

## Banque BCPST Inter-ENS/ENPC/Mines/Centrale – Session 2025

### RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

Écoles partageant cette épreuve :

ENS (Paris) – ENS de Lyon – ENS Paris-Saclay – ENPC – Mines de Paris - Centrale

Coefficient (en pourcentage du total d'admission) :

– ENS Lyon : 6,6 % (Bio) et 5,0 % (ST)

– ENS Paris : 2,1 % (Bio) et 2,1 % (ST)

– ENS Paris-Saclay : 7,7 %

– ENPC/Mines/Centrale : 3,8 %

Membres du jury :

Aurélien Bailly ; Léo Corne ; Enzo Dalloz ; Cédric Mongin ; Bruno Sécordel ; Raphaël Rullan

#### 1. Présentation générale de l'épreuve

Le sujet est constitué de quatre parties distinctes, indépendantes entre elles mais suivant le fil conducteur de l'étude de la lignine, la paroi cellulaire du bois

– la partie 1 concerne l'étude des monomères constituant la lignine

– la partie 2 aborde la problématique de l'extraction de la lignine du bois

– la partie 3 s'intéresse à une voie d'obtention de la vanilline à partir de la lignine

– enfin la dernière partie traite de l'oxydation de la lignine dans l'industrie du papier

Le sujet est volontairement court afin de permettre aux candidats d'aborder l'ensemble de l'épreuve, y compris les questions ouvertes ou demandant une transposition des connaissances du programme de BCPST.

#### 1. Précurseurs de la lignine

Cette première partie correspond à une description et étude classique de dérivés aromatiques constituant la lignine. Quelques questions introductives (1-2) concernent l'observation des groupes caractéristiques. Une étude classique des caractéristiques en RMN 1H et infrarouge suit (3-5).

#### 2. Extraction de la lignine

Cette partie débute par une étude des aspects énergétiques (6-10) du procédé organosolv finissant par une question abordant le codage python (11). Elle est suivie par la présentation du modèle de Hansen de solubilité puis par des questions (12-15) à propos de la solubilité de la lignine dans différents solvants et de sa mise en regard avec le procédé organosolv (16).

#### 3. La lignine comme synthon biosourcé

Deux sous-parties indépendantes permettaient d'aborder des aspects de synthèse organique liés à la vanilline

La première partie concerne l'obtention d'un antifongique, la thalifoline, à partir de la décomposition de la lignine. L'étude de la décomposition de la lignine est vanilline en conditions basiques et réductrice était abordée, avec l'étude guidée de mécanismes d'additions conjuguées (17-21). Puis la transformation de la vanilline en thalifoline (22-28) fait intervenir des conditions d'oxydo-réduction et l'étude d'une réaction d'amidification, par analogie avec la réaction d'estérification, avant d'aborder des aspects de stratégie en synthèse.

La seconde partie (29-37) évoque l'analyse RMN bidimensionnelle d'extraits de bois et de peuplier pour laquelle les différents outils sont introduits progressivement de manière à transposer les compétences d'analyse en RMN  $^1\text{H}$  en RMN 2D.

#### 4. Blanchiment de la lignine pour l'industrie du papier

Cette dernière partie abordait des aspects classiques du programme appliqués à la transformation de la lignine.

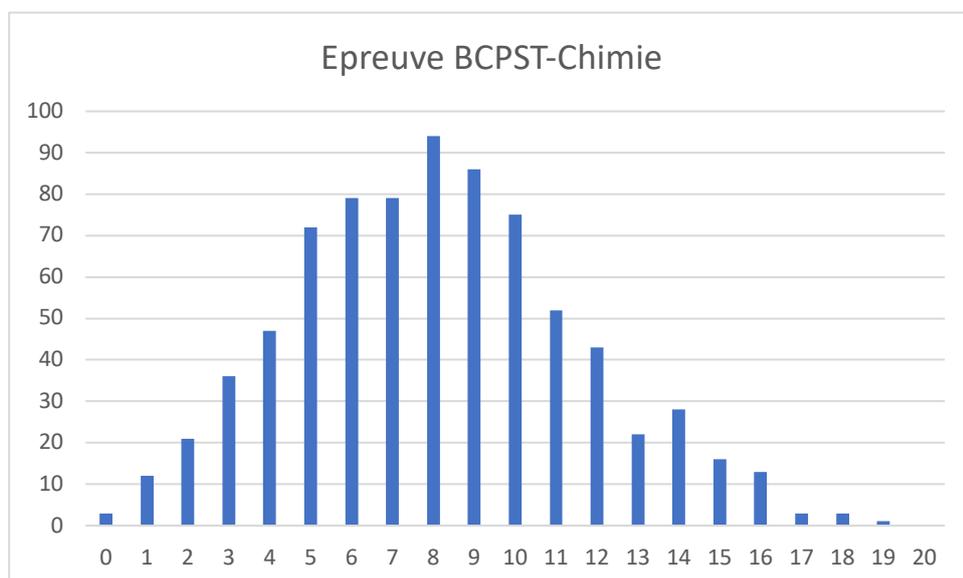
Les premières questions (38-44) abordent l'oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore et permettent des études thermodynamiques usuelles comme le calcul de constantes ou l'établissement de diagramme de prédominance. La dernière question (45) conduit à l'estimation du rendement de régénération du dioxyde de chlore.

