

# Chimie-informatique

## Présentation du sujet

L'épreuve orale consiste en une présentation en 30 minutes du traitement, préparé par le candidat pendant 30 minutes, d'un sujet comportant éventuellement quelques parties distinctes. Les candidats ont à leur disposition des données (classification périodique des éléments, constantes physico-chimiques, allure des orbitales atomiques  $d$ , tables de RMN et IR) dont ils doivent, éventuellement et à leur initiative, extraire des informations utiles à la résolution de différentes questions. Certains sujets nécessitent quelques lignes de programmation en langage Python.

Les sujets conçus pour l'épreuve s'appuient sur les compétences de la démarche scientifique. Ils permettent aux candidats de montrer leur capacité d'appropriation et d'analyse du problème (reformulation d'une problématique, formulation d'hypothèses, analyse de données tabulées ou graphiques), leur aptitude à proposer un axe de résolution, à réfléchir et à porter un regard critique sur les résultats obtenus ou fournis (ordre de grandeur des valeurs calculées, exploitation des conditions opératoires d'une transformation, évaluation de la pertinence d'une analyse rétro-synthétique).

L'autonomie, la prise d'initiative, la capacité d'interaction et d'échange, de communication orale dans un langage scientifique pertinent et adapté sont évaluées de manière transversale sur l'ensemble des questions du sujet.

## Analyse globale des résultats

La majorité des candidats a intégré les attendus de cette épreuve et les prestations sont pour la plupart de bonne qualité. Certains candidats ne font cependant pas suffisamment preuve d'autonomie et attendent l'assentiment de l'examinateur pour avancer. Par ailleurs, il est attendu de la part du candidat un certain dynamisme et un discours s'appuyant sur un vocabulaire précis et rigoureux.

Il est primordial de mettre à profit le temps de préparation, non seulement pour s'approprier le sujet mais également pour résoudre les questions les plus simples – applications numériques comprises – afin de les présenter rapidement à l'oral. Il n'est pas nécessaire de détailler toutes les étapes d'un calcul lors de la présentation ; l'examinateur pouvant demander de revenir sur un point de raisonnement s'il le juge nécessaire.

Les questions peuvent être abordées dans l'ordre choisi par le candidat, l'important étant de présenter *a minima* tout ce qui a été traité pendant la préparation. Lorsqu'il est question d'analyser un document, une simple paraphrase ne peut être satisfaisante : une réflexion s'appuyant sur les connaissances personnelles est attendue. Des résultats expérimentaux peuvent être mis en regard d'un modèle ; il s'agit pour le candidat de clairement distinguer le champ expérimental du champ du modèle et de les confronter afin d'établir si les données expérimentales s'accordent ou non avec le modèle proposé ou suggéré. Enfin, le candidat doit être attentif aux conseils donnés par l'examinateur et la discussion engagée doit permettre de mener à bien les raisonnements.

## Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

### Informatique

Certains sujets sont accompagnés d'un programme en langage Python fournissant aux candidats des outils de modélisation numérique. Il peut s'agir de tracer des courbes dont les équations théoriques

ont été établies, de réaliser des régressions linéaires, ou encore de résoudre une équation ou un système d'équations différentielles non solubles analytiquement. En général, seules quelques lignes sont à compléter ou à modifier par les candidats, dans des zones clairement indiquées dans le code. Si le jury a eu le plaisir d'échanger de façon très constructive avec certains candidats autour de l'outil informatique, relativement peu de candidats choisissent d'aborder cette partie pendant leur temps de préparation.

Toutes les capacités numériques au programme sont susceptibles d'être évaluées. La recherche de zéro par méthode dichotomique est souvent erronée car de nombreux candidats confondent la demi-largeur d'un intervalle avec son milieu. Lorsqu'il s'agit de compléter une boucle itérative permettant d'appliquer un schéma d'Euler, les performances des candidats sont très hétérogènes.

