

CHIMIE

Modalités, déroulement de l'épreuve

Il était demandé aux candidats de répondre à une problématique ouverte contextualisée. Les candidats disposaient de 15 minutes, dans une salle dédiée, pour préparer leur argumentation. Les candidats ont ensuite été invités à échanger pendant 30 minutes avec l'examineur autour de la problématique proposée. Le but de l'épreuve leur a été systématiquement rappelé en début d'interrogation pour les rassurer et les mettre à l'aise. L'examineur s'attendait à ce qu'un vrai dialogue s'installe avec le candidat. Lors de cet échange les candidats disposaient de la classification périodique des éléments, d'une table de données physiques, des tables de données spectroscopiques IR et RMN. Sur demande du candidat, l'examineur était amené à apporter de nouveaux supports d'argumentation. Il ne s'agissait pas d'aider à la résolution de la problématique, mais de permettre l'illustration du discours avec des données scientifiques précises. Il était donc nécessaire de solliciter l'examineur pour qu'il alimente la discussion en documents. L'examineur était alors amené à montrer, expliquer, contextualiser, provoquer le questionnement du candidat. C'est ainsi que le candidat devait progresser dans la résolution de la problématique ouverte qui lui était proposée.

L'évaluation des candidats a été effectuée par champs de compétences : compréhension de la problématique, stratégie de résolution mise en œuvre, critique de la démarche scientifique, communication avec l'examineur. Les différentes compétences ont été recherchées chez les candidats à travers leurs connaissances, leurs méthodologies de résolution et leurs attitudes scientifiques. Les domaines de la chimie abordés étaient variés : structure de la matière, chimie organique, analyse chimique, réactions en solution aqueuse, thermodynamique chimique, cinétique chimique. L'examineur disposait d'un guide d'évaluation. Des éléments très précis étaient donc attendus lors de l'épreuve. L'examineur guidait les candidats implicitement pour qu'ils valident de nouvelles compétences au cours de leur argumentation.

Pour chaque problématique posée, plusieurs approches de résolution étaient possibles. Le jury disposait d'un guide de résolution élargi. L'évaluation a été effectuée sur des points scientifiques précis au programme de BCPST, dans un contexte scientifique de haut niveau. Les examinateurs ont bien sûr tenu compte de l'ambition du contenu scientifique des sujets.

L'une des principales préoccupations des membres du jury était de préserver l'équité d'évaluation. Pour la garantir, un travail d'harmonisation a été accompli. Il a été effectué une harmonisation journalière par sujet, une harmonisation transversale entre sujets, une harmonisation générale entre membres du jury. La meilleure prestation sur un sujet donné a systématiquement été commentée et appréciée par la totalité du jury. Les moyennes sur chaque sujet ont été commentées, expliquées.

Remarques générales

Le jury a apprécié le comportement global des candidats, qui étaient pour la grande majorité polis, respectueux et agréables à écouter. Il convient de rappeler tout de même qu'une tenue correcte était attendue, et que tout comportement nonchalant était à éviter.

Le dynamisme des candidats a été évalué. Le jury a noté leurs réactions, leurs commentaires, leurs explications. Certains candidats ont attendu l'approbation de l'interrogateur pour poursuivre leur exposé. C'est au contraire leur autonomie dans la démarche de résolution qui a été valorisée. Le jury attendait des candidats qu'ils soient inventifs, tout en justifiant leurs raisonnements. Ils étaient amenés à présenter des résultats quantitatifs. L'évaluation était certes très liée aux qualités de communication des candidats, mais l'épreuve est restée une épreuve scientifique.

Durant la préparation de leur prestation, les candidats disposaient d'un sujet court mais proposé dans un contexte scientifique et parfois même illustré. Le sujet contenait toujours quelques indications écrites en italique en bas de page. Certains étudiants n'ont pas lu l'intégralité du sujet en 15 minutes ! Les phrases en italiques guidaient les candidats vers les domaines de la chimie qui devaient être abordés lors de leur argumentation. Le temps de préparation devait être utilisé pour comprendre la problématique posée, pour identifier les domaines de la chimie à parcourir, pour chercher des pistes de résolution. Le jury attendait des candidats une introduction de la problématique en début d'interrogation.

