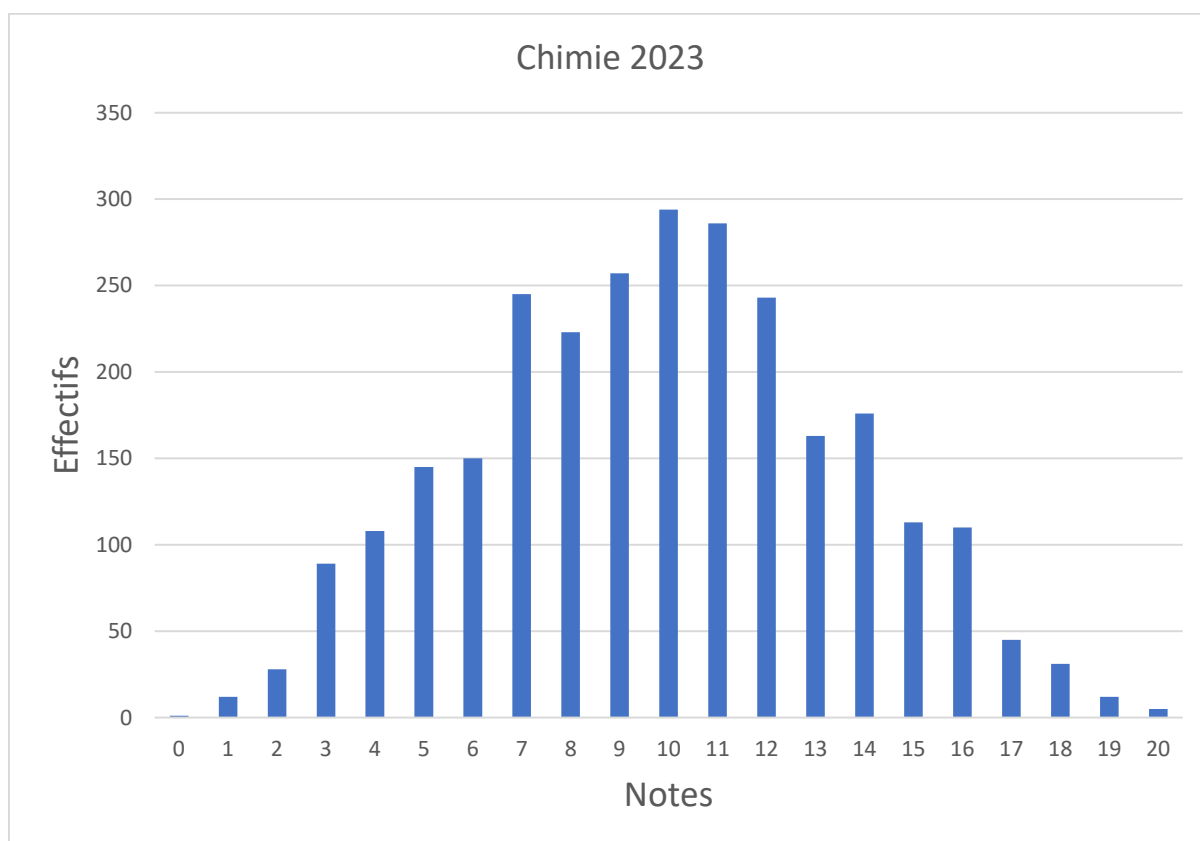




## Concours A-BCPST Session 2023

### Rapport de l'épreuve écrite de Chimie



| Moyenne | Ecart-type | Note minimale | Note maximale |
|---------|------------|---------------|---------------|
| 10,30   | 3,7        | 0             | 20            |