Lorsqu'un candidat n'aboutit pas, c'est souvent à cause de problèmes de syntaxe. Nous tenons à indiquer les écueils à éviter : le séparateur décimal est un point (utiliser une virgule crée un tuple), la fonction `np.log` peut être appliquée à un tableau de type `numpy.ndarray` mais pas à un objet de type `list`, les fonctions logarithme et exponentielle ne sont pas natives, la fonction logarithme népérien s'appelle `log` et non `ln`, dans la commande fournie `plt.plot(X,Y)` le tableau `X` représente les abscisses et `Y` représente les ordonnées et non l'inverse. L'exécution de l'intégralité du programme peut conduire à un message d'erreur si des parties n'ont pas encore été complétées. Ceci constitue une barrière infranchissable pour une partie des candidats qui ne pensent pas à exécuter uniquement la partie de code dont ils ont besoin. Nous encourageons vivement les candidats à lire les messages d'erreur affichés dans la console afin de corriger par eux-mêmes leurs erreurs de syntaxe.

Enfin, si plusieurs graphes ont été créés en préparation, par exemple pour tester différents ordres en cinétique, il est utile de garder en mémoire une trace de ce travail en créant plusieurs tableaux `Y0`, `Y1`, `Y2`, etc. Cela facilitera la présentation du travail réalisé à l'examinateur.

## Réactivité et transformations en chimie organique

En ce qui concerne les réactions du programme, la plupart des candidats montrent une bonne connaissance des mécanismes classiques ; en revanche, celle des conditions opératoires est plus contrastée. Par exemple, l'aldolisation est quasi systématiquement associée à l'utilisation d'une base très forte, alors qu'une catalyse par une base moyenne est souvent plus appropriée. La stéréosélectivité ou la régiosélectivité de certaines transformations, si elle est généralement connue, n'est cependant pas suffisamment prise en compte dans un contexte précis, notamment en stratégie de synthèse. La connaissance des solvants classiques et de leurs propriétés est globalement suffisante, mais inégale. Les montages expérimentaux, lorsqu'ils sont demandés, sont le plus souvent schématisés convenablement, mais des confusions dans le vocabulaire de la verrerie sont parfois constatées.

Les différents modes de représentation des molécules sont globalement maîtrisés. Quelques erreurs pourraient être évitées en étant plus vigilant, d'une part, en représentation topologique, sur la structure du squelette hydrocarboné obtenu après la formation d'une liaison carbone – carbone ; d'autre part, notamment en représentation de `Cram`, sur les modifications géométriques qui accompagnent une réaction d'addition ou d'élimination : le passage entre les environnements tétraédrique et trigonal plan pose parfois problème, tandis que la géométrie linéaire autour d'une liaison triple est trop rarement respectée, ou bien conservée à tort lors de l'hydrogénation partielle d'un dérivé acétylénique. Les schémas mécanistiques sont souvent soignés.

L'identification de la réactivité d'une molécule dans des conditions opératoires données est une étape essentielle qui donne lieu à de grandes disparités entre les candidats. L'absence de proposition pertinente peut provenir d'une exploration trop superficielle de la structure du substrat. Par exemple, un groupe hydroxyle est associé très systématiquement à un alcool et rarement à un phénol, tandis que la liaison double carbone-carbone d'un accepteur de Michael est parfois identifiée comme un site nucléophile. Il est également fréquent que des blocages surviennent lorsque les conditions opératoires ne sont pas prises en compte, alors qu'elles permettent l'activation du substrat, par exemple sa nucléophilie en milieu basique.

