

Rapport du jury sur l'épreuve de chimie

Écoles concernées : ENS Paris-Saclay, ENS de Lyon, ENS (Paris), ENPC

Coefficients (en pourcentage du total d'admission) :

ENS de Paris-Saclay : 7,7 %

ENS de Lyon : Option biologie : 6,6 % , Option ST : 5,0 %

ENS (Paris) : Option biologie : 2,8 % , Option ST : 2,1 %

ENPC : 3,8%

Le sujet de l'épreuve de chimie proposait huit sous-parties indépendantes autour d'un thème unique « Le fluor ». Aucune connaissance spécifique préalable sur cet élément n'était nécessaire pour traiter le sujet. Chaque sous-partie abordait un domaine au programme, souvent en s'appuyant sur des documents, dans l'esprit actuel de l'enseignement.

- Partie IA Atomistique
- Partie IB Acidité en milieu aqueux
- Partie IC Acidité en milieu non-aqueux
- Partie ID Diagrammes de prédominance
- Partie II Cinétique
- Partie IIIA Chimie organique : stéréochimie
- Partie IIIB Chimie organique : réactivité
- Partie IIIC Tomographie à émission de positron

Le barème avait réparti les points de façon à ce que chaque sous-partie participe de façon substantielle à la note totale comme l'indique la figure 1.

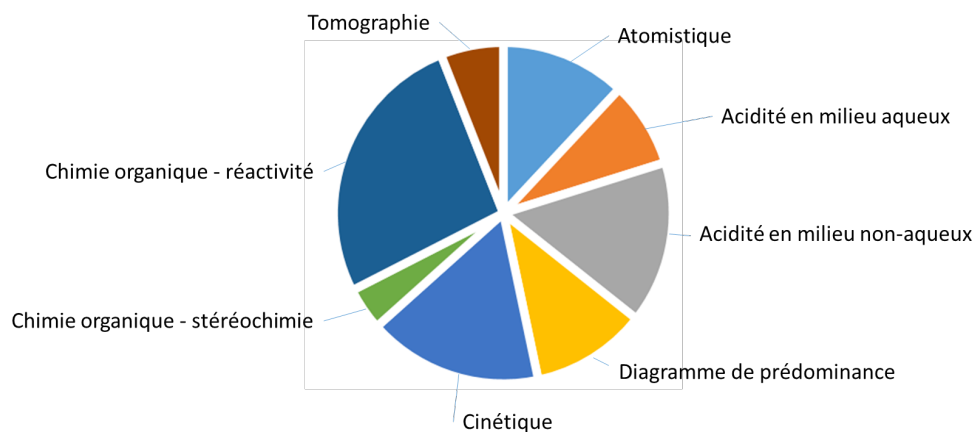


Fig.1 Répartition des points dans chaque sous-partie

751 candidats se sont inscrits à l'épreuve de chimie, 608 se sont présentés. La moyenne des notes obtenues est de 8,30 sur 20 avec un écart type de 2,09. La note minimale est de 3,00 et la note maximale est de 15,80.

Généralités

Le jury attend des candidats qu'ils couvrent si possible la totalité du sujet, ce que certains ont pratiquement fait. Pour ce faire, chaque question ne peut pas être trop développée. Le candidat doit donc donner de façon concise suffisamment d'informations pour montrer qu'il a compris la question. Parfois, un schéma et une phrase sont suffisants, et surtout bien mieux qu'un long paragraphe qui contiendrait autant d'informations correctes qu'incorrectes. Dans ce cas, le jury ne peut au mieux mettre que 25% des points attribués à la question.

Le jury est conscient que les candidats sont pressés et veulent aller vite. Cette rapidité ne doit pas être aux dépens de la lisibilité de leur écriture. Quand une question n'est pas lisible, le jury ne met aucun point à la question. Cela est arrivé de nombreuses fois sur certaines copies, ce qui est disqualifiant. En revanche, dans certaines copies, le résultat ou les informations importantes sont soulignés, ce qui aide le jury à donner la totalité des points à la question (pour autant que ces informations soient correctes).

De manière générale, les candidats ont des difficultés avec des questions de cours les plus simples, alors même que ces candidats sont capables de répondre à des questions plus complexes. Le jury attend des candidats une bonne maîtrise des notions de base. Malheureusement, peu de copies étaient excellentes, ce qui met en évidence la présence de lacunes importantes même chez de bons candidats.

