

Banque BCPST Inter-ENS/ENPC - Session 2022

## RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ORALE DE CHIMIE

Écoles concernées : ENS (Paris) – ENS de Lyon – ENS Paris-Saclay

Coefficient (en pourcentage du total d'admission) :

ENS Paris-Saclay : 12,3 % ENS Lyon : 5 % pour les deux options ENS Paris : 11,3 % pour les deux options

MEMBRES DU JURY : Lucas Henry, Anne Lafosse, Pierre-Adrien Payard et Jonathan Piard,

168 candidats ou candidates présents ou présentes à l'épreuve (96 % des admissibles).

La moyenne des notes est de **12,5 (médiane à 13,0)** avec un écart type de **3,7**. Les notes s'échelonnent de **2 à 20**.

### Déroulement de l'épreuve

L'oral de chimie en filière BCPST dure environ 45 minutes. L'épreuve consiste en une discussion scientifique et la réponse à des questions autour de documents ou exercices. **L'utilisation d'une calculatrice peut être permise pendant l'épreuve, à la libre appréciation du jury.**

Les candidats et candidates ont à leur disposition des craies blanches et de couleur, un tableau ainsi que plusieurs documents (une table RMN, une table IR et un tableau périodique partiel). Ces derniers sont donnés en annexe.

### Format des exercices

Les exercices peuvent prendre plusieurs formes (un schéma réactionnel, une suite de réactions, la formule d'une ou plusieurs molécules, des données tabulées...) et posséder ou non un texte d'explication. L'interprétation de photos, vidéos, résultats expérimentaux, spectres de RMN et/ou IR (théoriques ou non) ou d'expériences simples en lien avec les notions du programme sont également envisageables. Il est à noter que la plupart du temps, aucune question n'est indiquée sur l'énoncé donné aux candidats et candidates, ce qui laisse une plus grande liberté pour leur réflexion.

### Discussion scientifique

Les documents fournis lors de l'exercice servent de base de discussion avec la personne interrogée. Les exercices sont construits afin d'aborder des domaines différents de la chimie afin que le candidat ou la candidate soit amené à traiter de la chimie organique<sup>1</sup> et de la chimie générale ou

---

<sup>1</sup> Parties « Introduction à la chimie organique » et « Chimie organique réactionnelle » du programme de BCPST1 et partie « Chimie organique » du programme de BCPST2.

inorganique<sup>2</sup> à part égale. Le jury précise que les questions posées peuvent s'éloigner des notions propres de l'exercice, afin d'avoir une vision la plus complète possible des connaissances et des capacités de réflexion et d'analyse du candidat ou de la candidate. Si besoin, des notions présentes dans les programmes de physique, biologie ou mathématiques peuvent également être abordées. Tout au long de l'épreuve, le jury souhaite avant tout évaluer de la manière la plus objective possible la personne interrogée en lui laissant le temps de réflexion nécessaire pour répondre aux questions posées. Le jury n'hésite pas non plus à aider et guider dans les raisonnements en faisant preuve de bienveillance.

Lors de cette épreuve, le jury souhaite juger l'aptitude des candidats et des candidates à proposer des raisonnements construits et des pistes de réflexions ainsi qu'évaluer leurs connaissances sur un large éventail de domaines de la chimie. Les capacités à transmettre les informations, la réactivité aux questions et l'utilisation à bon escient des connaissances acquises sont très appréciées.

### Grille d'évaluation

La grille d'évaluation utilisée par le jury pour l'année 2021-2022 est donnée ci-dessous. Celle-ci est donnée à titre indicatif et pourra être amenée à évoluer (de manière très modeste) pour la session 2022-2023. La note finale (sur 20) est arrondie au demi-point supérieur ou inférieur selon la prestation. Comme pour tout concours, l'évaluation n'est pas absolue et reste dépendante de la prestation des autres candidats et candidates.

	Commentaires	Niveau de confiance (0-4)	Note
Connaissances scientifiques (6 pts)			
Analyser, raisonner, valider et s'appropriier les documents (6 pts)			
Rigueur scientifique (3 pts)			
Transmission des idées (3 pts)			
Réactivité (2 pts)			

**Grille d'évaluation pour la session 2021-2022**

<sup>2</sup> Parties « Thermodynamique chimique : un système tend à évoluer vers l'équilibre », « Structure de la matière » et « Cinétique chimique du programme » de BCPST1 et « Thermodynamique » du programme de BCPST2.

**La partie « connaissances scientifiques »** s'attache à évaluer l'état des connaissances de la personne interrogée, tant en termes de quantité que de qualité. Les candidats et candidates possédant des connaissances solides et couvrant de nombreux domaines de la chimie sont *de facto* valorisés.

**La partie « analyser, raisonner, valider et s'appropriier les documents et l'exercice »** s'attache à évaluer la capacité à réfléchir suite à une situation-problème, proposer des raisonnements construits et logiques, analyser de manière fine les questions posées ou problématiques posées et valider les résultats obtenus ou raisonnements menés en proposant une analyse critique de ceux-ci. S'appropriier les documents et l'exercice s'attache à évaluer la capacité d'analyse et d'appropriation des documents fournis afin de pouvoir répondre aux questions posées. Cela peut passer par exemple par la mise en place de modèles ou d'équations mathématiques ou de réaction. Le jury souhaite également juger de l'aptitude à prendre du recul sur les connaissances acquises pour les remettre dans le contexte de l'exercice.

**La partie « rigueur scientifique »** s'attache à évaluer la rigueur tant du vocabulaire employé que dans l'écriture des équations de réactions, des structures moléculaires que la résolution des équations mathématiques.

**La partie « transmission des idées »** s'attache à évaluer la capacité à échanger avec clarté, pertinence, dynamisme et de manière pédagogique en utilisant les outils à disposition (craies, tableau).

**La partie « réactivité »** s'attache à évaluer la capacité à répondre plus ou moins rapidement aux questions posées et à corriger spontanément ou non ses erreurs.

## Commentaires du jury

Les phrases en gras constituent des nouveautés par rapport au rapport de jury de la session 2021.