Une analyse rétrosynthétique est rarement envisagée, alors qu'elle conduit très souvent à des idées essentielles. Lorsqu'il est demandé de proposer une synthèse multi-étapes d'une molécule cible, une confusion fréquente est constatée entre schéma de synthèse et schéma mécanistique. Rappelons également que le mécanisme d'une réaction ne peut mettre en jeu que des entités pouvant être présentes dans des conditions opératoires données : l'intervention d'un proton en milieu basique ou d'une base en milieu acide font partie des erreurs parfois constatées. Il est attendu des candidats qu'ils justifient spontanément le choix d'un mécanisme limite pour une substitution nucléophile ou une élimination. Plus généralement, une discussion sur la formation éventuelle d'intermédiaires réactionnels réactifs comme des carbanions ou des carbocations devrait être systématique, basée sur l'écriture de formules mésomères lorsque cela est pertinent. Les stratégies de synthèse à analyser ou à proposer ont souvent fait l'objet de remarques pertinentes, notamment sur le choix de l'ordre des étapes et sur la nécessité de protéger certains groupes fonctionnels.

L'utilisation d'un vocabulaire adapté contribue grandement à la qualité de la prestation orale. Dans la présentation d'un schéma mécanistique, nous invitons les candidats à caractériser précisément la réactivité des différentes entités et la nature de chaque étape élémentaire, en évitant des termes trop vagues comme « attaque ». La maîtrise de la nomenclature, si elle ne constitue pas une fin en soi, doit permettre aux candidats d'identifier précisément un groupe fonctionnel et la réactivité associée, et ainsi éviter des confusions, par exemple entre ion éthanolate et ion éthanoate. L'application des règles de priorité de **Cahn, Ingold et Prelog** ne pose en général pas de difficulté, mais la connaissance des règles elles-mêmes est parfois insuffisante, une erreur fréquemment constatée étant la détermination d'un ordre de priorité basé sur l'électronégativité. L'analyse des questions de sélectivité, délicate pour de nombreux candidats, pourrait être facilitée en faisant plus spontanément appel à des termes tels que régiosélectivité et stéréosélectivité, ou encore addition syn et addition anti.

### **Spectroscopie**

L'exploitation de données spectroscopiques a donné lieu à des réponses de qualité très variable. Si la spectroscopie infrarouge ne pose pas de difficulté particulière pour une très grande majorité de candidats, l'exploitation croisée des différentes informations contenues dans un spectre de RMN du proton est rarement suffisante. Des erreurs dans les attributions des différents signaux pourraient facilement être évitées en vérifiant leur cohérence avec la table de déplacements chimiques fournie ou en analysant des figures de couplage. L'exploitation de l'intégration pour déterminer les proportions d'un mélange pose toujours problème à une majorité de candidats. Des confusions dans le vocabulaire ont été constatées, notamment entre les termes bande, signal et pic, souvent utilisés sans distinction.

### **Orbitales atomiques et moléculaires**

Les questions d'atomistique ont été traitées avec des degrés de réussite très divers. Si le principe des règles de remplissage des orbitales atomiques est globalement bien compris, ces règles sont souvent citées sans discernement : le principe d'exclusion de Pauli est fréquemment confondu avec la règle de Hund, cette dernière étant invoquée même lorsqu'elle est inutile. La règle de Klechkowski est correctement appliquée aux atomes de faible numéro atomique, mais des erreurs dans l'ordre des termes apparaissent ensuite, qui pourraient facilement être évitées en utilisant la structure en blocs du tableau périodique. La distinction entre couches et sous-couches n'est pas suffisamment apparente à l'oral. Donner les valeurs possibles des quatre nombres quantiques d'un électron d'une orbitale donnée pose problème à une proportion non négligeable de candidats, de même que faire appel à l'électronégativité pour comparer l'énergie des orbitales de valence de deux atomes.