Le sujet de l'épreuve de chimie du concours Agro A-BCPST 2023, portait sur l'étude du fonctionnement d'un recycleur d'air utilisé pour les scaphandres puis sur la synthèse d'une toxine produite par des bactéries sous-marines. Le texte comportait deux parties indépendantes, chacune divisée en plusieurs sous-parties, pour un total de 45 questions (27+18) et 15 pages. La thématique du sujet permettait d'aborder une large partie du programme de BCPST dont la thermochimie, l'atomistique, l'étude d'équilibres en solutions aqueuses, la cinétique, la fluorescence, la spectroscopie RMN du proton et la chimie organique. La construction du sujet permettait à un candidat maîtrisant bien son cours et sachant l'appliquer de pouvoir montrer les compétences acquises au cours des années de préparation et de réussir brillamment cette épreuve. Cela a été le cas pour 5 candidats qui

obtiennent la note maximale mais plus largement pour les 313 copies qui obtiennent des notes entre 15 et 20. Le jury souhaite féliciter l'ensemble des candidats qui ont su produire des copies de qualité avec une attention au soin et à la rigueur scientifique des raisonnements.

La calibration du barème a été réalisée pour permettre de répartir les points en trois catégories (cours et application directe 38 %, applications nécessitant plusieurs étapes de raisonnement 37 %, et raisonnements nécessitant une prise de recul et la mobilisation de domaines variés 25 %).

### Commentaires généraux

- Analyse des questions : Le jury invite les candidats à justifier leurs réponses de manière claire et concise. Les candidats doivent être particulièrement vigilants au choix de mots employés dans les questions, en particulier des verbes. Par exemple, la question 1 (« Le calcium se trouve dans la quatrième période et la deuxième colonne du tableau périodique. *En déduire* la configuration électronique de valence de l'atome de calcium dans son état fondamental, ainsi que la charge de l'ion calcium le plus communément formé. ») n'a vu tous les points d'attribués que pour 12 % des candidats. En effet, les réponses où n'étaient pas précisés quels électrons étaient les électrons de valence (si le choix était fait de donner la configuration complète), où aucun lien n'était fait entre la réponse et la position dans le tableau périodique, où la charge de l'ion était donnée sans justification n'ont pas permis l'attribution de la totalité des points de la question.
- Mécanismes : outre les intermédiaires réactionnels corrects, le jury attend du candidat que les mouvements électroniques y conduisant soient bien indiqués, et que tous les produits de l'acte élémentaires y figurent. Chaque étape du mécanisme est ainsi naturellement ajustée. L'intervention d'une nouvelle espèce dans le mécanisme nécessite soit de l'indiquer sur la flèche amenant à l'intermédiaire suivant, soit d'aller à la ligne et d'écrire une nouvelle étape en réécrivant la structure de l'intermédiaire précédent. L'utilisation de notations simplifiées (par exemple « R-CH<sub>2</sub>-I ») peut être tolérée lorsqu'elle ne masque pas le site réactif. Une flèche électronique doit toujours partir d'un doublet (liant ou non liant) et arriver sur un atome. Ainsi, faire intervenir une espèce comme « LDA » en faisant partir une flèche électronique du L ne décrit pas suffisamment l'étape mécanistique demandée. Les candidats ayant écrit des mécanismes rigoureux et complets ont été récompensés pour le temps qu'ils y ont consacré.
- Présentation des résultats numériques : Toute valeur numérique donnée ou calculée pour une grandeur doit toujours être accompagnée de son unité. Ainsi, parmi les candidats ayant réussi à calculer une pente cohérente pour trouver K<sub>SV</sub> (question 26), peu l'ont annoncée avec une unité.
- Forme : Dans l'ensemble, les copies sont propres, des efforts sont faits en soin et en rédaction. En revanche, le choix de certains candidats d'utiliser le même stylo pour l'écriture et la mise en valeur de résultats peut rendre celle-ci moins claire. Par ailleurs, les copies peu soignées ou peu rédigées, ou encore celles où certaines réponses ne sont pas complètes, sont pénalisées.

