

Banque BCPST Inter-ENS/ENPC/Mines - Session 2024

Rapport relatif à l'épreuve orale de chimie

Écoles partageant cette épreuve : ENS (Paris) – ENS de Lyon – ENS Paris-Saclay

Coefficients (en pourcentage du total d'admission de chaque concours) :

ENS Paris-Saclay : 12,3 % ENS Lyon : 5 % pour les deux options ENS Paris : 11,0 % pour les deux options

Membres du jury : Enzo Dalloz, Cécile Dumas-Verdes, Jonathan Piard et Margaux Roux.

174 candidats ou candidates présents ou présentes à l'épreuve (91 % des admissibles).

La moyenne des notes est de **11,6 (médiane à 11,5)** avec un écart type de 3,5. Les notes s'échelonnent de **3 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 un tableau à craie et/ou un tableau blanc 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, des figures, des images...) 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 organique¹ et de la chimie générale ou inorganique². Le jury précise que les questions posées peuvent s'éloigner des notions propres de

¹ Sous-thèmes « Transformations de la matière en chimie organique» C.5 du programme de BCPST1 et C.8 «du programme de BCPST2.

² Sous-thème C.1 et C.3 "Constitution et cohésion de la matière à l'échelle des entités chimiques", C.2 "Transformations chimiques : évolution d'un système vers un état final" et C.4 "Transformations de la matière : évolution temporelle d'un

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 2023-2024 est donnée ci-dessous. Celle-ci est donnée à titre indicatif et pourra être amenée à évoluer pour la session 2024-2025. 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 2023-2024

système” du programme de BCPST1 et Thème E “énergie : conversions et transferts”, sous-thèmes C.6 “Transformations de la matière : évolution temporelle d’un système”, C.7 “Transformations de la matière en solution aqueuse” et S.5 Interaction lumière-matière 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 2024.

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 même s'il reste satisfaisant tout comme l'an dernier, s'avère en nette baisse ce qui se reflète par une moyenne générale plus basse de 0,7 point comparée à l'année dernière (11,6 contre 12,3) et d'un point par rapport à la session 2021. Le jury précise que les notes n'ont subi aucune correction tant cette année que les années précédentes ce qui permet cette comparaison. Il s'inquiète donc de cette évolution.

La plupart des personnes interrogées s'appuient sur un socle de connaissances relativement satisfaisant même si, comme mentionné dans la suite de ce rapport, certaines notions semblent moins acquises que les autres. **Il en va notamment des notions nouvellement présentes dans le programme depuis 2022-23 : anhydride phosphorique, ion hydrogénocarbonate, condensation de Claisen, durée de vie de l'état excité, atome d'hydrogène en position α d'un groupe π -accepteur et cristallisation fractionnée.** Le jury note également un manque de rigueur sur la représentation des molécules pour beaucoup trop de candidats et candidates.

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'examineur 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.**

Points positifs pour cette session 2024

Le jury note une amélioration de la rigueur dans l'écriture des mécanismes et de l'expression d'une constante d'équilibre (la concentration C° est rarement omise). L'exploitation des diagrammes potentiel-pH est en général acquise et les candidats et candidates agissent avec méthode. La détermination de nombres d'oxydation pose peu de problèmes, y compris pour des molécules organiques. La détermination de la configuration électronique d'atomes dans leur état fondamental est également plutôt bien effectuée. Le jury note également que de plus en plus de candidats et candidates connaissent les signaux importants en IR et RMN ce qui est une bonne chose. La notion de potentiel chimique est bien mieux connue ainsi que ses différentes expressions.

Points d'amélioration pour cette session 2024

Beaucoup de candidats et candidates n'ont malheureusement pas assimilé quelques notions de thermodynamique (critère d'évolution, différence entre ΔrG et ΔrG° , relation de Van't Hoff, état standard de référence, variance), sur la constitution et la cohésion de la matière (forces intermoléculaires, VSEPR, structure de Lewis, polarisabilité) ou en chimie organique (réactions de substitution nucléophile, d'élimination, règles CIP, représentation de Newman). Ainsi, plusieurs candidats et candidates ne connaissent pas les règles CIP, manque de méthodologie dans l'écriture des structures de Lewis ou ne comprennent pas le principe de la méthode VSEPR (et apprennent sans comprendre les différentes géométries possibles). Les candidats et candidates accordent, par ailleurs peu d'importance aux sous-produits et utilisent de nombreux acronymes sans en connaître la signification (VSEPR, RMN...). Un nombre plus important qu'à l'accoutumé de candidats ou candidates n'hésitent pas à déprotoner des protons d'un cycle aromatique ou d'un aldéhyde.