La calculatrice ne pouvait pas être utilisée en préparation. Le jury ne souhaitait pas que les candidats expliquent un calcul artificiellement en début de présentation. Par contre, quelques candidats ont oublié leur calculatrice personnelle, dont l'utilisation était autorisée pendant la présentation orale. Les candidats pouvaient être amenés, par exemple, à effectuer des régressions linéaires. Un ajustement de données était très bien noté s'il était effectué complètement. Les candidats ont été malheureusement très lents lorsqu'il s'agissait de manipuler leur calculatrice.

Au cours de l'épreuve, les interrogateurs ont cherché à optimiser les 30 minutes d'interrogation. Certains candidats ont utilisé de façon explicite un chronomètre personnel. Il est important de souligner que l'épreuve ne commence pas quand les candidats prennent la parole. Elle commence lorsqu'ils entrent dans la salle d'interrogation et elle se termine quand ils en sortent.

Bilan de compétences

Voici quelques exemples d'illustration de la manière dont les compétences scientifiques, d'autonomie, d'esprit critique, d'organisation et de communication ont été évaluées.

Analyser et s'appropriier le problème

Le jury a évalué les candidats sur leur capacité à décomposer le problème posé en questions simples. Certaines pistes de discours n'ont pas été assez exploitées.

Les candidats pouvaient par exemple choisir de donner la configuration électronique d'un atome ou de décrire la géométrie d'une molécule en précisant les angles entre liaisons (v.s.e.p.r.). Cela aurait permis de justifier les charges des ions ou la réactivité. Il était possible de présenter des formes mésomères pour justifier la stabilité d'une molécule. L'analyse des effets électroniques a rarement été complète. Le critère de Hückel pour définir l'aromaticité est très peu connu.

Peu de candidats ont pensé à analyser les interactions intermoléculaires pour conclure à la miscibilité de deux liquides ou pour comparer des températures de changements d'état, par exemple. L'analyse des interactions de faible énergie était essentielle pour avancer dans la résolution de la problématique ouverte.

Des synthèses organiques ambitieuses ont été soumises à la discussion, mais le jury ne s'attendait pas, bien sûr, à ce que la synthèse publiée soit connue des candidats ! L'identification des synthons en chimie organique était indispensable pour la bonne compréhension des problématiques de synthèse. Les synthons devaient être correctement entourés : il fallait couper une liaison et non pas un atome pour définir un synthon. La plupart des candidats ont eu la démarche d'étudier la structure des molécules pour en déduire leur réactivité. L'étude précise des squelettes carbonés permettait de visualiser les modifications de structures attendues. La recherche du nombre d'insaturations pouvait aussi aider l'analyse. Compter les atomes de carbone était un bon réflexe.

Il était demandé aux candidats de reconnaître des fonctions organiques ou de reconnaître des réactions (conversions fonctionnelles, oxydations, réductions, créations de liaisons C-C). Des confusions ont été constatées (ester, (a)cétal, étheroxyde, époxyde, aldéhyde et cétone...), des difficultés ont été rencontrées (réaction de Wittig, synthèse malonique, crotonisation...).

L'électrophilie du carbone fonctionnel d'une cétone et celle du carbone fonctionnel d'un ester ont rarement été correctement comparées.

Il était attendu des candidats qu'ils choisissent d'activer certaines fonctions et qu'ils choisissent d'en protéger d'autres. L'activation d'un alcool par le chlorure de tosylate pourrait être spontanément proposée.

Il était toujours possible de répondre à la problématique posée en utilisant les réactifs au programme de BCPST. Si un candidat choisissait d'utiliser un réactif hors programme de BCPST, le jury s'attendait alors à une présentation particulièrement maîtrisée, expliquée, justifiée.

Les ordres de grandeurs de pKa en chimie organique étaient souvent non maîtrisés. Les candidats auraient pu comparer deux pKa en étudiant la stabilité des deux bases ou des deux acides. Il était important de justifier le choix d'une base ou d'un acide pour une réaction. Les candidats pouvaient demander les données numériques à l'examinateur. Ils auraient pu ainsi justifier le choix de la base qui permettait la formation d'un ylure de phosphore, par exemple.

Il était important de savoir définir un rendement en chimie organique.

