

Banque BCPST Inter-ENS/ENPC/Mines – Session 2023

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

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

Coefficient (en pourcentage du total d'admission) :

- ENS Paris-Saclay : 7,7 %
- ENS Lyon : 6,6% (Bio) et 5,0 % (ST)
- ENS Paris : 2,1 % (Bio) et 2,1 % (ST)
- ENPC/Mines : 3,8 %

Membre du jury : Aurélien Bailly ; Éric Brémont ; Enzo Dalloz ; Cédric Mongin ; Madleen Rivat ; Vincent Wieczny.

1. Présentation générale de l'épreuve

Le sujet était constitué de deux parties distinctes :

- une qui concernait la synthèse d'une molécule pour le traitement du VIH ;
- l'autre pour les applications en électrochimie pour des analyses biologiques.

1.A. Synthèse organique

La partie sur la synthèse organique était un exercice classique de chimie organique. Elle a été l'occasion de proposer des séquences réactionnelles, de faire des analyses spectroscopiques. Elle a été également l'occasion de mener une réflexion sur les additions de composés organométalliques sur les α -énones. Cette partie a été plébiscitée par les candidats et candidates qui se sont attachés à la traiter. Si dans l'ensemble les connaissances montrées sont satisfaisantes, la première question du sujet a montré des lacunes sur des aspects fondamentaux en chimie.

1.B. Analyse électrochimique

La partie sur les ultra-microélectrodes a cherché à rester dans l'esprit du programme de physico-chimie en BCPST en se focalisant sur des problèmes physico-chimiques à proximité des électrodes et a fait appel aux lois de la diffusion pour montrer qu'il était possible de remonter à des concentrations d'espèces chimiques sous certaines hypothèses. Cette partie un peu plus formelle a permis aux meilleurs candidats et candidates de montrer leur capacité à analyser un problème sans compartimenter les disciplines.

La partie sur l'étude du khôl faisait appel à des analyses classiques en chimie des solutions et thermodynamique de l'électrochimie. L'objectif étant de montrer que la présence de plomb en faible quantité permet de stimuler la réponse immunitaire, en contradiction avec la toxicité usuellement reconnue du plomb.

La partie sur la formation d'un solide pour encapsuler des enzymes dressait un parallèle entre chimie du silicium et chimie du carbone. La question 49 était plus ouverte et visait à tester les capacités des candidats et candidates à tenir un raisonnement et le justifier.

L'étude du comportement de l'électrode visait à faire prendre conscience des difficultés pratiques pour mettre en forme un système analytique.

La dernière partie sur la cinétique demandait un petit peu d'aptitudes calculatoires pour remonter à une loi de vitesse. La dernière question du sujet a permis de tester le sens physique des candidat-e-s pour leur montrer le lien entre mécanisme postulé et loi de vitesse observable sous certaines conditions.

Crédits La photo de la figure 1 était tirée de *Am. J. Chin. Med.*, **2016**, **44** (2), 253–273.

Les photos de la figure 8 étaient issues des collections du musée du Louvre :

— <https://collections.louvre.fr/ark:/53355/cl010006132>

— <https://collections.louvre.fr/ark:/53355/cl010006848>

La dernière photo de la figure 8 est tirée de <https://commons.wikimedia.org/> et est sous licence CC-BY-SA.

2. Statistiques

2.A. Distribution des notes

Les meilleurs candidats ont pu traiter l'intégralité du sujet. Les questions abordées ont généralement permis d'obtenir des points pour une majorité des réponses. C'est donc essentiellement le nombre de questions traitées qui a différencié les meilleures copies des moins bonnes. Le jury tient à féliciter chaleureusement les candidat-e-s, en particuliers les meilleures copies qui ont montré de larges connaissances en chimie – tout comme une grande rigueur scientifique.

La moyenne de l'épreuve a été fixée à 8,5 avec un écart-type de 3,0. La meilleure copie a eu la note de 16,5 et la moins bonne copie a eu 0,5.

La distribution des notes est donnée figure 1 ainsi que la fréquence cumulée.

