

Épreuve orale de Chimie - Filière PC

Le présent document propose deux planches d'oral.

Chaque planche comprend deux sujets distincts qui portent sur des domaines différents de la chimie (l'un est à dominante organique, l'autre comporte davantage de chimie inorganique). Le « sujet A » est préparé pendant 30 minutes (avec souvent l'usage de l'outil informatique) puis est présenté pendant 15 minutes environ. Le « sujet B » est traité directement au tableau sans préparation préalable.

Chaque planche est ici commentée en italique.

Les spécificités des différentes parties et les attentes des examinateurs sont proposées pour donner des pistes de réflexion, mais ne constituent pas une liste exhaustive d'initiatives possibles du candidat. Les examinateurs sont tous les ans très agréablement surpris par les initiatives pertinentes des étudiants, et espèrent l'être encore de manière aussi positive pour les années à venir.

Nous rappelons qu'un oral dynamique et pertinent doit mettre en évidence une prise d'initiative, une mise en perspective des connaissances.

Sujet « A » de chimie organique - Synthèse d'une lactone

Hückel

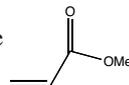
L'exercice évalue largement le programme de chimie organique de seconde année (contrôle frontalier, réaction de Diels-Alder, réduction par un hydrure, mécanisme d'addition-élimination sur un analogue de chlorure d'acyle, hydrolyse d'un nitrile), de travaux pratiques, ainsi que plusieurs notions de première année (substitution nucléophile, action d'un dihalogène sur un alcène, effet de solvant).

Tout au long de la présentation, la précision du vocabulaire utilisé, la qualité des schémas, la capacité à établir un dialogue scientifique de qualité seront évaluées.

Lors de l'accueil du candidat, l'examineur explique les fonctionnalités du logiciel que l'étudiant est amené à utiliser et présente la modélisation d'une ou plusieurs molécules similaires à celle que l'étudiant devra étudier (logiciel Hückel, auteur Jean-Yves Magna, téléchargeable gratuitement sur le site <http://www.jymagna.com>).

1. Structure de A

a. Donner en nomenclature systématique le nom de la molécule A de structure



- b. La structure précédente présente-t-elle un système délocalisé ? Si oui, préciser le nombre et la nature des électrons concernés.
 c. À l'aide du **logiciel Hückel**, modéliser A pour déterminer ses orbitales frontières.

Outre la nomenclature, on attend ici une modélisation qui correspond à un choix de l'étudiant, qui utilisera l'outil informatique en ayant prévu un aspect du résultat : il vérifiera le nombre d'électrons du système pi qu'il choisit de considérer dans sa modélisation (ici 8 s'il prend en considération le méthyle, ou 6 s'il arrête le système à l'oxygène apportant deux électrons au système pi).

2. Réaction de Diels-Alder

- a. Rappeler très succinctement les caractéristiques de la réaction de Diels-Alder sur le plan de la régiochimie et de la stéréochimie.
 b. Le composé A constitue-t-il un bon ou un mauvais diénoophile ? Justifier qualitativement.
 c. On étudie la réaction de Diels-Alder entre le cyclohexadiène et A. Quel est le nombre de régioisomères susceptibles d'être obtenus ? Qu'en est-il du nombre de stéréoisomères ?
 d. En modélisant le cyclohexadiène par le butadiène, donner en justifiant la réponse la structure spatiale du composé majoritaire (noté B) obtenu par la réaction de Diels-Alder entre le cyclohexadiène et A.

L'étudiant doit succinctement développer une question de cours, en l'orientant vers deux notions bien précises. Il peut prendre l'initiative de développer un ou deux exemples concrets (diènes et diénoophiles avec substituants judicieusement choisis) qui illustreront son propos.

L'étudiant est amené à discuter d'effets électroniques de substituants, et à réinvestir dans un cas concret les différents résultats classiques du cours qu'il vient de présenter. L'énoncé laisse ici une entière liberté au candidat : au tableau peuvent apparaître soit un diagramme énergétique avec représentation schématique des orbitales, soit une approche en perspective des réactifs avec justifications succinctes mais précises, soit un déplacement de doublets autour de représentations planes correctement positionnées... Dans tous les cas, une présentation claire du tableau est attendue.