En chimie générale, il était intéressant d'expliquer la préparation des échantillons. Certains candidats se sont posés de bonnes questions : comment choisir un solvant, comment choisir une concentration, comment dissoudre, comment choisir la précision d'une mesure, etc. L'étude des limites de la loi de Beer-Lambert pouvait permettre d'anticiper la nécessité de diluer une solution, par exemple.

Les différentes méthodes de titrage (direct, indirect, en retour) pouvaient être précisées pour cadrer la démarche de résolution. Les candidats ont montré des difficultés à les distinguer. Toute présentation d'un titrage devait passer, avant tout, par l'écriture d'une équation de réaction de titrage. Il était possible de s'aider d'une étude structurale et d'une étude de réactivité pour choisir des réactions de titrage cohérentes. La solution titrante étant, comme toute solution, électriquement neutre, il ne fallait pas oublier le contre-ion spectateur qui joue un rôle en conductimétrie par exemple. Il fallait par ailleurs vérifier rapidement qu'une réaction de titrage était quantitative. Il était donc utile de savoir calculer une constante

thermodynamique d'équilibre efficacement (oxydoréduction...). Une fois la réaction de titrage identifiée, les candidats étaient amenés à paramétrer le titrage : choix de la concentration de la solution titrante, choix du volume prélevé de solution à titrer, etc. Ils pouvaient ensuite choisir de décrire une technique expérimentale de détection de l'équivalence. Par ailleurs, il était attendu des candidats qu'ils sachent choisir un couple acide/base pour préparer une solution tampon de pH donné.

Le tracé de diagrammes (prédominance, distribution, etc.), la simulation de courbes de titrage (pH, conductance, etc.) pouvaient être proposés ou demandés, puis interprétés pour argumenter le choix d'une technique expérimentale. La volonté d'expliquer l'étalonnage d'un appareil de mesure avant son utilisation était une bonne idée lorsque celui-ci était nécessaire.

Il était enfin indispensable de schématiser une pile pour en expliquer ensuite le fonctionnement.

Les candidats ont montré des difficultés à construire un cycle thermodynamique en calorimétrie. Ils devaient de plus prendre l'initiative de poser les hypothèses de résolution du problème (adiabaticité, gaz parfait, système fermé...).

Un calcul de variance aurait permis de connaître le nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique à l'équilibre. Il a rarement été effectué. La formule de Gibbs devait être expliquée si elle était utilisée.

Les candidats n'ont pas eu spontanément l'idée de donner l'allure d'un diagramme binaire. Ils pouvaient étudier la miscibilité des deux espèces et demander à l'examineur les températures de changement d'état.

Il était important de savoir définir un rendement en thermodynamique.

En cinétique chimique, les candidats ne se sont pas assez souvent posé la question de savoir si une réaction était un acte élémentaire ou s'il fallait en étudier le mécanisme. Le réflexe était de considérer le coefficient stœchiométrique de l'espèce comme l'ordre partiel. La technique expérimentale de dégénérescence de l'ordre n'a que rarement été proposée, expliquée et mise en œuvre.

Concevoir une stratégie de résolution

Les candidats devaient utiliser leurs connaissances et les méthodes classiques de résolution en chimie pour répondre à la problématique posée.

La résolution d'une question de synthèse organique passait par l'écriture précise, au tableau, des mécanismes. Précisons qu'une fois que la capacité « savoir écrire un mécanisme de chimie organique » était validée, il était inutile de présenter de nouveaux mécanismes de chimie organique. Le jury a parfois été conduit à refuser, pour le bien du candidat, la présentation d'une accumulation de mécanismes... L'examineur proposait donc de passer à une autre partie de la résolution dans l'intérêt du candidat : il s'agissait de varier les compétences évaluées.

Le jury déplore que les mécanismes classiques de chimie organique soient mal connus. Le mécanisme d'acétalisation n'a pas toujours été maîtrisé, celui d'hydrolyse d'un acétal encore moins. Le formalisme des mécanismes radicalaires a été rarement maîtrisé (utilisation des flèches « hameçon »).