### Remarques générales

Le jury a constaté que les candidats et candidates ont dans l'ensemble fait preuve d'une bonne interactivité et se sont appliqués à répondre aux questions du jury. Il note également que le niveau moyen des candidats et candidates est satisfaisant **tout comme l'an dernier**, ce qui se reflète par une moyenne générale de 12,5 (**non corrigée**). En effet, la plupart des personnes interrogées s'appuient sur un socle de connaissances très satisfaisant même si, comme nous le verrons dans la suite de ce rapport, certaines notions semblent moins acquises que les autres **ainsi qu'un manque de rigueur sur la représentation des molécules pour beaucoup trop de candidats et candidates** et l'absence quasi systématique des états physiques dans les équations de réactions.

Le jury tient notamment à féliciter les candidats ou candidates qui ont fait preuve de beaucoup de soin, de clarté et de rigueur dans leurs réponses, ainsi qu'une bonne capacité d'adaptation. Il tient également à complimenter celles et ceux qui ont su interagir de manière constructive avec lui et fait preuve de capacité d'analyse, **proposer des raisonnements intéressants et fait preuve d'une grande rigueur tant dans le vocabulaire utilisé que l'écriture des réactions ou la représentation des molécules**. Il a aussi pu observer que certains candidats et candidates ne proposent malheureusement pas de raisonnement construit ou ne souhaitent pas en proposer, souvent par peur de se tromper, **ou encore proposent un éventail d'options beaucoup trop large et laissés au choix de l'examinateur ou examinatrice**. Ceci empêche toute discussion avec le jury et s'avère donc dommageable. Les

candidats ou candidates ne doivent pas se décontenancer s'ils ou elles ne savent pas répondre à une question. En effet, de nombreuses notions de chimie étant abordées lors de l'épreuve, le jury peut donc comprendre que les candidats et candidates puissent ne pas répondre à toutes les questions posées. Le jury souhaite avant tout que le candidat ou la candidate puisse donner le meilleur de lui-même ou d'elle-même et ne cherche en aucun cas à le ou la piéger. Ainsi, le bon sens chimique et physique qui doit permettre de porter un regard critique sur la validité d'un raisonnement fait trop souvent défaut (exemples : lois de déplacement des équilibres chimiques, bilan des liaisons créées/rompues ou de l'évolution du désordre, valeurs relatives de  $pK_a$ , présence ou non d'élément stéréogène, de symétrie, sélectivité, **forces intermoléculaires...**). Le jury tient à souligner que la plupart des candidats et candidates n'accordent que peu d'importance aux états physiques des constituants ce qui lors de l'écriture d'une équation de réaction ou d'un raisonnement devient vite préjudiciable.

Beaucoup de candidats et candidates n'ont malheureusement pas assimilé quelques notions de base en cinétique (notion d'acte élémentaire, méthode différentielle), en thermodynamique (critère d'évolution, potentiel chimique, solubilité, calcul de pH, titrage), sur la structure de la matière (forces intermoléculaires, VSEPR, Lewis, critère d'aromaticité) ou en chimie organique (réaction d'hydratation, formation des alcoolates par oxydoréduction avec Na, postulat de Hammond, **réactivité comparée des carbonyles, réactions d'élimination et notion de coordonnées réactionnelles**). D'une manière générale, le jury regrette que de nombreux candidats et candidates possèdent de sérieuses méconnaissances d'une bonne partie des notions abordées en BCPST1. Le jury comprend que le programme de BCPST2 soit mieux maîtrisé car appris plus fraîchement mais tient à préciser que le programme de BCPST1 s'avère tout aussi important et utile. Les notions abordées en sciences fondamentales sont intrinsèquement liées les unes aux autres et doivent être assimilées progressivement et de manière pérenne. Trop de candidats et candidates utilisent les notions du programme de BCPST1 sans en comprendre l'origine (nombres quantiques, règles de Cahn-Ingold-Prelog et priorité, chiralité notamment, VSEPR, **réactions et équilibres en solution, ou encore la réaction d'élimination de type E2**) ou ont complètement oublié certaines réactions (**l'addition de HX sur les alcènes, la coupure oxydante ou encore la synthèse de Williamson**).

Bien que la chimie organique et la chimie générale soient souvent généralement traitées de manières séparées, le jury tient à souligner qu'il ne faut pas totalement cloisonner ces deux domaines. Ainsi, l'utilisation d'une formule de Lewis (**ou une forme mésomère**) peut être utile pour justifier des réactivités (présence d'une lacune électronique par exemple). De même, l'utilisation de l'électronégativité peut permettre de justifier la polarisation de certaines liaisons ou encore justifier des différences de nucléophilies. **Les réactions acido-basiques, d'oxydoréduction ou encore la thermodynamique ne semblent pas pour certains candidats ou certaines candidates être utiles pour comprendre les mécanismes de chimie organique.**

Le jury note également que pour la quasi-totalité des personnes interrogées, la lecture et l'exploitation des spectres IR et de RMN est, **encore cette année**, laborieuse et **imprécise**. Par ailleurs, le jury invite les candidats ou candidates à bien assimiler les bases avant de s'attacher à des points moins primordiaux du programme. Ainsi, beaucoup trop de candidats et de candidates se trouvent dans l'incapacité d'écrire la formule de Lewis de molécules usuelles (hydrogénocarbonate, CO,  $CN^-$ ,  $HNO_3$  par exemple) alors même qu'ils ou elles connaissent quasiment tous et toutes la formation d'un ester méthylique par le diazométhane **ou la synthèse malonique**.

