismes, ou à faire des calculs sur une partie du tableau, comme sur un brouillon. Trop de candidats estiment, à partir du moment où ils ont lancé une idée oralement, qu'ils peuvent passer à la suite. En réalité, la formalisation rigoureuse (en particulier par la définition des notations utilisées) et la démonstration du fait que l'idée s'applique pleinement à l'exercice est attendue. Après cela, il est conseillé de réécrire le mécanisme ou le calcul définitif de manière claire afin d'éviter des erreurs, et de ne pas effacer trop rapidement le tableau (en particulier, une demande de précision des examinateurs n'est a priori pas une manière de dire que ce qui est écrit est faux, et ne doit donc pas conduire le candidat à effacer immédiatement). L'utilisation de couleurs est très fortement recommandée, en particulier dans

l'écriture de mécanismes réactionnels, mais plus généralement pour n'importe quelle autre situation où cela aide à la lisibilité. En revanche, il est totalement inutile de recopier l'énoncé (questions et/ou données) au tableau : même en présence d'éventuels auditeurs, les candidats ne s'adressent qu'à l'examineur qui dispose d'une copie de l'énoncé.

Le programme de l'oral de chimie est celui des classes préparatoires de la filière PC. Aucune notion hors-programme n'est donc nécessaire pour résoudre les problèmes posés. Cependant, certains candidats continuent, notamment en chimie organique, à mettre en avant des connaissances hors-programme. Une telle attitude présente des risques, car elle conduit souvent les examinateurs à interroger plus en profondeur sur ces sujets. Même dans le cas où les connaissances hors-programme s'avèrent bien maîtrisées, la solution proposée par ces candidats n'est pas davantage valorisée qu'une résolution propre et argumentée de l'exercice dans le respect du programme qui doit être parfaitement assimilé. Les exercices posés à l'oral de ce concours sont choisis, dans la mesure du possible, pour être originaux et ne pas avoir été rencontrés par les candidats, mais ils ne nécessitent en aucun cas d'inventer des réponses trop originales : avant de proposer des éléments de réponse très compliqués (et en particulier contenant des éléments hors-programme), il est souvent intéressant de se demander si la réponse attendue n'est pas plus simple. La culture générale est naturellement bienvenue, mais ne compense pas une méconnaissance du programme.

Les données nécessaires aux exercices (classification périodique et données spectroscopiques) sont fournies si nécessaire, et ne nécessitent donc pas un apprentissage par cœur. Le fait, pour un candidat, de demander une donnée non fournie dans l'énoncé, n'est pas pénalisé, l'examineur appréciera alors le caractère nécessaire ou non de cette donnée pour résoudre l'exercice.

L'épreuve porte sur le programme de chimie des deux années de classes préparatoires : les notions de première année sont donc exigibles et ne doivent donc pas être négligées. En particulier, quelques prestations ont démontré des connaissances extrêmement faibles en cinétique chimique, ou une connaissance approximative des réactions d'oxydo-réduction. D'autre part, les compétences sont un aspect important du programme, mais l'aspect des connaissances est tout aussi important et ne doit pas être négligé (voir parties suivantes pour quelques exemples). Les connaissances acquises lors de l'approche expérimentale de la chimie sont également requises pour cet oral. Certains problèmes font intervenir des notions de physique

(tension de surface, aspects énergétiques, etc.) ou de mathématiques (résolution d'équations simples ou intégration) assez élémentaires, qui ne sont pas considérées comme des difficultés par le jury.

Le jury est conscient du choix qui a été fait dans les programmes de ne pas considérer de connaissances apportées par les activités documentaires comme acquises, mais continue, année après année, à être surpris (sans pénaliser pour autant les candidats) par le fait que la plupart de ces activités semblent n'avoir laissé aucune trace (c'est par exemple le cas des couplages peptidiques pour lesquels la notion d'activation d'acide est souvent inconnue, des méthodes de résolution d'un racémique, ou de la notion de pression osmotique qui a parfois semblé être découverte pendant l'oral). Un point critique, déjà mentionné l'année dernière, concerne l'activité documentaire sur la protection des alcools par des dérivés silylés (programme de PCSI, paragraphe VI.1), qui semble être très peu étudiée par les candidats (voir partie 3 de ce rapport).

