

# **Rapport de l'épreuve orale de Chimie Ulm**

## **Concours PC 2015**

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

L'épreuve orale de Chimie a été passée par 95 candidats admissibles (sur 100 initialement prévus). Les notes se répartissent de 4 à 18, avec une moyenne de 12,3 et un écart-type de 3,4.

L'oral dure une heure. Deux exercices (un de chimie organique et un de chimie générale) ont été proposés à chaque candidat qui pouvait traiter un thème ou l'autre en premier. Les sujets ont été donnés au tableau, sans préparation. Cette organisation ne sera pas nécessairement reconduite pour les sessions à venir.

En moyenne, les candidats ayant passé l'épreuve de Chimie ont montré un niveau correct. Les prestations ont néanmoins été très hétérogènes : quelques très bons passages ont été appréciés, mais un certain nombre de prestations très faibles ont été observées.

Les attentes du jury ainsi que les principales forces et faiblesses des candidats au concours 2015 sont développées dans les pages qui suivent. Quelques exemples d'exercices posés cette année sont également donnés en annexe, afin d'aider les futurs candidats à préparer l'épreuve.

### **I - Objectifs de l'oral de Chimie**

Il s'agit dans cette épreuve de tester la capacité de réflexion des candidats sur des problèmes permettant de couvrir une grande partie des thèmes abordés en classes préparatoires. Les énoncés peuvent être très laconiques ou plus détaillés. Le plus important est d'exposer une démarche et une argumentation construites : même si une réponse définitive n'est pas apportée aux questions de l'énoncé, la rigueur et la clarté sont les aspects essentiels.

Dans ce cadre, un comportement attentiste ou, à l'opposé, le fait de proposer trop de pistes sans jamais en développer est pénalisé. Les candidats ne doivent pas attendre de validation des examinateurs avant de poursuivre, l'autonomie dans le raisonnement étant une qualité recherchée. Ils sont invités à discuter de leurs idées qui, dès lors qu'elles ont été argumentées, sont intéressantes : une erreur n'est jamais rédhibitoire si le candidat ne s'y enferme pas et

parvient à expliquer pourquoi son idée initiale n'était pas une bonne piste. Il est également conseillé de bien prendre en compte les conseils du jury, qui ne seront pas nécessairement répétés.

Les examinateurs rappellent que le programme de l'oral de Chimie correspond au programme de classes préparatoires de la filière PC. Aucune notion hors-programme n'est nécessaire pour résoudre les problèmes posés. Certains candidats cherchent cependant, notamment en chimie organique, à mettre en avant des connaissances hors-programme. Une telle attitude présente des risques, ces candidats s'exposant à être interrogés plus en profondeur sur les sujets qu'ils abordent. Même dans le cas où les connaissances hors-programme s'avèrent bien maîtrisées, la solution proposée par ces candidats n'est pas davantage valorisée qu'une résolution propre et argumentée de l'exercice dans le respect du programme, qui doit lui être parfaitement assimilé.

À ce propos, il est important de signaler que l'épreuve porte sur le programme de chimie des deux années de classes préparatoires. En particulier, les notions de première année (cinétique chimique, oxydo-réduction,...) sont exigibles et ne doivent pas être négligées. Ces remarques doivent être complétées par le fait que les compétences sont un aspect important du programme, mais que l'aspect connaissances est aussi important et ne peut être négligé.

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

Même si cela n'est pas formellement exigible et n'a pas été pénalisé, la non-connaissance d'abréviations ou de nomenclature classique est surprenante (mCPBA, acétone, THF, tBu, nitro, angström, zwitterion, lactone...). De même, la non-connaissance de certains réactifs probablement rencontrés de nombreuses fois en cours et en TD, tels que les hydrures complexes en synthèse organique, est étrange. Certaines abréviations sont utilisables à l'écrit mais ne sont pas recommandées à l'oral ("faire une AdN", "considérer une ECD"...).

L'utilisation du tableau n'est pas toujours optimisée. Les candidats ne doivent pas hésiter à écrire des éléments de réflexion, même provisoires, des mécanismes ou à faire des calculs sur un coin du tableau, comme sur un brouillon. En revanche, il est conseillé d'écrire le

mécanisme ou le calcul définitif de manière claire afin d'éviter des erreurs, et de ne pas effacer trop rapidement le tableau.

