Concours A-BCPST Session 2023

Rapport – Epreuve orale de chimie

Modalités, déroulement de l'épreuve

Il était demandé aux candidats de répondre à deux questions : une question dite « simple » et une question dite « ouverte » associée à un nombre limité de documents permettant de répondre à la problématique posée ; la question simple servait d'appui à la résolution de la question ouverte. Les candidats disposaient de 30 minutes de préparation dans une salle dédiée (mouvement entre salles compris). Les candidats ont ensuite été invités à présenter leur réflexion durant 30 minutes à l'examinateur. Le déroulement de l'épreuve leur a été systématiquement rappelé au début de l'entretien, à savoir que la question simple devait être traitée dans un délai maximal de 10 minutes et que la suite de l'entretien permettait d'échanger autour de la question ouverte. Cette démarche avait pour but de les rassurer et de les mettre à l'aise malgré un contexte inévitablement particulier pour les candidats.

Lors de la préparation comme lors de l'échange, les candidats disposaient de la classification périodique des éléments, d'une table de données physiques, du cercle chromatique, des tables de données spectroscopiques infrarouge et RMN du proton, d'une table de potentiels standard d'oxydoréduction, ainsi que de notices simplifiées pour les différentes fonctions en langage Python figurant au programme de BCPST. Aucune calculatrice n'était autorisée pendant ce temps de préparation, la calculatrice du candidat pouvait être utilisée pendant le temps de passage.

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'examinateur. 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. Les capacités numériques ont été mobilisées et évaluées lors de la résolution de questions ouvertes, ce qui a concerné environ 25 % des sujets.

Pour chaque problématique posée, plusieurs approches de résolution étaient possibles. L'examinateur disposait donc de guides de résolution et d'évaluation élargis. L'évaluation a ainsi été effectuée sur des points scientifiques précis au programme de BCPST, dans un contexte scientifique de haut niveau. L'examinateur pouvait être amené à guider les candidats au cours de l'échange pour qu'ils puissent être évalués sur tout le panel de compétences et ont tenu compte de l'ambition du contenu scientifique des sujets.

Le jury était composé d'une douzaine d'examinateurs d'origines variées : professeurs en CPGE, en BTS ou à l'université. L'une des principales préoccupations des membres du jury était de préserver l'équité des candidats lors de leur évaluation. Pour la garantir, un travail d'harmonisation a donc été accompli, que ce soit à l'échelle de chaque sujet ou sur leur ensemble.

Remarques générales et conseils pour les futurs candidats

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 est attendue, et que tout comportement nonchalant est à éviter. Le port d'un sweatshirt mentionnant le lycée d'origine du candidat est à éviter. Le jury a constaté en 2023 une augmentation significative des retards aux épreuves en comparaison des sessions précédentes. Il recommande donc aux futurs candidats de tenir compte des éventuelles difficultés de transport dans leurs déplacements.

Le dynamisme des candidats a été pris en compte dans leur évaluation. Le jury a noté leurs réactions, leurs commentaires, leurs explications. Certains candidats ont attendu l'approbation de l'interrogateur pour poursuivre leur exposé. Au contraire, c'est 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 liée aux qualités de communication des candidats, mais l'épreuve reste une épreuve scientifique.

Durant la préparation de leur prestation, les candidats disposaient d'un sujet contextualisé accompagné d'un nombre limité de documents permettant de résoudre la question ouverte. La question simple et des indications écrites en italique en bas de page du sujet permettaient de guider les candidats vers les domaines de la chimie susceptibles d'être abordés lors de l'échange. Le temps de préparation devait donc être utilisé pour analyser ces différents points afin de construire leur argumentation.

Durant l'échange, les interrogateurs ont cherché à optimiser les 30 minutes d'interrogation afin de s'assurer que l'ensemble des pistes envisagées par les candidats pendant la préparation puissent être présentées. Le jury ne recommande pas l'utilisation explicite d'un chronomètre personnel et qui est généralement « mal déclenché » par les candidats. L'épreuve commence lorsqu'ils entrent dans la salle d'interrogation et elle se termine quand ils en sortent. Une indication du temps restant peut ainsi être donnée à la demande du candidat. Enfin, quelques candidats ont oublié leur calculatrice personnelle, dont l'utilisation est pourtant autorisée pendant la présentation orale.

L'utilisation du tableau est indispensable pour exposer sa réflexion. Ce support au discours doit permettre d'illustrer, de schématiser les raisonnements. Les candidats peuvent 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.