3. Activation de fonction

B est traité par LiAlH_4 dans l'éther anhydre. Après hydrolyse, on isole C qui est dissous dans la pyridine anhydre puis traité à 0°C par le chlorure de mésyle $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. On obtient alors D. Le numéro atomique du soufre est 16.

- Donner la formule topologique de C.
- Donner le schéma de Lewis du chlorure de mésyle ; écrire alors la structure de D et le mécanisme de sa formation.
- Pourquoi peut-on qualifier la transformation de C à D d'« activation » de fonction ?

L'étudiant développe ses compétences en chimie autour de transformations classiques du cours et de transformations guidées par l'énoncé : la structure de Lewis doit rappeler une analogie de réactivité avec un réactif classique du cours. L'identification du bon groupe partant formé après mécanisme d'addition suivie d'élimination (et de déprotonation par la pyridine) ne pose en général pas de difficulté au candidat.

4. Aménagement fonctionnel

D est traité pendant 14h à 110°C par une solution de cyanure de sodium dans le DMF (diméthylformamide ou N,N-diméthylméthanamide). On obtient après extraction le composé E.

- Justifier le qualificatif de solvant « dipolaire aprotique » pour le DMF.
- À partir d'un schéma de Lewis, justifier les propriétés nucléophiles de l'ion cyanure.
- Nommer le type de mécanisme conduisant à E et justifier précisément l'emploi du DMF.

Cette série de questions permet de discuter autour du choix du solvant, en développant la discussion selon les capacités du candidat.

5. Protocole expérimental

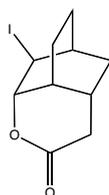
E est traité par une solution de potasse à 155°C. La réaction qui se produit occasionne un dégagement gazeux. Après divers traitements opératoires, on obtient une solution étherée dont on isole un composé F de formule brute $C_{10}H_{14}O_2$.

- Quelle est la nature du gaz dégagé ?
- Dénombrer les insaturations de F. Quelle est la (nouvelle) fonction organique présente dans ce composé ?
- Proposer une succession de divers traitements opératoires permettant d'obtenir la solution étherée.
- Comment récupérer F à partir de la solution étherée ?

L'étudiant est amené à discuter autour de choix expérimentaux : il est évalué sur sa capacité à se projeter dans une situation de laboratoire analogue à celles auxquelles il a été confronté lors des séances de travaux pratiques.

6. Cyclisation intramoléculaire

On traite d'abord F par une solution aqueuse de soude à 50% jusqu'à dissolution complète, puis par du diiode dissous dans une solution aqueuse contenant de l'iodure de potassium. On extrait la phase aqueuse à l'éther puis on obtient la lactone G de formule :



- Pourquoi le diiode est-il dissous dans une solution aqueuse contenant de l'iodure de potassium et non dans l'eau pure ?
- Expliquer la formation de G en proposant un mécanisme réactionnel.

Cette dernière partie, moins guidée, permet à l'étudiant qui sait prendre du recul de se rassurer dans les choix de structures organiques qu'il a faits dans les questions précédentes.

Avant sa prestation orale, l'étudiant peut penser à préparer son discours sur certaines parties, notamment une introduction brève à l'exercice s'il en a compris les grandes lignes. Il est invité à rassembler tout son dynamisme et ses compétences techniques pour une présentation de sa préparation qui durera 15 minutes, ce qui impliquera des choix de sa part. Un vocabulaire technique introduit proprement et à bon escient permet quelquefois d'économiser beaucoup d'écritures au tableau.

Sujet « A » de chimie générale - solubilité du dioxygène

SOLUBILITE O2.g2d

L'exercice est principalement centré sur les interactions intermoléculaires, en ouvrant le champ à la discussion du côté de la cristallographie, des polymères, et de la thermodynamique de la dissolution avec les notions de constante de Henry, de variance et de déplacement d'équilibre.

Tout au long de la présentation, la précision du vocabulaire utilisé, la qualité des schémas, la capacité à établir un dialogue scientifique de qualité seront évaluées.

