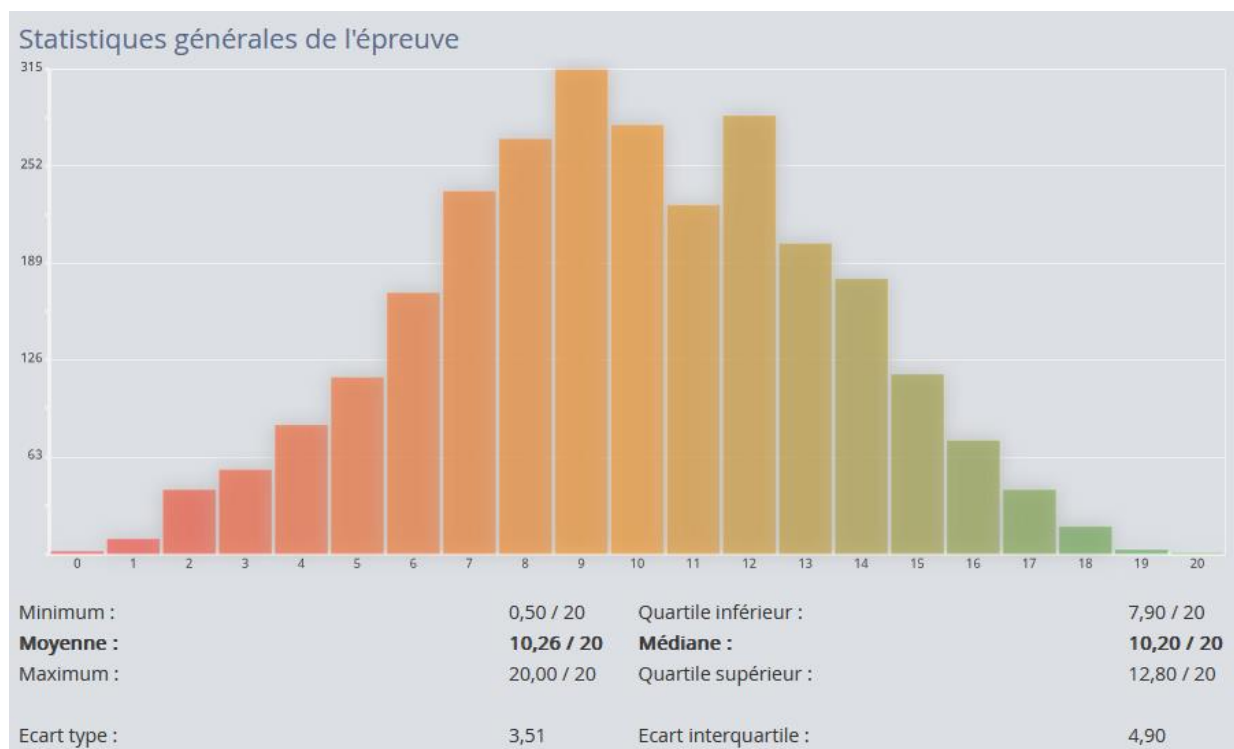


RAPPORT DE CHIMIE ÉPREUVE ECRITE



Le sujet de l'épreuve de chimie du concours Agro A-BCPST 2024 portait sur l'étude de plusieurs dispositifs utilisés pour la pratique sportive. Il balayait une large partie du programme de BCPST dont la thermochimie, l'étude d'équilibres en solution aqueuse, la cinétique, l'oxydoréduction, la spectroscopie RMN du proton et la chimie organique. Le texte comportait trois parties indépendantes, chacune divisée en plusieurs sous-parties, pour un total de 46 questions. 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 les 255 copies qui ont obtenu 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 39%, applications nécessitant plusieurs étapes de raisonnement 29%, et raisonnements nécessitant une prise de recul et la mobilisation de domaines variés 32 %).