### Commentaires détaillés sur l'épreuve

#### Première partie

La première partie s'intéressait d'abord au principe de la captation du CO<sub>2</sub> par la chaux sodée au sein de la cartouche du recycleur puis à l'évolution de sa composition au cours son utilisation. Les premières questions de thermochimie, portant sur l'étude des équilibres de captation du CO<sub>2</sub>, constituaient des applications directes du cours et permettaient aux candidats de démarrer progressivement la

résolution. Des questions plus ouvertes venaient ensuite pour amener les candidats à réaliser des bilans de matière et conclure sur les espèces présentes dans les échantillons considérés. Un titrage et des analyses thermogravimétriques permettaient de conclure sur l'évolution de la composition. Enfin, l'étude des capteurs de dioxygène présents dans les recycleurs permettait d'étudier le phénomène de fluorescence avec et sans inhibiteur, testant ainsi les connaissances de cinétique et du phénomène de fluorescence.

**Cette partie est plutôt bien traitée dans l'ensemble. Cependant, pour en avoir une analyse plus fidèle, il convient de séparer les sous-parties. En effet, les sous parties A et C (thermochimie et cinétique de fluorescence) n'ont pas posé de réels problèmes aux candidats (les meilleures copies reçoivent 100 % des points et 40 à 55 % des copies ont plus de la moitié des points attribuables). La sous-partie B, portant sur les équilibres hétérogènes en solution aqueuse, l'analyse d'une courbe de titrage et de courbes de thermogravimétrie s'est quant à elle révélée plus ardue pour les candidats. Seuls 6 % des copies ont plus de la moitié des points attribuables. Le jury souligne cependant l'existence de copies remarquables menant des raisonnements très aboutis et arrivant à prendre 97 % des points de cette partie.**

Question 1 Très peu de copies utilisent les informations données par l'énoncé et beaucoup confondent la configuration électronique et la configuration électronique de valence. La place d'un élément dans le tableau périodique permet d'obtenir très facilement la configuration électronique de valence. Le jury regrette que beaucoup de candidats donnent la configuration complète sans même préciser quels électrons sont les électrons de valence, ne répondant ainsi pas à la question posée.

Question 2 Deux écritures étaient tolérées pour cette question et pour la description du dioxyde de carbone aqueux.

Question 3 Beaucoup de copies font une confusion entre les ions carbonate et le carbonate de calcium, cela mène à des mélanges entre les réactions acide-base et les réactions de précipitation. De nombreuses copies ne traitent pas la totalité des parties de la question.

Question 4 Lors de la détermination de l'enthalpie standard de la réaction, il est nécessaire de rappeler le nom de loi (loi de Hess) qui permet d'exprimer l'enthalpie standard de la réaction. Le jury attendait également une expression analytique de l'enthalpie standard de réaction avec les enthalpies standard de formation des différentes espèces et ne pouvait se contenter d'une écriture simplifiée avec le symbole mathématique somme et des enthalpies standard de formation génériques portant un indice  $i$  sans précision des espèces prises en compte.

Question 5 Le jury rappelle qu'il n'est pas nécessaire de faire appel à l'approximation d'Ellingham pour exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction calculées à la même température. Plusieurs copies rencontrent des soucis avec les unités lors du calcul de l'enthalpie libre standard de réaction, ce qui mène à des résultats aberrants.

Question 6 Cette question a également donné lieu à des erreurs d'unité, certains candidats utilisant une enthalpie libre standard de réaction en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans l'expression de la constante thermodynamique de réaction. Le jury souligne que pour pouvoir dire qu'une transformation est considérée comme quantitative ou quasi-totale, il ne suffit pas d'aboutir à la bonne valeur numérique pour la constante thermodynamique d'équilibre. Il faut impérativement donner un critère de comparaison. Ainsi, dire que la constante était supérieure à  $10^3$  ou  $10^4$  permettait d'obtenir les points alors que dire que la constante était plus grande que l'unité, ce qui a malheureusement été trouvé de nombreuses fois, n'était pas récompensé.

Question 7 Certains candidats ont justifié l'humidité de l'air de façon étonnante en donnant des arguments sur le signe de l'entropie standard de réaction. L'air est humide car de l'eau est produite au cours de la transformation. Le jury constate des confusions entre enthalpie libre et enthalpie de réaction ce qui mène à des mélanges entre les termes *exergonique* et *exothermique*.