Quelques erreurs s'étaient glissées dans le sujet posé aux candidats, ce dont le jury a tenu compte lors de la correction :

- Document 3)a) : il fallait lire : « Pour une *base forte* BH : $B + SH = BH^+ + S^-$ » et non : « Pour un *acide fort* AH : $B + SH = BH^+ + S^-$ ».
- Question 16a) : le protocole se trouve dans le document 3.b. et non le document 3.a comme indiqué dans le sujet.
- Question 23) : le diagramme de prédominance est celui de HF , HF_2^- et F^- et non HF , HF_2^- et H^+ . Les espèces ont été ajoutées sur le diagramme de prédominance sur la version corrigée.
- Question 46a) : avec la notation de l'énoncé, l'acide anhydrique se note $AcOAc$ et non $AcOOOAc$ comme indiqué dans le sujet, ce qui n'a pas de conséquence dans la suite du sujet.
- Question 49) : les molécules F1 et F2 ne comportent plus de fonction acétate contrairement à ce qui est indiqué dans le sujet.
- Question 49)d) : il fallait recopier le schéma sur la copie, l'annexe IV n'étant pas présente.
- Doc. 13 : la molécule de départ était la molécule E_2 et non D_1 .
- Question 52) : le difluor est mis à réagir avec la molécule D et non la molécule C comme indiqué dans le sujet.

Ces erreurs ont été corrigées en rouge sur le sujet disponible sur le site banques-ecoles.fr

Sous-partie atomistique

La partie atomistique s'intéressait à des questions classiques abordant les structures électroniques, l'utilisation de la périodicité des propriétés des éléments du groupe p de la classification de Mendeleïev, la représentation de schémas de Lewis ou l'utilisation des règles VSEPR de base. Un document fournissait des informations sur la liaison hydrogène qui devait être utilisées dans le cas de HF dans l'eau.

Les questions les moins habituelles consistaient à comparer les molécules F_2O et H_2O , géométriquement similaires, mais dont les différences de moments dipolaires s'expliquaient par des propriétés d'électronégativité. Il était également demandé de proposer l'équation de la réaction de F_2O en milieu aqueux basique et le jury a hélas constaté que la plupart des candidats était incapable de proposer des équations dont la stœchiométrie était ajustée du point de vue des charges, voire des éléments.

Acidobasicité

La force de l'acide fluorhydrique était comparée à celle de ses homologues de la colonne des halogènes dans l'eau et dans un solvant non-aqueux acide. Il fallait, pour aborder sereinement cette partie, avoir bien compris les titrages du point de vue des calculs à l'équivalence et des formes des courbes pH-métriques. Le diagramme classique superposant la courbe de tirage de HF et les pourcentages des formes HF et F^- était posé (Fig.2). Sa lecture devait permettre d'en déduire le pK_A du couple HF/ F^- , ce qui n'a pas été toujours compris, certaines copies proposant par exemple comme valeur du pK_A l'ordonnée du point de croisement des courbes HF et F^- . Cet exemple illustre que les candidats qui ne donnent pas de sens aux représentations graphiques ne peuvent réussir une telle épreuve et, plus généralement, ne peuvent poursuivre des études scientifiques quelle qu'elles soient.

La formule $pK_A = pH$ à la demi-équivalence a souvent été appliquée alors qu'elle n'était pas vérifiée comme le montrait la Fig.2. Les candidats sont invités, certes, à apprendre par cœur des relations utiles, mais également à savoir si les conditions de validité sont remplies.

Il était également demandé de construire un diagramme équivalent à celui de la Fig.2, mais pour un titrage de l'acide chlorhydrique aqueux. Très peu de candidats ont été capables de reporter sur le diagramme le fait que la forme HCl n'est pas présente dans l'eau, et donc que la forme Cl^- l'est à 100% quel que soit le pH.

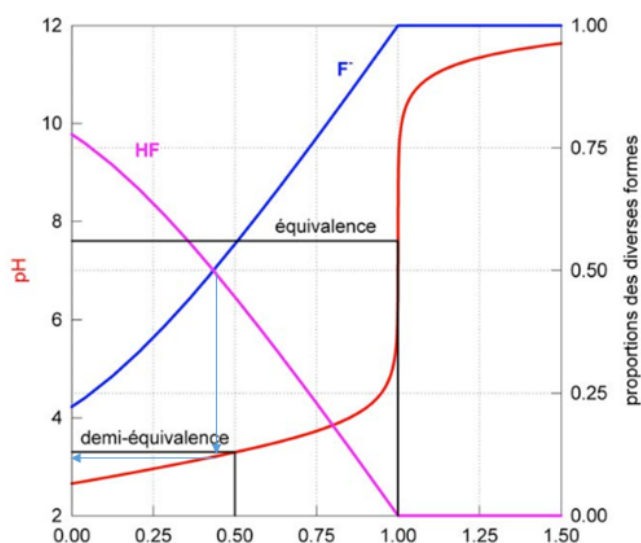


Fig.2

Il était demandé de déduire la courbe de titrage de F^- par un acide de celle du titrage de HF par une base. Cette question n'a presque jamais été traitée correctement bien que quelques pistes supposées aidant à la réflexion étaient fournies. Savoir utiliser finement des connaissances simples est une qualité recherchée dans un concours d'entrée à une école scientifique.