Même si cela n'est pas formellement exigible et n'a pas été pénalisé, la non-connaissance d'abréviations ou de nomenclature classique est surprenante (entre autres : mCPBA, tBu, Cy, nitro, Angström, zwitterion, lactone, Bn, acétonitrile, cyanure, iPr, Pr, Torr, Ac, cal, éthylène). De même, la non-connaissance de certains réactifs probablement rencontrés de nombreuses fois en cours et en TD en synthèse organique, tels que les hydrures complexes ou certains groupements protecteurs des alcools, est surprenante. Certaines abréviations sont éventuellement utilisables à l'écrit mais ne sont pas recommandées à l'oral (« faire une AdN », « considérer une ECD », « effet  $\pm I$  (ou  $\pm M$ ) »). Dans tous les cas, si une abréviation est utilisée, elle doit être développée au moins la première fois et, surtout, ne pas cacher une méconnaissance. Le fait que des grandeurs peuvent être exprimées dans plusieurs unités pose parfois problème (par exemple dans le cas de l'énergie où devraient pouvoir cohabiter eV, J, et cal sans que cela ne soit une difficulté). Des confusions de vocabulaire sont également parfois dommageables (iode/iodure, élément/groupe,...)

## **2. Chimie générale et chimie physique**

Certains énoncés proposés étaient courts et nécessitaient une grande part d'interprétation du problème. Dans d'autres cas, les candidats disposaient de documents, auquel cas leur compréhension dans le contexte du problème était une première partie indispensable.

Dans tous les cas, la discussion doit alors faire apparaître un équilibre entre des aspects qualitatifs et une approche plus quantitative ou formaliste. La première phase ne doit pas être négligée, afin de montrer une bonne familiarisation avec le problème, mais la seconde ne doit pas être repoussée aux quelques dernières minutes, d'autant plus qu'un retour sur la première phase est bienvenu au vu des résultats de la partie quantitative.

Le jury est conscient de la courte durée de l'oral et de la complexité pour un candidat de s'imprégner d'une nouvelle notion, mais un travail rigoureux est attendu : bien lire les définitions pour mieux les appréhender, commencer par évoquer les cas les plus simples, voire triviaux, utiliser des schémas pour expliquer les intuitions,... En revanche, se contenter de réciter son cours sur un sujet proche de celui abordé n'est pas une solution constructive. Commencer par quelques éléments de culture générale est intéressant mais ne doit pas devenir une partie prédominante de la résolution.

Néanmoins, une nouvelle fois, l'aspect le plus critique dans les exercices de chimie physique (en particulier en cinétique) et de chimie des solutions a été la mise en forme mathématique, un grand nombre de candidats rencontrant des difficultés lors de calculs simples : dérivées, équations algébriques du premier ou second degré, ou équations différentielles linéaires du premier ordre. Les candidats devront continuer à porter une attention toute particulière à cet aspect lors des prochaines sessions, le formalisme mathématique étant un aspect indispensable pour aboutir à une compréhension précise et rigoureuse des phénomènes étudiés ; de plus, résoudre les équations n'est pas une fin en soi lors de cet oral : il est attendu un commentaire de la solution obtenue, ce qui nécessite que les étapes de calcul soient traitées rapidement afin de passer à la partie plus chimique du problème.

De manière étonnante, certains candidats semblent penser que les outils étudiés en cours de mathématiques ne sont pas pertinents en oral de chimie, hésitant ainsi à se lancer dans la résolution de certaines équations. Cette appréhension des calculs conduit certains candidats à tenter de les contourner, ce qui les empêche de répondre quantitativement aux problèmes, et souvent qualitativement par conséquence. En effet, l'approche qualitative et la modélisation des phénomènes gagnent souvent à être menées de front : les différents termes d'une relation mathématique permettent d'éclairer la situation chimique, en particulier par l'étude de leur comportement aux limites ; en retour, la compréhension des phénomènes mis en jeu permet de

savoir quelles relations utiliser et quelles approximations faire.

Un commentaire de la solution obtenue est systématiquement attendu, typiquement sous la forme d'une étude du comportement aux limites, tout en prenant garde aux variables interdépendantes. À titre d'exemple, rappelons à ce sujet qu'en chimie des solutions, une variation de pH implique une variation des concentrations en acide et base faibles, qui ne peuvent donc pas (du moins sans justification sur certains domaines) être considérées comme constantes.

Une fois les calculs entamés, la plus grande rigueur est attendue : la confusion entre vitesse et constante de vitesse en particulier est souvent très dommageable, des expressions non homogènes sont régulièrement rencontrées, les variables intervenant dans différentes expressions sont souvent omises. Les applications numériques, lorsqu'elles sont pertinentes, doivent être menées avec soin et les ordres de grandeur vérifiés.