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 2 (« Établir l'expression littérale de la concentration en substrat [S] en fonction du temps en distinguant les cas pour lesquels l'ordre partiel par rapport au substrat S vaut 0, 1 et 2. ») n'a vu tous les points attribués

pour uniquement 26 % des candidats. En effet, les réponses qui se sont contentées de donner la solution de l'équation alors qu'il était demandé de l'établir, ou bien encore celles qui n'ont pas été au bout en donnant l'expression de la concentration en substrat en fonction du temps (et non de $\ln([S])$ ou $1/[S]$), 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. 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 un temps de demi-réaction, peu l'ont annoncé 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 au traitement des eaux de piscine à travers l'étude de la cinétique de dégradation de substrats organiques par différentes méthodes. Les premières questions proches du cours permettaient aux candidats et aux candidates de démarrer l'épreuve sereinement. Venaient par la suite des questions plus ouvertes sur l'analyse des modèles proposés et sur la pertinence des hypothèses réalisées à travers l'exploitation des résultats expérimentaux. Une étude de la résolution d'une équation différentielle par la méthode d'Euler permettait de critiquer le choix des paramètres choisis pour cette méthode comme le pas, le nombre de points ou encore le temps final choisi pour la modélisation.

Cette partie est plutôt bien traitée dans l'ensemble. Les meilleures copies obtenant jusqu'à 98 % des points attribuables tandis que 60% des copies obtiennent plus de la moitié des points. Une analyse plus poussée montre sans surprise que c'est sur la sous-partie A, proche du cours, que les résultats sont les meilleurs. Les meilleures copies décrochent en effet 100 % des points et 82 % des copies dépassent la moitié des points. La sous-partie B portant sur l'analyse des modèles et de la résolution par la méthode d'Euler est un peu moins bien traitée. 45 % des copies dépassent toutefois la moitié des points attribuables et le jury souligne la présence de copies de grande qualité qui obtiennent 96 % des points de cette sous-partie.

Question 1 La question est bien traitée dans l'ensemble. Le jury note cependant une confusion dans les cas d'application de la dégénérescence de l'ordre. Ici, le sujet indiquait que la concentration en ozone était constante. Cela permet évidemment de considérer une dégénérescence de l'ordre, mais

ne permet pas de dire que la concentration en ozone est très grande devant celle du substrat. Il est également à noter qu'il est attendu des candidates et des candidats de définir la constante apparente qu'il ou elle est amené(e) à introduire.

Question 2 Bien que bien traitée dans l'ensemble, cette question montre également des difficultés mathématiques chez certaines copies. Un nombre non négligeable de copies définissent mal la vitesse de disparition en omettant le signe moins. Cela amène à une solution divergente qui n'est pas commentée. Par ailleurs, la question demandait d'exprimer la concentration en substrat en fonction du temps et de nombreuses copies se sont contentées d'exprimer $\ln([S])$ ou $1/S$.

Question 3 Un nombre important de copies calculent la pente de la droite plutôt que de lire cette pente sur le graphique fourni. La constante de vitesse est trop souvent indiquée sans unité ou avec une mauvaise unité. Le jury rappelle que chaque grandeur doit être exprimée avec une unité. L'absence ou l'erreur d'unité ne permet pas l'obtention de la totalité des points.

Question 4 La question est bien traitée dans l'ensemble. L'application numérique du temps de demi-réaction est cependant souvent oubliée, exprimée sans unité ou encore négative.

Question 5 Cette question a souvent donné lieu à une rédaction laborieuse et longue. Le jury ne peut que conseiller d'être le plus concis possible. Ici les arguments attendus ne nécessitaient pas plus de 5 lignes de rédaction.

Question 6 Si la plupart des copies mentionnent comme conditions d'application de l'AEQS un intermédiaire formé par une étape cinétiquement difficile et consommé par une étape cinétiquement facile, elles ne précisent pas que cette approximation n'est valable qu'après une période d'induction. Une mention de la loi de Van't Hoff ou tout au moins la mention que les réactions étudiées étaient des actes élémentaires permettant d'exprimer les lois de vitesse en connaissant la stœchiométrie des équations était également attendue.