Lors de l'accueil du candidat, l'examineur explique les fonctionnalités du logiciel que l'étudiant est amené à utiliser et présente dans le cas présent une régression linéaire quelconque à partir du tableau de valeurs proposé, valeurs déjà rentrées dans le fichier informatique proposé (logiciel graph2d, auteur Jean-Yves Magna, téléchargeable gratuitement sur le site <http://www.jymagna.com>). Si l'étudiant a des problèmes de manipulation du logiciel, il est autorisé à solliciter une aide ponctuelle durant sa préparation.

Données :

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le zéro absolu correspond à $-273,15^\circ\text{C}$.

Numéros atomiques et masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

	H	He	C	N	O	Ne	Ar
Z	1	2	6	7	8	10	18
$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1,0	4,0	12	14	16	20	40

I. L'eau, liquide organisé

1. Montrer sur un schéma en perspective l'organisation idéale autour d'une molécule d'eau dans l'eau liquide pure. Indiquer clairement les interactions principales expliquant la cohésion intermoléculaire, et donner la définition de l'interaction principale.

Une représentation claire d'un tétraèdre est attendue. L'initiative de la présentation est laissée au candidat qui peut déjà introduire une structure qu'il réinvestira au (I.3) et parler de géométrie autour de la molécule d'eau à l'aide du modèle VSEPR. Il doit cependant définir à l'aide d'un vocabulaire simple et précis la notion de liaison hydrogène, en ajoutant selon sa culture des ordres de grandeurs énergétiques.

2. Par analogie avec les polymères : si les interactions citées ci-dessus pour la cohésion de l'eau étaient des liaisons chimiques, quelle serait la fonctionnalité de la molécule d'eau ? Proposer un monomère ayant cette valeur de fonctionnalité. Quel type de polymère forme-t-on par polymérisation de ce type de molécule ?
3. En considérant une eau modèle où la distance entre deux atomes d'oxygènes proches voisins est constante et vaut 275 pm pour chaque molécule d'eau et que toutes les molécules d'eau sont investies dans une organisation semblable à celle du (I.1), estimer avec deux chiffres significatifs la masse volumique maximale de ce modèle d'eau. Cette valeur constitue-t-elle une valeur minimum ou maximum pour l'eau liquide ? Expliquer.

L'étudiant est laissé face à des questions un peu plus déroutantes au premier abord. Une relecture de chaque terme de la question confrontée à un schéma clair pour la réponse (I.1) devrait permettre de canaliser la réflexion, d'une part vers les polymères hautement réticulés, d'autre part vers un modèle régulier d'agencement de molécules d'eau : le modèle de la glace cubique du cours.

Si l'étudiant n'a pas finalisé sa réflexion lors de sa préparation, selon le dynamisme de l'étudiant à la question (I.1), l'examineur peut engager la discussion s'il pense que l'étudiant a déjà prouvé ses talents de communication. L'examineur peut aussi inviter l'étudiant à aller dans un premier temps au bout de ce qu'il a su traiter dans le sujet, pour ensuite en fonction du temps restant revenir sur les questions qui n'ont pas été approfondies initialement. L'étudiant ne pourra alors revenir sur ces questions que s'il dynamise suffisamment le reste de son oral pour garder un temps convenable d'échange avec l'examineur. Un oral efficace passe aussi par une bonne gestion du temps par le candidat.

II. Solubilité de quelques gaz dans l'eau

1. Pourquoi l'argon et le néon ont-ils une solubilité non nulle dans l'eau ? Dans chacune des familles suivantes, classer les espèces par solubilité croissante dans l'eau, en justifiant le choix effectué.

(Ar ; He ; Ne)

(CH_4 ; C_2H_6)

(H_2 ; NH_3 ; N_2)

On attend un réinvestissement des notions classiques d'interactions intermoléculaires. Toute discussion supplémentaire pertinente et concise est bienvenue.

2. Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de la solubilité du dioxygène dans l'eau pure, à l'équilibre thermodynamique sous une pression de 1,00 bar de dioxygène. Ces valeurs sont présentes dans le fichier SOLUBILITEO2.g2d : la colonne A donne la température d'étude ($^\circ\text{C}$), la colonne B la solubilité en gramme par litre.