Le formalisme des flèches est également mal utilisé par plusieurs candidats ou candidates, ce qui dénote un manque de bon sens chimique : oubli des flèches pour les équilibres (acétalisation,

estérification...), utilisation d'une flèche d'équilibre pour les formules mésomères. Concernant les diagrammes énergétiques, la notion de coordonnée de réaction se limite souvent aux seules initiales CR quand elle est mentionnée. Bon nombre de candidats ou candidates ne savent pas raisonner sur un profil réactionnel et invoquent l'avancement voire le temps en lieu et place de la coordonnée réactionnelle en abscisse, confondent intermédiaire réactionnel et état de transition ou encore placent l'énergie d'activation quand il ne s'agit pas d'autre chose en ordonnée. L'établissement d'un profil réactionnel s'avère difficile pour de très nombreux candidats ou candidates et sa correspondance avec la réaction étudiée (même dans des cas très simples type  $S_N1$  et  $S_N2$ ) n'est souvent pas respectée. Le postulat de Hammond n'est par ailleurs compris que par un nombre très faible de candidats ou candidates, et une fraction encore moindre est capable d'en expliquer l'intérêt. Les discussions sur les types de contrôle cinétique et thermodynamique mis en jeu ou les étapes cinétiques déterminantes dans un mécanisme sont souvent très compliquées car les candidats ou candidates ne maîtrisent pas bien ces notions. Certains candidats ou candidates utilisent également un langage et un vocabulaire imprécis, ce qui dénote un manque de maîtrise. Le critère d'évolution en thermodynamique semble inconnu pour près de 75 % des candidats et candidates tout comme la différence entre  $K^\circ$  et  $Q$ .  $K^\circ \gg 1$  est très souvent évoqué comme critère d'évolution dans le sens direct.

Par ailleurs, le jury s'inquiète de l'incapacité pour quelques candidats ou candidates à comprendre, analyser voire identifier les sites réactifs d'une molécule. L'utilisation des formules mésomères pour discuter de la réactivité de certains sites n'est que très rarement utilisée. Le jury déplore également l'absence de sens physique de quelques candidats ou candidates pour mener à bien une analyse préliminaire à l'étude de la réactivité : signification physique des signes des enthalpies et entropies de réaction, postulat de Hammond et sa mise en œuvre implicite en examinant les interactions entre la paire réactionnelle ou la stabilité des intermédiaires, l'usage exclusif soit de doubles, soit de simples flèches, etc.

## **Chimie générale et inorganique**

Comme précisé plus haut, beaucoup de candidats ou candidates ont oublié de nombreuses notions du programme de BCPST1. Les définitions de base (solubilité, mélange idéal...) sont très souvent mal connues et les notions mal comprises. Les questions portant sur la thermodynamique sont souvent mal traitées. Les points les plus problématiques et / ou mal abordés par les candidats ou candidates ainsi que les points positifs relevés par le jury pour les différents domaines du programme sont donnés ci-après.

### **Thermodynamique chimique : un système tend à évoluer vers l'équilibre (BCPST1)**

#### **- Description d'un système chimique en réaction**

Établir un tableau d'avancement ne pose généralement pas de problème. Les notions d'activité, d'avancement et de quotient de réaction sont bien assimilées dans l'ensemble. La différence entre une transformation quantitative ou limitée est comprise mais dans la pratique, quelques candidats ou candidates n'hésitent pas à les remettre en cause lorsque cela ne va pas dans le sens qui les arrange.

En chimie des solutions, très peu de candidats ou candidates s'interrogent sur la composition des solutions pour identifier la réaction pertinente, et ainsi orienter correctement les raisonnements. L'expression et le calcul de la constante d'équilibre associée à une équation de réaction en solution aqueuse prend souvent un temps long, même pour des réactions simples car l'état physique des constituants n'est pas identifié au préalable.

## - Réactions acido-basiques

Les calculs de pH posent d'énormes problèmes car les formules sont au mieux apprises par cœur sans être capable de les retrouver et d'écrire l'équilibre associé, et sont même inconnues de certaines et certains, ce qui les empêche d'avancer efficacement dans le raisonnement. Ceci pose problème car près de 50 % des candidats ou candidates ne se souviennent plus des formules à appliquer quand ils ou elles sont capables déjà d'identifier le type d'espèce en présence : acide ou base fort dans l'eau, acide ou base faible en réaction limitée sur l'eau, ampholyte. La plupart des candidats ou candidates sait lire et exploiter un diagramme de distribution. La description du comportement d'un acide aminé en fonction du pH est correctement assimilée. **La notion de solution tampon et la relation de Henderson - ainsi que sa démonstration - sont plutôt bien maîtrisées.**

## - Réactions d'oxydoréduction

L'utilisation sans démonstration de l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard est la norme. Cela pose néanmoins des problèmes pour **la moitié** des candidats ou candidates qui ne la connaissent pas bien et ne savent pas la retrouver. Le sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction est souvent bon même si quelques candidats ou candidates n'hésitent pas à rajouter des espèces ou inverser oxydant et réducteur pour que cela leur convienne. En général, les réactions d'oxydo-réduction sont bien équilibrées, en revanche moins de 10 % des personnes interrogées pensent à vérifier que le nombre d'électrons échangés est bien cohérent avec les espèces étudiées.

## - Application à la chimie analytique

La loi de Beer-Lambert est connue généralement **même si cela est moins vrai que pour la session 2021**, l'expression de la conductivité beaucoup moins. Les courbes de titrage sont relativement bien exploitées. Le calcul de pH en certains points pose souvent problème.

## Structure de la matière (BCPST1)

### - Noyau atomique

Compléter l'équation de réaction d'une transformation radioactive reste beaucoup plus difficile dans le cas des radioactivités  $\beta^+$  et  $\beta^-$  que dans le cas de la radioactivité  $\alpha$ .

### - Structure électronique des atomes

Peu de candidats ou candidates éprouvent des difficultés pour établir une configuration électronique, ce qui est un bon point. Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique ne pose aucune difficulté aux candidats ou candidates, même pour des éléments de numéro atomique élevé. Quelques candidats ou candidates oublient les orbitales d ou f néanmoins. **La moitié des candidats ou candidates s'appuie sur la classification périodique lorsque l'on demande une configuration électronique. Plus de candidats ou candidates cherchent à valider la configuration qu'ils proposent en s'appuyant sur la classification par rapport à la session 2021, ce qui est un bon point. Un grand nombre de candidats ou candidates utilise directement le tableau périodique pour déterminer la configuration électronique d'un élément, ce qui se révèle plus efficace que de se lancer dans les règles de remplissage.**