Question 7 Cette question est bien traitée par une majorité de copies.

Question 8 Les résidus ont très peu été mentionnés pour conclure quant à la validité du modèle. Pour confirmer l'évolution affine, le jury attendait du ou de la candidat(e) qu'il ou elle précise que le coefficient de corrélation était proche de 1, que les points expérimentaux semblaient proches de la modélisation et répartis aléatoirement autour de la droite ce qui était confirmé par des résidus faibles et aléatoirement positifs et négatifs.

Question 9 Même si beaucoup de copies obtiennent les valeurs numériques des deux constantes de vitesse, l'énoncé demandait dans un premier temps de donner les expressions littérales des deux constantes et donc de résoudre complètement le système.

Question 10 Cette question a été bien traitée dans l'ensemble.

Question 11 Une question assez bien traitée dans l'ensemble. Néanmoins, très peu de copies donnent les valeurs des trois constantes k_3 , k_4 et k_5 avant de les comparer à la constante k_1 .

Question 12 Peu de copies ont commenté la nécessité d'effectuer la modélisation sur l'ensemble des points expérimentaux.

Question 13 La plupart des copies ont donné un commentaire général de validation sans chercher d'explication aux écarts entre modélisation et résultats expérimentaux.

Deuxième partie

La deuxième partie proposait l'analyse des dispositifs d'éclairages pour la spéléologie. Dans une première sous-partie le sujet étudiait les piles alcalines utilisées pour les lampes type LED. Cette sous-partie faisait appel à des connaissances de chimie des solutions et d'oxydoréduction à travers les diagrammes E-pH et de l'étude du fonctionnement de la pile. La seconde sous-partie traitait quant à elle de la thermochimie de la lampe à acétylène à travers l'étude de la température de flamme. La fin de cette sous-partie était constituée de questions ouvertes faisant appel à des bilans de matière pour obtenir le temps d'utilisation de la lampe ainsi que la détermination du nombre de remplissages nécessaires à son fonctionnement.

Cette deuxième partie a été plutôt bien réussie par les meilleures copies qui obtiennent 82 % des points. Cependant elle s'est avérée difficile pour un large nombre de copies et seules 6 % d'entre-elles obtiennent plus de la moitié des points. Une analyse plus précise montre que la sous-partie A sur l'étude de la pile est mieux réussie (36 % des copies ont plus de la moitié des points) que la sous-partie B sur la lampe à acétylène (1 % des copies ont plus de la moitié des points). Les questions ouvertes de la fin de cette partie sont celles qui ont été les moins bien traitées, bien que quelques copies aient tout de même obtenu la totalité des points pour celles-ci.

Question 14 Une question globalement bien traitée. De rares confusions sur les positions des espèces dans le diagramme E-pH, ou encore un manque de justification.

Question 15 Le jury est très surpris de constater que cette question assez classique a semblé poser problème à de nombreuses copies. L'équation mathématique attendue pour la frontière entre les deux domaines a souvent été confondue avec une équation chimique. La question était ainsi tronquée puisqu'aucun calcul de constante ou de pH n'était alors réalisé. Pour les copies ayant compris l'équation demandée, des problèmes d'écriture des quotients réactionnels, en particulier l'utilisation de concentrations pour les solides, ont souvent empêché l'attribution de la totalité des points.

Question 16 Une question qui a posé des difficultés aux candidats. Elle découle de la question précédente et rares sont les copies qui ont déterminé les valeurs de pH attendues.

Question 17 La question a été très peu traitée et n'a pas donné beaucoup de bonnes réponses. Les étapes n'ont pas été comprises : oxydation du zinc en complexe tétrahydroxozincate (II) ; puis formation du précipité d'hydroxyde de zinc (II) lorsque la saturation est atteinte.

Question 18 Une question bien traitée dans l'ensemble. Les demi-équations et l'équation de réaction sont correctement écrites.