Points généraux

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 et **ne connaissent pour la plupart que très peu les noms et formules des ions, molécules, fonctions mentionnés comme devant être connus dans le programme (ions thiosulfate, permanganate, hémiacétal et acétal, anhydride phosphorique, ester sulfonique par exemple)**. Très peu de candidats ou candidates utilisent un vocabulaire rigoureux et beaucoup essaient d'éviter autant que possible d'utiliser les noms des ions ou molécules préférant parler par exemple de NaCl plutôt que de chlorure de sodium, de H_2O_2 au lieu de peroxyde d'hydrogène ou encore d'une fonction OH au lieu d'une fonction alcool.

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). Un soin est également attendu pour la représentation des molécules en chimie organique, en accord avec géométrie VSEPR (triple liaison linéaire par exemple). De même, l'utilisation de l'électronégativité peut permettre de justifier la polarisation de certaines liaisons ou encore justifier des différences de nucléophilie. 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 invite les candidats ou candidates à bien assimiler les bases avant de s'attacher à des points moins primordiaux du programme. Ainsi, beaucoup de candidats et de candidates se trouvent dans l'incapacité d'écrire la formule de Lewis ou la géométrie de molécules (hydrogénocarbonate, CO, CN^- , HNO_3 par exemple) alors même qu'ils ou elles connaissent **quasiment tous et toutes l'utilisation des esters sulfoniques**. Le jury note également que pour beaucoup des personnes interrogées, la lecture et l'exploitation des spectres IR et de RMN est laborieuse. De façon similaire, donner la multiplicité d'un groupe de protons et justifier leur équivalence ou leur non équivalence peut s'avérer difficile.

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 et vice-versa, utilisation d'une flèche d'équilibre pour une demi-équation rédox. En chimie des solutions, la règle du gamma qui est un outil simple et rapide pour évaluer le caractère thermodynamique favorable ou non d'une réaction n'est quasiment jamais utilisée par les candidats et les candidates spontanément. L'écriture des mécanismes n'est pas toujours très rigoureuse (par exemple l'addition sur une cétone sans rabattre sur l'oxygène) et la déprotonation possible avec toute sorte d'agents sur toute sorte de protons (aromatiques, aldéhydiques).

Déterminer si une **molécule est chirale** ou non pose problème à un nombre non négligeable de candidates et candidats. Beaucoup d'entre eux ou elles ont le réflexe de regarder l'image de la molécule dans un "miroir plan", mais lorsque la molécule est polyfonctionnelle ou cyclique, peu pensent à regarder les éléments de symétrie de la molécule. Le jury constate également un manque de méthodologie en rétrosynthèse et une incapacité pour un certain nombre de candidats et candidates à analyser la stratégie synthèse d'une suite de réactions. Ainsi de nombreux candidats se focalisent sur les fonctions chimiques de la molécule, une à une, sans prendre en compte le reste de la molécule. Le critère d'évolution en thermodynamique semble inconnu pour près de 75 % des candidats et candidates

tout comme la différence entre K° 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 (nucléophile ou électrophile) d'une molécule ou déterminer la géométrie 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, la stabilité des intermédiaires, l'usage exclusif soit de doubles, soit de simples flèches, etc.

En chimie organique, 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. Le jury note qu'un nombre important de candidats ou candidates n'arrive pas à réaliser une analyse rétrosynthétique sans une aide conséquente bien que les réactions du cours soient connues. **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. 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 proton en α d'un carbonyle est la plupart du temps bien identifié contrairement à ceux en α d'un groupe π -accepteur. Dans le cas d'une analyse rétrosynthétique, la réactivité du carbone en α est souvent très peu mentionnée spontanément. Le jury déplore également une confusion récurrente entre les notions de nucléophilie, électrophilie et nucléofugacité. La réactivité de certaines fonctions chimiques est également régulièrement restreinte (alcool seulement électrophile par exemple).

Commentaires sur les notions au programme

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.