**Les trois premières lignes du tableau périodique sont bien connues dans l'ensemble contrairement à la session 2021.** La famille des halogènes est relativement bien placée dans la classification, sans pour autant que ses éléments soient bien situés les uns par rapport aux autres. La justification des configurations électroniques des atomes et l'explication de la signification des notations utilisées sont trop souvent difficiles. Les noms des règles de Klechkowski, Pauli et Hund sont généralement connus mais leurs énoncés sont plus qu'approximatifs. En particulier, rares sont les étudiants et étudiantes qui connaissent correctement les nombres quantiques caractérisant une orbitale atomique, ou un électron. L'identification des degrés d'oxydation les plus stables associés à une configuration électronique n'est également pas instinctive et conduit à des réponses étranges telles que des métaux avec des degrés d'oxydation fortement négatifs. L'évolution des propriétés dans la classification périodique est assimilée mais non comprise par un grand nombre de candidats ou candidates. Le nombre d'électrons de valence est souvent erroné et des valeurs sont parfois assez fantaisistes allant jusqu'à 17 pour les halogènes par exemple.

#### - **Liaison covalente**

L'application du modèle de Lewis est erronée pour près **d'un quart** des candidats ou candidates, même pour des structures simples comme CO ou  $\text{CN}^-$ . Beaucoup de candidats ou candidates se lancent à vau-l'eau dans l'établissement d'une formule de Lewis sans dénombrer les électrons de valence, ce qui conduit souvent à des formules fausses, y compris dans le cas de molécules diatomiques. L'hypervalence n'est pas souvent appliquée à bon escient ce qui conduit à des structures farfelues afin de respecter la règle de l'octet. **A contrario, de nombreux candidats et nombreuses candidates ne s'appuient que sur le nombre de doublets et en oublient l'importance de la règle de l'octet : il n'est pas rare de se retrouver avec des atomes de carbone avec 5 liaisons ou...uniquement 2.** L'application de la méthode VSEPR est floue pour un trop grand nombre. Établir si une molécule est polaire ou apolaire ne pose que très rarement des difficultés. La notion de proticité n'est en revanche pas maîtrisée pour quelques candidats ou candidates.

#### - **Délocalisation électronique et aromaticité**

La notion d'aromaticité est connue mais le critère de Hückel est souvent mal énoncée **ou donnée de manière approximative...** et n'est pas assimilée dans le cas des hétérocycles.

#### - **Interactions de faible énergie**

Concernant les forces intermoléculaires comme explicité ci-avant, pour beaucoup de candidats ou candidates, seules les forces de van der Waals et la liaison hydrogène sont connues, même si sans ordre de grandeur général des énergies impliquées. Celle-ci semble être la liaison à ne pas oublier et est citée même quand il n'y a pas d'atome d'hydrogène et/ou dans le cas des molécules totalement apolaires ( $\text{I}_2$  par exemple). Une partie des candidats et candidates n'est pas capable de citer les différents types d'interactions, et ne voit donc pas l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires par exemple pour expliquer la stabilité d'une molécule. **A contrario, certains candidats et candidates considèrent les interactions intermoléculaires de type van der Waals ou les liaisons hydrogène comme une réponse "magique" à la justification d'une stabilité particulière de molécule, alors même qu'aucune interaction de ce type n'est présente, ce qui donne l'impression que certains candidats et candidates répondent parfois au hasard aux questions posées.**

**Les interactions ion-dipôle sont inconnues pour la quasi-totalité des candidats ou candidates** qui invoquent souvent les interactions de Van der Waals comme uniques forces intermoléculaires pour

expliquer la solubilité des sels en solution aqueuse...**Les ordres de grandeur des énergies de ces interactions sont très vagues pour beaucoup.**

### Cinétique chimique (BCPST1)

#### - Vitesse de réaction

La notion d'acte élémentaire n'est pas souvent connue au contraire de la loi d'Arrhénius qui est généralement très bien connue. Pour beaucoup de candidats ou candidates, une réaction de molécularité 5 voire 7 peut sans souci constituer un acte élémentaire. Les méthodes de simplification des lois de vitesses et les différentes méthodes de détermination d'ordre sont souvent bien maîtrisées. **sauf la méthode différentielle qui n'est quasiment jamais invoquée spontanément même si la moitié semble la connaître.**

#### - Mécanismes réactionnel

La détermination d'une loi cinétique à l'aide de l'AEQS est parfois laborieuse pour un certain nombre de candidats ou candidates. Ces derniers ont de fait beaucoup de mal à distinguer intermédiaires réactionnels, réactifs et produits dans un mécanisme donné, quand ils ne confondent pas ces notions. Cette année, les candidats ou candidates n'évoquent, au grand étonnement du jury, presque jamais l'ECD lorsqu'une réaction est lente par rapport à la seconde, ce qui est inquiétant. Les hypothèses nécessaires à l'utilisation de l'AEQS sont souvent floues, notamment la notion de temps d'induction.

### Thermodynamique (BCPST2)

#### Description des systèmes fermés de composition variable

La majorité des candidats ou candidates ne connaît pas la définition du potentiel chimique et encore moins ses expressions dans le cas d'un constituant dans un mélange idéal, d'un corps pur ou en solution diluée. La notion d'activité d'un constituant **est bien utilisée mais peu comprise. La relation de Gibbs-Helmholtz semble acquise pour 50 % des candidats et candidates tout comme l'identité d'Euler.**

#### - Changements d'état d'un corps pur ou d'un mélange

Les diagrammes binaires (liquide/vapeur ou solide/liquide) ont représenté une épreuve parfois difficile pour de nombreux candidats ou candidates. La simple lecture d'un diagramme binaire solide/liquide Pb/Sn s'est révélée quasi impossible pour quelques candidats ou candidates avec des confusions dans les phases en présence dans les différentes zones. Un raisonnement sur l'évolution des phases selon la température ou la pression leur permet de se corriger rapidement en cas d'erreur. Le calcul de la variance est néanmoins extrêmement compliqué pour la plupart des candidats ou candidates.