Question 19 Les candidats et les candidates positionnent correctement l'anode et la cathode, donnent correctement la polarité des électrodes et déterminent le sens de circulation des électrons. Beaucoup de copies ont cependant oublié d'indiquer le sens de circulation du courant alors que l'énoncé le demandait. Le jury ne peut que conseiller de lire attentivement les questions.

Question 20 L'expression de la force électromotrice n'est pas forcément égale à la différence des potentiels standard. Le jury attendait que la fem soit explicitée à l'aide de la différence des potentiels de Nernst, que les potentiels d'oxydoréduction soient exprimés puis que l'expression soit simplifiée. Le jury rappelle également qu'il faut écrire les demi-équations électroniques en milieu acide pour appliquer la relation de Nernst car les données fournissent des potentiels standard à pH nul.

Question 21 L'activité des espèces gazeuses semble avoir posé problème, de nombreuses copies présentant cette activité comme le rapport de la concentration du gaz et de la concentration standard.

L'énoncé ne précisait pas la valeur de la pression partielle en dihydrogène et dioxygène, toute valeur prise par le candidat a été acceptée. Un autre problème récurrent a été le manque de rigueur dans le tracé des droites sur le diagramme ; la droite tracée ne correspondant souvent pas à l'équation établie.

Question 22 Les domaines disjoints du zinc solide et de l'eau ont été très peu mentionnés tout comme la formation de dihydrogène gazeux.

Question 23 Attention à bien considérer les espèces chimiques dans leur bon état physico-chimique (exemple : eau gazeuse et non liquide). Le jury rappelle une nouvelle fois qu'une expression littérale de la loi de Hess est attendue avant de faire l'application numérique. Une enthalpie standard de réaction négative correspond à une transformation exothermique. Le terme exergonique a de nouveau souvent été rencontré à la place.

Question 24 L'énoncé demandait de déterminer le logarithme décimal de la constante thermodynamique. Cela a donné lieu à de nombreuses confusions entre le logarithme népérien et le logarithme décimal.

Question 25 Cette question consistait en la détermination d'une température de flamme. Un bilan matière de cette transformation totale est nécessaire. Les copies ayant traité la question ont globalement compris le raisonnement mais les hypothèses ont souvent été énoncées de manière incomplète ou bien le bilan matière n'a pas été correctement réalisé et les espèces en excès n'ont pas été prises en compte dans le terme d'échauffement. Aussi, seules quelques excellentes copies ont eu le maximum de points sur cette question.

Question 26 Les pertes thermiques sont souvent évoquées mais peu de copies citent le modèle des gaz parfaits ou l'excès de dioxygène.

Question 27 Une question peu traitée. Néanmoins, l'influence des 80 % de diazote dans l'air a été souvent comprise lorsque la question a été abordée.

Question 28 Une question ouverte peu traitée. Il s'agissait de mener des calculs de quantités de matière et de déterminer un volume de gaz à partir de la loi des gaz parfaits puis d'en déduire une durée à partir d'un débit volumique.

Question 29 Une question très peu traitée. La lecture et l'extraction d'informations du document a posé des difficultés pour certaines copies.

Question 30 Une question très peu traitée, pourtant seules des notions très simples, lien entre volume, masse et masse volumique, étaient attendues.

Troisième partie

La dernière partie traitait de la chimie organique autour de l'étude de la synthèse d'un polymère, le Rilsan, utilisé pour le matériel sportif. Cette partie permettait de tester des notions de stéréochimie, de mécanismes, d'analyse des modes opératoires, de sélectivité, et d'analyse des données de spectroscopie infrarouge et RMN. La première sous-partie permettait d'obtenir un premier intermédiaire de la synthèse en mettant en jeu des réactions de saponification et d'estérification. La seconde sous-partie proposait quant à elle de regarder une stratégie de valorisation d'un sous-produit. Il s'agissait alors d'optimiser une réaction d'aldolisation croisée en comparant des conditions opératoires et en analysant leur impact sur la sélectivité ou le rendement. Une sous-partie permettait alors de mettre en place les dernières fonctions chimiques nécessaires à la réaction de polymérisation étudiée dans la dernière sous-partie. Les dernières questions permettaient quant à elles de mettre en jeu des connaissances sur les interactions faibles pour analyser les propriétés du matériau.