L'écriture de formules de Lewis ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) est souvent très longue. Rappelons qu'une classification périodique des éléments est disponible (affichée sur un mur) pour consultation si nécessaire. Les lacunes électroniques sont rarement représentées spontanément, ce qui a conduit (ici et en chimie organique) à de sérieuses difficultés pour mettre en évidence les propriétés d'acide de Lewis de composés. Sur un sujet proche, l'écriture d'équations de réaction ajustées, présentant les états physico-chimiques de chaque espèce, n'est pas toujours bien menée.

En cinétique, l'approximation de l'état quasi-stationnaire est souvent proposée automatiquement sans réel argument. Même lorsque la remarque est faite explicitement, les candidats ont du mal à s'en détacher. Cette approximation est d'une grande utilité, mais il est nécessaire de bien maîtriser également celle de l'étape cinétiquement déterminante, complémentaire et pourtant très largement ignorée par les candidats. Le passage d'un contrôle cinétique à un contrôle thermodynamique est souvent considéré exclusivement sous l'effet de la température, en négligeant qu'il s'agit en premier lieu d'un aspect temporel. La notion de modèle cinétique demeure mal comprise, beaucoup de candidats la confondant avec celle de mécanisme réactionnel. De même, la notion de coordonnée réactionnelle est souvent très mal comprise, et les candidats ont le plus grand mal à donner en donner un exemple concret qui pourrait être utilisé pour décrire une réaction donnée.

En chimie de coordination, les notions de ligands L et X n'étant pas au programme, elles ne sont pas nécessaires pour les sujets présentés. Comme mentionné dans la première partie de ce

rapport, si un candidat utilise ces notions, il risquera d'être interrogé plus en profondeur sur le sujet. L'ionisation des éléments de transition semble poser des difficultés (parfois, cela est même le cas pour la détermination de la configuration électronique de l'élément neutre, bien entendu sans entrer dans les exceptions aux règles de l'Aufbau).

La thermodynamique est souvent une partie du programme mal maîtrisée. Les candidats ne prennent généralement pas le temps de correctement définir les systèmes et de préciser les notations choisies. La relation entre enthalpie libre, enthalpie et entropie reste, de façon surprenante, mal connue, au même titre que les identités thermodynamiques ainsi que certaines relations du programme.

La chimie des solutions implique en général des calculs élémentaires, souvent correctement menés. La méthode de la réaction prépondérante étant hors-programme, son utilisation n'est pas recommandée. Rappelons que la loi de conservation de la matière donne souvent des équations utiles dans ces problèmes. Les exercices faisant appel à la notion de dosage ont souvent mis en évidence une mauvaise compréhension des principes généraux sous-jacents. Le formalisme de l'avancement pour décrire une réaction devrait être utilisé plus spontanément. Le jury a été surpris de l'absence totale de connaissances de certains candidats en ce qui concerne les couples redox les plus courants (tels que  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ).

Les phénomènes d'adsorption ne se limitent pas aux premières étapes d'une transformation conduite en catalyse hétérogène : ce phénomène bien plus général a d'autres utilisations, dont certaines ont été illustrées dans des sujets proposés.

En ce qui concerne les diagrammes binaires et la cristallographie, une erreur a été fréquemment rencontrée cette année : la notion de composé défini est bien différente de celle d'alliage et les deux n'ont pas de lien évident entre elles.

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

### **3. Chimie organique**

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

situations proches (typiquement entre un alcool et un thiol).

Les énoncés sont souvent assez riches en conditions expérimentales, à examiner soigneusement. Tout composé non introduit dans le programme est détaillé dans l'énoncé, mais il est toujours possible de demander en cas de doute. Les conditions présentées sont des conditions réelles, généralement plus complexes que celles rencontrées antérieurement par le candidat. Dans certains cas, il n'est pas toujours possible de préciser le rôle exact de chaque réactif (par exemple dans le cas de mélanges de bases ou de solvants) ; l'objectif est alors de déterminer les grandes tendances qui ont pu amener au choix d'un réactif. Enfin, sur ce sujet, rappelons que ce choix comporte parfois une part d'arbitraire (par exemple entre le sulfate de magnésium ou le carbonate de sodium en tant que dessicant) : si le jury conseille de ne pas commenter un réactif, il est inutile de perdre du temps dessus.

