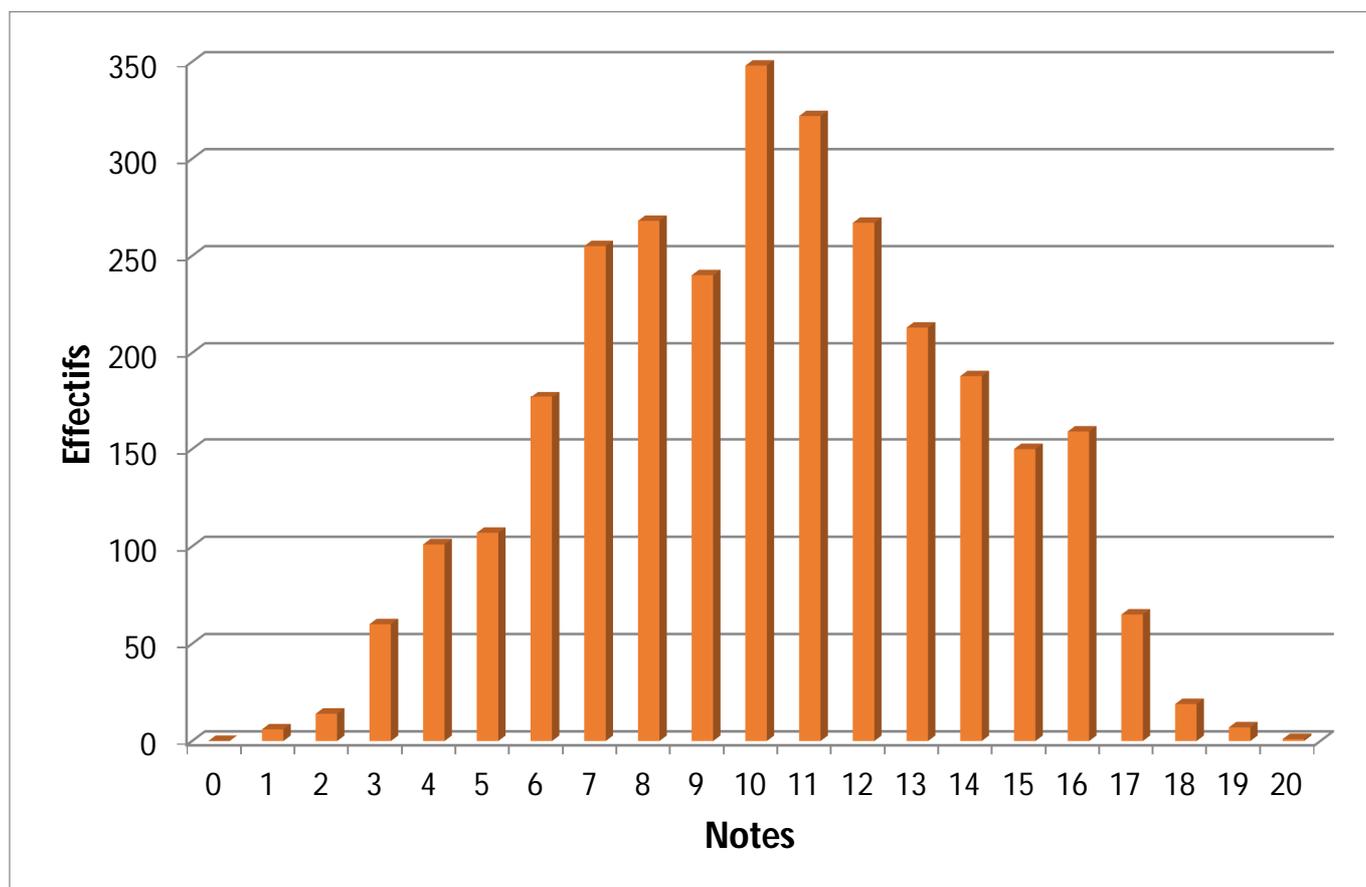


## CONCOURS A BCPST - SESSION 2019

ADMISSIBILITÉ

### RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE PHYSIQUE-CHIMIE : RÉOLUTION DE PROBLÈME

Moyenne	Ecart-type	Note minimale	Note maximale
9,7	3,6	0,8	20



L'épreuve de chimie du concours A-BCPST 2019 était de type résolution de problème. Le sujet proposé s'intéressait à la chimie des nutriments dans les sols, nutriments essentiels aux plantes pour permettre leur croissance. Il était composé de deux parties indépendantes. La première partie était consacrée à quelques aspects du cycle de l'azote dans les sols et au dosage de l'azote organique en vue d'évaluer la fertilité de la terre. La seconde partie explicitait la synthèse et les propriétés énergétiques de la lignine, source mixte de nutriments pour les plantes et de bioénergie renouvelable. De nombreux thèmes étaient abordés dans ce texte tels l'atomistique, les diagrammes potentiels-pH, la cinétique, les diagrammes binaires liquide-vapeur, la combustion, l'acidité et la basicité, la spectroscopie RMN et, bien sûr, une grande partie des réactions de chimie organique du programme.

## Commentaires généraux :

Malgré la longueur relative du sujet, un brillant candidat a pu dans le temps imparti apporter des réponses satisfaisantes à toutes les questions posées. Cela lui a permis d'obtenir la note maximale, et le jury le félicite. De nombreux candidats ont aussi abordé la plupart des questions proposées avec un franc succès. Ils ont donc obtenu de très bonnes notes. Qu'ils en soient également félicités.

Sur le fond, davantage de points auraient pu être attribués si les candidats avaient respecté les recommandations simples plusieurs fois répétées dans les précédents rapports :

- Toute réponse doit être justifiée, et les justifications apportées, tout en restant concises, doivent être suffisamment précises pour que la réponse soit validée ;
- Toute valeur numérique doit être accompagnée de son unité.