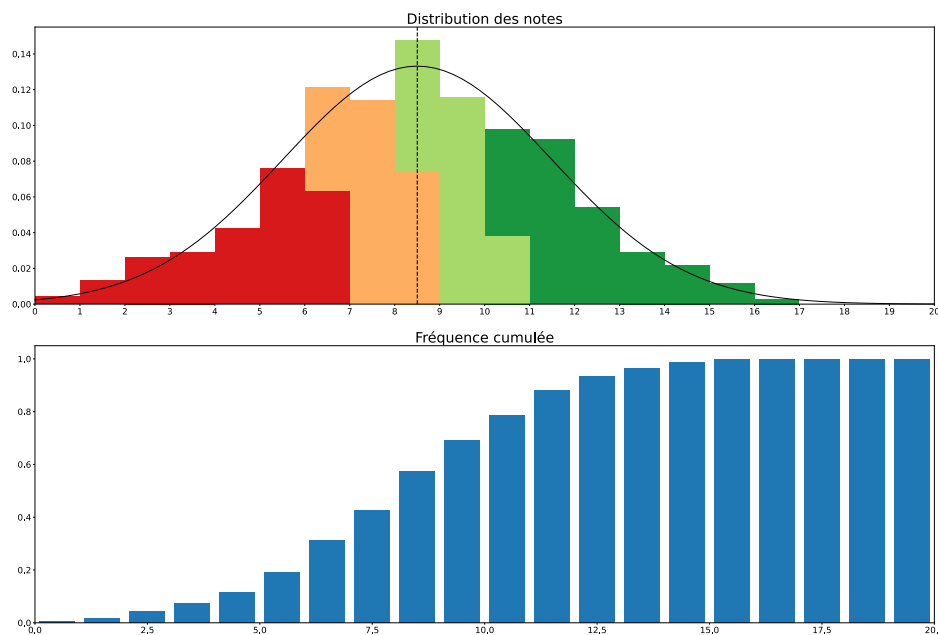


FIGURE 1 – En haut, distribution des notes. La courbe correspond à la gaussienne ayant la même moyenne et le même écart-type que la distribution. La moyenne est indiquée avec un trait vertical en pointillé. Les quartiles sont indiqués. En bas, fréquence cumulée des notes.

2.B. Statistiques par question

La figure 2 présente les statistiques pour les questions 1 à 23. La figure 3 présente les statistiques pour les questions 24 à 61.

Pour les deux figures :

- La figure du haut présente la proportion de candidat-e-s ayant proposé une réponse.
- La figure du milieu présente la proportion moyenne de points acquise par les candidat-e-s ayant répondu. Pour compléter la lecture du graphique, les questions ont été scindées en trois groupes :
 - Les questions « socle » en vert qui testaient des connaissances de base ou proches du cours.
 - Les questions « standard » en violet qui testaient les connaissances en chimie sous forme de questions usuelles.
 - Les questions de type « problème » en rouge qui demandaient aux candidat-e-s une réflexion plus poussée ou plus ouverte. Ces questions étaient généralement plus spécifiques au sujet. Elles testaient la capacité des candidat-e-s à s'appropriier des connaissances fournies sous forme de documents.
- Dans le graphique en bas, la distribution des notes à chaque question a été tracée. Chaque barre indique la fraction de candidat ayant eu [0;25[, [25;50[, [50;75[, [75;100[, [100] pourcent des points attribués à la question (la couleur la plus intense étant celle correspondant au plus de points attribués).