Cette partie a une nouvelle fois permis de faire une grande différence puisque les meilleures copies parviennent à obtenir 89 % des points accessibles alors que seules 8% des copies obtiennent plus de la moitié des points de cette partie. Une étude plus approfondie montre que les sous parties A, B et D ont été les plus réussies (16 %, 13 % et 12 % des copies obtenant plus de la moitié des points), alors que la partie C semble avoir posé plus de problèmes (5 % des copies seulement obtiennent plus de la moitié des points).

Question 31 Des erreurs sur la définition de la chiralité et un oubli fréquent de la liaison double liaison carbone-carbone comme élément stéréogène.

Question 32 Des erreurs sur les règles CIP. Ce n'est ni l'électronégativité, ni la masse molaire mais le numéro atomique Z qui est sujet au classement. La configuration de la liaison double C=C a souvent été oubliée.

Question 33 Une question qui a été peu traitée mais bien traitée dans l'ensemble.

Question 34 Les équations proposées sont rarement ajustées en atomes. Des confusions sur les ions hydroxyde qui jouent ici le rôle de catalyseur et non pas de réactif.

Question 35 Du temps a été consacré pour cette question mais les consignes de l'énoncé ont souvent été mal appliquées. La totalité des points ne pouvait être attribuée si les trois paramètres (déplacement chimique, intégration et multiplicité) n'étaient pas justifiés.

Question 36 La spectroscopie IR est une spectroscopie de vibration. Chaque bande correspond à la vibration d'une liaison chimique. Il est imprécis de dire que la bande à 1680 cm^{-1} correspond à la fonction aldéhyde. Il faut indiquer si c'est la liaison C=O ou la liaison C-H de l'aldéhyde. Peu de copies ont su expliquer l'abaissement du nombre d'onde dû à la conjugaison.

Question 37 Le mécanisme de crotonisation est de type E1cb et se déroule en deux étapes. De nombreuses copies proposent un mécanisme de type E2 en une seule étape.

Question 38 Une question qui a été très peu traitée. L'autocondensation de l'heptanal n'a pas bien été comprise.

Question 39 Très peu de candidats et de candidates ont compris que le chauffage permet la crotonisation de l'aldol.

Question 40 Une question qui a posé des difficultés. Cette aldolisation croisée nécessite un protocole opératoire particulier qui n'a globalement pas été compris.

Question 41 Cette question semble avoir posé problème et peu de copies ont pensé à utiliser les données sur la réaction de Cannizzaro pour expliquer l'influence d'eau dans le milieu.

Question 42 Une question qui a été assez bien traitée. Un meilleur rendement et la récupération du catalyseur ont été souvent cités. L'absence de solvant a été peu évoquée.

Question 43 Une question bien traitée dans l'ensemble. Le mécanisme d'addition électrophile et la régiosélectivité de Markovnikov sont globalement bien maîtrisés.

Question 44 Le principe et le montage de la recristallisation ne sont que peu connus. Il faut bien distinguer les notions de "fusion" et de "solubilisation". Des montages aberrants ont été proposés. Par ailleurs, le jury rappelle que lorsqu'un schéma est demandé, celui-ci doit être dessiné et légendé. Ici, le jury attendait la présence d'un support élévateur, le dispositif de chauffage et d'agitation, le ballon, le réfrigérant avec sens de circulation de l'eau, l'ampoule d'addition, les pinces.

Question 45 Le jury regrette d'avoir vu des substitutions nucléophiles dans le mécanisme d'acylation d'une amine. Le jury rappelle qu'un chlorure d'acyle réagit suivant une addition nucléophile suivie d'une élimination.

Question 46 Cette dernière question a été assez bien traitée lorsqu'elle a été abordée. Le lien entre propriétés microscopiques et macroscopiques a été bien compris dans l'ensemble.