Acidité en milieu non aqueux

Quand cette partie a été abordée, elle a été plutôt bien traitée sauf quand il était demandé de donner les couples mis en jeu lors des titrages en milieu non aqueux. L'espèce titrante était une amine qui, en milieu éthanolique est une base forte. La réelle espèce titrante était donc la base du solvant CH_3COO^- et l'ion ammonium jouait le même rôle que Na^+ pour la soude, c'est-à-dire celui de contre-ion, donc aucun rôle acido-basique. Pour mener à bien ce type de question, il fallait avoir une réelle compréhension de la notion de nivellement des acides et l'utiliser, au lieu de proposer un résultat correct en milieu aqueux, mais qui ne se transfère pas aux milieux non-aqueux.

Formes prédominantes d'espèces contenant l'élément chimique fluor

Cette sous-partie nécessitait quelques connaissances de thermodynamique, mais elle n'a pas rencontré de succès. Peu de candidats savent exprimer la stœchiométrie d'une réaction chimique en termes d'avancement ($n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$ soit $dn_i = \nu_i d\xi$). À partir de là, il est difficile d'appliquer les connaissances élémentaires de thermodynamique chimique à une réaction.

En revanche, quand les questions sur les diagrammes de prédominance ($\log c = f(pH)$) ont été abordées, elles l'ont été avec succès bien que, dans le sujet, certaines informations avaient été oubliées sur un graphique (ce dont nous nous excusons). Les questions étaient de ce fait plus difficiles que prévues mais cela n'a pas empêché de nombreux candidats de répondre correctement aux questions concernées.

Étude cinétique

Cette partie commençait par de nombreuses questions classiques exploitant un mécanisme simple mais, bien que guidés, les candidats l'ont rarement traitée. Il s'agissait de l'étude cinétique d'une réaction de la ferrimyoglobine suivie par spectrophotométrie. Une bonne proportion des candidats qui a osé « affronter » cette partie a été incapable de traiter des questions aussi classiques que l'écriture de la loi cinétique, ce qui devrait être acquis à ce niveau. Quant à la question demandant d'exprimer la loi de Beer-Lambert pour la solution, peu ont considéré toutes les espèces absorbantes. Souvent les unités des grandeurs mises en jeu étaient fausses. Le jury n'avait pas anticipé que des questions aussi simples purent être aussi sélectives.

Chimie organique

Stéréochimie

La sous-partie stéréochimie traitait de questions classiques sur le glucose. Elle a motivé les candidats qui l'ont souvent bien traitée. L'attribution R/S de la configuration était, dans certaines copies, tout à fait aléatoire bien que la méthode générale fût applicable.

Dérivés fluorés du glucose

Cette sous-partie vérifiait les connaissances des candidats sur les mécanismes et elle a été bien traitée dans l'ensemble. L'utilisation des flèches courbes est acquise et les mécanismes de base

(addition, élimination, estérification) sont connus, ainsi que les notions d'électrophilie et de nucléophilie (même si ces deux dernières sont parfois évoquées concernant des réactions acido-basiques). L'erreur la plus courante est d'avoir confondu ces notions avec celles d'acide et de base. Les notions de base de la réaction de Wittig sont connues ce qui est une bonne chose. En revanche, trouver que le zinc a un rôle de réducteur dans une réaction dont l'équation était fournie n'a pas été facile. De nombreux candidats ont tenté la réponse « Zn est un catalyseur » alors que Zn^{2+} apparaissaient parmi les produits. Ces candidats sont pourtant capables de donner la définition d'un catalyseur qui était demandée quelques questions plus loin. Connaître les définitions est un préalable à la connaissance scientifique, mais largement insuffisant. Il faut être capable d'appliquer ces définitions dans des situations nouvelles.

Radiochimie

L'étude documentaire sur la radiochimie a été rarement traitée par les candidats ; ceux qui ont abordé cette partie ne semblent pas avoir cherché à comprendre les documents fournis. Le jury suspecte que ce style de question soit plutôt l'objet de grappillages de points.

Conclusion

L'épreuve a permis de départager les candidats et mettre en évidence les meilleurs. Les futurs candidats devront faire attention à suivre les conseils données ci-dessus, en particulier ceux relatifs à aux questions qui mettent en jeu le sens donné à un graphique, à l'utilisation des définitions et les règles de bases en chimie comme celle utilisant la stœchiométrie.