

Banque BCPST Inter-ENS/ENPC – Session 2020

Rapport du jury sur l'épreuve écrite de Chimie

Écoles concernées : ENS Paris, Lyon, Paris-Saclay, ENPC

Coefficients de l'épreuve (en pourcentage du total d'admission, modifiés pour tenir compte de l'absence d'oraux à la session 2020) :

- Paris-Saclay : 20,5 %
- Lyon : Option Bio 15,7 % - Option ST 13,7 %
- Paris : 15,0 %
- ENPC : 7,5 %

Membres du jury : A. Bailly, G. George, L. Henry, G. Lefèvre, C. Mongin, M. Mosser

Statistiques : Sur les 792 candidats inscrits, 603 ont composé. La moyenne des notes obtenues est de 8,53 sur 20 avec un écart-type de 3,57. La note minimale est de 0,04 et la note maximale de 20.

Remarques générales

Le sujet était une monographie sur l'aluminium en 3 parties plus une partie préliminaire (6 questions).

La première partie (17 questions), centrée sur des considérations thermodynamiques, a posé problème à la plupart des candidats. Les questions permettaient de juger des connaissances de première et seconde année de préparation, abordant les diagrammes binaires, les thermodynamiques chimique et électrochimique, ainsi que les diagrammes de Pourbaix.

La deuxième partie (10 questions), centrée sur des considérations cinétiques de première année, a globalement été bien traitée, et un grand nombre de candidats ont réussi à obtenir la loi cinétique demandée. Il est cependant regrettable que la plupart des candidats n'ait pas traité les tableaux de données qui suivaient.

La dernière partie (25 questions), centrée sur la synthèse organique, a été la plupart du temps assez bien traitée : les mécanismes sont propres, cohérents, les doublets, lacunes et charges sont souvent bien indiqués. Un bémol cependant sur l'utilisation des flèches. La qualité des mécanismes réactionnels a été largement valorisée

Le jury s'étonne fortement que les indications et données de l'énoncé soient parfois complètement ignorées des candidats, alors qu'elles sont là justement pour les aider à surmonter les parties les plus difficiles du sujet (géométrie du dimère en **Q5**, diagramme binaire en **Q14**, présence d'un intermédiaire stable **Q46**, notations en RMN **Q47**, les conditions de la réaction de Wittig **Q54**...).

Le jury tient à féliciter les candidats ayant su à la fois afficher une très bonne maîtrise des bases du programme de chimie et faire montre d'une habileté intellectuelle fine, leur permettant d'aborder l'intégralité de ce sujet avec efficacité.

Remarques spécifiques

Q1. L'électroneutralité est rarement évoquée pour justifier du nombre d'électrons.

Q2. Lors de l'établissement de la configuration électronique d'un élément (en l'occurrence de l'aluminium), seuls la règle de Klechkovsky et le principe de Pauli doivent être évoqués. La règle de Hund est très souvent citée (8 fois sur 10), mais est ici hors sujet et révèle que même si les candidats ont bien appris leur cours, ils ne savent pas toujours le restituer à bon escient.

Q3. Pour que la structure de Lewis soit complète, il ne faut pas oublier la lacune électronique portée par l'aluminium, qui est fondamentale pour justifier le type de réactivité de la molécule.

Q5. La formation du dimère a posé beaucoup de problèmes aux candidats : si les structures proposées étaient cohérentes par rapport aux expériences de spectroscopie et la formule de Lewis était correcte, les points étaient accordés. Cependant, la majorité des structures proposées étaient farfelues : fausse au sens de Lewis, incohérente vis-à-vis de la charge, incohérente vis-à-vis du nombre de type de liaison Al-Cl, etc..

Q6. Les règles de Cahn-Ingold-Prelog, même si elles ne sont citées qu'environ 1 fois sur 2, sont plutôt bien appliquées et maîtrisées par les candidats. Attention cependant à la justification de l'activité optique qui nécessite la présence de centres stéréogènes ET l'absence de plan de symétrie (ou autre élément de symétrie impropre). La justification "n'est pas superposable à son image spectrale" serait acceptable si le candidat faisait l'effort de représenter ladite image spectrale...

Q7. L'attribution des zones du diagramme aux différentes espèces chimiques est très bien maîtrisée par les candidats.