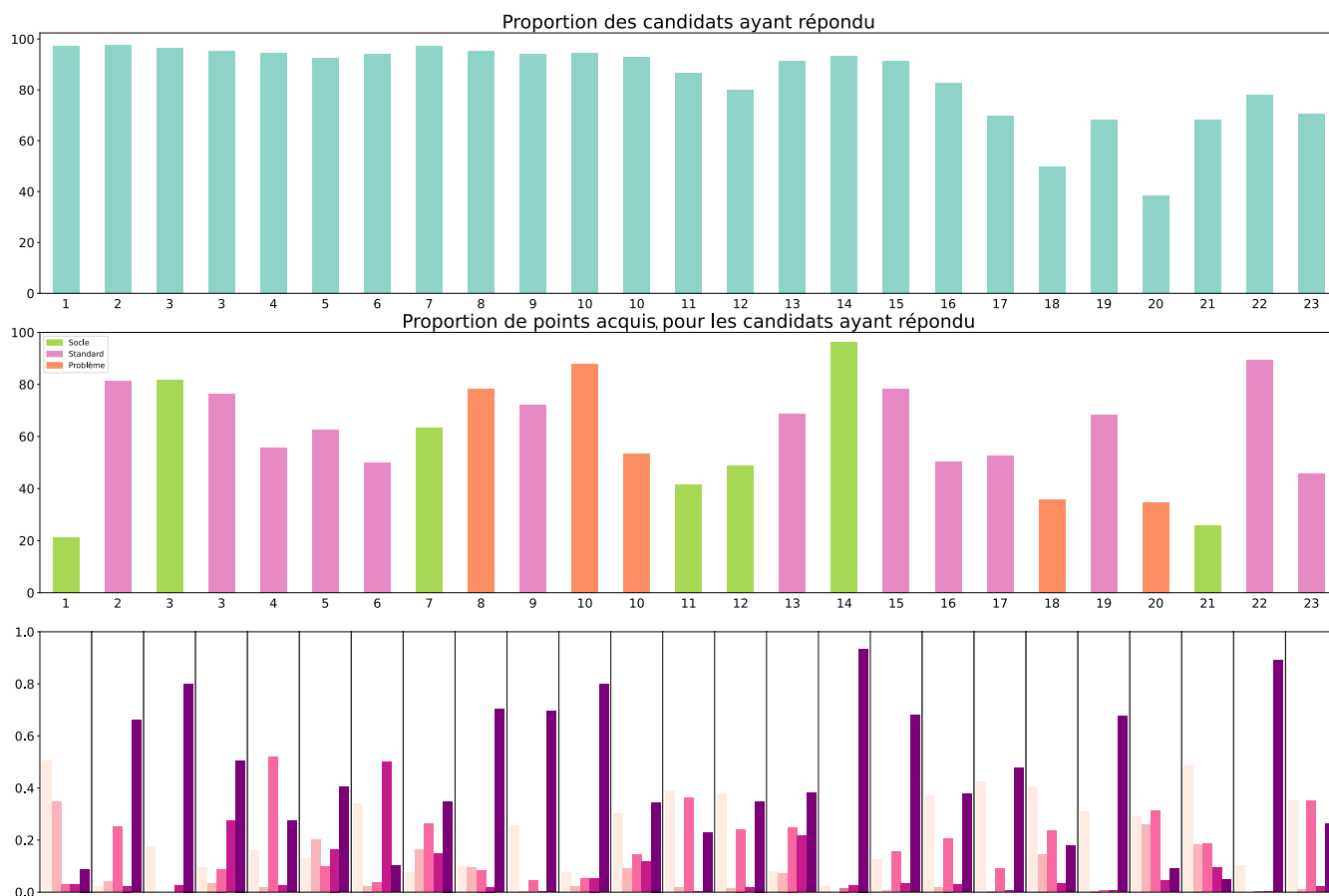


FIGURE 2 – Statistiques sur la réussite des candidats pour les questions 1 à 23 (Synthèse organique).

Sur la figure 2, on peut voir que les candidats ont très majoritairement cherché à traiter la partie de chimie organique. Même si dans l'ensemble cette partie a été bien traitée, elle a tout de même été discriminante, essentiellement via les questions 1, 6, 10, 11, 12, 18, 20, 21, 23.