T($^\circ\text{C}$)	0	15	20	25	30	40
s(g/L)	0.0694	0.0484	0.0434	0.0398	0.0363	0.0308

- a. Écrire l'équation de dissolution du dioxygène dans l'eau. Quelle est la valeur de la variance ?
- b. La dissolution du dioxygène dans l'eau est-elle endo ou exothermique ?
- c. Déduire des valeurs l'enthalpie de dissolution du dioxygène dans l'eau.

Certains étudiants préfèrent partir d'une évaluation directe de la variance, les paramètres T et p pouvant de manière évidente être librement choisis pour un tel équilibre. On s'attend ici à ce que l'étudiant essaie de prendre du recul sur une valeur de variance qu'il énonce. Les calculs erronés en oubliant l'eau comme espèce intervenant dans l'équilibre (et conduisant à un système d'apparence monovariant) sont discutés avec le candidat selon le temps restant.

La loi expérimentale de Van't Hoff ainsi que l'intégration de la relation de Van't Hoff (ou tout autre méthode) pour proposer une régression linéaire ne devraient pas perturber les candidats. Il faut cependant une petite initiative personnelle (supposer l'enthalpie de dissolution indépendante de la température sur le domaine d'étude), et l'étudiant peut prouver qu'il a un certain recul sur la question en indiquant que le résultat de sa régression linéaire valide son hypothèse.

3. On donne la valeur de la constante de Henry du diazote dans l'eau à 25°C :

$$kH(N_2, 25^\circ C) = 9,1 \cdot 10^9 \text{ Pa.}$$

- Rappeler la définition de cette grandeur.
- Évaluer la constante de Henry de O_2 à la même température et comparer avec N_2 . Les résultats sont-ils en accord avec les arguments du (II.1) ?

Selon le temps restant, l'étudiant peut développer plus ou moins cette question de cours. L'unité proposée doit permettre de savoir si l'énoncé travaille dans l'échelle des concentrations molaires volumiques ou des fractions molaires.

Pour conclure, l'étudiant peut affiner certaines argumentations proposées à la question (II.1).

Pour cette partie préparée en 30 minutes, l'étudiant a l'initiative de la dynamique et du rythme de son oral. Il doit cependant savoir qu'un oral en temps limité restreint le temps de dialogue si l'exposé oral est lent et/ou présente des développements calculatoires longs que l'on aurait pu rendre plus concis au tableau.

Sujet « B »

L'étudiant est invité à prendre connaissance à voie haute du sujet, l'objectif étant d'évaluer sa capacité à proposer des solutions techniques, à interagir en temps réel à des indications de l'examineur. La solution de l'exercice n'est pas une fin en soi, l'élément le plus important étant la qualité du dialogue que l'étudiant arrive à installer en proposant plusieurs voies possibles de raisonnement, et ensuite sa capacité à discerner la voie la plus apte à conduire vers une réponse. L'oral doit alors s'appuyer sur des schémas clairs qui servent de support au raisonnement.

La formulation de l'énoncé n'est pas celle d'un écrit de concours, mais encourage au contraire une interactivité pour une re-formulation à voix haute de la question par l'étudiant – re-formulation permettant de vérifier si l'étudiant a intégré la problématique.

Le développement de l'exercice, sur une durée de 10 à 15 minutes (selon le temps que le candidat aura su optimiser pour la première partie) laisse au candidat la possibilité de poser un raisonnement calme.

Les questions écrites sont un support destiné à engager une réflexion scientifique, certaines questions peuvent être écartées (par le candidat ou par l'examineur) pour développer d'autres notions voisines selon les capacités du candidat. Les données ne sont pas forcément fournies dans leur intégralité (valeur de pK_e par exemple, ou une mention d'électrolyte fort concernant le comportement du fluorure de potassium dans le cas de l'exercice de dissolution de la fluorine proposé ici – mention qui apparaît seulement à la lecture de la dernière question). Cela permet aussi de vérifier que le futur élève ingénieur est prêt à discuter et à aller chercher des informations supplémentaires selon les besoins, ou à investir des valeurs usuellement reconnues.