Le sujet se conclut par une étude cinétique (46-53) de l'oxydation de la vanilline en milieu basique, avec des questions assez classiques impliquant l'AEQS et l'établissement de l'expression de vitesses de réaction.

## 2. Statistiques

La distribution des notes obtenues après correction est représentée, en fréquence, sur le graphique ci-dessous.

La moyenne a été fixée à 8,10 et l'écart-type à 3,5. L'ensemble des notes a été attribué, avec une amplitude allant de 0 à 19. Aucun biais significatif n'a été observé entre les différentes parties qui ont été abordées en proportions assez similaires.



## 3. Commentaire général

Le sujet était un peu plus court que les années précédentes, ce qui a permis à la majorité des candidats d'aborder l'ensemble des parties, et donc d'être évalués sur la totalité du sujet.

Les questions de cours liées aux mécanismes réactionnels ou à la cinétique sont maîtrisées dans l'ensemble, en revanche des définitions de base comme la définition complète des liaisons de van der Waals ou hydrogène ainsi que leurs ordres de grandeurs sont mal connues.

Les copies sont bien présentées en majorité, en revanche il est étonnant de voir que des élèves de BCPST, habitués des schémas en biologie, ne soient pas toujours en mesure de fournir des schémas un minimum appliqué en chimie. Nous rappelons que la présentation globale est prise en compte dans la notation, d'autant plus lorsque la question fait mention explicite d'un schéma à fournir.

Beaucoup de candidats font l'effort d'aller au bout du sujet et de répondre à un maximum de questions, ce qui est une excellente attitude. En revanche, il ne faut pas oublier qu'il est attendu une justification rigoureuse dans la plupart des questions : justifier un nombre d'oxydation, écrire des formes mésomères, rappeler une loi lorsqu'on l'utilise (loi de Nernst, loi de van't Hoff etc)

#### **4. Commentaires par questions**

Ces remarques visent à apporter des éléments permettant aux candidats et candidates de mieux se préparer au concours en précisant les attendus.

##### *Partie 1-Précurseurs de la lignine*

Question n°1 : Traitement correct ; des confusions entre groupe et fonctions chimiques

Question n°2 : Souvent bien traitée avec des justifications parfois floues

Question n°3 : Attribution à l'alcool G en général trouvée mais avec un manque de justifications. L'analyse complète de la RMN  $^1\text{H}$  a rarement été réalisée de façon complète

Question n°4 : Il y a souvent une confusion entre les définitions protique et acide. L'exemple de l'eau a très souvent été donné.

##### *Partie 2-Extraction de la lignine*

Question n°5 : Question bien traitée en général

Question n°6 : Le principe de séparation de phases hétérogènes solide-liquide *via* l'utilisation d'un fritté ou un Buchner a été plutôt mal abordé. Les schémas ont rarement présenté des systèmes de fixation et très souvent des erlenmeyers ont été confondus avec des fioles de filtration. L'utilisation de pression au lieu de système de dépression (« vide ») ont souvent été indiquées. Le soin porté au schéma est dans la grande majorité des cas mauvais. Rares sont les candidats qui fournissent un schéma de taille correcte, lisible et non brouillon.

Question n°7 : Question souvent abordée de façon confuse, avec des conclusions données sans justifications. Certains candidats n'ont pas compris quelles étaient les espèces à classer.

Question n°8 : Trop de candidats ne sont pas capables de définir correctement ce qu'est une liaison hydrogène. Les ordres de grandeur sont très variables et il y a souvent eu des erreurs dans l'identification des interactions de Van der Waals.

Question n°9 : Question plutôt bien traitée ayant donné lieu à des réflexions intéressantes.

Question n°10 : Beaucoup de candidats mentionnent la présence d'une résistance chauffante dans le calorimètre et une mise en ébullition. Mots clés "adiabatique", "isobare" et présence unique des "forces de pression" sont souvent présents.

Question n°11 : Peu de candidats présentent le principe d'une dérivée correcte. Beaucoup n'ont pas pensé au stockage des valeurs. Globalement bien traité par les candidats qui ont fait preuve de rigueur.

Question n°12 : L'équation d'analyse dimensionnelle est souvent bien posée, mais beaucoup conservent le Joule comme unité, qui n'est pas dans le système international.

Question n°13 : Peu traitée.

Question n°14 : La mention des interactions à considérer apparaît souvent.

Question n°15 : Beaucoup de confusion entre distance à l'origine et coordonnées.

Question n°16 : Plutôt bien traitée.

### *Partie 3-La lignine comme synthon biosourcé*

Question n°17 : Rôles de base pour l'ion hydroxyde et d'oxydant pour le nitrobenzène plutôt bien analysés.