#### - Thermodynamique chimique

Les candidats ou candidates connaissent à l'unanimité la loi de Hess et savent l'appliquer (ce qui est déjà une bonne chose) mais ne savent pas d'où elle résulte. La différence entre une grandeur de réaction et une grandeur standard de réaction n'existe pas pour une très grande partie des candidats ou candidates ce qui est problématique. **La définition même d'une grandeur de réaction est en revanche obscure pour 75% des candidats et candidates.** L'enthalpie libre et l'enthalpie libre standard (ou



affinité et affinité standard) sont trop souvent confondues, ce qui est problématique lorsque l'on souhaite discuter du sens d'évolution d'une transformation. Sens d'évolution d'une réaction et position de l'équilibre éventuel sont d'ailleurs largement confondus. Le critère d'évolution se limite la plupart du temps à  $Q < K$  (sens direct) sans même être capable dans le cadre de l'exercice de savoir différencier  $Q$  et  $K$ . La notion d'état standard de référence est allégrement confondue avec la notion d'état standard quand elle est connue. La conséquence qui veut que  $\Delta_f H^\circ$  de l'état standard de référence soit nulle est utilisée sans même en comprendre l'origine. La relation entre l'affinité chimique,  $Q$  et  $K^\circ$  est peu connue au contraire de la relation de Van't Hoff. Les variables des potentiels chimique et des potentiels standards sont souvent négligées ce qui rend difficiles les discussions sur les paramètres qui les influencent.

#### - Réactions en solution aqueuse

L'exploitation des diagrammes E/pH est dans l'ensemble très bien effectuée. L'évolution du potentiel standard lors d'une complexation ou d'une précipitation reste compliquée pour une majorité des candidats ou candidates. Le fonctionnement d'une pile est souvent bien compris. Les candidats ou candidates se laissent néanmoins vite déborder et ont du mal à exprimer une réaction comme une combinaison linéaire d'autres réactions. Les électrodes de références sont généralement mal décrites et la justification du potentiel fixe de ces électrodes peut être très floue. **Dans le cas des réactions de complexation, la différence entre les constantes globales de formation et les constantes de formation successives ne pose généralement pas de problème à la quasi-totalité des candidats et candidates. Les relations entre ces grandeurs sont également connues ou retrouvées assez facilement. En revanche, si le principe des diagrammes de distribution est compris, la totalité des candidats ou candidates ne savent pas les lire correctement car ils ou elles oublient la signification de  $p$  ( $-\log$ ). Concernant les réactions de précipitation, peu de candidats ou candidates évoquent spontanément la condition de précipitation et ils ou elles sont encore moins nombreux ou nombreuses à comprendre la différence entre prédominance et existence et les conséquence en terme de déplacement d'équilibre.**

### Chimie organique

De manière générale, le jury constate que la plupart des candidats ou candidates connaissent un nombre important de réactions du programme de BCPST. La nature des réactifs et produits mis en jeu dans les réactions au programme est en général bien assimilée, ce qui est nettement moins le cas des conditions opératoires. Ceci permet à plus de la moitié des candidats ou candidates de mener des analyses rétrosynthétiques souvent pertinentes. Le jury note néanmoins qu'un nombre croissant de candidats ou candidates n'arrive pas à réaliser une analyse rétrosynthétique sans une aide conséquente bien que les réactions du cours soient connues. Les réactions d'acétalisation, d'élimination, d'estérification, **d'hydrogénation, de dihydroxylation et coupure oxydante des alcènes, de saponification, avec les organomagnésiens** ou de Wittig sont bien identifiées contrairement à l'hydratation acide des alcènes, **l'addition de HX sur les alcènes, la synthèse de Williamson** ou la crotonisation qui sont trop souvent omises. **Toutes et tous évoquent sans difficulté la synthèse des esters méthylique ou la synthèse malonique.**

Le jury note également qu'une minorité de candidats ou candidates bute sur des étapes de synthèse, non pas parce qu'ils ne connaissent pas les réactions mises en jeu mais parce que l'ordre des réactifs est inversé ou que les réactifs diffèrent légèrement par rapport à ceux de leur cours. Ceci est flagrant pour les réactions d'estérification, d'acétalisation voire parfois de substitution **ou de Wittig**. Très souvent,

les candidats et candidates peinent à identifier les sites électrophiles et nucléophiles d'une molécule, **voire les confondent**, étape pourtant indispensable pour expliquer la réactivité des composés mis en jeu. Beaucoup se contentent d'appliquer des réactions connues du cours sans forcément prendre le recul nécessaire pour les appliquer à des réactions *a priori* inconnues.

La nomenclature et le nom systématique des molécules organiques simples posent problème à un certain nombre de candidats ou candidates. Le formalisme de Cram ne pose pas de problème en tant que tel mais un certain nombre de candidats ou candidates n'hésitent pas par gain de temps (et manque de rigueur) à représenter des molécules de manière extrêmement peu académique et en omettant totalement ce formalisme. **Le jury constate que cette absence de rigueur dans la représentation des molécules est plus flagrante que sur la session 2021 et cela même chez de bons candidats ou bonnes candidates.** La détermination des protons acides (déprotonables) d'une molécule est souvent très compliquée et les candidats ou candidates n'hésitent pas à en trouver à des endroits peu académiques (alcène, carbocation par exemple) dans le seul but d'arriver à la molécule cible à tout prix. Le proton en  $\alpha$  d'un carbonyle est la plupart du temps bien identifié **voire identifié alors même qu'il n'est pas présent...** Pour certains candidats ou candidates, une déprotonation conduit à la formation d'un carbocation. Tout comme en chimie générale, plusieurs notions au programme de BCPST1 sont mal ou peu maîtrisées, comme par exemple l'élimination E2, l'hydratation des alcènes, la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité... Ces deux dernières notions sont très largement confondues quand elles sont connues. Les notions de diastéréosélectivité, énantiosélectivité sont encore plus floues et rarement bien comprises.

