

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 : Thibault Fogeron, Lucas Henry, Anne Lafosse et Jonathan Piard.

157 candidats ou candidates présents ou présentes à l'épreuve (85 % des admissibles).

La moyenne des notes est de **12,6** avec un écart type de **3,8**. Les notes s'échelonnent de **2,5 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 organique¹ et de la chimie générale ou

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

inorganique² 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 2020-2021 est donnée ci-dessous. Celle-ci est donnée à titre indicatif et pourra être amenée à évoluer (de manière très modeste) pour la session 2021-2022. 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 et valider (4 pts)			
S'approprier les documents et l'exercice (3 pts)			
Rigueur scientifique (2 pts)			
Transmission des idées (3 pts)			
Réactivité (2 pts)			

Grille d'évaluation pour la session 2020-2021

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 et valider » s'attache à évaluer la capacité à réfléchir suite à une situation-problème, proposer des raisonnements construits et logiques, analyser de manière fine les

² 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.

questions posées ou problématiques posées et valider les résultats obtenus ou raisonnements menés en proposant une analyse critique de ceux-ci.

La partie « 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 dispositions (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

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, ce qui se reflète par une moyenne générale de 12,6. 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. 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 et raisonnement intéressantes.

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. 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 puisse donner le meilleur de lui-même et ne cherche en aucun cas à le 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 pKa, présence ou non d'élément stéréogène, de symétrie, sélectivité). Le jury tient à souligner que la plupart des candidats et candidates n'accorde 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 (force intermoléculaire, VSEPR, Lewis, critère d'aromaticité) ou en chimie organique (réaction d'hydratation, formation des alcoolates par oxydoréduction avec Na, postulat de Hammond). 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).

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 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.

Le jury note également pour la quasi-totalité des personnes interrogées, une absence totale de méthodologie dans la lecture et l'exploitation des spectres IR et de RMN. 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⁻, HNO₃ par exemple) alors même qu'ils ou elles connaissent quasiment tous et toutes la formation d'un ester méthylique par le diazométhane.

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 et l'énergie d'activation en ordonnée. Les notions d'intermédiaire réactionnel et d'état de transition sont très régulièrement confondues, ce qui est préoccupant. 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 une minorité de candidats ou candidates, ce qui est très préoccupant, 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.

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 même lorsque celle-ci présente une fonction carbonyle. 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 double, 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.

- 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 un quart 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-réductions 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, 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 β^+ et β^- que dans le cas de la radioactivité α .

- Structure électronique des atomes

Peu de candidats ou candidates éprouvent des difficultés pour établir une configuration électronique, ce qui est un bon point. En revanche, et de manière très paradoxale, des candidats ou candidates ne connaissent pas la configuration de l'oxygène ou de l'azote ni leur position dans le tableau périodique, mais savent sans souci déterminer la configuration du manganèse ou de l'argent. Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique 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. Peu de candidats ou candidates s'appuient sur la classification périodique lorsque l'on demande une configuration électronique et préfèrent se lancer bille en tête dans l'utilisation des règles de remplissage. **Aucun candidat ou candidate ne cherche à valider la configuration qu'il propose en s'appuyant sur la classification.**

Les trois premières lignes du tableau périodique sont très mal connues. Il n'est pas rare qu'un candidat ou une candidate ne sache pas situer le soufre, l'aluminium ou le bore. 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 de 25 % 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. 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 énoncé.

- **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. 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. **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).

Cinétique chimique (BCPST1)

- **Vitesse de réaction**

La loi d'Arrhenius et la notion d'acte élémentaire ne sont souvent pas connues. 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 et encore moins comprise.

- **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 dans les différentes phases semble acquis pour la plupart.

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

Les diagrammes binaires (liquide/vapeur ou solide/liquide) ont représenté une épreuve particulièrement 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. L'enthalpie libre et l'enthalpie libre standard (ou affinité et affinité standard) sont trop souvent confondues, contrairement par exemple 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° 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.

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 même si ce nombre tend à diminuer par rapport aux années précédentes. 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, de saponification ou de Wittig sont bien identifiées contrairement à l'hydratation acide des alcènes ou la crotonisation qui sont trop souvent omises.

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. Très souvent, les candidats et candidates peinent à identifier les sites électrophiles et nucléophiles d'une molécule, 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.** 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 α d'un carbonyle est la plupart du temps bien identifié. 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.

Le tracé du profil énergétique de la réaction s'avère compliqué pour certains étudiants et la notion de coordonnée de réaction clairement méconnue pour un très (trop) grand nombre de candidats ou candidates. 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 d'étudiants et étudiantes 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 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 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...

Le jury a néanmoins constaté avec satisfaction que la plupart des candidats ou candidates écrit très proprement leurs mécanismes réactionnels (bonne orientation des flèches, bonne identification des intérêts de chaque étape...). 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. Concernant la chiralité, beaucoup de candidats ou candidates cherchent des choses compliquées quand cela est simple : une molécule avec 4 carbones asymétriques a peu de chance d'être achirale et une molécule avec un seul carbone est forcément chirale. Dessiner l'image dans le miroir pour vérifier que les deux formes sont non superposables n'est pas une obligation... **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° ...

- Solvant

Les interactions intermoléculaires mises en jeu avec le solvant sont la plupart du temps omises.