Thème C – constitution et transformations de la matière (BCPST1)

C.1 Constitution et cohésion de la matière à l'échelle des entités chimiques

C.1.1 Constitution et cohésion au sein 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 souvent aucune difficulté aux candidats ou candidates, même pour

des éléments de numéro atomique élevé. Les trois premières lignes du tableau périodique sont bien connues dans l'ensemble. 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. L'évolution des propriétés dans la classification périodique est assimilée par un grand nombre de candidats ou candidates. Le jury regrette que très peu de candidat ou candidate soient en mesure d'évoquer spontanément la notion de polarisabilité et encore moins de l'expliquer notamment lorsqu'il s'agit de parler d'interactions intermoléculaires.

C.1.2 Cohésion au sein d'entités polyatomiques : molécules et ions

L'application du modèle de Lewis est erronée pour près de **la moitié** des candidats ou candidates, même pour des structures simples comme CO ou 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. Cette dernière tendance n'est pas à l'amélioration par rapport à la session 2023. L'application de la méthode VSEPR est floue pour un trop grand nombre et beaucoup de candidats ou candidates évoquent l'impossibilité de l'appliquer pour des molécules n'ayant d'atome central (ex: H_2O_2). Établir si une molécule est polaire ou apolaire ne pose que très rarement des difficultés.

C.1.3 Constitution et caractérisation spectroscopique d'entités chimiques organiques et intervenant dans la chimie du vivant

L'utilisation des spectroscopies est dans l'ensemble relativement bien acquise **même si souvent laborieuse**. 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, d'un motif triplet-quadruplet pour $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ou d'une bande intense à 1700 cm^{-1} sur un spectre IR). Toutefois comme indiqué dans les commentaires généraux, de plus en plus de candidats ou candidates disposent d'automatismes ce qui est une bonne chose. 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 vice versa. Beaucoup attachent une importance démesurée à des signaux non pertinents ou faibles en IR (C-H, C-O ou encore C-X) et ne savent pas quels sont les signaux au contraire facilement identifiables de par leur caractéristique singulière en terme de forme et d'intensité (OH, NH_2 , C=O, C=C).

Au sujet de la RMN, au moment de confronter un spectre à la formule topologique d'une molécule, certains candidats ou certaines candidates 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. Pour attribuer deux spectres à deux molécules différentes, relativement peu de candidats ou candidates opèrent par comparaison et se lancent bille en tête dans une analyse approfondie des spectres. L'identification 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 et parfois

la seule donnée utile pour que certains puissent interpréter un spectre de RMN. La loi de Beer-Lambert est connue généralement.

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. 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 a cette année posé beaucoup plus 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 néanmoins un peu plus envisagée chaque année. Les candidats ou candidates manquent souvent de maîtrise ou de rigueur dans la représentation des molécules : alcyne avec un angle, chaînes 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.

C.2 Transformations chimiques : évolution d'un système vers un état final

C.2.1 Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique

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. Le distinguo entre Q et K° est souvent très flou. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues se fait généralement bien.

Le sens d'évolution d'une réaction et la position de l'équilibre éventuel sont 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 .

C.2.2 Applications aux transformations modélisées par des réactions acide-base

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. Les propriétés d'une solution tampon sont connues de la plupart des candidats et candidates.

C.2.3 Applications aux transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction

L'utilisation sans démonstration de l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard est la norme. La plupart des candidats ou candidates savent de plus retrouver cette expression en s'appuyant sur des notions au programme. En général, les réactions d'oxydo-réduction sont bien équilibrées, en revanche de plusieurs candidats ou candidates n'hésitent pas considérer que les demi-réaction électroniques sont des équilibres et ainsi définir une constante d'équilibre pour celle-ci. Des difficultés sont apparues dans le cas d'une succession de plusieurs réactions redox (établissement des réactions, identification du meilleur oxydant et réducteur). Le fonctionnement d'une pile est souvent bien compris et la relation de Nernst souvent connue. Modéliser le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode est parfois laborieux.

C.3 Constitution de la matière : relation entre structure des entités chimiques et propriétés

C.3.1 Relation entre structure des entités chimiques et interactions à l'échelle des entités chimique

La polarisabilité d'une entité polyatomique est inconnue pour 75 % des candidats ou candidates. Concernant les forces intermoléculaires, 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 (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 nettement mieux connues pour la quasi-totalité des candidats ou candidates même si certains ou certaines invoquent souvent les interactions de Van der Waals comme uniques forces intermoléculaires pour expliquer la solubilité des sels en solution aqueuse...