Q8. La notion de domaines d'existence et de prédominance est étonnamment floue pour 9 candidats sur 10 qui ont bien souvent répondu au hasard à cette question. Sans justification de la réponse donnée, aucun point ne peut être attribué à une question fermée.

Q10. De nombreux candidats arrivent à exprimer le produit de solubilité de façon juste, puis font une erreur dans l'application numérique (oubli du cube, erreur de calcul de puissance, etc.)

Q11. Très peu de candidats (1 candidat sur 20) ont donné une unité à la pente. Le jury rappelle aux candidats qu'un résultat sans unité est systématiquement considéré comme faux. La moitié des candidats qui utilisent la formule de Nernst le font sans la citer.

Q12. Peu ont traité la question et ceux qui l'ont fait ont eu tendance à oublier les étapes de broyage, de refroidissement et/ou de déshydratation.

Q13. Pour déterminer la formule brute du composé défini, il ne suffit pas d'utiliser le pourcentage massique mais il faut déterminer le pourcentage molaire de chaque espèce, seule grandeur proportionnelle au nombre d'éléments.

Q14. Le jury a conscience de la difficulté du diagramme binaire demandé, et adresse ses félicitations à ceux qui ont proposé de beaux diagrammes. Bien que beaucoup de candidats aient réussi à retranscrire les points des courbes d'analyses thermiques sur le diagramme binaire, le tracé de l'allure du diagramme a été plus laborieux qu'attendu. Si certains candidats ont réussi à proposer un diagramme binaire cohérent, beaucoup ont essayé de retrouver une allure qui correspondait vaguement à ce qu'ils avaient vu en cours, ce qui n'était pas l'objet de la question : il suffisait de s'appuyer sur la courbe d'analyse thermique et sur la frontière verticale déjà représentée, qui était même parfois absente des diagrammes proposés par les candidats. Il est demandé aux candidats de

faire preuve d'une plus grande réflexion en s'appuyant certes sur leurs connaissances, mais surtout sur les données de l'énoncé.

Q15. Peu de candidats ont identifié la présence de composé défini dans la zone de basse température. Les calculs de variance sont à revoir pour la majorité des candidats ; quand ils ne sont pas faux, ils ne sont simplement pas justifiés.

Q16. Cette question a été peu traitée. Cependant, ceux qui ont fait l'effort d'y répondre ont identifié le fait que le mélange avait une température de fusion plus basse.

Q17. Étonnamment, la détermination d'équations chimiques de réaction a été problématique pour environ 1 candidat sur 4. Souvent, les transformations demandées ont mal été identifiées : beaucoup utilisent directement l'équation donnée dans les données, au lieu de faire une combinaison linéaire, donnant des équations bilans en $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ et non $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{cryo})$. Parfois, certaines équations n'étaient même pas équilibrées : ces erreurs regrettables ne devraient pas se produire à ce niveau et un rapide décompte du nombre d'éléments, normalement acquis depuis le début du lycée, aurait dû permettre de les éviter. En revanche la non spontanéité des 2 réactions est dans la plupart des cas identifiée et justifiée.

Q18. Question traitée par la moitié des candidats, et très peu ont trouvé 4 électrons échangés. Encore moins l'ont justifié.

Q19&20. Questions très peu traitées.

Q22. De nombreux candidats appliquent la loi de Hess correctement mais ne mènent pas le calcul jusqu'au bout car ne parviennent pas à faire l'application numérique sans calculatrice. Il est aussi important de citer la loi de Hess lors de la résolution de cette question, afin de justifier le fondement théorique de la réponse ; un simple "D'après la loi de Hess :" suffirait amplement.

Q23. Question peu traitée.

Q24. Les critères d'aromaticité ne sont pas acquis par la majorité. Trop souvent, la conservation de la charge n'est pas respectée lors de l'établissement de formes mésomères. Un certain nombre de candidats proposent par mégarde des formules résonantes identiques, alors qu'il était explicitement demandé d'en proposer quatre.

Q25. Lors de la définition d'un catalyseur, il faut bien indiquer qu'il n'apparaît pas dans le bilan ET qu'il permet d'accélérer la réaction.

Q26. Peu de bonnes justifications.

Q27. Les candidats oublient quasi systématiquement de citer la loi de van't Hoff pour justifier leur réponse.

Q28. Beaucoup mènent le calcul correctement mais oubli d'appliquer l'hypothèse simplificatrice [iii] demandé dans l'énoncé de la question. Le choix de l'espèce sur laquelle on applique l'AEQS est rarement justifié.