Question 8 Il s'agit de la première question ouverte du sujet pour laquelle le candidat devait mener un raisonnement pour trouver la durée d'utilisation du filtre. Cette question nécessitait l'utilisation de la loi des gaz parfaits. Le jury rappelle que dans l'expression de cette loi, la pression s'exprime en Pa, le volume en  $\text{m}^3$ , la quantité de matière en mol, la température en K et la constante des gaz parfaits est en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le non-respect de ces unités a pénalisé de nombreux candidats. Un résultat numérique farfelu (3 secondes, 4 ans...) devrait pouvoir guider le candidat vers la détection d'une erreur potentielle...

Question 9 Cette question a souvent été mal comprise par les candidats. Après avoir réalisé une étude thermodynamique dans les questions précédentes, il s'agissait d'émettre une hypothèse sur la cinétique de la transformation.

Question 10 Pour cette question, il fallait que les candidats comprennent l'affirmation que l'échantillon de masse 1,0 g contenait pour moitié de l'hydroxyde de calcium et pour moitié du carbonate de calcium. Un nombre très important de candidats en ont tiré un bilan en masse, attribuant à chaque espèce la moitié de la masse de l'échantillon, plutôt qu'un bilan en quantité de matière. Les résultats suivants étaient alors tous faux. Par ailleurs, de nombreux candidats ont déterminé des concentrations en espèces solides  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$  ou  $\text{CaCO}_{3(s)}$ .

Question 11 Pour cette question, le jury attendait soit l'utilisation d'un diagramme de prédominance avec présence d'un repère à  $\text{pK}_a + 1$  soit une simple comparaison du pH avec  $\text{pK}_a + 1$ . En revanche dire que le pH est supérieur au  $\text{pK}_a$  n'est pas suffisant, si le pH était de 10,5 les ions carbonate seraient majoritaires mais la présence des ions hydrogénocarbonate ne serait pas négligeable pour autant.

Question 12 Cette question a souvent donné lieu à des développements particulièrement longs, pouvant facilement dépasser la page de calculs, pour très peu de résultats corrects. Le jury rappelle que pour mener une démonstration, les hypothèses doivent être clairement énoncées, l'objectif des calculs doit être présenté et les résultats obtenus doivent être présentés et confrontés aux hypothèses pour aboutir à des conclusions claires. Le jury regrette également de trouver régulièrement des expressions fausses et non homogènes pour les constantes thermodynamiques de réaction et les quotients réactionnels.

Question 13 Cette question a été bien traitée dans l'ensemble.

Question 14 De nombreux candidats ne savent pas justifier les choix des indicateurs colorés. La simulation fournie n'a que rarement été utilisée alors qu'elle permettait de voir que la zone de virage de l'indicateur coloré considéré était comprise dans le saut de pH pour chacune des équivalences. Des justifications étranges expliquant que le  $\text{pK}_a$  du couple acide-base titré devait être compris dans la zone de virage ont souvent été avancées.

Question 15 Cette question montre que les candidats ont souvent des difficultés à identifier les espèces présentes avant et après les différentes équivalences. Cela amène malheureusement à des réactions de titrages fausses. De nouveau, peu de copies utilisent la simulation fournie pour déterminer les espèces prédominantes à partir de la connaissance du pH de la solution en tout point du titrage.

Question 16 L'écriture d'un bilan de matière lorsque deux réactions sont simultanées pose problème. Rares sont les candidates ou les candidats qui ont trouvé l'expression de la concentration en ions carbonate. L'expression de la relation à la seconde équivalence, en tenant compte de la différence des volumes équivalents, n'est que rarement bien écrite. Il en découle que très peu de copies ont su aboutir à l'expression de la concentration des ions hydroxyde.

Question 17 Cette question a été bien traitée dans l'ensemble.

Question 18 Cette question demandait aux candidates et candidats de considérer la différence de masse induite lors du départ de l'espèce gazeuse et de comparer le résultat numérique obtenu à la courbe fournie. Le travail a souvent été fait à moitié, une différence de masse étant calculée mais aucune conclusion n'étant formulée.