La description de la liaison chimique dans le modèle orbitalaire fait appel à des concepts difficiles à appréhender et dont la compréhension par les candidats est souvent partielle, ces derniers ayant tendance à perdre de vue la notion fondamentale de fonction d'onde et sa signification physique. En revanche,

les différents outils permettant l'étude des interactions orbitales sont bien connus et l'application des critères d'interaction entre orbitales est menée de manière méthodique par un nombre appréciable de candidats. Dans l'étude des propriétés de symétrie, une erreur courante provient d'un mauvais choix des plans considérés, qui ne sont pas tous des plans de symétrie de l'édifice global. Une étude exhaustive demandant trop de temps, certains candidats ont fait le choix judicieux d'exhiber au cas par cas un plan permettant d'exclure l'interaction de certaines orbitales. La juxtaposition des représentations conventionnelles de deux orbitales est un moyen rapide et simple de vérifier l'existence d'un recouvrement non nul, pourtant trop peu utilisé. Il demeure cependant un grand nombre de candidats dont l'approche est trop brouillonne, avec par exemple des directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  mal définies, de même que la position des atomes ou des fragments dans le repère choisi. Le recours au critère énergétique pour négliger certaines interactions est bien connu des candidats, mais tous ne prennent pas l'initiative de l'utiliser même lorsqu'il est indiqué de se limiter à des interactions à deux orbitales. Certaines erreurs ou oublis auraient pu être détectées en vérifiant que le nombre des orbitales moléculaires obtenues est égal à celui des orbitales de départ. De manière très surprenante, plusieurs erreurs, certaines grossières, ont été constatées sur le diagramme d'orbitales du dioxygène. Le système  $\pi$  d'une molécule plane est rarement défini et identifié.

Le calcul d'un indice de liaison, maîtrisé dans les cas les plus simple, suppose parfois d'identifier certaines orbitales comme non liantes en première approximation. L'étude de la polarité d'une molécule ou d'une liaison à partir des représentations des orbitales moléculaires occupées n'est pas suffisamment maîtrisée. Les confusions les plus importantes ont été constatées lorsque les contributions respectives des orbitales atomiques aux orbitales frontalières étaient données sous forme d'un tableau de coefficients, ces derniers ayant été presque toujours mal interprétés, en ayant été notamment confondus avec des valeurs d'énergie. Dans les complexes des métaux de transition, les interactions de donation et de rétrodonation ont été correctement identifiées par la majorité des candidats qui ont abordé la question, mais leur conséquence sur la structure d'un ligand polyatomiques a été souvent source de confusion.

Enfin, un effort est également attendu sur le vocabulaire utilisé. Entendre parler de réaction, au lieu d'interaction, entre orbitales a été malheureusement beaucoup trop fréquent lors de cette session. Il serait également appréciable de bannir l'expression « recouvrement négatif » pour caractériser une orbitale antiliante.

### Thermodynamique

Les connaissances des candidats en thermodynamique sont évaluées dans de nombreux sujets. Le jury souhaite féliciter les candidats ayant fait preuve de rigueur dans ce domaine. Les calculs d'enthalpie standard de réaction, d'entropie standard de réaction et d'enthalpie libre standard de réaction à partir de tables fournies sont maîtrisés par une grande majorité des candidats. La relation de van't Hoff est généralement connue et utilisée correctement pour étudier l'influence de la température sur un équilibre. Les calculs de température de flamme sont généralement bien présentés et les hypothèses sous-jacentes maîtrisées. Néanmoins un certain nombre de difficultés particulièrement rencontrées sont listées ci-dessous :

- l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre est mentionnée mais leur utilisation reste difficile pour beaucoup, simplement parce que leurs expressions sont fréquemment méconnues ;
- les quotients réactionnels sont parfois écrits comme un rapport de concentrations, même pour des solides ou un solvant, ou encore un rapport de quantités de matière ;
- l'enthalpie libre de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction sont parfois confondues, ce qui conduit à des contre-sens sur l'évolution spontanée d'un système ;
- l'état standard de référence d'un élément est confondu avec l'état standard d'un constituant ;
- le passage d'une liaison double à une liaison simple est fréquemment confondu avec la dissociation de la liaison double ;

- la stabilisation d'un complexe par effet chélate est rarement repérée spontanément, et encore plus rarement justifiée rigoureusement à l'aide d'outils thermodynamiques ;
- la lecture et l'exploitation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur pour un mélange binaire conduit très souvent à des erreurs tant sur la composition qualitative des différentes phases du système que la détermination quantitative par l'application du théorème des moments.