C.3.2 Relation entre structure des entités chimiques et propriétés physiques macroscopiques

Prévoir ou interpréter l'évolution de températures de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires en s'appuyant sur l'analyse des interactions entre entités chimiques associées est difficile pour la moitié des candidats et candidates. Les interactions intermoléculaires mises en jeu avec le solvant sont la plupart du temps omises et le rôle du solvant souvent incompris. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique dans un solvant donné est insurmontable pour la moitié des candidats ou candidates.

Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de sa structure et interpréter sa solubilité dans un solvant ne pose aucun problème. L'interprétation de la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire) est en revanche plus délicate. Les notions sur les émulsions sont bien assimilées.

C.4 Transformations de la matière : évolution temporelle d'un système

C.4.1 Modélisation macroscopique : lois de vitesse et loi d'Arrhenius

La notion d'acte élémentaire n'est pas souvent pas bien connue au contraire de la loi d'Arrhénius même si le jury constate qu'un nombre croissant de candidats et candidates ne connaît plus l'expression de cette loi ou la confond avec la relation de Van't Hoff. Exprimer la loi de vitesse dans le cas d'une réaction chimique admettant un ordre, en se limitant strictement à des cas d'ordre 0, 1 ou 2 pour un unique réactif n'a généralement pas posé de problème cette année aux les candidats et candidates.

C.4.2 Modélisation microscopique : mécanismes réactionnels et lois de vitesse dans des cas simples

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 évoquent toujours plus l'ECD ou l'hypothèse de pré-équilibre, ce qui est encourageant.

C.4.3 Catalyse, catalyseurs

Peu de candidats ou candidates justifient spontanément que le bilan de la réaction catalysée est le même que celle non catalysée. La plupart des candidats et candidates a conscience que le catalyseur agit sur la cinétique et pas la thermodynamique d'une réaction.

C.5 Transformations de la matière en chimie organique

C.5.1 Transformations : du macroscopique au microscopique

Parmi les différents types de réactions, oxydation et réduction sont moins souvent confondues que les années précédentes. La confusion entre une addition et une substitution persiste en revanche. La stéréosélectivité des réactions est également souvent très mal comprise. Il n'est pas rare qu'un candidat ou une candidate confondent chimiosélectivité et régiosélectivité...quand les termes sont connus. Les hydrures ne sont que très rarement considérés comme des nucléophiles et carbanions souvent confondues avec carbocation. Au passage, la création d'un carbanion en déprotonant un H d'un cycle benzénique ne semble pas poser de problème à la moitié des candidats et candidates tout comme l'oxydation d'un phénol.

C.5.2 Exemples de réactions usuelles en synthèse organique

La réaction d'hydratation des alcènes est bien connue par la majorité des candidats et candidates tout comme son mécanisme. L'addition de HX est bien connue même si son mécanisme et son profil énergétique sont souvent incorrects. 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. La stabilité d'un carbocation par mésomérie est mal identifiée par les candidats et candidates.

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 tout comme un trop grand encombrement stérique dans le cas de la S_N2 .

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 $RMgOH$. Ainsi, il est fréquent que certains candidats ou candidates proposent une addition nucléophile d'organomagnésien alors même que la molécule possède une fonction acide. L'addition d'un organomagnésien sur un ester est mieux maîtrisée que les années précédentes.

Les réactions impliquant les acides carboxyliques, les esters : les amides et les chlorures d'acyle 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, NH_3 , hydrure). Les candidats ou candidates n'ont par ailleurs aucun mal à identifier les réactions de saponification. La préparation des chlorures d'acyle et les additions d'organomagnésien mixte et d'hydrure sur un ester sont connus par la plupart des candidats et candidates.

C.5.3 Initiation à la stéréochimie dynamique des réactions

La loi de Biot est bien connue par les candidats et candidates dans l'ensemble. L'interprétation de la stéréochimie des réactions est en revanche souvent délicate.

Thème E – énergie : conversions et transferts (BCPST2)

E.5 Second principe de la thermodynamique

E.6 Description des systèmes fermés de composition variable

La majorité des candidats ou candidates connaît la définition du potentiel chimique et ses expressions dans le cas d'un constituant d'un corps pur ou en solution diluée.

