

Banque BCPST Inter ENS/ENPC – Session 2019

Rapport du jury sur l'épreuve écrite de chimie

Ecoles concernées : ENS Paris, Lyon et Paris-Saclay, ENPC

Coefficients (en pourcentage du total d'admission) :

- ENS Paris option biologie: 2.8% / option sciences de la terre: 2.1%
- ENS Lyon option biologie: 6.6% /option sciences de la terre: 5.0%
- ENS Paris-Saclay: 7.7%
- ENPC: 3.8%

Membres du jury : A. Bailly, E. Dumont, G. George, L. Henry, A. Joosten, G. Lefèvre

Statistiques : Sur les 816 candidats inscrits à l'épreuve de chimie, 614 ont composé. La moyenne des notes obtenues est de 7,66 sur 20 avec un écart-type de 2,86. La note minimale est de 0,81 et la note maximale de 20.

Généralités

Ce sujet comportait deux parties. Une première, centrée sur la chimie inorganique (29 questions) et une seconde, développant un problème de chimie organique (35 questions). Le fil rouge de cette épreuve était axé sur l'étude et la réactivité des sulfoxydes, molécules possédant une double liaison soufre-oxygène.

La première partie traitait des aspects structuraux des sulfoxydes, se déclinant en sous-parties distinctes faisant appel à des connaissances des programmes des première et deuxième années de BCPST dont un large spectre était balayé (atomistique, interactions intermoléculaires, complexes, thermodynamique chimique, oxydoréduction en solution aqueuse, spectroscopie et cinétique formelle).

La deuxième partie traitait quelques aspects de la réactivité du soufre en chimie organique, par l'étude de la synthèse totale de deux cibles (la pénicilline V, et la nakadomarine A). Dans cette partie, les connaissances des candidats en terme de mécanismes réactionnels, de réactivité et de compréhension de protocoles expérimentaux étaient sondées.

Une analyse documentaire était également proposée dans la première partie du sujet. Comme explicité dans le préambule du sujet, une valorisation des copies ayant traité efficacement cette analyse documentaire a été effectuée dans le barème, les questions afférentes à cette partie demandant davantage de temps pour être traitées du fait de la nature même de l'exercice (analyse de documents).

La calculatrice n'était pas autorisée et, pour aider à la réalisation des applications numériques, différentes données étaient proposées en annexe. La plupart des candidats a su mener à bien des calculs d'ordre de grandeur à la main sans difficulté notable.

Enfin, il est à noter qu'une erreur d'énoncé était présente dans le sujet, où deux définitions du Debye étaient données (dont une erronée). Environ 8% des candidats ayant traité la question concernée ont utilisé la mauvaise valeur du Debye et ont donc obtenu des valeurs numériques aberrantes. Dans ce cas, tous les points ont été attribués à la question si la méthode et le raisonnement suivis étaient corrects.

Remarques spécifiques :

Atomistique

Cette partie, proche du cours, n'a posé aucun problème particulier cette année. A noter qu'un pourcentage encore significatif des candidats (20%) n'a pas su restituer l'intégralité des règles de

Klechkowski. Il y a encore également trop de candidats qui proposent des structures de Lewis aberrantes, dépassant la règle de l'octet pour des éléments de la deuxième ligne du tableau périodique.

Cinétique chimique

Trop peu de candidats sont à l'aise avec la notion d'application des états quasi-stationnaires (AEQS) de même qu'avec les conséquences que cela a sur l'établissement des lois de vitesse. Cette remarque s'applique tout particulièrement au cas des intermédiaires réactionnels.

Oxydoréduction

Cette partie a en général été menée avec rigueur, autant dans la manipulation des concepts que dans la réalisation des calculs. Quelques confusions ont été observées sur une minorité des copies au niveau de la nature du logarithme (népérien ou décimal) dans l'écriture de la relation existant entre enthalpie standard de réaction et constante d'équilibre.

Chimie organique

Le jury tient à rappeler qu'un soin particulier est attendu pour la restitution de mécanismes réactionnels figurant explicitement au programme. Ainsi, le mécanisme de la réaction d'acétalisation n'a-t-il que rarement été présenté de façon exacte, des oublis de doubles flèches d'équilibration ayant été observés sur un bon nombre de copies.

De même, l'écriture d'un mécanisme réactionnel requiert de faire apparaître les sous-produits des étapes élémentaires ; l'absence de ces sous-produits conduit à l'écriture de transformations non équilibrées, ce qui est préjudiciable.

Enfin, un mécanisme plausible doit faire apparaître des intermédiaires réactionnels dont la présence simultanée dans le milieu réactionnel est envisageable. De nombreuses copies font, par exemple, coexister un alcoolate avec un oxonium : ces deux espèces n'ayant aucun domaine d'existence en commun, un mécanisme réactionnel les faisant coexister ne peut être correct.

De nombreuses confusions ont été observées entre les conditions de préparation d'un chlorure d'acyle à partir de l'acide carboxylique correspondant d'une part, et les conditions de préparation d'un tosylate à partir de l'alcool correspondant d'autre part.

Il convient également de rappeler que les fondamentaux du cours de chimie des solutions s'appliquent en chimie organique : il est donc par exemple peu opportun de déprotonner une amine lorsqu'un acide carboxylique est présent dans la même molécule.

L'acidité en alpha des composés insaturés est généralement bien maîtrisée, et l'extension des notions vues en cours aux nitroalcane (questions 62-64, lorsqu'elles ont été abordées), a elle aussi été généralement maîtrisée de façon satisfaisante.

Conclusion :

Le jury constate cette année que la partie « chimie organique » a été davantage traitée par les candidats, et qu'un nombre significatif de copies (environ 15%) n'avait pas abordé la partie « chimie générale ». Comme les années précédentes, le jury constate également que de nombreuses questions situées en début de problème et généralement très proches du cours (structures de Lewis, atomistique) ne sont que rarement traitées de manière convenable.

Toutefois, nous tenons à féliciter les candidats qui ont su démontrer une très bonne maîtrise du programme de chimie, en abordant de manière efficace l'ensemble du problème, et en effectuant une restitution ainsi qu'une application efficaces de leurs connaissances.