Un très grand nombre de candidats ou candidates confond intermédiaire réactionnel et état de transition. Le postulat de Hammond n'est quasiment jamais cité lorsqu'il est utile, et encore moins compris lorsqu'il est cité. Par ailleurs, beaucoup de candidats et de candidates ont du mal à proposer plus de deux ou trois solvants différents et ont beaucoup de mal à en envisager un pour une réaction donnée. Beaucoup savent qu'il est préférable d'utiliser l'éther diéthylique ou le THF lors d'une synthèse magnésienne sans **toujours** en comprendre la raison. Les spectres de RMN et/ou IR sont à peu près bien analysés même si cela manque de méthodologie et de culture générale qui permettrait d'avoir des automatismes (la présence de 5H entre 7 et 8 ppm sur un spectre de RMN, ou d'une bande intense à  $1700\text{ cm}^{-1}$  sur un spectre IR). Les candidats ou candidates manquent d'esprit pratique et de bon sens lors de la lecture des tables et oublient que les valeurs sont données à titre indicatif et ne possèdent pas de valeur absolue. Par exemple, il est courant que certains candidats ou candidates mettent en avant l'absence de bande caractéristique d'une liaison O-H sur le spectre IR, mais identifient des protons d'alcool sur le spectre de RMN **ou attachent une importance démesurée à des signaux non pertinents ou faibles en IR (C-H, C-O ou encore C-X).**

Le jury a néanmoins constaté avec satisfaction que la plupart des candidats ou candidates écrivent très proprement leurs mécanismes réactionnels (bonne orientation des flèches, bonne identification des intérêts de chaque étape, **représentation des doublets non liants et lacunes**). De façon générale, **trop peu de candidats ou candidates raisonnent sur la réactivité des molécules en identifiant les sites réactifs sans chercher à faire appel à un catalogue de réactions apprises par cœur, ce qui est très dommage.**

Les points les plus problématiques et/ou mal abordés par les candidats ou candidates ainsi que les points positifs relevés par le jury pour les différents domaines du programme sont donnés ci-après.

## Introduction à la chimie organique (BCPST1)

### - Stéréochimie

L'isomérisation est très très mal maîtrisée. Trop de candidats ou candidates confondent isomérisation de constitution, stéréoisomérisation de conformation et de configuration et même lorsque ces notions sont bien assimilées, l'analyse de la conformation des molécules linéaires et cycliques pose quelques difficultés. La stéréosélectivité des réactions est également souvent très mal comprise : l'obtention d'un mélange racémique ne signifie pas nécessairement que la réaction n'est pas stéréosélective, simplement qu'elle n'est pas énantiosélective. Celle-ci peut très bien être diastéréosélective. Par ailleurs, nombreux sont les candidats ou candidates à mentionner que les règles de détermination des descripteurs stéréochimiques sont celles de Cahn, Ingold et Prelog, mais beaucoup d'entre eux pensent qu'elles sont fondées sur la comparaison de l'électronégativité des éléments voire l'encombrement. Peu se trompent sur la détermination des descripteurs stéréochimiques. **L'utilisation de la représentation de Newman et le passage des représentations de Cram à Newman ou vice-versa n'a pas posé trop de problèmes.** Concernant la chiralité, beaucoup de candidats ou candidates cherchent des choses compliquées quand cela est simple : une molécule avec quatre carbones asymétriques a peu de chance d'être achirale et une molécule avec un seul carbone **asymétrique** est forcément chirale. Dessiner l'image dans le miroir pour vérifier que les deux formes sont non superposables n'est pas une obligation...**mais s'avère quelque chose de quasi-systématique même quand cela n'est pas nécessaire.** La recherche d'un plan de symétrie pour montrer que la molécule est achirale est rarement envisagée. Les candidats ou candidates manquent souvent de maîtrise ou de rigueur dans la représentation des molécules : alcyne avec un angle, chaises déformées, substituants axiaux et équatoriaux situés de manière approximative, carbones tétraédriques avec des angles de 180°... **Les relations entre stéréoisomères sont souvent erronées au premier abord car de nombreux candidats et nombreuses candidates ne se focalisent que sur un seul carbone (celui concerné par la réaction) et oublient les autres carbones (stéréogènes) de la molécule. La loi de Biot est bien connue par les candidats et candidates dans l'ensemble.**

### - Solvant

Les interactions intermoléculaires mises en jeu avec le solvant sont la plupart du temps omises et **le rôle du solvant souvent incompris.**

### - Acido-basicité et oxydo-réduction en chimie organique

La détermination du degré d'oxydation d'un atome au sein d'un édifice moléculaire pose problème chez certains candidats ou candidates. Les conversions de fonctions par oxydoréduction sont très bien connues et les oxydants et réducteurs correspondants également (alors même que la plupart ne sont pas exigibles) : **à titre d'exemple, la réduction des esters par  $\text{LiAlH}_4$  est connue par 90 % des candidats et candidates.** Il faut préciser cependant que pour beaucoup des candidats ou candidates, la réduction des acides carboxyliques est possible en utilisant un hydrure métallique sans qu'aucune réaction acide-base n'ait lieu... **De même, l'oxydation des alcools tertiaires ne semble pas forcément poser de problème pour certains et certaines. La dihydroxylation des alcènes par formation d'un époxyde puis ouverture en milieu basique est mieux connue tout comme l'action du permanganate.** La coupure oxydante est relativement bien acquise tout comme la réduction des alcènes par le dihydrogène. **De nombreux candidats et candidates confondent dans leur langage oxydation et réduction.**

## Chimie organique réactionnelle (BCPST1)

### - Additions électrophiles sur les doubles liaisons C=C

La réaction d'hydratation des alcènes est ignorée par la majorité des candidats et candidates tout comme son mécanisme. **L'addition de HX est nettement moins bien connue que lors de la session 2021 et son mécanisme et son profil énergétique sont rarement corrects.** Le postulat de Hammond est rarement évoqué ou mal quand c'est le cas. Bien que la plupart des candidats et candidates connaissent ces réactions, peu sont capables de faire le lien avec le caractère nucléophile des alcènes. **Bilan et mécanisme de la bromation par le N-bromosuccinimide sont connus par plus de la moitié des candidats et candidates.**

### - Substitutions nucléophiles

Les réactions de substitution sont bien maîtrisées même si la proposition d'un mécanisme de type  $S_N1$  ou  $S_N2$  reste parfois très aléatoire. Le profil énergétique de la réaction de  $S_N1$  est rarement correct dans son intégralité. La classe de l'halogénoalcane est très souvent le seul critère de choix entre  $S_N1$  ou  $S_N2$ , sans que ce dernier soit réellement compris. **La présence de formes mésomères stabilisantes est rarement remarquée immédiatement par les candidats et candidates.** Les discussions sur la nucléophilie du réactif ou la nucléofugacité du groupe partant sont souvent difficiles. Les activations des alcools par  $H^+$  et par le chlorure de tosylate sont connues par la quasi-totalité des candidats ou candidates. L'interprétation de la stéréochimie des réactions est en revanche souvent délicate. Le jury note cette année une confusion entre un groupement protecteur et activateur chez certains candidats ou candidates : le groupement tosylate permet ainsi quelques fois de protéger une fonction alcool.