Sujet « B » de chimie générale - Dissolution de la fluorine à 25°C

Le sujet proposé évalue ici pour l'essentiel des connaissances de solutions aqueuses, mises en perspective par un rappel de structure cristallographique.

1. Évaluer le pH d'une solution aqueuse de fluorure de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'étudiant est évalué sur sa capacité à cerner un problème simple, en posant au tableau les repères qui lui seront nécessaires pour la résolution. Cela peut passer par la schématisation d'un bécher en identifiant les espèces effectivement introduites, et/ou un axe en domaine de prédominance, ou un axe gradué en pK_A , etc.

L'étudiant sera ensuite évalué sur la pertinence des hypothèses formulées si possible assez rapidement pour ces cas usuels d'évaluation de pH de solutions classiques.

L'étudiant qui répond hâtivement une formule du cours associée à un acide faible (« $pH = \frac{1}{2}(pK_A + pc)$ donc $pH = 2$ je passe au 2) » ...) et qui ne comprend pas pourquoi l'examineur l'invite à prendre du recul ne prouve pas ses capacités de discernement.

L'étudiant qui identifie et nomme directement le type de solution gagne du temps pour la résolution du reste de l'exercice, et des questions d'approfondissement pourront lui être posées en fin d'exercice (discussion sur la validité des calculs proposés dans le cas présent).

Cette question permet aussi de poser les bases de la réflexion autour des questions (3) et (4) en terme de domaines de prédominance. Un outil simple proprement et succinctement présenté au tableau n'est jamais du temps perdu. L'oral sert à jauger la capacité du candidat à puiser les informations pertinentes dans les différents outils qu'il présente.

2. Rappeler la structure cristalline de la fluorine CaF_2 et l'indice de coordination de chacun des ions dans la structure.

Une description orale est attendue en parallèle d'un schéma clair et précis, de dimension convenable, rapidement exécuté au tableau. L'entraînement à la capacité à communiquer à l'aide d'un schéma en perspective sur un support à deux dimensions doit se faire durant les deux années de préparation, pour être restitué à l'occasion de ces discussions scientifiques.

3. Évaluer la solubilité de la fluorine dans l'eau pure.

Sur cette question encore très classique, les étudiants physico-chimistes doivent montrer qu'ils sont prêts à poser un bilan modélisant une transformation, investir une définition (celle de la solubilité) pour placer la grandeur recherchée dans un tableau d'avancement. Cette question permet aussi de faire apparaître au tableau un support qui permettra d'engager la réflexion sur la question suivante. Bien entendu un étudiant qui aurait beaucoup de recul sur ces notions aurait déjà pu montrer brièvement que son calcul était valable compte tenu des domaines de prédominance proposés à la première question.

4. Comparer qualitativement puis quantitativement la solubilité de la fluorine dans l'eau pure, dans une solution aqueuse de fluorure de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 3$.

Compte tenu des outils précédemment présentés, l'étudiant est amené à discuter de déplacements d'équilibre. Si les outils des questions précédentes ont été posés de manière peu rigoureuse par le candidat, l'examinateur pourra reprendre certains aspects pour remettre l'étudiant dans la bonne direction. L'étudiant est alors évalué sur sa capacité à remettre en cause certaines affirmations éventuellement hâtives.

5. Proposer des arguments permettant d'expliquer qualitativement pourquoi le fluorure de potassium est totalement soluble dans l'eau alors que la fluorine est peu soluble.

Très souvent, l'étudiant ne s'est pas posé de question concernant la dissociation du fluorure de potassium à la question (1) - dans le cas contraire, l'examinateur lui a fourni l'indication dès le début.

La présence des numéros atomiques permet de lancer l'étudiant sur une discussion concernant la position dans la classification périodique, de réinvestir des notions adéquates permettant d'argumenter le raisonnement (polarisabilité, pouvoir polarisant, caractère ionique ou partiellement covalent, etc.).