## Solutions aqueuses

### Acido-basicité

Des calculs très simples de pH (monoacides, monobases) ne sont pas toujours réussis. Les candidats se contentent souvent d'écrire la relation de Henderson alors qu'il est nécessaire de rechercher, pour commencer, la réaction principale et d'en dresser le tableau d'avancement.

### Précipitation

Les candidats confondent parfois complexe et précipité. Le calcul de la solubilité d'un solide ionique n'est pas toujours bien mené, les candidats se trompent dans l'utilisation des nombres stœchiométriques. Ils se contentent parfois de donner  $s = \sqrt{K_s}$  sans justification.

La variation de de la solubilité avec le pH laisse démunir une grande majorité des candidats.

### Oxydo-réduction

Pour la modélisation des réactions d'oxydo-réduction, le jury attend des candidats qu'ils fassent preuve d'efficacité lors de leur passage au tableau et qu'ils mettent bien à profit le temps de préparation dont ils disposent. L'écriture des demi-équations associées aux couples d'oxydo-réduction étudiés n'est pas indispensable ; la donnée directe de l'équation de réaction est en général suffisante.

L'étude des équilibres d'oxydo-réduction en solution aqueuse n'est pas toujours aisée pour les candidats. Si la notion de nombre d'oxydation est bien maîtrisée, tout comme l'association des différents domaines d'un diagramme potentiel-pH à des espèces chimiques données, les situations éventuelles de dismutation ou de médiamutation en fonction du pH du milieu sont plus difficilement repérées par les candidats. Enfin, les outils privilégiés par les candidats pour l'étude de l'aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction ne sont pas toujours pertinents. Ainsi pour déterminer une valeur de constante thermodynamique d'équilibre d'oxydo-réduction, les candidats choisissent souvent d'écrire l'égalité, vue en première année, entre les potentiels de Nernst à l'équilibre quand l'utilisation de la relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiel standard des couples impliqués, vue en seconde année, serait plus efficace. Cette relation est pourtant bien connue des candidats, qui l'utilisent parfois pour exprimer une enthalpie libre de réaction qui serait associée à une demi-équation d'oxydo-réduction, ce qui n'a bien sûr pas de sens.

Concernant l'aspect cinétique des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction, le tracé et l'utilisation des courbes courant-potentiel sont plutôt bien réalisés. Les confusions sont généralement dues à une mauvaise appropriation des données de l'énoncé concernant les éventuels surpotentiels ou la nature des systèmes mis en jeu.

## Titrages

Lorsque la réaction support de titrage est bien écrite, les candidats écrivent en général correctement la relation à l'équivalence, sans erreur sur les nombres stœchiométriques. Les titrages redox indirects sont en général bien compris et bien menés.

Les candidats devraient davantage s'appuyer sur les courbes de suivi pH-métrique fournies pour des titrages de polyacides, de polybases ou de mélanges pour identifier les réactions support de titrage.

L'exploitation d'un suivi potentiométrique d'un titrage autre que par oxydoréduction met les candidats en difficulté parce qu'ils ne relient pas explicitement la différence de potentiel mesurée à la concentration d'une des espèces en solution (exemple les ions  $Ag^+$  pour une électrode d'argent).

### Cinétique

L'exploitation des résultats qui permettent d'obtenir une loi de vitesse est souvent bien menée, même si l'analyse des conditions expérimentales nécessaire au choix de la méthode de résolution ou à la proposition de simplifications n'est pas toujours rigoureuse. Les lois et définitions usuelles sont bien connues de la plupart des candidats. Néanmoins, il arrive parfois que la loi d'Arrhenius soit confondue avec la loi de van't Hoff.