Question 19 Question qui a posé des difficultés. De nombreuses copies se sont contentées d'un commentaire global lorsque quatre sous-éléments d'analyse étaient attendus pour obtenir les points.

Question 20 Pour pouvoir exprimer les différentes vitesses de réaction à l'aide de la loi de Van't Hoff, il est nécessaire d'expliquer que les réactions considérées sont des actes élémentaires.

Question 21 Cette question est souvent bien traitée. Cependant, il demeure un nombre non négligeable de copie qui aboutissent sur des exponentielles croissantes dans l'expression de la concentration du réactif. Un tel résultat devrait éveiller des soupçons et amener le candidat ou la candidate à contrôler ses calculs. Pour la résolution de l'équation différentielle, même si une preuve mathématique complète n'est pas exigée, un minimum d'explication est attendu. *A minima*, le jury attend la forme de la solution générale et la détermination de la constante à l'aide d'un calcul de valeur particulière.

Question 22 Cette question n'a pas posé de problème particulier.

Question 23 Cette question ne demandait pas de mener de longs calculs mais a posé problème à certaines copies qui se sont lancées dans de longs développement mathématiques.

Question 24 Pour cette question, le jury attendait une mention de l'existence de transitions non radiatives pour expliquer la différence d'énergie entre l'absorption et l'émission de fluorescence. Un schéma clair des niveaux d'énergie mis en jeu permettait également d'obtenir les points de la question.

Question 25 Trop peu de copies mentionnent la notion de maximum d'absorbance pour justifier la longueur d'onde d'excitation.

Question 26 Beaucoup de copies rencontrent des difficultés pour calculer la pente d'une droite à partir d'un graphique. L'unité n'est quant à elle que très rarement précisée. L'explication de la compatibilité du modèle avec les résultats expérimentaux est bien souvent mal rédigée et peu convaincante.

Question 27 Peu de candidats mentionnent la notion de courbe d'étalonnage ou encore l'existence d'une relation directe et univoque (ou bijective) entre la mesure et la grandeur recherchée pour justifier de l'obtention d'un capteur. La question semble n'avoir été que rarement comprise par les candidats et les candidates.

## Seconde partie

La deuxième partie, plus courte, étudiait la synthèse d'une toxine ayant des propriétés antitumorales. Diverses notions y étaient évaluées, comme les sélectivités (régio et stéréo), l'acido-basicité, la synthèse des organomagnésiens, la formation et la réactivité des énolates, la synthèse

d'amides, ou encore le choix de conditions opératoires en exploitant une banque de réactions. L'obtention d'un des composés d'intérêt était validée par l'utilisation de la spectroscopie RMN.

**Cette deuxième partie a également été assez bien traitée, les meilleurs candidats y obtenant une grande partie des points attribués (81 %), 9 % de l'effectif ayant pu dépasser les 50 % des mêmes points. Le jury note une bonne réussite à l'écriture des mécanismes (ce qui n'a pas toujours été le cas), ainsi qu'un fort taux de réussite aux questions de RMN.**

Question 28 La question est globalement bien traitée. Cependant, un certain nombre de candidats ajoutent aux centres stéréogènes la double liaison terminale pour le calcul du nombre de stéréoisomères.

Question 29 Pour justifier l'importance de l'obtention du stéréoisomère cible, le jury attendait que les candidats évoquent que les récepteurs du corps sont chiraux et *a priori* spécifiques, un seul stéréoisomère conduisant dans ce cas à l'effet souhaité.

Question 30 Cette question a bien été traitée dans l'ensemble.

Question 31 Concernant les propriétés attendues du solvant, les caractères aprotique et anhydre sont souvent confondus. Les réponses mentionnant l'importance du caractère non électrophile du solvant ont été valorisées. L'utilisation d'une garde à chlorure de calcium est régulièrement mentionnée comme précaution à prendre (bien que parfois écrite avec une formule erronée, CaCl), mais la raison est souvent méconnue. Certains candidats l'identifient par exemple comme une manière d'assurer une atmosphère sans dioxygène.