E.7 Application des principes de la thermodynamique à l'étude des transformations physico-chimiques

Les candidats ou candidates connaissent à l'unanimité la loi de Hess mais ne savent pas forcément l'investir à des moments opportuns. 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. L'enthalpie libre et l'enthalpie libre standard sont trop souvent confondues, ce qui est problématique lorsque l'on souhaite discuter du sens d'évolution d'une transformation. Interpréter le signe de l'enthalpie standard de réaction est impossible pour la plupart des candidats et révèle une méconnaissance de ce que celle-ci quantifie. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction est généralement mieux réalisé. L'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction des potentiels chimiques est très souvent connue contrairement aux années précédentes. Relier l'enthalpie libre de réaction à la constante thermodynamique d'équilibre et au quotient de réaction semble insurmontable pour plus de 50 % des candidats et candidates. La relation de Van't Hoff est parfois évoquée pour

comparer Q et K° (quand elle est connue)...et la constante d'équilibre considérée comme dépendante en sus de la température d'un nombre incalculable de paramètres (Pression, Concentration pour ne citer qu'eux).

La notion d'état standard de référence est mieux acquise que les années précédentes. La conséquence qui veut que $\Delta_r H^\circ$ de l'état standard de référence soit nulle est généralement bien utilisée.

E.8 Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire

Les diagrammes binaires solide/liquide ont mieux été traités cette année. Le remplissage n'a pas posé problème pour la plupart des candidats et candidates. L'obtention du diagramme à partir des courbes d'analyse thermique est dans l'ensemble maîtrisé. En revanche, l'application du théorème des moments, même s'il est connu, a posé quelques difficultés pour un certain nombre de candidats et candidates. Le principe de la cristallisation fractionnée n'est que dans de très rares cas compris.

Thème C – constitution et transformations de la matière (BCPST2)

C.6 Transformations de la matière : évolution temporelle d'un système

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 évoquent plus spontanément que l'an dernier l'ECD et l'approximation du pré-équilibre rapide, ce qui est encourageant.

C.7 Transformations de la matière en solution aqueuse

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. L'utilisation de la règle du gamma est plus fréquente que l'année précédente.

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.

Les relations entre ces grandeurs ne sont également généralement pas ou peu connues et difficile à retrouver. 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.

C.8 Transformations de la matière en chimie organique

C.8.1 Notions et capacités transversales développées lors de l'étude des transformations en chimie organique

Les ordres de grandeur des pKa des couples acido-basiques sont connus de manière très aléatoire : phénol/phénolate parfaitement, alcool/alcoolate moyennement et carbonylé/énolate quasiment pas.

C.8.2 Activation de la réactivité

Activation de l'aptitude nucléofuge

Les activations des alcools par H^+ et par le chlorure de tosyle sont connues par la quasi-totalité des candidats ou candidates. Très peu de candidat ou candidate sont en revanche capable d'indiquer le nom de la fonction créée lors de l'utilisation du chlorure de tosyle : ester sulfonique. La quasi-totalité des candidats et candidates n'arrivent par ailleurs pas à identifier d'autres agents proches en structure du chlorure de tosyle et ayant donc la même utilité. Le jury note, comme l'an dernier, 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. La conversion d'un alcool en halogénoalcane est rarement évoquée.

Les aspects stéréochimiques d'une E2 sont souvent mal connus et la règle de Zaitsev parfois 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 β rarement envisagé. Cela est justifié par le fait qu'il n'y a pas de base dans le milieu... Le départ d'un groupement OTs par élimination n'est que très rarement envisagé.

Activation du caractère électrophile

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 mais il y a souvent une forte confusion lorsque l'on inverse les rôles (diol présent sur la structure). La reconnaissance même de la fonction acétal sur une molécule polyfonctionnelle peut s'avérer difficile (confusion avec "deux" fonctions éther). Le jury déplore également que l'utilisation par de nombreux candidats et candidates d'un milieu acide fort en présence d'un acétal, sans déprotection envisagée. Le mécanisme de l'acétalisation est souvent juste. La plus grande nucléophilie des fonctions amine par rapport aux fonctions alcool voire la nucléophilie même des amines et des alcools est souvent ignorée.

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. La synthèse des esters par la méthode de Fischer est connue de la totalité des candidats et candidates.

Activation du caractère nucléophile

La synthèse de Williamson et l'activation des alcools et des phénols sont connues de la plupart des candidats et candidates. Cela est en revanche nettement moins le cas de la formation des ions énolate et notamment de la justification de l'acidité d'un composé énolisable. La généralisation aux espèces chimiques possédant un atome d'hydrogène en position α d'un groupe π -accepteur pose quasi systématiquement des problèmes.