Les réactions fondamentales sont convenablement connues et leurs mécanismes sont correctement écrits par la majorité des candidats. Les transferts de protons dans les mécanismes sont souvent pris en considération de manière correcte (parfois de manière un peu trop rigide – certains candidats continuent à insister sur des prototropies intramoléculaires en milieu aqueux bien que cette remarque figure au rapport de l'oral pour la quatrième année consécutive). Cependant, la connaissance des mécanismes est parfois un peu superficielle et semble être un simple apprentissage par cœur, ce qui se manifeste lors des problèmes de régiochimie (par exemple pour l'époxydation par le mCPBA).

Les principaux principes de réactivité semblent assimilés et ont permis des raisonnements intéressants sur des transformations a priori inconnues des étudiants. Les définitions de nucléophilie, d'électrophilie ou d'acidité et de basicité au sens de Brønsted étaient dans l'ensemble connues, mais le lien entre ces différentes notions (en particulier entre acide de Lewis et électrophile) n'était pas toujours très clair. Cela a conduit plusieurs candidats à des erreurs étonnantes sur les réactivités comparées des aldéhydes, cétones et esters vis-à-vis d'une addition nucléophile. L'utilisation des orbitales est, quand cela est pertinent, bienvenu. Cependant, si aucune donnée orbitalaire n'est fournie, il est plus pertinent de se demander si une justification plus simple ne serait pas appropriée.

Les notions de protection et déprotection, ainsi que d'activations, étaient maîtrisées, mais leur application pratique était confuse : un certain nombre d'erreurs ont été observées sur la différence entre groupements silylés (protecteurs) et groupements soufrés (dérivés d'acides sulfoniques

activants) sur des alcools, conduisant à des analyses incorrectes de la réactivité. Même si le programme conduit naturellement à une aide pour les candidats ne connaissant pas les dérivés silylés, la confusion entre les deux est regrettable et révèle une mauvaise connaissance de la partie du cours sur l'activation des alcools.

La connaissance des ordres de grandeur de  $pK_A$  des couples acido-basiques impliquant les principaux groupes fonctionnels est importante, mais ne doit pas se limiter à la connaissance d'un tableau de valeurs, d'autant plus quand il est mal appris (voir ci-dessous pour les alcools/amines, ou le cas classique de l'acide fluorhydrique). Il est également important de savoir l'exploiter dans une situation donnée : trop de candidats font coexister acides carboxyliques et alcoolates, n'ont pas d'idée de comment former un énolate, abusent du concept de déplacement d'équilibre, ou retirent des protons en  $\alpha$  de cétones alors qu'un acide carboxylique est présent sur la même molécule. Lorsque la question leur est directement posée, ils connaissent pourtant les valeurs des  $pK_A$  des couples mis en jeu. Rappelons de plus qu'un  $pK_A$  est associé à un couple acido-basique et non à une espèce. Si des raccourcis de langage sont bien entendu acceptables, il ne faut pas que cela soit au détriment de la compréhension chimique, typiquement dans le cas des espèces amphotères telles que des alcools ou des amines.

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

La chimie organique ne doit pas se limiter à l'apprentissage de conditions « standard ». À ce titre, une attention importante est portée à la connaissance des conditions expérimentales et à leur justification : noter «  $H^+$  » pour une catalyse acide n'est pas suffisant et le choix d'un acide particulier (ou le fait que le choix est indifférent) doit être expliqué. De même, le rôle des solvants continue à être souvent mis de côté, voire totalement négligé ; des questions directes aux candidats ont souvent révélé d'importantes lacunes à ce sujet.

Dans la même idée, un réactif rappelant un exercice ou une réaction connue pourra avoir d'autres types de réactivité en fonction des conditions réactionnelles. À titre d'exemple, les  $\alpha$ -

énones ont une réactivité riche qui ne se limite pas à la réaction de Michaël.

Les notions de réduction et d'oxydation en chimie organique semblent très obscures pour un grand nombre de candidats : des réductions au  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ou des oxydations par des hydrures complexes ont été proposées, et même devant l'écriture, souvent correcte, des demis-équations électroniques associées, le vocabulaire demeurerait inadapté.