## **II - Chimie générale**

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

Le jury a néanmoins constaté des lacunes dans la compréhension qualitative des phénomènes d'oxydo-réduction : le caractère oxydant de l'eau n'est pas évident pour un certain nombre de candidats, et le passage en solution d'un métal est trop rarement identifié comme une oxydation.

Le plus critique dans les exercices de chimie physique et de chimie des solutions a cependant souvent été la mise en forme mathématique, un certain nombre de candidats rencontrant des difficultés lors d'opérations aussi simples que la résolution d'équations du second degré ou d'équations différentielles du premier ordre. Les candidats devront porter une attention toute particulière à cet aspect lors des prochaines sessions, le formalisme mathématique étant un aspect indispensable pour aboutir à une compréhension précise et rigoureuse des phénomènes étudiés.

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

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 ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) est parfois laborieuse. De même l'écriture d'équations de réaction ajustées, présentant les états physico-chimiques de chaque espèce, n'est pas toujours bien menée.

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

### **III - Chimie organique**

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

Parmi les connaissances du nouveau programme correctement maîtrisées, on peut citer en particulier les notions de protection et déprotection ainsi que l'analyse des cycles catalytiques très simplifiés et les notions de pré-catalyseur/espèce catalytique.

Les principaux principes de réactivité semblent assimilés et ont permis des raisonnements intéressants sur des transformations a priori inconnues des étudiants. Les notions de nucléophilie, d'électrophilie ou d'acidité et de basicité au sens de Brønsted étaient connues.

À ce sujet, la connaissance des ordres de grandeur de  $\text{pK}_A$  des couples acido-basiques impliquant les principaux groupes fonctionnels est importante, mais il est également important de savoir l'exploiter dans une situation donnée : trop de candidats font coexister acides carboxyliques et alcoolates ou retirent des protons en  $\alpha$  de cétones alors qu'un acide carboxylique est présent sur la même molécule, même si, lorsque la question leur est directement posée, ils connaissent les valeurs des  $\text{pK}_A$  des couples mis en jeu.

Plus généralement, 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.

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

La chimie organique ne doit pas se limiter à l'apprentissage de conditions « standard ». À ce titre, une attention importante est portée à la connaissance des conditions expérimentales et à leur justification : noter « H<sup>+</sup> » pour une catalyse acide n'est pas suffisant et le choix d'un acide particulier (ou le fait que le choix est indifférent) doit être expliqué. De même, le rôle des solvants est souvent mis de côté, voire totalement négligé.

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

Parmi les réactions au programme, les réactions de formation de liaisons doubles C=C sont mal maîtrisées : de nombreux candidats ne pensent pas spontanément à la réaction de Wittig lorsqu'un ylure de phosphonium est donné dans l'énoncé (et encore moins en rétrosynthèse...), et la métathèse est très peu envisagée. Le jury a également noté un manque de recul sur l'oxydation de Lemieux-Johnson : de nombreux candidats ne semblaient pas connaître les rôles respectifs du tétr oxyde d'osmium et du périodate de sodium, ce qui les a conduits à proposer des séquences de plusieurs étapes, passant par un alcène, pour la coupure oxydante d'un diol vicinal.

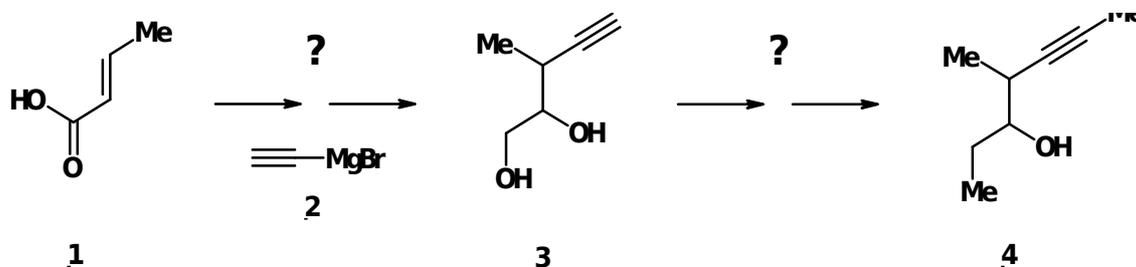
La stéréochimie est globalement mal prise en compte. C'est particulièrement flagrant dans le cas de la réaction de Diels-Alder, pour laquelle le mécanisme est connu mais peu approfondi (les liaisons qui « tournent » ou autres moyens mnémotechniques devraient être

replacés à leur juste place, l'approche endo ou exo est souvent confondue avec une approche par-dessus ou par-dessous).