Le jury a noté une amélioration dans le traitement mathématique des questions relatives à la cinétique, en particulier la manipulation de la fonction logarithme népérien, qui avait posé de réelles difficultés aux candidats l'an passé, a été bien meilleure. L'ordre un de la cinétique étudiée était aisément validé en effectuant une régression linéaire grâce à la calculatrice dont l'usage était autorisé. Mais effectuer une régression linéaire sur une calculatrice ne devait pas dispenser les candidats d'expliquer leur démarche et de commenter leur résultat à l'appui de la donnée de l'équation de régression et du coefficient  $R^2$ .

Concernant la forme, la qualité de la présentation de la majorité des copies a été satisfaisante, et le jury a pris plaisir à lire les réponses bien rédigées. Toutefois, dans plusieurs copies, des erreurs ou des manquements fréquents ont été commis car les candidats n'ont pas pris le temps de développer l'écriture de leurs formules. Par exemple, lorsque la structure d'un composé était demandée, il s'agissait d'en donner une représentation entièrement dessinée, et non une représentation partielle. A contrario, il était souhaitable pour alléger un mécanisme d'utiliser des notations simplifiées, en notant par exemple  $-R$  une partie de la molécule non concernée par l'étape en cours, mais la nature de la partie substituée par le symbole  $R$  devait être clairement indiquée. Enfin l'utilisation de la représentation topologique n'aurait malheureusement pas dû conduire des candidats à basculer un doublet non liant sur un atome de carbone saturé. Par ailleurs le jury recommande aux futurs candidats d'éviter d'utiliser des abréviations ( $RP$ ,  $A/B$ , etc.) sans les avoir préalablement explicitées, et de rappeler en cours de rédaction le numéro de chaque question abordée, même si elle reste sans réponse.

## Commentaires détaillés sur l'épreuve :

### Première partie :

Questions A1, A2 : une justification minimale était attendue, tant pour le calcul du nombre d'oxydation que pour le placement des espèces.