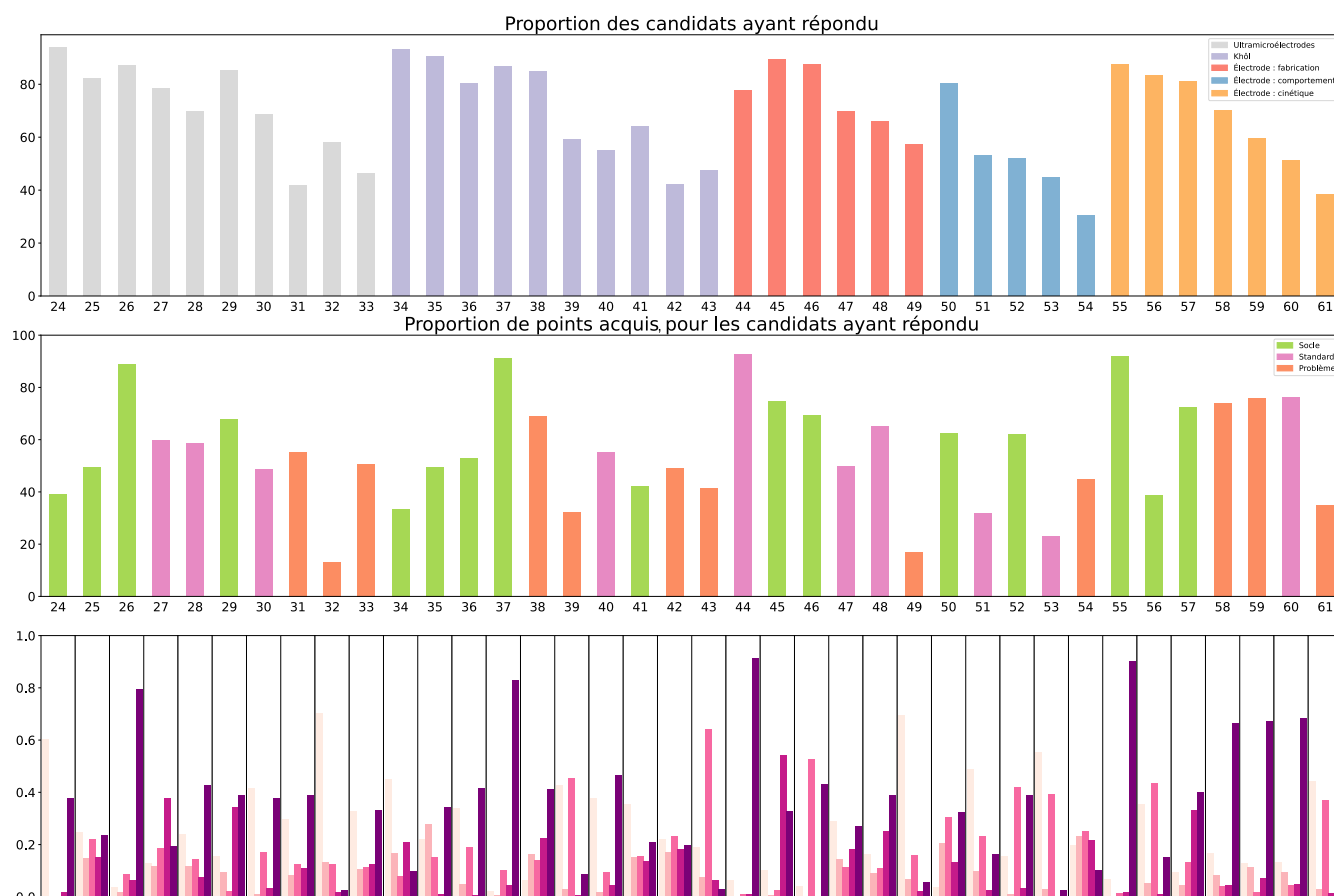


FIGURE 3 – Statistiques sur la réussite des candidats pour les questions 24 à 61 (Électrochimie).

Sur la figure 3, on peut voir que les candidats ont cherché à traiter l'intégralité du sujet en utilisant pleinement la large indépendance des sous-parties pour se relancer. On peut noter que les questions 24, 25, 34, 56 de type « socle » ont été mal traitées par la majorité des candidats. De manière plus attendue, les questions 32, 49, 54, de type « problème » ont permis de discriminer les candidat-e-s. On peut également noter que les candidat-e-s ayant traité la partie de cinétique ont en général su montrer leurs capacités dans ce domaine.

3. Commentaires question par question

Les remarques listées ci-dessous visent à aider les futurs candidates et candidats à mieux se préparer au concours ainsi qu'à préciser les attendus.

1. Trop peu de candidat-e-s ont su correctement compter les centres asymétriques. Par manque de rigueur d'une part et par oubli des doubles liaisons en tant que source de chiralité d'autre part.
2. Question bien traitée dans l'ensemble.
3. L'acétalisation et son mécanisme sont bien connus et maîtrisés dans la plupart des copies.
4. Le nombre d'équivalents utilisés est un argument insuffisant pour justifier la régiosélectivité d'une réaction. Environ un tiers des copies ne mentionne pas la différence de réactivité.
5. Le jury a accepté tout mécanisme d'action de l'énolate sur le chlorure de triméthylsilyle (SN ou Ad+E).
6. Dans cette question, comme à la question 4, les candidat-e-s ont trop peu utilisé des arguments sur la réactivité des différentes fonctions.
7. Question bien traitée dans l'ensemble. Pour la justification, il est attendu un arbre de priorité. Un résultat donné seul, le plus souvent erroné, est insuffisant.
8. Question bien traitée dans l'ensemble.
9. Question bien traitée dans l'ensemble. Le lien avec la question précédente n'a pas toujours été fait.
10. Pour l'assignation de signaux RMN, il est fortement recommandé de fournir une réponse avec un tableau ayant la forme suivante :

Signal	δ	Intégration	Multiplicité	Assignation	Justification
A	1,2	3	d		

Avec une courte justification et surtout une assignation qui respecte la numérotation fournie par l'énoncé à la figure 4, surtout que cela était bien précisé dans l'énoncé.