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

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

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

Une partie des exercices ont porté sur des études rétrosynthétiques. Le jury tient à souligner,

comme mentionné dans la première partie de ce rapport, que ces exercices impliquant une très grande liberté pour le candidat ne nécessitent pas d'être terminés pour avoir une bonne ou excellente évaluation. En revanche, il est indispensable que le candidat propose des idées raisonnables, c'est-à-dire fondées sur ses connaissances, et tenant compte des spécificités des molécules de départ et d'arrivée. Certains aspects doivent être étudiés (stéréochimie, régiochimie...) mais l'examineur peut recadrer l'étude si ces aspects sortent du cadre du programme et de ce qu'il est raisonnable d'attendre d'un candidat. Une nouvelle fois, si un candidat tient absolument à parler de ces aspects, le jury le laissera faire, mais cela n'aura aucune incidence (ni positive, ni négative) sur son évaluation. Il est également recommandé de faire attention au vocabulaire de la rétrosynthèse, qui n'est pas l'inverse de celui de la synthèse. À titre d'exemple, si une molécule présente un ester, le passage à la molécule précédente ne se fait pas par saponification.

Enfin, il est important de rappeler, une fois de plus, que le programme de l'épreuve est celui de CPGE. Si les mécanismes proposés par un candidat ne sont pas reliés, au moins marginalement, à des mécanismes rencontrés en cours, ils ont toutes les chances d'être erronés.

## Annexe : quelques exercices donnés en 2019

Rappelons que ces exercices ne sont pas destinés à être traités seuls par un candidat mais dans le cadre d'une discussion avec un examinateur. En particulier, certaines étapes des synthèses organiques étaient l'occasion d'une discussion sur les problèmes posés par l'étape et n'attendaient pas de solution définitive et/ou de mécanisme/réactif précis.

### Chimie générale

#### Exercice 1

1. Quel est le principe de la centrifugation ? Distinguer les cas de mélanges hétérogènes et homogènes.
2. À partir des résultats reportés ci-dessous, déterminer le nombre de molécules de détergent associées à chaque molécule de FhuA.

Conditions expérimentales et résultats :

On centrifuge ( $\omega = 8\,000 \text{ tour min}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ) une solution aqueuse ( $\rho = 1,004 \text{ g cm}^{-3}$ ) d'un peptide (noté FhuA,  $M_s = 78\,804 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $v_a^\infty = 0,776 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) en présence de maltoside de dodécyle (un détergent,  $M_d = 511 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Une fois un équilibre de centrifugation atteint, l'absorbance ( $A$ ) de la solution à 280 nm est mesurée et  $\ln A$  est tracé en fonction de  $r^2$  où  $r$  est la distance à l'axe de rotation de la centrifugeuse.

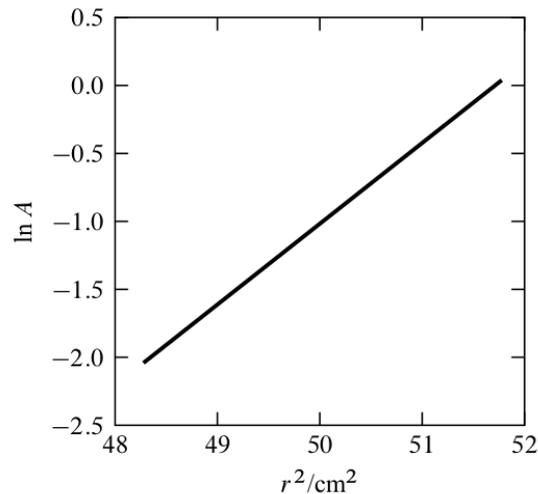
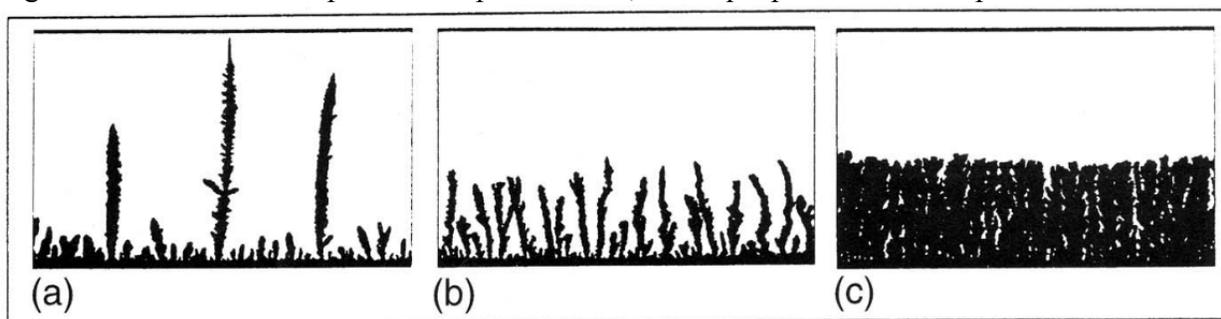


Figure adaptée de P. Boulanger et al. *Biochemistry*, 1996, 35, 14216

## Exercice 2

1. On considère un système composé de deux tiges de zinc métallique de 0.25 mm de diamètre et 5 cm de longueur. Un électrolyte est placé entre les tiges, et le dispositif est scellé entre deux plaques en verre. Que se passe-t-il si l'on applique une différence de tension entre les deux tiges ?
2. Commenter la figure 1.
3. À partir de la figure 2, déterminer la mobilité des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .

Figure 1 : courant arrêté après un temps arbitraire, identique pour les trois expériences



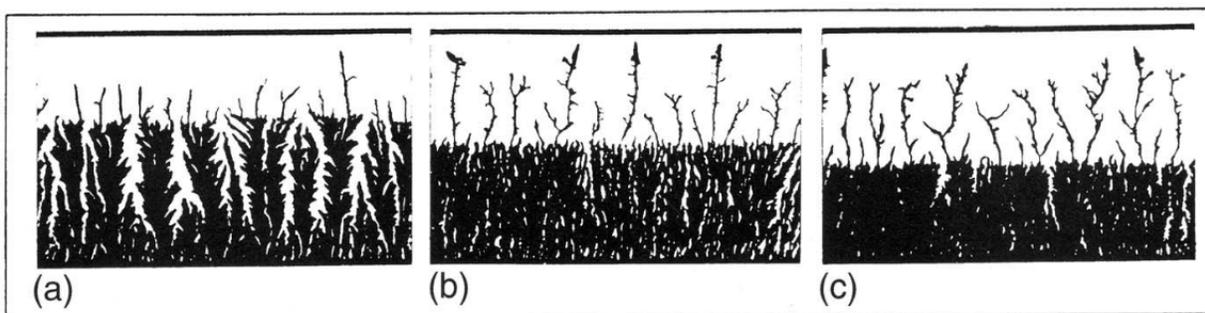
Solutions utilisées :

a : 10 mL de solution de  $\text{ZnSO}_4$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

b : 10 mL de solution de  $\text{ZnSO}_4$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + 0,03 mL de solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

c : 10 mL de solution de  $\text{ZnSO}_4$  à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + 0,3 mL de solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Figure 2 : courant arrêté après un temps arbitraire, identique pour les trois expériences



Solutions utilisées :

a : 10 mL de solution de  $\text{ZnSO}_4$  à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  + 0,06 mL de solution de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

b : 10 mL de solution de  $\text{ZnSO}_4$  à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  + 0,06 mL de solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

c : 10 mL de solution de  $\text{ZnSO}_4$  à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  + 0,06 mL de solution de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Images tirées de A. Kuhn, F. Argoul, *J. Chem. Edu.* **1994**, 71, A273

### Exercice 3

#### *Partie 1*

Ces images sont extraites d'une vidéo qui présente la destruction d'un cadenas en aluminium avec du gallium liquide. (<http://www.youtube.com/watch?v=k919f7Qi4es&vl=en>) Commentez.



1



2



3



4



5

#### *Partie 2*

Les alliages Gallium/Aluminium ont récemment été proposés comme combustible possible de véhicules dans le futur, car permettant la production de  $H_2$  utilisé ensuite pour une pile à combustible (Petrovic et Thomas, DOE internal report, 2008).

1. Discutez le fonctionnement d'un tel moteur, son intérêt par rapport à l'utilisation directe de  $H_2$  comprimé, la composition optimale de l'alliage, et pourquoi cela ne marche pas avec de l'aluminium pur.
2. Calculer la quantité d'alliage Al (80%) / Ga (20%) nécessaires pour faire 100 km en Toyota Mirai.
3. Globalement, quels en sont les avantages et les inconvénients ?

### Document 1

La Toyota Mirai est la première voiture à pile à combustible construite et commercialisée à l'échelle industrielle. Son réservoir à dihydrogène a une capacité de 90 L pour une pression maximale de 700 bars. L'autonomie annoncée est de 500 km (site officiel Toyota).

### Document 2

Stabilité thermodynamique des hydroxydes d'aluminium (Petrovic et Thomas, DOE internal report, 2008).