En revanche, les difficultés rencontrées sont un peu plus nombreuses lorsqu'il s'agit d'établir des équations différentielles pour un mécanisme réactionnel simple ou pour déterminer une loi de vitesse. Les confusions entre l'approximation de l'état quasi-stationnaire et d'un équilibre rapidement établi sont assez fréquentes. En particulier, après avoir écrit eux-mêmes un mécanisme réactionnel, une majorité des candidats éprouve des difficultés pour écrire la vitesse des étapes du mécanisme qu'ils viennent de proposer.

La détermination d'une vitesse de formation d'un produit par catalyse enzymatique, de type Michalis-Menten, a montré une très grande disparité entre les candidats. Si certains ne parviennent pas à exploiter le modèle fourni, malgré les indications apportées par le jury, d'autres sont parfaitement à l'aise avec cette étude, ce qui leur permet non seulement d'obtenir rapidement l'expression souhaitée, mais aussi de poursuivre l'exploitation en déterminant les paramètres du modèle. Le cours sur la cinétique des réacteurs ouverts et les échanges thermiques est, dans l'ensemble, bien maîtrisé par les candidats qui n'ont pas étudié cette partie du sujet. Les bilans sont souvent établis avec précision et bien justifiés, puis l'exploitation des résultats expérimentaux, que ce soit dans le cadre des réacteurs parfaitement agités ou des réacteurs pistons, bien menée ce qui permet d'enchaîner plusieurs questions. Le jury souligne la rigueur de ces candidats dans l'étude des procédés industriels continus.

Enfin, pour la plupart des exploitations en cinétique, les candidats ont le choix d'utiliser leur calculatrice ou un script Python partiellement rempli et qui contient déjà les valeurs numériques à exploiter, ainsi qu'un code permettant de réaliser la régression linéaire, ce qui peut faire gagner un temps précieux lors de la préparation.

### Cristallographie

Cette partie du programme est le plus souvent assez bien maîtrisée. Le jury note néanmoins des confusions entre les différents types de sites interstitiels. Les relations de tangence établies par les candidats sont fausses dans un grand nombre de cas, notamment dans le cas des solides ioniques. La formule permettant le calcul de la masse volumique est connue, mais des erreurs dans les applications numériques donnent parfois des résultats aberrants non relevés par les candidats.

### Conclusion

L'oral de chimie évalue, outre les connaissances, méthodes et raisonnements figurant dans les programmes de CPGE, la capacité à les transposer dans un contexte inspiré d'expériences du quotidien, d'articles ou de travaux de recherche. Construite autour d'une problématique, l'épreuve évalue des compétences largement complémentaires à celles évaluées lors des épreuves écrites et nécessite que le candidat s'engage dans un échange avec l'examinateur.

Dans ce contexte, le jury tient à souligner la qualité de la préparation de la grande majorité des candidats, qualité attestée par une moyenne supérieure à 11/20. Le format de l'épreuve est bien compris par les candidats.

L'écart-type, cette année encore élevé, témoigne à la fois de l'excellence de certaines prestations (attitude constructive, précision systématique des arguments, réactivité aux conseils formulés par les examinateurs) tout comme les difficultés rencontrées par certains candidats (socle de connaissances fragiles, difficulté à les transposer dans un contexte nouveau malgré l'échange avec le jury...). De manière générale, le jury a particulièrement apprécié les candidats qui parvenaient à synthétiser les calculs réalisés en préparation pour en présenter les principales étapes ainsi que les lois et modèles mis en œuvre. Ces candidats ont pu avoir plus de temps au tableau pour avancer dans la résolution de la problématique par l'échange avec le jury.

Enfin, la réalisation des applications numériques reste essentielle aux yeux du jury pour évaluer le regard critique du candidat ou pour l'aider à déceler une erreur de raisonnement lorsque le résultat est manifestement aberrant.