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 $E1C_b$. Ce dernier est, au contraire, invoqué à tort et à travers par certains candidats ou certaines candidates voir réalisé à l'aide d'un carbocation. Le mécanisme de la réaction de Claisen est connu car beaucoup de candidats ou candidates s'appuient sur leur connaissance du mécanisme d'addition élimination (ce qui est une bonne chose) mais peu sont capables de donner son nom et encore moins de l'identifier.

C.8.3 Initiation à la stratégie de synthèse

Les aspects liés à la stratégie de synthèse ne posent généralement pas trop de problème car les candidats et les candidates identifient bien les étapes de protection ou déprotection. Toutefois, de nombreux candidats ou candidates n'arrivent pas à justifier l'ordre des réactions dans un schéma réactionnel. Le jury regrette néanmoins que peu de candidats ou candidates s'appuient sur la structure des molécules apparaissant dans la synthèse pour identifier le composé d'intérêt.

Thème M – mouvements et interactions (BCPST2)

M.5 Phénomènes de tension superficielle

Le rôle d'un tensioactif est inconnu pour beaucoup de candidats et candidates.

Thème S – ondes et signaux (BCPST2)

S.5 Interaction lumière-matière

Le phénomène de fluorescence est bien défini par la plupart des candidats et candidates même si la définition du rendement quantique varie d'un candidat à l'autre suivant que celle-ci ait été introduite dans le cours en fonction du nombre de photons, des constantes de vitesse des processus mis en jeu ou de l'intensité de fluorescence. La quasi-totalité des candidats ou candidates connaît le déplacement de Stokes mais un certain nombre ne savent pas l'expliquer correctement. Identifier, par comparaison, un spectre d'absorption et un spectre d'émission d'une espèce chimique fluorophore ne pose aucun problème. En revanche, l'explication précise du positionnement des deux courbes est très rarement claire et juste. La notion de durée de vie radiative n'est connue de quasiment aucun candidat ou candidate. La détermination de la constante de vie radiative à partir de données expérimentales d'intensité de fluorescence en fonction du temps pose d'énormes problèmes et ne semble pas avoir été vu par la plupart des candidats ou candidates.