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 équivalence de réactivité, et d'éviter l'invention de mécanismes peu probables.

## Annexe : quelques exercices donnés en 2015

### Exercice n°1



Proposer une synthèse de **3**, puis de **4** à partir, entre autres, de **1** et **2**.

### Exercice n°2

On s'intéresse à la cinétique et au mécanisme de décomposition de l'acide peroxybenzoïque en acide benzoïque, en solution aqueuse.

On fait les observations expérimentales suivantes :

- L'inverse de la concentration en peracide varie de manière linéaire avec le temps (pente  $k_0$ ).
- La constante  $k_0$  dépend fortement du pH (voir figure).
- Elle dépend également, bien que dans une moindre mesure, de la présence de substituants sur le cycle aromatique (voir tableau).

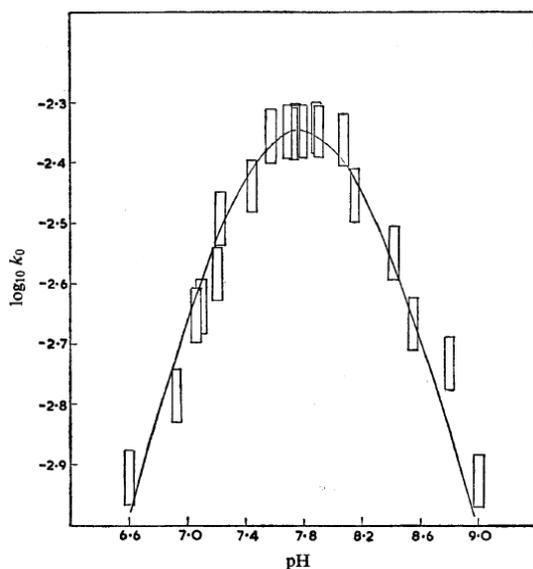


Fig. : Variation de  $\log_{10} k_0$  avec le pH pour l'acide peroxybenzoïque, à 25°C.

substituant	$k_0$ (x $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
p-méthoxy	4,9
p-méthyl	4,7
-	4,5
p-fluoro	5,2
p-chloro	7,5
m-chloro	7,7
p-nitro	10,6

Tab. : Valeurs de  $k_0$  pour différents substituants du cycle aromatique, à pH 7,78 et à 25°C.

On donne le  $pK_a$  de l'acide peroxybenzoïque :  $pK_A = 7,78$ .

- 1) Proposer un mécanisme rendant compte de ces observations.
- 2) Exprimer  $k_0$  en fonction de la concentration en protons. Conclure sur la validité du mécanisme.

### Exercice n°3

On considère un mélange de deux énantiomères (notés R et S).

- 1) Quelles sont les propriétés de deux énantiomères ? Comment les séparer ?

On s'intéresse au cas particulier de la réaction d'un mélange racémique avec un composé énantiopur  $A^*$ . Les réactions sont supposés du premier ordre par rapport à R et à S et de constantes respectives  $k_R$  et  $k_S$ . On note  $s = k_R/k_S$  (supposé supérieur à 1) et  $c$  le taux de conversion.

On suppose également que R et S donnent respectivement deux composés R' et S' énantiomères.

- 2) Illustrer cela à l'aide d'un diagramme énergétique. Exprimer  $s$  en fonction de grandeurs apparaissant sur ce diagramme.

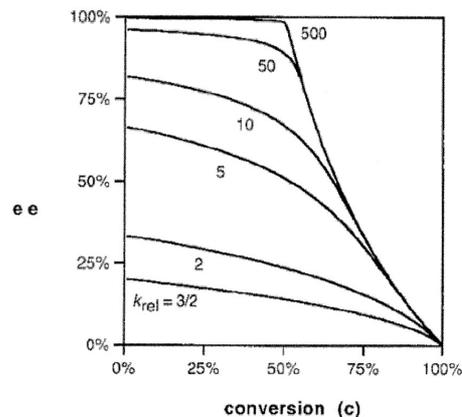
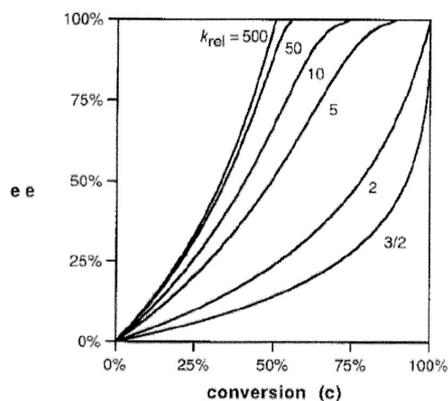
- 3) Qu'est-ce que l'excès énantiomérique ? [définition donnée si non connue]