Question A4 : un nombre excessif de candidats n'ont pas respecté, dans l'écriture de l'équation de la réaction, la stœchiométrie demandée (avec un coefficient 1 devant  $NH_4^+$ ), et ne sont pas arrivés à équilibrer les réactions d'oxydoréduction. L'écriture systématique et rigoureuse des demi-équations électroniques, afin de déterminer le nombre d'électrons à échanger, devait permettre d'éviter des erreurs. Il s'agissait ensuite de déterminer soit graphiquement soit par le calcul les potentiels standard apparents à  $pH = 7$  des deux couples considérés pour conclure. Le jury précise qu'il n'était pas nécessaire de citer la constante d'équilibre apparente ( $K_{app}$ ), une notion hors programme.

Question A5 : il y a souvent eu confusion ici entre l'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique.

Questions A7, A8 et A9 : les réponses à ces questions ont été dans l'ensemble très décevantes, avec beaucoup d'imprécisions. Citer la « régression linéaire » sans préciser ce qui était tracé, le « résultat de linéarisation correct » sans donner ni commenter la valeur du coefficient de corrélation, ne pouvait donner lieu à une attribution de points. Les copies dans lesquelles figurait l'unité correcte de la constante apparente de vitesse ont été rarissimes, ce qui est anormal à ce niveau d'études.

Question B1 et B2 : ces questions ont été généralement bien traitées.

Question B3 : les réponses à cette question ont été bien menées par une bonne partie des candidats qui ont su décomposer en sous-équilibres pertinents la transformation du calcaire en  $\text{CO}_{2(g)}$ .

Question B4 : ce mécanisme du cours a été en général bien écrit. Le jury regrette cependant l'oubli de charges partielles dans l'écriture des mécanismes. Un mécanisme parfaitement écrit est attendu lorsque celui-ci figure au programme.

Question B5 : la justification par le calcul des nombres d'oxydation de l'azote était demandée ; cela a été rarement le cas, et de plus ce calcul a souvent posé problème pour le cas de l'amide.

Question B6 : le nombre maximal de points a rarement été attribué à cette question. L'énoncé indiquait clairement que l'on n'utilisait pas de colonne Vigreux. Cela n'a pas empêché plusieurs candidats d'en dessiner une en mettant explicitement le nom Vigreux dans la légende. Le jury précise qu'un montage doit toujours être sécurisé (support élévateur, pinces), que le milieu doit être agité, et qu'un minimum de soin dans la réalisation du schéma dudit montage est attendu. Le jury conseille aussi aux futurs candidats de prendre du recul à partir du dessin d'un tel montage de distillation en se posant cette simple question : ce montage peut-il fonctionner et permet-il d'obtenir le distillat ? Les nombreux montages dans lesquels un réfrigérant était dessiné à la place d'une tête de colonne (ou « colonne droite ») auraient pu être ainsi évités.

Question B7 : une réponse précise était attendue pour la composition de chaque phase. Ecrire « phase vapeur » était insuffisant car il s'agissait de préciser quels constituants physico-chimiques étaient présents dans cette phase vapeur.

Question B9 : la composition demandée devait être le fruit d'un raisonnement explicité ; toute lecture graphique devait être réalisée avec soin pour conduire à un résultat situé dans la fourchette attendue.

Question B10 : pour le calcul du pH, le jury attendait l'écriture de la réaction prépondérante, et si une formule simplifiée était utilisée, les hypothèses de calcul et la vérification de ces hypothèses devaient être clairement explicitées.

Question B11 : la question a souvent été mal interprétée. La majorité des candidats s'est contentée de constater que le pH variait, alors qu'il s'agissait ici de comprendre pourquoi la solution d'acide borique ne pouvait pas, de par sa composition, constituer une solution tampon. Pour l'analyse des couleurs des différents indicateurs colorés pour chaque phase de l'expérience, une justification au moins qualitative était souhaitée.