Données :

$$Z(\text{K}) = 19 ; Z(\text{Ca}) = 20$$

à 25°C :

$$\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3$$

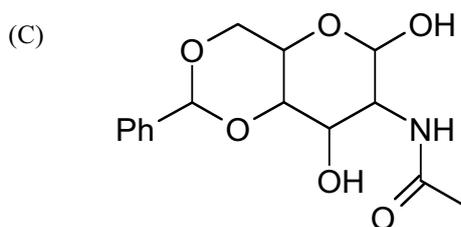
$$\text{pK}_s(\text{CaF}_2) = 12$$

Sujet « B » de chimie organique

Dans tout l'énoncé, *Ph* désigne le groupe phényle.

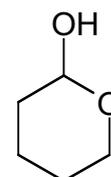
L'objectif est toujours de montrer à l'étudiant qu'un réinvestissement rigoureux de plusieurs notions, mises en parallèle, leur permet de comprendre des phénomènes en apparence plus complexes

1. Nommer les fonctions présentes dans le composé (C) ci-après :



L'énoncé est un support papier destiné à entamer une discussion orale sur un support tableau. L'étudiant peut prendre l'initiative de représenter la molécule au tableau, en entourant les différentes fonctions et en indiquant leurs noms. Les étudiants nommant correctement les différentes fonctions gagneront en aisance lors des questions ultérieures.

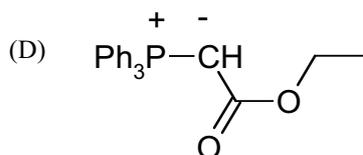
2. Le 5-hydroxypentanal (A) est en équilibre avec l'espèce (B) ci-contre :



- Quel type de catalyse connaissez-vous pour favoriser l'établissement de cet équilibre ?
- Cet équilibre s'établit aussi dans l'éthanol en présence d'éthanolate de sodium. Proposer un mécanisme pour le passage de (B) à (A) dans ces conditions.

L'énoncé part d'une transformation du cours présentée en condition de réaction intramoléculaire. L'identification des fonctions permet de conclure, mais une analyse en terme de site électrophile/nucléophile et action comparée de l'acide et de la base est aussi la bienvenue. L'examinateur réorientera la réflexion en distillant les termes techniques au fur et à mesure des limites - en terme de connaissances - du candidat.

3. Le composé (D) ci-dessous est obtenu à partir du traitement d'un composé (E) par de l'éthanolate de sodium dans l'éthanol.



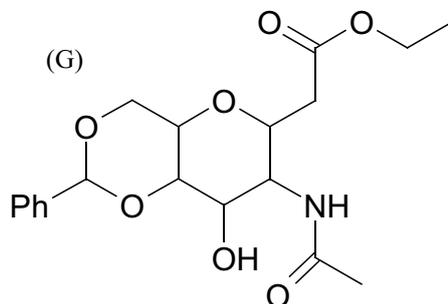
Donner la formule de (E) et justifier l'utilisation de l'éthanolate de sodium pour obtenir (D).

L'étudiant qui ne se lance pas seul dans la question est invité à représenter la structure de (D) au tableau, à proposer un réactif usuel permettant l'obtention de (D) à partir du précurseur (E), puis enfin à justifier le choix de la base proposée ici. Il peut parler

de proton sur un carbone en alpha d'un groupe ester pi-électroattracteur, ainsi que d'invariabilité du groupe ester lors de la transformation.

4. (D) est mis à réagir mole à mole avec (C) en présence d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. La forme réactive de (C) est en fait un isomère (C') présent en faible quantité en équilibre avec (C) dans le milieu.

On obtient un intermédiaire (F) (présentant une fonction ester α, β insaturé), non isolé, qui se transforme dans le milieu en (G) ci-dessous :



- Avec quelle molécule (C') isomère de (C) le composé (D) réagit-il ? Quelle est la force motrice de cette réaction ? Donner la formule du composé (F) intermédiairement obtenu.
 - Proposer un mécanisme pour le passage de (F) à (G).
- a. Cette question fait la synthèse des informations des trois questions précédentes. Si l'étudiant a clairement posé les réponses, son tableau doit lui donner la solution, ou au moins une piste de réflexion.
- b. Une discussion sur la réactivité des systèmes conjugués permet de conclure.

Nous rappelons que l'objectif de l'échange oral n'est pas de conclure l'exercice, mais de bien argumenter des choix pertinents susceptibles de guider vers une solution au problème posé.