Remarques en lien avec la question simple

Comme l'indiquait la notice, la question simple devait être traitée dans un délai maximal de 10 minutes. Bien qu'il s'agisse d'un temps maximal, l'exercice ne consistait pas à expédier cette question en 2 minutes. La question simple est systématiquement très proche du cours. Le but était donc de présenter de manière complète les points explicitement attendus dans l'intitulé de la question, sans que l'examinateur ait à demander de précisions supplémentaires. La connaissance et une maîtrise du cours de BCPST1 et BCPST2 sont donc indispensables pour traiter correctement cette partie de l'entretien. Le jury attendait l'utilisation d'exemples concrets et adaptés plutôt qu'une présentation générique des points demandés. Par exemple, l'utilisation de la notation « $R\text{-}X + Nu^- = R\text{-}Nu + X^-$ » ne permet pas de présenter de manière claire la distinction entre une S_N1 et S_N2. Par ailleurs, le jury recommande également l'utilisation du tableau pour la résolution de la question simple. Il doit permettre aux candidats d'appuyer leur exposé. Enfin, la question simple n'a pas

vocation à être traitée avec un plan comme cela peut-être le cas aux ENS ; aucune pénalité sur la note n'a été retenue le cas échéant.

Exemples de questions simples proposées en 2023 :

- Évolution temporelle d'un système chimique : loi de vitesse et détermination de l'ordre dans le cas d'une réaction admettant un ordre. On pourra prendre l'exemple d'une réaction d'ordre 1.
- Premier principe de la thermodynamique : bilan d'enthalpie pour un système siège d'une transformation chimique isobare.
- Mise en solution d'un solide ionique : solubilité, produit de solubilité, exemples et condition de précipitation d'un solide ionique.
- Synthèse d'amide : bilan, conditions opératoires et mécanisme.
- Protection et déprotection au sein d'une stratégie de synthèse multi-étapes : intérêt et exemples. *On se limitera à la protection et déprotection de deux fonctions au maximum*.
- Synthèse d'un organomagnésien mixte : bilan de la réaction, conditions et précautions opératoires, montage.

Remarques en lien avec la question ouverte

Le jury n'attend pas une lecture complète de la question ouverte et des indications données en bas de l'énoncé, ni même une « lecture » linéaire de chacun des documents à disposition au début de l'exposé. L'exercice consiste à analyser et à s'appuyer sur les documents à disposition pour répondre à la problématique posée. Il a été apprécié des candidats une *brève* introduction de la problématique et de la démarche envisagée pour y répondre.

Erreurs régulièrement rencontrées :

- Le bilan d'une réaction, que ce soit en chimie organique ou chimie inorganique, doit être équilibré.
- Un nombre non négligeable de candidats réalisent des bilans sur des masses de réactifs ou de produit au lieu de raisonner en quantité de matière.
- Lorsqu'ils considèrent une réaction acide-base, que ce soit en chimie organique ou en chimie inorganique, les candidats sont invités à expliciter les pKa des différents couples impliqués pour appuyer leur raisonnement. La connaissance des pKa exigibles dans le cadre du programme de BCPST est donc indispensable.

Chimie organique :

- La confusion entre groupement et fonction chimique (hydroxyle pour alcool, carbonyle pour cétone…) a été régulièrement rencontrée.
- Les mécanismes ne doivent pas être systématiquement écrits lors d'une synthèse organique. Il est préférable d'insister sur le choix des conditions expérimentales notamment lorsqu'une banque de réaction est à disposition. Le jury ne recommande pas aux futurs candidats d'écrire de manière complète un mécanisme du cours sur leur brouillon lors de la préparation afin d'optimiser le temps qu'ils ont à leur disposition (exemple : acétalisation, estérification).
- Lors de l'écriture d'un mécanisme réactionnel, il faut prendre la place et le temps de l'écrire en entier et de le mettre en valeur en le commentant au fur et à mesure. Les mécanismes « dynamiques », sur une seule molécule dessinée au tableau transformée au fur et à mesure des étapes, ont été sanctionnés.