La présentation des stratégies de synthèse organique a posé des difficultés parce que certaines connaissances étaient approximatives : les candidats ont oublié qu'un acide carboxylique réagissait difficilement avec une amine sans avoir été préalablement activé (anhydride d'acide, chlorure d'acyle...) ; le bilan de la réduction par NaBH_4 n'était pas connu ; les candidats ont fait réagir, sans se poser de

questions, un organomagnésien avec un alcool ; certains candidats ont fait réagir le proton de l'aldéhyde avec une base ; la réaction de Wittig était très peu connue ; l'utilisation du diazométhane pour la synthèse d'ester méthylique a été rarement maîtrisée.

Le jury s'attendait à ce que toute équation de réaction soit équilibrée.

Les candidats étaient trop lents pour calculer la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acido-basique. Ils ont commis aussi trop d'erreurs en écrivant des équations de réactions rédox. Il était conseillé d'écrire systématiquement les deux demi-équations rédox avant d'écrire l'équation rédox. La relation de Nernst était souvent fausse.

L'utilisation de tableaux d'avancement a posé problème en chimie des solutions. Certains tableaux présentaient les masses de réactifs et produits... Les candidats étaient très lents pour les écrire et ils ont eu des difficultés à établir les relations entre les quantités de matière lors de l'étude de titrages. Il était inutile d'écrire d'emblée des relations de type $C_0V_0=C_1V_1$ lorsque l'on cherchait la masse de réactif dosé.

La loi de Van't Hoff en thermodynamique devrait être mieux connue, et non confondue avec la loi d'Arrhénius.

Les constantes thermodynamiques d'équilibre ont été parfois calculées à partir de la loi d'actions de masses plutôt qu'à partir des grandeurs standard de réaction. Des constantes thermodynamiques d'équilibre ont d'ailleurs été exprimées avec des masses.

En cinétique chimique, le jury a conscience du temps nécessaire pour effectuer une régression linéaire à la calculatrice, et il sait que l'échange ne peut être que suspendu pendant sa réalisation qui demande de la concentration. L'évaluation tient compte de tous ces paramètres.

Formuler une analyse critique de la démarche

Les candidats devaient montrer de la spontanéité pour critiquer leur démarche, pour interpréter les phénomènes étudiés.

Une méthode de vérification de la cohérence des mécanismes et des bilans réactionnels était de compter les atomes de carbone et les charges. Elle n'a pas été systématiquement utilisée. Il fallait aussi, pour éviter des erreurs, vérifier les positions de chaque fonction au cours de la synthèse proposée.

Il était important, dans le cadre de la présentation d'une stratégie, de commenter l'ordre des étapes de synthèse organique. Il fallait parfois activer les fonctions avant de faire réagir les molécules. Il fallait aussi justifier une étape de protection en expliquant quelle était la réaction qu'il fallait éviter.

Rares ont été les candidats qui ont pris l'initiative de chercher à déterminer si une substitution nucléophile était plutôt monomoléculaire ou plutôt bimoléculaire. Le mécanisme d'élimination en catalyse basique était rarement connu. Très peu de candidats ont parlé de contrôle cinétique ou thermodynamique pour expliquer les sélectivités en chimie organique. Le postulat de Hammond semblait malheureusement totalement inconnu.

Il était intéressant, après avoir proposé une synthèse organique, de proposer une méthode de purification du produit obtenu (les candidats pouvaient demander l'état physique du produit) et ensuite de commenter ses caractérisations spectroscopiques (IR, RMN). Il s'agissait en effet d'inscrire l'argumentation dans la démarche usuelle d'un chimiste : choix et préparation d'un montage, suivi d'une réaction, traitement du brut réactionnel, purification du produit, caractérisations finales.

Les candidats pouvaient demander à l'interrogateur les caractérisations physiques ou spectroscopiques des réactifs ou produits qu'ils utilisaient dans leur discours.

L'étude de spectres IR ou RMN a été parfois très laborieuse. Certains candidats se sont focalisés sur les tables en oubliant la molécule et arrivaient à attribuer un signal à une liaison ou un type de proton qui n'était pas présent sur la molécule. Il était possible d'étudier la structure de la molécule pour comprendre son spectre. Le nombre d'onde en spectroscopie IR ne devait pas être attribué à une fonction mais à la vibration d'une liaison.

En chimie des solutions, il pouvait être intéressant de vérifier si la méthode de titrage utilisée était pertinente (amplitude d'un saut de pH, par exemple). Une autre méthode d'analyse pouvait ensuite être proposée pour améliorer la précision. Les candidats pouvaient demander des simulations de courbes de titrage pour critiquer leur démarche. Les constantes thermodynamiques d'équilibre pouvaient par ailleurs être commentées.