Question B12 : la relation à l'équivalence a généralement été bien écrite, mais seule une faible proportion de candidats a mené le calcul jusqu'au bout.

## **Deuxième partie :**

Question C1 : répondre « E » sans aucune justification, ne pouvait constituer une réponse satisfaisante. Trop de candidats ont fait référence à des substituants « gros » ou « identiques », au lieu de classer les substituants avec les règles CIP.

Question C2 à C7 : les mécanismes demandés (acétalisation, addition de l'organomagnésien, aldolisation) ont été correctement écrits dans une bonne partie des copies. Un nombre étonnamment important de candidats s'est contenté de citer des conditions anhydres comme seule précaution à prendre pour synthétiser un organomagnésien. Tout en restant concis pour ce genre de question de cours, il convenait de citer davantage de précautions pour obtenir le maximum de points.

Question C8 : une réponse précise et justifiée par l'écriture des formes mésomères des bases conjuguées était attendue. La question n'a été que partiellement traitée, la majorité des candidats se contentant de différencier les alcools phénoliques de l'alcool aliphatique.

Question C9 : cette question a globalement été bien traitée.

Question C10 : cette question a posé des problèmes au petit nombre de candidats qui l'a abordée. Le raisonnement sur la réactivité nucléophile des bases conjuguées des phénols a souvent été confondue avec une discussion sur l'acidité des phénols.

Question C11 : cette question a été ignorée dans la plupart des copies. Les candidats qui ont trouvé la structure du composé secondaire pouvant se former n'ont fait que rarement un raisonnement sur la polarité afin d'expliquer la pertinence de la chromatographie pour la séparation. Pour la majorité d'entre eux, le raisonnement a été fondé sur la masse de la molécule, ce qui est faux pour une chromatographie d'adsorption sur silice.

Question C12 : l'énoncé précisait bien qu'une « justification soignée des attributions » devait être donnée (intégration, multiplicité, utilisation des tables de déplacement chimique). Il convenait donc d'expliquer de façon succincte mais soignée pourquoi tel signal était attribué à tel proton. Par ailleurs très peu de candidats ont réussi à attribuer tous les signaux.

Question C13 : cette question délicate n'a été que rarement abordée.

Question D1 : de façon surprenante, seule une petite fraction des candidats a repéré les quatre atomes de carbone asymétriques. Le jury s'étonne du peu de réponses indiquant clairement que le composé étudié n'avait que 2<sup>4</sup> stéréoisomères de configuration au maximum. Le nombre exact de stéréoisomères n'était pas attendu, mais le jury a toutefois apprécié les réponses des candidats qui ont localisé les éléments de symétrie présents dans le composé.

Question D2 : une nouvelle fois, une justification précise était attendue (nombre d'oxydation ou demi équation électronique).

Question D3 : l'écriture des deux formes mésomères a été, en général, correcte.

Question D4, D5 : ces questions plus délicates ont été peu traitées.

Question D6 : la provenance de la lignine devait être proposée en lien avec le résultat du dénombrement trouvé, et pas de façon « parachutée ». Le raisonnement des candidats est très important dans ce genre de questions et doit clairement apparaître dans la copie.

Question E1 : cette question a été bien traitée.

Question E2, E3 : le jury rappelle qu'afin de pouvoir utiliser les données thermodynamiques, l'état physico-chimique d'un constituant doit figurer dans les équations. L'écriture de la loi de Hess a été très souvent incorrecte.

Question E4 : trop peu de candidats ont exploité l'hypothèse indiquée dans l'énoncé.

Question E5 : cette question n'a pas posé de problème.

Questions E6 et E7 : ces questions ont été très peu abordées. Le calcul de la pente n'était pas suffisant pour répondre à la dernière question. Une réflexion sur l'unité de la pente calculée devait permettre d'éviter des contre-sens.