- 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). 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... La dihydroxylation des alcènes par formation d'un époxyde puis ouverture en milieu basique et mieux connue que l'action du permanganate. La coupure oxydante est relativement bien acquise tout comme la réduction des alcènes par le dihydrogène.

Chimie organique réactionnelle (BCPST1)

- Additions électrophiles sur les doubles liaisons C=C

La réaction d'hydratation des alcènes est ignorée par la grande majorité des candidats et candidates tout comme son mécanisme. L'addition de HX est mieux connue mais 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.

- 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. 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 tosyloxy 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.

- 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. **L'établissement d'une structure à partir de données spectroscopiques est difficile voire très difficile pour quelques candidats ou candidates.**

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, NH_3 , hydrure).** Les candidats ou candidates n'ont par ailleurs aucun mal à identifier les réactions de saponification.

- 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 RMgOH . **Concernant l'addition nucléophile, il est par ailleurs assez étonnant qu'une grande majorité des candidats ou candidates justifie la grande réactivité des chlorures d'acyle par la bonne nucléofugacité du chlore : ce point révèle souvent une profonde méconnaissance du type de contrôle mis en jeu ainsi que de l'étape cinétiquement déterminante.** Concernant l'activation du groupe carboxyle, l'activation *in vivo* est de mieux en mieux connue. Le jury est par ailleurs assez satisfait des connaissances des candidats et candidates sur les énolates, les organomagnésiens, les réactions de Wittig. La réaction de crotonisation en milieu basique est rarement acquise tout comme l'évocation d'un mécanisme de type 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

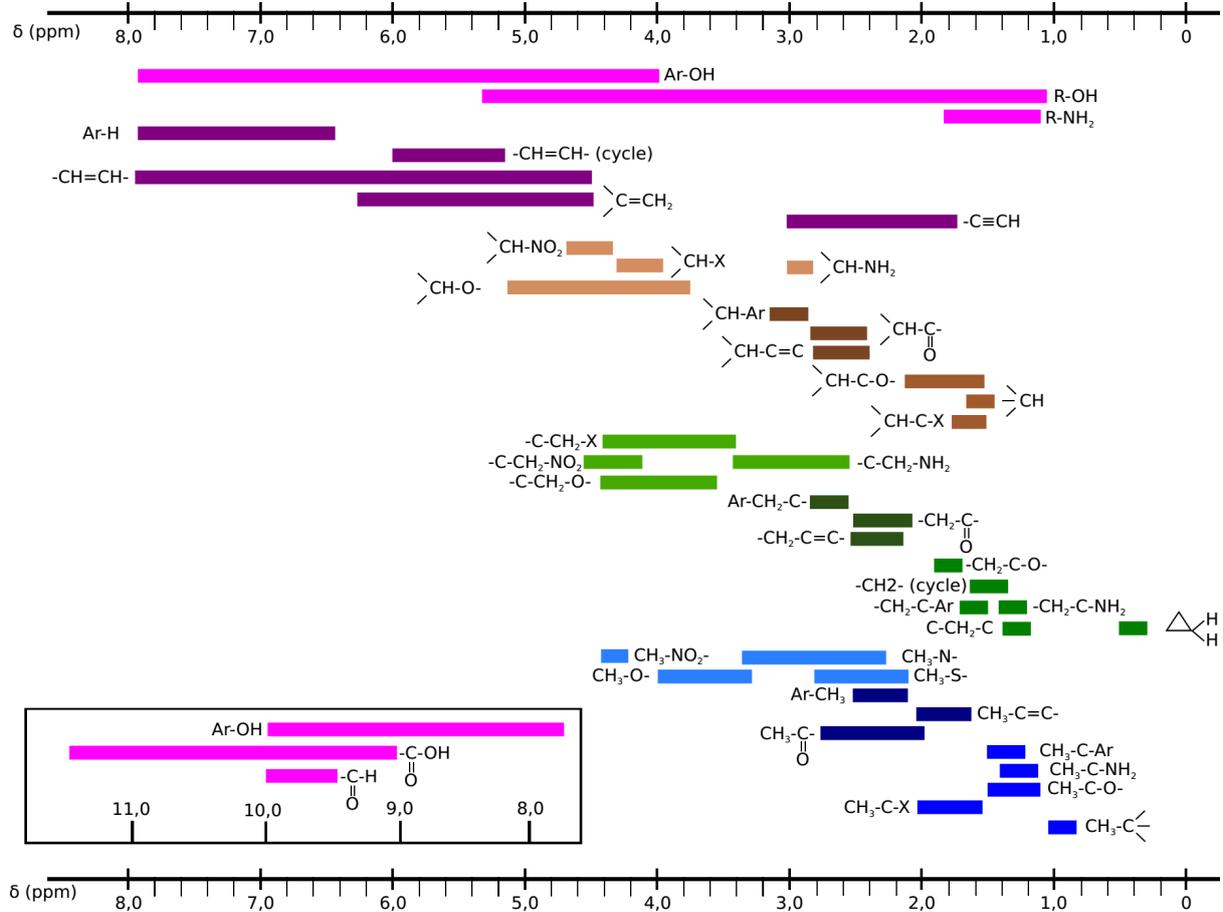


Table RMN