Les candidats pouvaient demander un diagramme E-pH pour illustrer leur argumentation. Le calcul d'un n.o. pour justifier la place d'une espèce chimique dans un diagramme E-pH est parfois très laborieux.

Le jury souhaiterait que l'analyse dimensionnelle soit systématique. La relation de Van't Hoff (thermodynamique) a souvent été mal écrite et donc mal interprétée. De nombreux candidats ont qualifié d'exergonique une réaction exothermique.

La représentation d'un profil réactionnel était souvent difficile à commenter.

Interagir et communiquer

L'interrogateur a apprécié la clarté de l'exposé, le niveau de l'argumentation, la qualité de l'échange avec le candidat. Il a noté la précision du vocabulaire scientifique qu'il utilisait, la tenue de son tableau. Il a jugé son attitude face à ses questions. L'aptitude du candidat à utiliser les indications de l'examineur était aussi un point d'évaluation.

Les définitions de stéréochimie n'ont pas été énoncées avec assurance : une discussion sur quelques exemples de molécules pouvait très rapidement déstabiliser le candidat. Savoir reconnaître deux énantiomères ou deux diastéréoisomères était essentiel pour discuter la possibilité de leur séparation. Le jury attendait des candidats qu'ils utilisent un vocabulaire précis en chimie organique : addition, substitution, élimination, nucléophile, électrophile, réaction acide-base, carbanion, carbocation... A de nombreuses reprises, les tétraèdres n'ont pas été correctement dessinés au tableau.

Il était complètement inutile de recopier au tableau de grosses molécules en début de présentation, surtout en faisant des erreurs... Il était tout à fait possible de présenter des mécanismes en simplifiant les molécules. Cependant, le jury attendait que les candidats expliquent leur simplification (N=R ou C=R ne sont pas des notations acceptables). Des erreurs de vocabulaire ont été commises : les candidats ont voulu parfois définir un « composé » ou un « élément », qu'ils notaient R, pour simplifier une partie de molécule. Parfois trop de simplification cachait la réactivité de la molécule... Signalons par ailleurs que l'on ne dit pas « un amine », « un cétone » ... Il serait apprécié que les candidats nomment les molécules plutôt qu'ils lisent leur formule.

Il fallait prendre le temps d'écrire proprement un mécanisme : les mécanismes « dynamiques », sur une seule molécule dessinée au tableau, ont été sanctionnés. On peut signaler que le mouvement d'électrons conduisant à la libération d'un proton a, comme les années précédentes, très souvent été mal

représenté. Les candidats ont aussi des difficultés à commenter un mécanisme tout en l'écrivant. Il faut prendre de la place sur un tableau pour écrire un mécanisme et le mettre en valeur.

En chimie générale, il était important de savoir expliquer un calcul sans le lire. Rappelons que « calculer » n'a pas le même sens qu'« exprimer ».

Des schémas de montage (en chimie organique ou en chimie générale) pouvaient être présentés pour illustrer les propos tenus. Ils devaient servir de support pour expliquer la démarche de résolution.

Au cours de l'épreuve, le jury a aussi évalué l'utilisation du tableau par les candidats. Ce support de discours devait permettre d'illustrer, de schématiser les raisonnements. Les candidats pouvaient aussi utiliser de la couleur pour mettre en évidence les points importants de leur argumentation ou pour aider l'interrogateur à la compréhension de leurs explications (entourer les synthons en synthèse organique par exemple).

Rappelons que les candidats peuvent utiliser tout l'espace disponible au tableau et qu'ils sont fortement encouragés à utiliser la brosse pour effacer. Les candidats ont effacé trop souvent le tableau à la main !

Conclusion

Le jury a, en général, pris plaisir à échanger avec les candidats, ce qui prouve leur réussite. Le bilan de compétence est globalement satisfaisant.

Comme l'année précédente, rares ont été les prestations remarquables : pertinence scientifique, efficacité de raisonnement, justesse de vocabulaire, dynamisme, prise d'initiatives... Le jury adresse toutes ses félicitations à ces quelques candidats brillants.