11. Le lien entre électronégativité et placement relatif dans le tableau périodique n'est pas toujours maîtrisé.
12. Les candidats n'ont pas toujours pensé à exploiter les données fournies dans l'énoncé. Certains candidats font bien le lien entre différence d'électronégativité et polarité mais concluent malheureusement de manière erronée.
13. Si l'identification des sites électrophiles n'a pas posé de problème dans la majeure partie des cas, certaines réponses montrent tout de même une confusion entre charge et comportement nucléophile/électrophile. L'écriture des formes mésomères a cependant été plus discriminante.

Les calculs ont été menés avec la méthode PM6, la plupart des méthodes classiques de chimie quantique (AM1, HF, B3LYP) donnant un des deux carbones électrophiles avec une charge négative.

14. Les questions autour de la spectroscopie infra-rouge ont été correctement traitées, mais attention à ne pas faire de raccourci comme assimiler fonction chimique et la signature spectroscopique associée à un mode normale de vibration. Il faut ainsi bien parler d'élongation d'une liaison C=C et pas de fonction alcène directement.
15. Les questions 15 à 19 visaient à faire réfléchir sur les additions en 1,2 ou 1,4 des organocuprates sur les énones. Les candidats avaient ainsi à se laisser guider par l'approche expérimentale.
16. Cette question a été discriminante. Le groupement méthyle n'est pas toujours ajouté au bon endroit et dans certains cas, le produit proposé possédait toujours une liaison C=C. Dans certains cas, il a été proposé d'effectuer l'addition de deux groupements méthyle.

17. Pour l'anion, il est préférable de proposer la forme mésomère prépondérante en accord avec l'électronégativité des différents éléments.
18. Cette question cherchait à faire réfléchir sur la notion de réactivité qui ne peut pas s'expliquer en termes de nucléophilie/électrophilie tel qu'abordé par le programme de BCPST (absence de distinction entre contrôle de charge et contrôle frontalier) pour l'addition des organocuprates. Elle a été très discriminante.
19. La question a été généralement bien traitée par les candidat-e-s qui avaient pu déterminer la structure anionique à la question 17.
20. Les candidat-e-s ont pu être intimidés par la question mais il fallait réfléchir en partant des structures et pas de l'interprétation de chacun des signaux – déjà évaluée question 10. Cette question demandait de se focaliser sur certains signaux : apparition de signaux correspondant aux protons aromatiques, disparition du proton aldéhydique et éthyléniques. Le traitement de cette question a été valorisé.
21. Une proportion non négligeable des candidats a interverti l'ordre de grandeur des pK_a du LDA et de la triéthylamine. De plus, les inconvénients liés à l'utilisation d'une base forte ont été peu évoqués.
22. Les réponses proposées étaient généralement justes.
23. Les réponses étaient souvent trop évasives et imprécises. La question a été discriminante entre les candidats.
24. Ici, le flux était surfacique comme précisé dans le paragraphe précédent, les candidat-e-s ont trop souvent exprimé le flux total en multipliant par la surface.
25. Il est toujours nécessaire de préciser le système étudié avant de pouvoir effectuer le bilan à proprement parler. La méthode pour effectuer un bilan n'est pas toujours systématique alors que cette démarche fait partie des bases communes en physique et chimie. Le jury invite les candidat-e-s à être plus méthodiques.
26. Cette question ainsi que la suivante ont généralement été bien traitées.
27. Le lien entre le signe du flux et son interprétation physique n'a pas toujours été fait.
28. L'analyse dimensionnelle faisait louper un facteur $-n$ avec n le nombre d'électrons échangés.
29. Pour cette question, il était explicitement attendu une formule littérale ne faisant pas intervenir de facteur numérique. La loi de Nernst pouvait être aussi bien donnée avec un logarithme décimal que népérien. Une proportion encore trop importante de candidat-e-s (environ 30 %) ne maîtrise pas correctement cette formule qui fait pourtant partie des connaissances de base en chimie.
30. Le lien entre potentiel et rapport de concentration entre espèces n'a pas toujours été fait correctement. Cette question a été discriminante.
- 31.
32. Cette question a mis en difficulté de nombreux candidats. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion, bien qu'explicitement au programme a fait défaut à de nombreux candidats. Il fallait ici remarquer que le courant était décroissant. Il fallait donc que le terme temporel soit de l'ordre du centième du terme indépendant du temps. Ici, les réponses acceptées s'étendaient sur deux ordre de grandeur.
33. Il fallait noter l'évolution quadratique avec la taille de l'électrode pour atteindre un régime stationnaire. Le facteur 1000 se transforme alors en facteur 10^6 et rend donc inaccessible l'apparition d'un régime stationnaire.
34. Pour les équations-bilan, il faut veiller à préciser les phases pour préciser l'équilibre étudié. Les erreurs sont souvent liées à la charge ou au choix d'un dérivé du plomb incorrect (ions Pb^{2+} au lieu de PbO). Bien que simple, cette question a été très discriminante entre candidats.