- Il est inutile de recopier au tableau de grosses molécules à moins que cela ne permette d'appuyer une analyse de la structure de cette dernière au regard des réactifs utilisés. Il est tout à fait possible de présenter des mécanismes en simplifiant les molécules. Cependant, le jury attend que les candidats expliquent leur simplification. Les notations « N=R » ou « C=R » ne sont pas des notations acceptables.
- Lors d'une saponification ou de la réaction de Claisen, de nombreux candidats oublient la réaction acide-base finale (réaction entre l'ion hydroxyde et l'acide carboxylique pour la saponification, réaction entre l'alcoolate et le béta-cétoester pour la réaction de Claisen).
- L'étude de spectres infrarouge ou RMN du proton est parfois difficile. Certains candidats se sont focalisés sur les tables en oubliant la molécule et ont parfois attribué un signal à une liaison ou un type de proton qui n'était pas présent sur la molécule. Le nombre d'onde en spectroscopie IR ne doit pas être attribué à une fonction mais à la vibration d'une liaison.

Chimie générale :

- Lorsqu'il est demandé de proposer une méthode ou un protocole pour doser une espèce chimique, le but est de déterminer concrètement comment procéder à ce dosage. Pour un titrage par exemple, cela passe par la préparation de l'échantillon, le choix de la solution titrante et sa concentration, la méthode de repérage de l'équivalence. Pour cela, il est indispensable d'écrire avant tout l'équation support du titrage.
- Lors de titrages impliquant par exemple une masse donnée de réactif titré, de nombreux candidats s'imposent de calculer la concentration titrée plutôt que de raisonner en quantité de matière.
- Certains candidats proposent d'emblée un titrage indirect, sans être capable de justifier leur choix d'une telle méthode par rapport à un titrage direct.
- L'utilisation de la règle dite du gamma est généralement source de confusion et ne permet pas de justifier du caractère total ou non d'une réaction chimique.
- Les termes endo / exo-thermique et end / ex-ergonique sont souvent confondus et leur interprétation également.
- Le premier principe et son application à la détermination d'une température dite « température de flamme » a posé de nombreuses difficultés. Les candidats ont montré des difficultés dans les définitions des fonctions d'états, dans l'utilisation des hypothèses et dans la construction d'un cycle thermodynamique.
- Remplacer au tableau des grandeurs littérales par leurs valeurs numériques avant de taper le calcul sur la calculette fait perdre inutilement du temps aux candidats.
- Une constante thermodynamique d'équilibre est une grandeur adimensionnelle.
- Les constantes thermodynamiques d'équilibre ont été parfois exprimées à partir de la loi d'actions de masses plutôt qu'à partir des grandeurs standard de réaction (comme dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction).
- La perturbation d'un système à l'équilibre doit passer par la comparaison du quotient de réaction avec la constante thermodynamique d'équilibre.
- Lors d'un calcul de variance, la formule de Gibbs, qui n'est pas au programme de BCPST, doit être expliquée si elle est utilisée.
- Le calcul d'un nombre d'oxydation pour justifier la place d'une espèce chimique dans un diagramme potentiel-pH est parfois très laborieux.
- En cinétique chimique, les candidats ne se sont pas assez souvent posés 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 définition de la vitesse d'une réaction, comme dérivée temporelle de l'avancement, était souvent mal connue.
- La définition de l'absorbance a posé régulièrement des difficultés aux candidats.

- Afin de déterminer les coordonnées d'un point sur une droite, une lecture graphique est moins précise que l'exploitation de l'équation de la droite si cette dernière est fournie.

Techniques expérimentales :

- L'appareillage choisi pour réaliser une mesure de potentiel ou des mesures de conductimétrie doit être connu avec précision. Le principe de la mesure doit également être connu.
- Le principe de recristallisation a généralement été source de difficulté.

Capacités numériques :

- Des codes en langage Python étaient présents dans 25 % des sujets. Il s'agissait de mettre les capacités numériques vues dans les programmes de physique-chimie de BCPST 1 et 2 au service de la problématique posée. L'exercice n'est donc pas de coder sans lien avec la résolution de la question proposée.
- Les candidats ayant choisi d'aborder cette partie du sujet ont généralement su répondre aux attentes du jury. Il pouvait s'agir d'écrire une petite partie de code (écriture d'une liste, d'une fonction, …) ou d'interpréter une partie de code. Le jury félicite ces candidats pour leur investissement.

Conclusion

Le jury a, en général, pris plaisir à échanger avec les candidats, ce qui prouve leur réussite. Certaines prestations ont été remarquables : pertinence scientifique, efficacité dans le raisonnement, justesse de vocabulaire, dynamisme, prise d'initiatives... Le jury adresse toutes ses félicitations à ces candidats brillants.