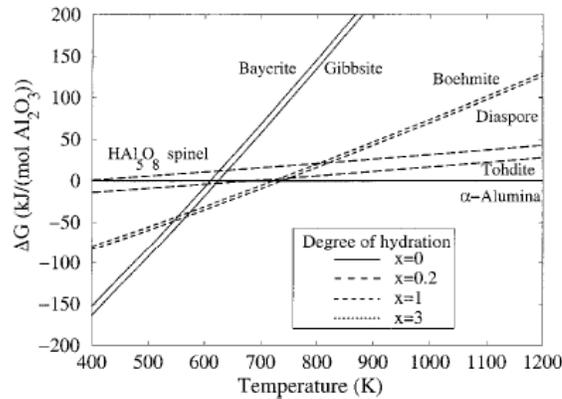


Figure 6. Gibbs free energy of the aluminum hydroxides compared to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (see eq 3), as a function of temperature and for different aluminum hydroxides. The energy is expressed per  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formula unit.

TABLE 8: Thermodynamical Stability of Aluminum Hydroxides (See Text for Definitions)

compound	unit cell $\gamma[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$	$\Delta G(298 \text{ K})$ (kJ/(mol $\text{Al}_2\text{O}_3$ ))	$T_{\text{inv}}$ (K)	$T_{\text{exp}}^a$ (K)
$\alpha$ -alumina	$2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0\text{H}_2\text{O}]$	0		
tohdite	$5[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}]$	-17.7	698	> 900
boehmite	$2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	-97.5	719	> 720
diaspore	$2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	-101.4	731	770
bayerite	$8[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	-206.8	609	> 500
gibbsite	$8[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	-217.5	624	> 570

*Document 3*

Grandeurs standards de réaction à différentes températures (Petrovic et Thomas, DOE internal report, 2008).

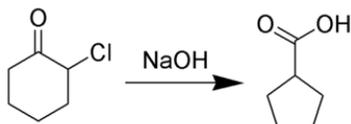
<b><math>2/3\text{Al} + \text{H}_2\text{O} = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2(\text{g})</math></b>			
<b>T</b>	<b><math>\Delta\text{H}</math></b>	<b><math>\Delta\text{S}</math></b>	<b><math>\Delta\text{G}</math></b>
<b>C</b>	<b>kJ/mol h<sup>2</sup></b>	<b>J/K</b>	<b>kJ/mol h<sup>2</sup></b>
0	-272	62.1	-289
100	-275	51.1	-294
200	-279	43.1	-299
300	-283	35.5	-303
400	-288	27.3	-306
500	-294	18.1	-308
600	-303	7.80	-310
700	-320	-11.3	-309
800	-333	-23.7	-308
900	-348	-37.1	-305
1000	-366	-51.6	-304

## Chimie organique

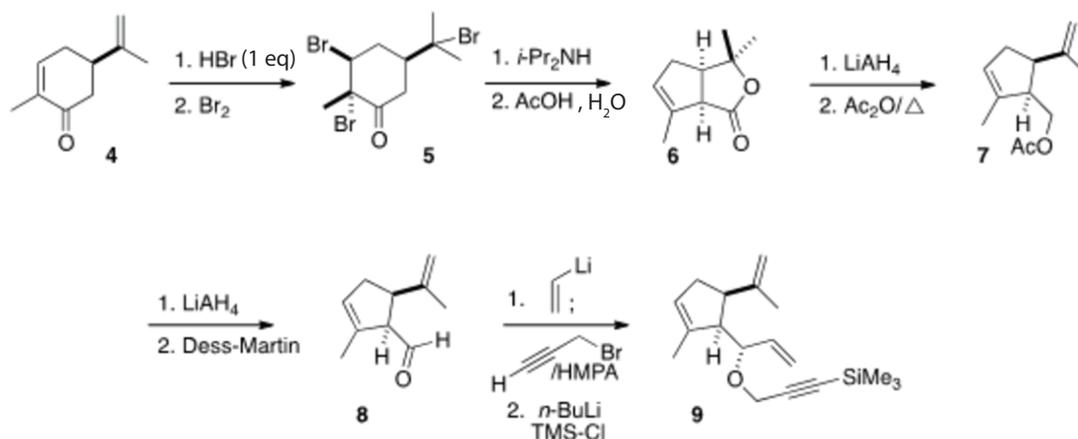
### Exercice 1

On s'intéresse à quelques étapes de la synthèse de l'eupalinilide.