- 4) Montrer que :

$$s = \frac{\ln[(1-c)(1-ee_{react})]}{\ln[(1-c)(1+ee_{react})]}$$

- 5) Donner l'allure des courbes  $ee_{react} = f(c)$  et  $ee_{prod} = f(c)$  en fonction de  $s$ .

[Puis les courbes étaient données]



- 6) Commenter ces courbes

- 7) Que se passe-t-il si A n'est pas énantiopur ?

8) Quelle est l'influence d'un équilibre entre R et S ? Exemple connu ?

### Exercice n°4

1) Qu'est-ce que l'urée ? Importance historique ? Biologique ?

Une manière de préparer les urées se fonde sur le réarrangement de Curtius :



Le passage de l'intermédiaire [1] à [2] se fait en chauffant. On observe la libération d'un gaz.

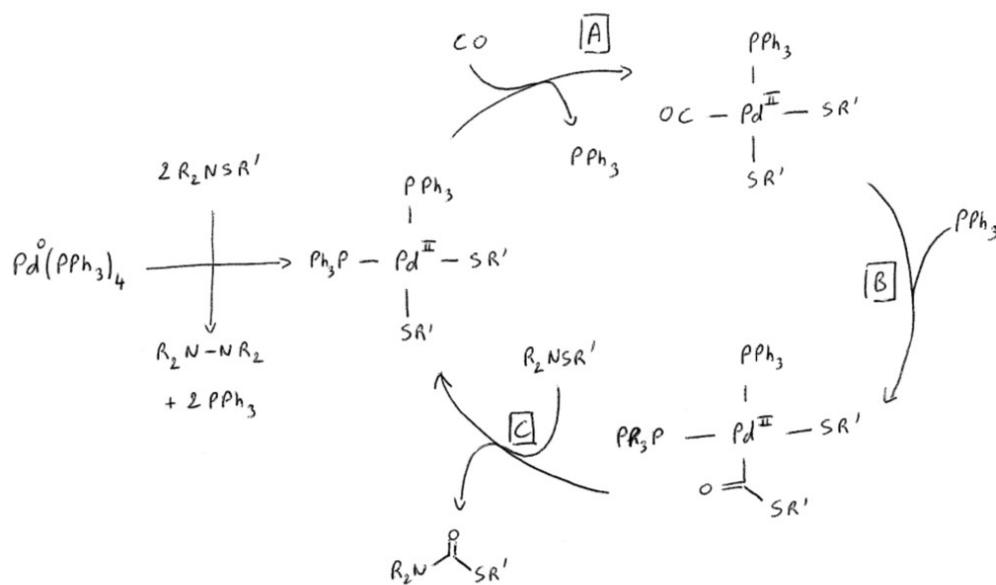
2) Donner les structures des intermédiaires et proposer les mécanismes impliqués.

3) Quelles analogues soufrés peut-on concevoir ?

[Donné : thiourées et isothiourées]

4) Comment modifier la synthèse précédente pour obtenir une isothiourée ?

Une autre préparation se fonde sur un cycle catalytique impliquant du palladium.



5) Commenter les différentes étapes de ce cycle. Que peut-on dire de l'étape C par analogie avec la réaction de métathèse ?

6) Proposer une synthèse du composé  $\text{Et}_2\text{N}-(\text{C}=\text{N}-\text{Ph})-\text{SPh}$

Ce composé peut être préparé à partir de  $\text{Et}_2\text{N-SPh}$  et  $\text{R}'\text{-NC}$  (isocyanate) en présence d'un composé [3] dans le toluène en chauffant 2h à  $80^\circ\text{C}$ .

7) Analyser la réactivité des composés en présence (sans tenir compte de [3]).

8) Sachant que l'un des intermédiaires proposé est  $\text{R}'\text{-N}^+\text{C-SPh}$ , proposer un mécanisme (sans tenir compte de [3]).

9) À partir de cette ébauche de mécanisme, donner la nature de [3]. Quel réactif proposer ?