Annexe : Documents fournis aux candidats et candidates

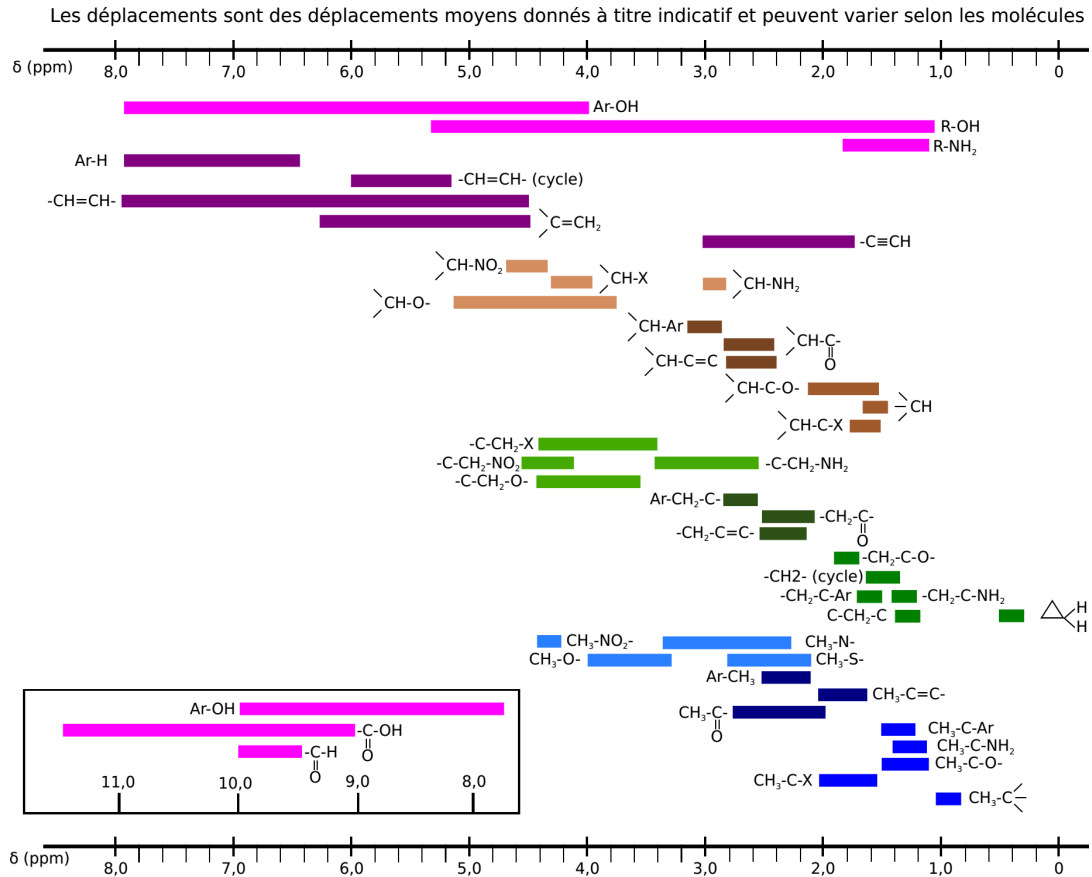


Table RMN

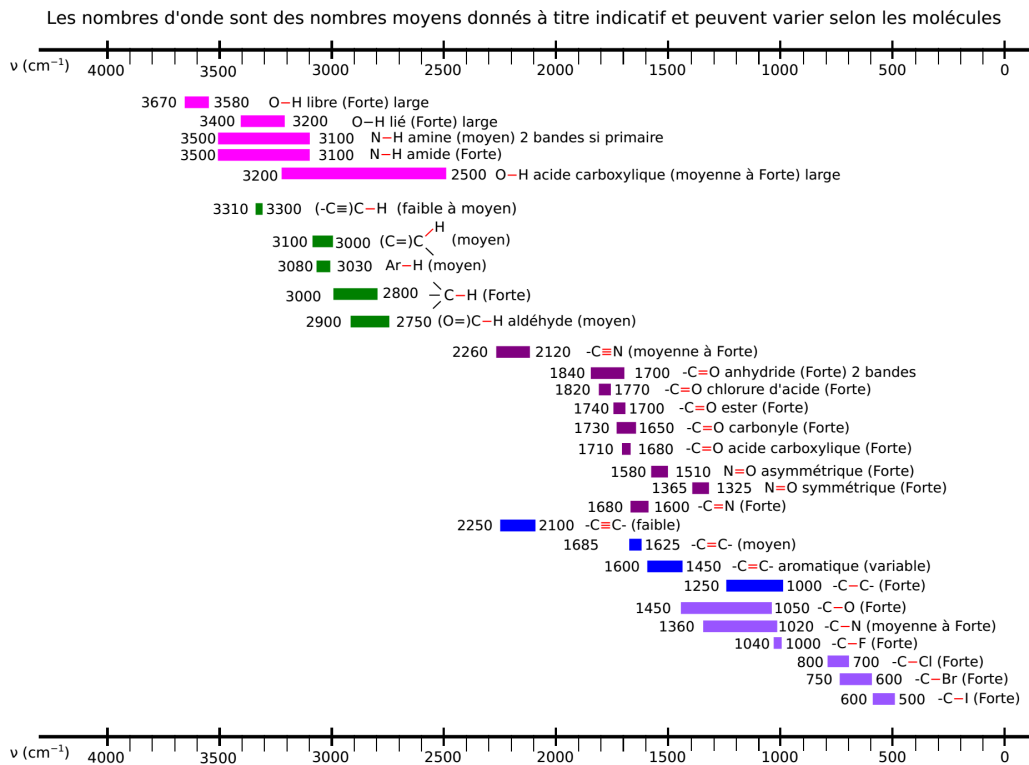


Tableau périodique des éléments

		1											13	14	15	16	17	18
		(1s)											(3s)	(4s)	(1p 3s)	(2p 2s)	(3p 1s)	
		IA											III A	IVA	VA	VIA	VII A	VIII A
1	2																	
		(2s)																
		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	
⁺¹ K	⁺² Ca	⁺³ Sc	⁺² Ti	⁺³ V	⁺³ Cr	⁺² Mn	⁺² Fe	⁺³ Co	⁺² Ni	⁺¹ Cu	⁺² Zn	⁺³ Ga	⁺² Ge	⁺³ As	⁺⁴ Se	⁺³ Br	⁺⁰ Kr	
Potassium 39,10 0,7	Calcium 40,08 0,0	Scandium 44,96 0,3	Titane 47,87 1,5	Vanadium 50,94 0,6	Chrome 52,00 0,5	Manganèse 54,94 0,5	Fer 55,85 0,8	Cobalt 58,93 0,9	Nickel 58,69 0,8	Cuivre 63,55 1,9	Zinc 65,41 1,6	Gallium 69,72 0,0	Germanium 72,64 0,3	Arsenic 74,92 2,3	Sélénium 78,96 0,6	Brome 79,90 3,0	Krypton 83,80	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
⁺¹ Rb	⁺² Sr	⁺³ Y	⁺⁴ Zr	⁺⁵ Nb	⁺⁴ Mo	⁺⁷ Tc	⁺⁴ Ru	⁺³ Rh	⁺² Pd	⁺¹ Ag	⁺² Cd	⁺³ In	⁺² Sn	⁺³ Sb	⁺⁴ Te	⁺³ I	⁺⁰ Xe	
Rubidium 85,47 0,7	Strontium 87,62 0,0	Yttrium 88,91 1,2	Zirconium 91,22 0,4	Niobium 92,91 0,6	Molybdène 95,94 1,8	Technétium [98]	Ruthénium 101,07 1,9	Rhodium 102,91 2,2	Palladium 106,42 2,2	Argent 107,87 1,9	Cadmium 112,41 1,7	Indium 114,82 0,9	Étain 118,71 2,3	Antimoine 121,76 2,2	Tellure 127,60 0,4	Iode 126,90 2,3	Xénon 131,29	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
⁺¹ Cs	⁺² Ba	⁺³ La	⁺⁴ Hf	⁺⁵ Ta	⁺⁶ W	⁺⁵ Re	⁺⁶ Os	⁺⁷ Ir	⁺⁸ Pt	⁺¹ Au	⁺² Hg	⁺³ Tl	⁺² Pb	⁺³ Bi	⁺⁴ Po	⁺³ At	⁺⁰ Rn	