Q30. Malgré le fait que l'expression de la vitesse soit donnée, très peu de candidats la commentent.

Q31. Les techniques sont mal nommées pour la moitié des candidats.

Q32. Répondre à cette question demandait une bonne maîtrise de la manipulation de données expérimentales, une bonne dose d'esprit critique avec la validation ou l'invalidation de modèles, et de l'inventivité quand il s'agissait de proposer un nouveau modèle cohérent avec les données. Très peu

parviennent à exploiter correctement les données jusqu'au bout. Le jury félicite cependant les quelques candidats qui ont conduit cette question avec brio.

Q35. Question bien traitée dans la grande majorité des cas.

Q36. La plupart du temps il y a un oubli sur le fait qu'un équivalent de NaBH_3CN peut réduire 3 fois.

Q38. L'utilisation du degré d'oxydation pour répondre à ce genre de question est souvent hasardeux : entre les erreurs de calculs et le mauvais choix du ou des atomes suivis, mieux vaut se contenter d'écrire une demi-équation rédox.

Q40. L'amide est bien reconnu dans l'ensemble. La réaction acido-basique n'est identifiée que rarement.

Q43. Il y a souvent de bonnes propositions pour la réduction des nitriles et déprotection des benzyles.

Q44. Bien traité dans l'ensemble.

Q45. Rarement traitée, mais cette observation est cohérente avec le fait que l'électrophilie de AlCl_3 n'est pas identifiée (en écho à **Q3**).

Q46. Question très souvent traitée, et à chaque fois il y a eu le mécanisme classique d'addition d'un organomagnésien. Comme indiqué dans le texte introductif, il fallait en effet mettre en évidence un intermédiaire réactionnel particulièrement stable. Les candidats qui ont traité la question se sont contentés de réaliser un mécanisme d'addition-élimination, qui ne permet pas de justifier qu'il n'est pas possible d'ajouter un deuxième équivalent d'organomagnésien. Ainsi, le jury déplore qu'aucun candidat n'ait pris la peine de proposer un intermédiaire stable comme demandé dans le sujet.

Q47. L'attribution n'a globalement pas posé de problème majeur, mais les justifications sont rarement univoque. Très peu s'appuient sur les données de couplage ou les déplacements chimiques, alors que la RMN va bien au-delà de la simple intégration des signaux. Certains candidats devraient revoir leur présentation. Le jury apprécierait aussi que les candidats fassent l'effort explicitement demandé dans le sujet d'utiliser les notations du sujet (numérotation des carbones, étiquettes des signaux).

Q48. Très peu de bonnes réponses pour le singulet intégrant pour 2H. Quelques très rares candidats ont identifié la présence de centres stéréogènes comme cause du dédoublement du signal ; félicitation à eux.

Q49. Il est attendu d'un bon chimiste qu'il puisse justifier des proportions de réactifs. Attention, lors de l'ajout d'une base forte de type LDA au composé **11**, il faut considérer tous les hydrogènes de la molécule ayant des propriétés acides. Si les candidats ont bien pensé au H en position α du carbonyle, peu ont pensé à faire réagir un premier équivalent de LDA avec la fonction alcool (dont le pKa est généralement compris entre 15 et 20). Ainsi la question sur la chimiosélectivité est mal traitée car le problème n'est tout simplement pas identifié, et elle est même parfois changée pour une question sur la stéréosélectivité.

Pour le mécanisme, la $\text{S}_{\text{N}}2$ est très souvent proposée, mais jamais justifiée.

Q51-53. Questions très rarement abordées, de l'ordre de 1 candidat sur 100.

Q54. Bien que demandé dans le sujet, aucun candidat n'a évoqué les conditions pour la réaction de Wittig, même s'il paraît improbable qu'autant de candidats n'aient pas la réponse.

Q55. Un bon nombre de candidats ne connaissent pas l'agent tosylant et donc son rôle. Ainsi ils n'arrivent pas à représenter correctement l'intermédiaire 19. Quant au mécanisme, il est dans l'ensemble bien réalisé mais très peu justifie la S_N2 .

Q57&58. Très peu traitée. Environ un candidat sur 2 l'a traité et a proposé quelque chose de cohérent. Cependant, une réponse du type "c'est la zone du bas de la molécule" est bien insuffisant.