### - Élimination

Les aspects stéréochimiques d'une  $E2$  sont souvent mal connus et la règle de Zaitsev systématiquement évoquée dans le cas d'une réaction d'élimination. Pour de nombreux candidats ou candidates, la  $E1$  n'est pas stéréosélective...et le postulat de Hammond rarement évoqué. **Le mécanisme de la  $E1$  a posé problème à un grand nombre de candidats et candidates : si la protonation du groupement hydroxyle et le départ d'une molécule d'eau ne posent généralement aucun souci, beaucoup de candidats sont bloqués à l'étape où un carbocation est obtenu et le départ d'un hydrogène en position  $\beta$  rarement envisagé. Cela est justifié par le fait qu'il n'y a pas de base dans le milieu...**

### - Additions nucléophiles

Le jury constate que les candidats ou candidates ne connaissent généralement pas la mutarotation du glucose. La fonction hémiacétal semble être une fonction souvent inconnue même après avoir évoqué le glucose (pourtant explicitement au programme pour la mutarotation qu'il subit en solution). L'utilisation de l'acétalisation comme protection des carbonyles avec le glycol est souvent évoquée spontanément. Le mécanisme de l'acétalisation est en revanche rarement totalement juste. La plus grande nucléophilie des fonctions amine par rapport aux fonctions alcool est souvent ignorée.

### - Synthèse organique

L'utilisation des spectroscopies est dans l'ensemble relativement bien acquise. Au sujet de la RMN, au moment de confronter un spectre à la formule topologique d'une molécule, certains étudiants ont du

mal à identifier les signaux les plus évidents pour confirmer une structure rapidement et s'en remettent trop facilement aux données des tables. Le repérage des groupes de protons équivalents pose trop souvent énormément de problème et la multiplicité est souvent difficile à trouver ou justifier. L'intégration semble être indispensable pour que certains puissent interpréter un spectre de RMN.

## Chimie organique (BCPST2)

### - Réactions d'addition-élimination

Les réactions impliquant les acides carboxyliques, les esters et les dérivés d'acide sont relativement bien connues. Les mécanismes de synthèses des esters et amides sont bien connus. La réaction entre un acide carboxylique et une amine est bien identifiée comme n'étant pas la méthode de choix pour la synthèse des amides au laboratoire. De manière générale, le caractère acide de l'acide carboxylique est oublié par de nombreux candidats ou candidates lorsque celui-ci peut interférer avec un réactif à la fois nucléophile et basique (magnésien, alcoolate,  $\text{NH}_3$ , hydruure). Les candidats ou candidates n'ont par ailleurs aucun mal à identifier les réactions de saponification. **Ils ou elles ont en revanche beaucoup de difficultés à graduer la réactivité des dérivés d'acide. La préparation des chlorures d'acyle est connue pour 50 % des candidats et candidates. La synthèse d'un ester méthylique est connue de toutes et tous. L'hydratation des nitriles en milieu acide bien que connue par la plupart des candidats et candidates n'est pour 50 % d'entre eux ou elles pas très claire au niveau du mécanisme et de l'importance du milieu acide.**

### - Création de liaisons C-C et C=C par utilisation d'un atome de carbone nucléophile

Les précautions prises lors des synthèses magnésiennes sont bien connues, mais rarement bien justifiées. Le caractère basique des organomagnésiens est assez bien connu pour justifier la nécessité d'avoir un milieu anhydre, mais il est assez peu réinvesti pour justifier l'absence totale de fonction acide dans le milieu. Ainsi, quelques candidats ou candidates proposent des magnésiens du type  $\text{RMgOH}$ . **Ainsi, il est fréquent que certains candidats ou candidates proposent une addition nucléophile d'organomagnésien alors même que la molécule possède une fonction acide.** Le jury est par ailleurs assez satisfait des connaissances des candidats et candidates sur les énolates, les organomagnésiens, **la synthèse malonique**, les réactions de Wittig. **Si la réaction d'aldolisation est bien identifiée**, la réaction de crotonisation en milieu basique est rarement acquise tout comme l'évocation d'un mécanisme de type  $\text{E1C}_b$ .

### - Chimie radicalaire

Le transfert monoélectronique par le formalisme des flèches courbe ne pose pas de problème.

## Annexe : Documents fournis aux candidats et candidates

Les déplacements sont des déplacements moyens donnés à titre indicatif et peuvent varier selon les molécules