1. Proposer un mécanisme pour la réaction suivante :



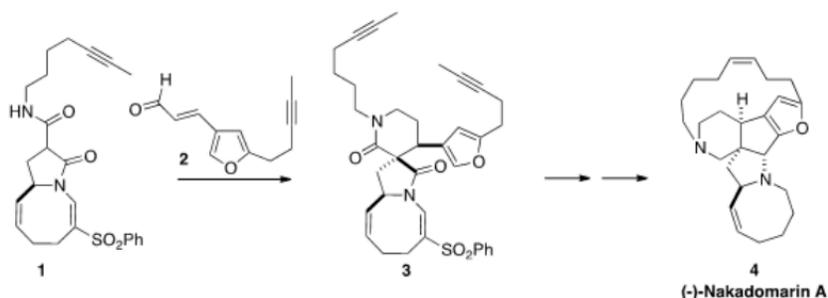
2. Expliquer la suite de réactions suivantes, et écrire les mécanismes correspondants.



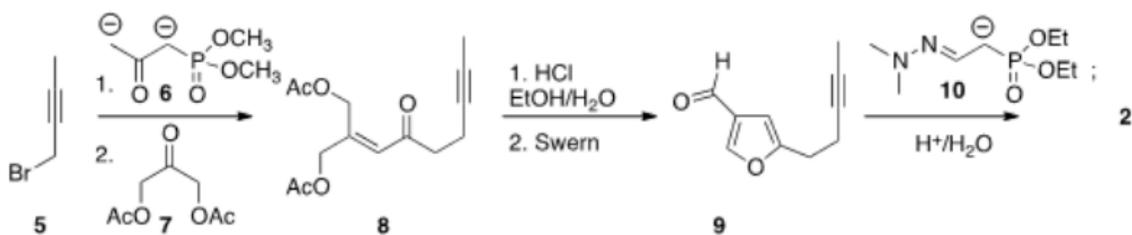
Notes : l'addition d'un dihalogène sur un alcène donne lieu à une halogénéation de chacun des carbones insaturés. La réaction de Dess-Martin est une oxydation ménagée des alcools. Les organo-lithiens réagissent comme les organo-magnésiens.

## Exercice 2

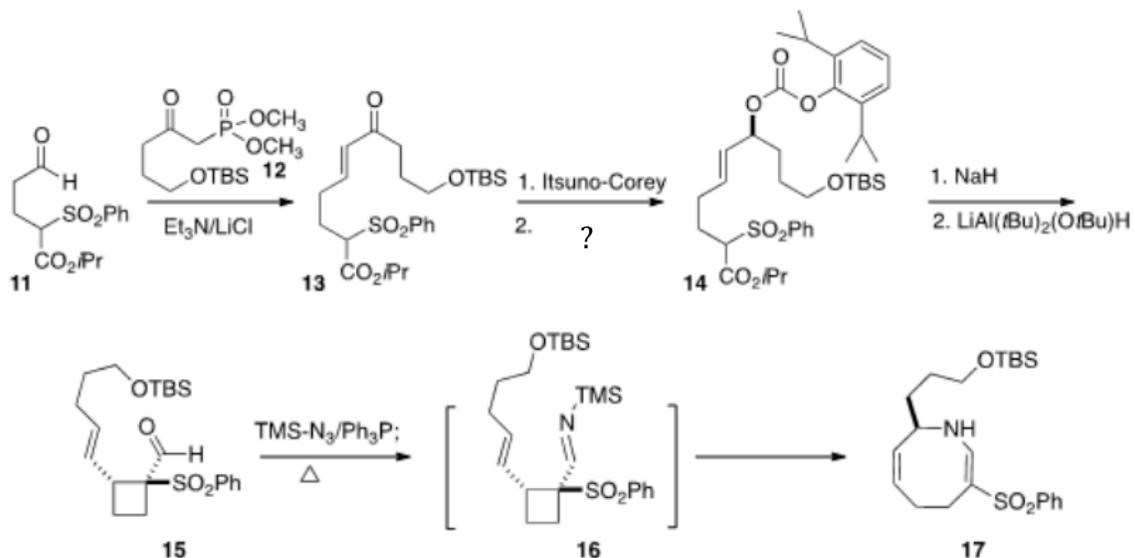
La synthèse totale de la nakodominine procède par les intermédiaires suivants :



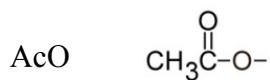
1. Commenter et expliquer les étapes de la formation de **2** :



2. Commenter la formation de **14** à partir de **11**, et de **17** à partir de **15** :



Notes :



La réaction de Swern est une oxydation ; celle d'Itsuno-Corey une réduction. TMS-N<sub>3</sub> et Ph<sub>3</sub>P se condensent pour former une phosphinimine TMS-N=PPh<sub>3</sub>.

### Exercice 3

1. Comment passer de A à B en deux étapes hors hydrolyse ?
2. Proposer l'étape manquante pour passer de B à D.