Césium 132,91 0,6	Baryum 137,33 0,9	Lanthane 138,91 1,7	Hafnium 178,49 1,3	Tantale 180,95 1,5	Tungstène 183,84 1,7	Rhénium 186,21 1,9	Osmium 190,23 2,2	Iridium 192,22 2,2	Platine 195,08 2,2	Or 196,97 2,4	Mercure 200,59 1,9	Thallium 204,38 2,0	Plomb 207,2 2,4	Bismuth 208,98 2,1	Polonium [209]	Astata [210]	Radon [222]	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111								
⁺¹ Fr	⁺² Ra	⁺³ Ac	⁺⁴ Rf	⁺⁵ Db	⁺⁶ Sg	⁺⁷ Bh	⁺⁸ Hs	⁺⁹ Mt	⁺¹⁰ Ds	⁺¹¹ Rg								
Francium [223]	Radium [226]	Actinium [227]	Rutherfordium [261]	Dubnium [262]	Seaborgium [266]	Bohrium [264]	Hassium [277]	Méitnerium [268]	Darmstadtium [281]	Roentgenium [...]								
...																		
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
⁺³ Ce	⁺³ Pr	⁺³ Nd	⁺³ Pm	⁺³ Sm	⁺³ Eu	⁺³ Gd	⁺³ Tb	⁺³ Dy	⁺³ Ho	⁺³ Er	⁺³ Tm	⁺³ Yb	⁺³ Lu					
Cérium 140,12 1,1	Praséodyme 140,91 1,1	Néodyme 144,24 1,1	Prométhium [145]	Samarium 150,36 1,1	Europium 151,96 1,1	Gadolinium 157,25 1,1	Terbium 158,93 1,2	Dysprosium 162,50 1,2	Holmium 164,93 2,2	Erbium 167,26 1,2	Thulium 168,93 1,2	Ytterbium 173,04 1,2	Lutétium 174,97 1,2					
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
⁺⁴ Th	⁺³ Pa	⁺⁴ U	⁺³ Np	⁺⁴ Pu	⁺³ Am	⁺³ Cm	⁺³ Bk	⁺³ Cf	⁺³ Es	⁺³ Fm	⁺³ Md	⁺³ No	⁺³ Lr					
Thorium 232,04 1,3	Protactinium 231,04 1,4	Uranium 238,03 1,4	Neptunium [237]	Plutonium [244]	Américium [243]	Curium [247]	Berkélium [247]	Californium [251]	Einsteinium [252]	Fermium [257]	Mendélévium [258]	Nobelium [259]	Lawrencium [262]					