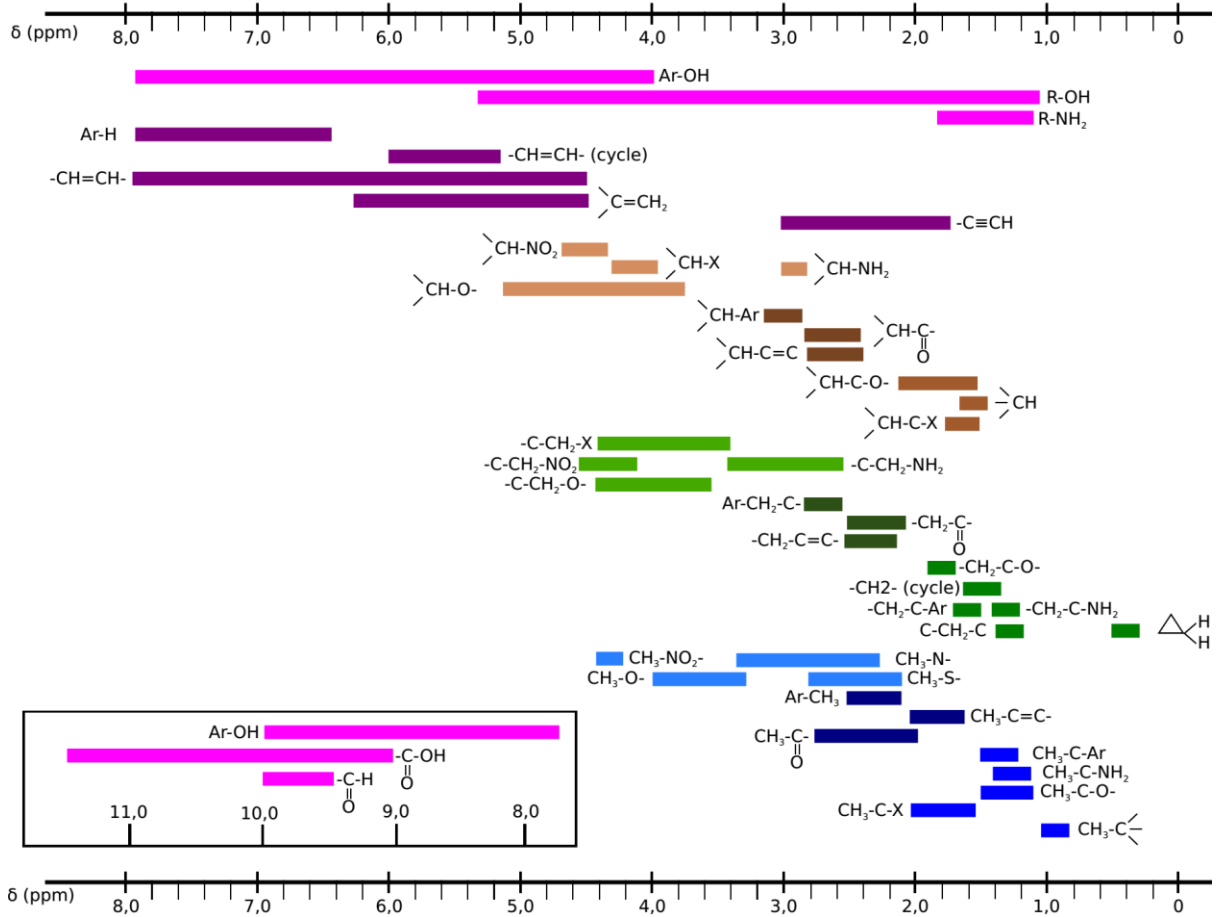
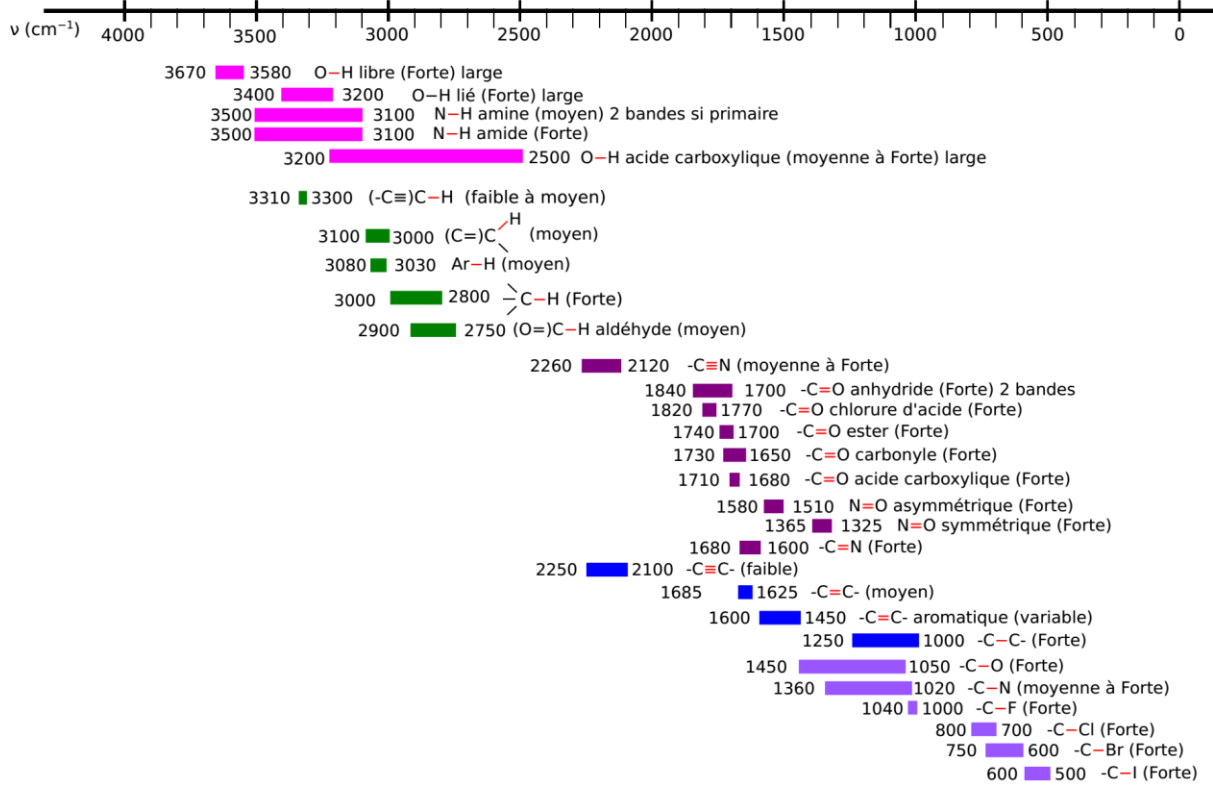


Table RMN

Les nombres d'onde sont des nombres moyens donnés à titre indicatif et peuvent varier selon les molécules



## Table IR

## Tableau périodique des éléments

1																		18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
IA																		VIII A																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
IIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
3			4				5			6		7		8		9		10		11		12																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
III B			IV B		V B		VI B		VII B		VIII B		I B		II B																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000