Question n°18 : Plutôt bien traité. Le double rôle (catalyseur et base) de l'ion hydroxyde a rarement été mentionné.

Question n°19 : Beaucoup de confusions entre hémiacétal et esters/ alcool ou autre.

Question n°20 : Les formes mésomères sont dans l'ensemble mal maîtrisées et conduisent à de nombreuses d'erreurs.

Question n°21 : La première addition 1,4 de l'ion hydroxyde est en générale indiquée. La suite du mécanisme conduit à des réalisations rarement bien effectuées. La structure de 15 a souvent été proposée sous forme d'énol ou d'énolate au lieu de la forme carbonyle qui est plus stable.

Question n°22 : Le nom Williamson est souvent donné mais pas forcément les conditions réactionnelles (base et halogénure de benzyle).

Question n°23 : La demi-équation redox est rarement donnée correctement. Le rôle de  $\text{LiAlH}_4$  a souvent bien été identifié.

Question n°24 : Beaucoup ont mal interprété la formule  $\text{HCOOEt}$  donnée.

Question n°25 : La justification des nombres d'oxydation est rarement donnée. Beaucoup proposent un résultat sur de mauvais atomes, ou bien donnent le nombre d'oxydation d'un atome dans le réactif et d'un autre atome dans le produit.

Question n°26 : De nombreux candidats oublient des doublets et font une confusion entre formule topologique et structure de Lewis. L'association acide-base de Lewis n'est que trop peu mentionnée.

Question n°27 : Plutôt bien traitée.

Question n°28 : Beaucoup de délayages avec peu de proposition pertinente.

Question n°29 : Généralement bien traitée.

Question n°30 : les réponses fournies sont généralement justes et la majorité des candidats a conclu que seuls les protons aromatiques étaient observés.

Question n°31 : une majorité de candidats pense que le carbone 13 est radioactif ou qu'il contient 13 neutrons et 13 protons. La seconde partie de la question portant sur l'absence de multiplet pour le carbone 13 est plutôt bien réussie.

Question n°32 : Généralement bien traitée.

Question n°33 : Bien traitée.

Question n°34 : Plutôt bien traitée.

Question n°35 : Les candidats qui ont abordé cette question l'ont plutôt bien réussie.

Question n°36 : Les efforts d'analyse des candidats qui ont abordé cette question ont souvent été fructueux.

Question n°37 : Bien traitée lorsque la question a été abordée : la majorité a conclu que la composition de l'essence de pin est moins complexe que celle de peuplier.

#### *Partie 4-Blanchiment de la lignine pour l'industrie du papier*

Question n°38 : Question mal traitée. Certains candidats confondent les noms et formules de composés simples du programme Beaucoup font une confusion de l'eau de Javel avec l'acide chlorhydrique.

Question n°39 : Souvent bien traitée, avec méthode. Les applications numériques ne sont pas toujours correctes.

Question n°40 : Certains candidats ne maîtrisent pas l'écriture d'équations chimiques : la charge et la matière doivent être équilibrées de chaque côté. De plus, il est souvent pertinent de préciser les états physico-chimiques des constituants dans une équation bilan. La valeur numérique de la constante d'équilibre est souvent obtenue.

Question n°41 : Beaucoup de structure de Lewis de HClO ne respectant pas la règle de l'octet ont été données. Quant à ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, la formule donnée est souvent juste mais les formes n'ont quasi jamais été fournies.

Question n°42 : Valeurs en général trouvées.

Question n°43 : Le positionnement relatif des espèces basique et acide est en général correct. Le positionnement à 10% de prédominance est rarement traité.

Question n°44 : Beaucoup de candidats écrivent l'intégralité des demi-équations des potentiels fournis, sans rechercher celles qui sont utiles.

Question n°45 : Peu traitée. Les candidats qui ont abordé la question ont généralement eu de bonnes idées.

Question n°46 : Très bien traitée.

Question n°47 : Certains candidats n'ont pas lu attentivement le sujet et ont exprimé la loi de Van't Hoff à l'aide des concentrations alors qu'il était précisé dans l'énoncé que pour le dioxygène il fallait considérer sa pression partielle.

Question n°48 : Plutôt bien traitée pour les calculs et dans l'ensemble l'AEQS est bien définie.

Question n°49 : Question plutôt bien traitée. La justification du choix de la racine positive est souvent oubliée.

Question n°50 : Question plutôt bien traitée sauf la justification de l'utilisation du développement limité.

Question n°51 : Très bien traitée.

Question n°52 : Equation différentielle souvent bien posée mais l'établissement de l'expression du temps de demi-réaction est rarement correcte. L'accord avec la courbe proposée est rarement bien justifié.

Question n°53 : Beaucoup de généralités, peu pertinentes. Peu ont remarqué (partie 3) que la vanilline, composé utilisé industriellement pour de nombreuses applications pouvait être obtenue à partir de la lignine placée en milieu basique. La suroxydation de la vanilline pourrait se produire : l'étude de la cinétique de cette oxydation permet de savoir si cette réaction est négligeable ou non.