Question 32 La structure du produit a souvent été correctement représentée. La deuxième partie de la question incitait les candidats à raisonner sur la nature de l'isomérisation entre H et H'. Parmi les candidats ayant identifié une relation de diastéréoisomérisation, peu concluent correctement à la séparation potentielle des deux produits par CCM.

Question 33 Le pKa du couple amine/amidure est souvent méconnu des candidats. L'identification des sites pouvant réagir avec le LDA a souvent été réalisée de manière maladroite. Le jury encourage les candidats à bien expliciter les protons mis en jeu et à lever toute ambiguïté. Les quelques candidats ayant discuté des ordres de grandeur de pKa des sites réactifs pour justifier le nombre d'équivalent de LDA à utiliser ont été valorisés.

Question 34 Cette question, comme les autres questions demandant l'écriture d'un mécanisme réactionnel, a été inégalement réussie, pour les raisons mentionnées dans les commentaires généraux de ce rapport.

Question 35 La chimiosélectivité a souvent été mieux justifiée que la stéréosélectivité. Tout d'abord, la définition d'une « transformation stéréosélective » a souvent été donnée par les candidats, sans être mise en regard avec la situation étudiée dans cette question. Une telle réponse ne permet pas d'apprécier la capacité du candidat à appliquer la définition qu'il donne au problème posé. Par ailleurs, un nombre important de candidats justifient la stéréosélectivité par une inversion de Walden, après avoir proposé un mécanisme limite de type S<sub>N</sub>2. À nouveau, le jury encourage les candidats à appliquer leurs connaissances au problème rencontré – ici un site électrophile qui n'est pas stéréogène, et ne donnant pas lieu à un site stéréogène suite à la substitution dont il est siège.

Question 36 Lorsqu'elle a été abordée, cette question a souvent donné lieu à des réponses que le jury a valorisées.

Question 37 Cette question, lorsqu'elle a été traitée, a donné lieu à des réponses manquant souvent de rigueur et de méthode. Ainsi, les listes proposées par les candidats ont régulièrement manqué d'exhaustivité, par exemple en ce qui concerne les ions. Une liste préalable de l'ensemble des espèces à l'issue de la transformation puis une identification, par un code visuel, de celles présente dans l'une ou l'autre phase, aurait par exemple peut-être permis d'éviter davantage les écueils ici constatés.

Question 38 Question bien traitée dans l'ensemble.

Question 39 Question très bien traitée dans l'ensemble.

Question 40 La question est bien traitée dans l'ensemble, même si certains candidats se contentent de vérifier la présence des 5H aryle, sans mentionner les protons CH<sub>2</sub> en alpha du phényle.

Question 41 La question a été inégalement réussie. Certains candidats proposent un chlorure d'acyle malgré l'indication des fonctions utilisées dans le paragraphe de cette sous-partie, et malgré la question 42. D'autres candidats proposent un fonction aldéhyde.

Question 42 Cette question, comme les autres questions demandant l'écriture d'un mécanisme réactionnel, a été inégalement réussie, pour les raisons mentionnées dans les commentaires généraux de ce rapport. Lorsque les étapes d'addition-élimination ont été correctement écrites, la dernière étape de déprotonation a souvent été mal rédigée.

Question 43 La notion d'activation étant déjà présente dans la question, une discussion sur la nature de celle-ci était davantage attendue. Le jury a valorisé les réponses mentionnant l'activation du caractère électrophile du site réactif et du caractère partant du groupe qui y est rattaché.

Question 44 Les structures ont été le plus souvent correctement représentées. En revanche, l'analyse des facteurs structurels et leur influence sur la solubilité est souvent incomplète. Le fait que la dialkylurée issue de la DCC soit « volumineuse » a souvent été mentionné, sans préciser la présence ou l'absence de fonctions hydrophiles sur le squelette carboné.

Question 45 Cette dernière question a été très peu souvent et partiellement traitée.