35. Ici, l'originalité venait du fait d'avoir un degré d'oxydation non entier pour deux des espèces. Cette question a mis en difficulté une part non négligeable des candidats (50 % de réponse seulement et encore la moitié des réponse ayant moins de la moitié des points accordés à la question.)
36. Il n'est pas possible d'ajuster en milieu acide d'un côté de la demi-équation rédox et en milieu basique de l'autre. C'est souvent des problèmes d'ajustement de charge qui entraînent des erreurs.
37. Question plébiscitée et quasiment toujours juste.
38. Il était demandé aux candidat·e·s de faire le lien entre diagrammes de prédominance et celui proposé. Il était attendu une justification pour le placement de deux espèces, la troisième pouvant alors se faire par élimination.
39. Cette question et la suivante faisaient référence à des problématiques de déplacement d'équilibre. Ici, il fallait également exploiter la figure 9 pour avoir la totalité des points.
40. Ici, uniquement préciser le changement de conditions opératoires (ajout d'un réactif) ne suffisait pas pour avoir la totalité des points. La notion de déplacement d'équilibre devait également être précisée.
41. La constante d'équilibre attendue devait être sans dimension.
42. Cette question demandait aux candidat·e·s d'analyser le graphique pour voir qu'ici, les espèces du plomb, élément pourtant généralement perçu comme « toxique » pouvaient être bénéfiques.
- 43.
44. Plusieurs réponses étaient acceptées pour cette question : la silice, le verre ou le quartz.
45. Une réponse avec une configuration incomplète : avec par exemple [Ne] pour abrégé n'était pas une réponse suffisante. La justification était également attendue (les règles vues au lycée étant suffisantes).
46. Pour que la réponse soit complète, il était attendu un commentaire en lien avec la réponse à la question précédente.
47. Il était nécessaire d'utiliser le fait que le milieu soit acide. Pour cette question et la suivante, tout mécanisme ($Ad+E$, S_N1 , S_N2) dûment justifié était accepté. Aucune connaissance concernant la réactivité du silicium avec passage par un intermédiaire pentavalent n'était attendue.
- 48.
49. La question était ouverte car beaucoup de paramètres entrent en jeu en réalité. Ici, l'argumentation et la cohérence du raisonnement étaient importants pour avoir tous les points.
50. Pour répondre à cette question, il était explicitement attendu une justification. Répondre avec une valeur numérique seule ne peut pas apporter la totalité des points.
51. Le lien entre pH et potentiel a souvent été correctement exploité.
52. Le domaine de pH d'utilisation d'un couple acido-basique en tant que tampon était acquis pour la plupart des candidats.
53. Le rôle du pH pour les enzymes a été trop souvent oublié alors qu'il joue un rôle crucial sur l'activité enzymatique.
54. Les réponses ont été souvent évasives ou confuses.
55. Les questions de cinétique (55, 57, 58, 59) ont été globalement bien traitées par les candidat·e·s qui ont cherché à y répondre.
Cette question ne présentait pas de difficulté particulière, il fallait veiller à mettre un carré pour respecter la loi de Van't Hoff pour l'étape 3.
56. La formulation de l'AEQS a été trop souvent approximative. Il ne faut pas oublier que cette hypothèse n'est pas valable à tout instant mais seulement après un temps d'induction.

- 57. L'AEQS a dans l'ensemble été bien appliquée permettant aux candidat-e-s de rapidement trouver le résultat attendu.
- 58. Pour mener à bien cette question, il fallait utiliser les résultats de la question 57.
- 59. À ce stade, toutes les grandeurs pouvaient s'exprimer en fonction de la concentration $[EH_2]$ pour avoir le dénominateur de l'équation (8).
- 60. Le résultat découlait immédiatement des résultats de la question précédente et de la question 57.
- 61. Il fallait ici voir que l'expression se simplifie déjà si la concentration en glucose est très élevée. Puis négliger un des deux termes restants au dénominateur.