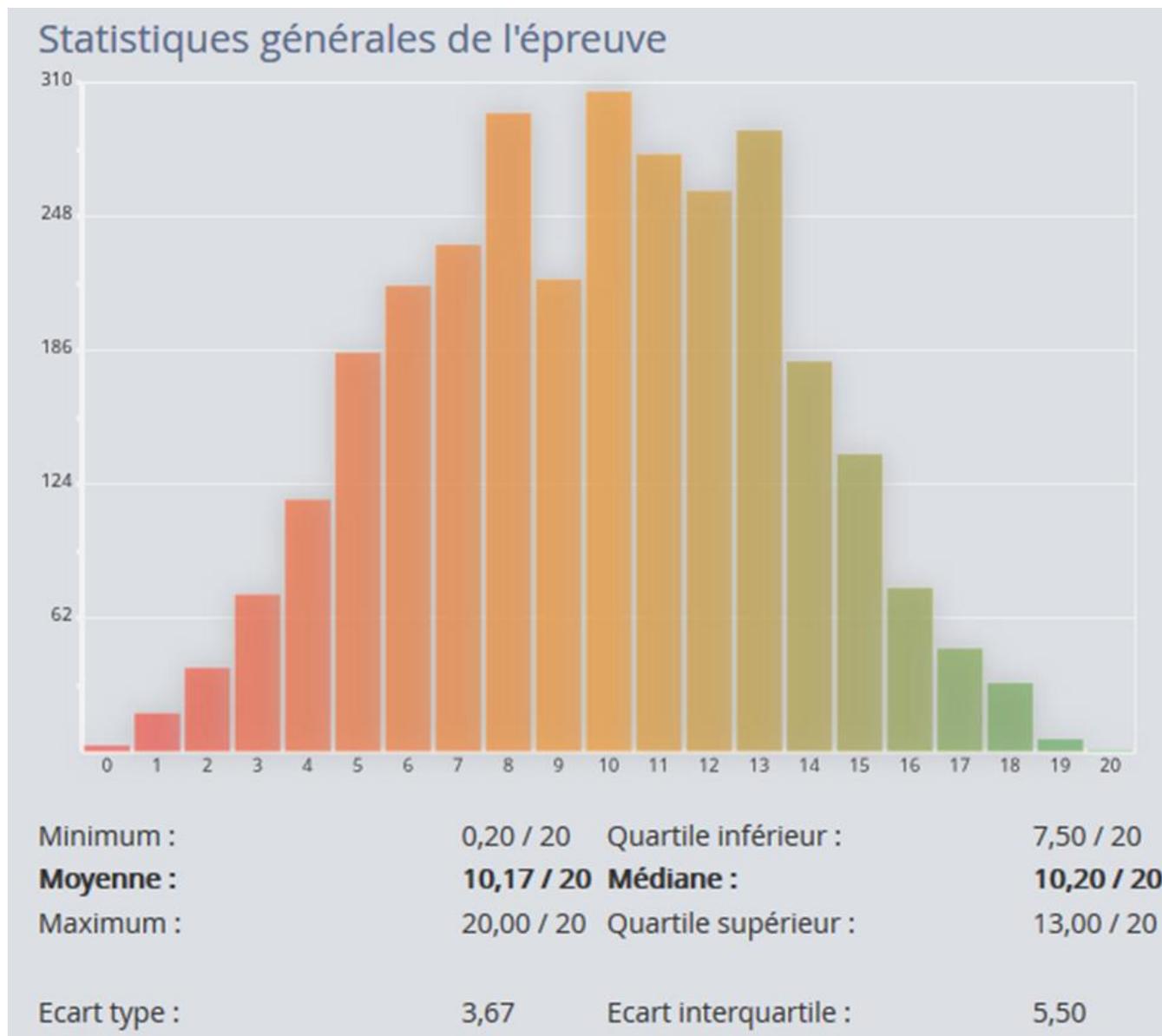


RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE PHYSIQUE-CHIMIE, ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES



L'épreuve de chimie du concours A-BCPST 2020, de type analyse de documents scientifiques, portait sur la détection des ions magnésium in vivo grâce à une sonde organique dotée de propriétés de fluorescence. Le texte qui comportait trois parties indépendantes s'appuyait sur sept documents et une annexe, pour un total de douze pages.

Dans la première partie, quinze questions proches du cours se focalisaient sur l'élément magnésium, sa préparation par réduction, puis son utilisation en chimie organique avec la synthèse chimiosélective d'un aldéhyde, basée sur la réaction de Grignard. Cet aldéhyde servait ensuite à obtenir un diol, soit racémique, soit énantiopur, à condition de faire appel à une enzyme et un réactif chiral. De nombreuses questions faisaient référence au premier document, le plus souvent pour en extraire simplement des informations pertinentes.

La deuxième partie, la plus importante (23 questions) étudiait la préparation de la molécule sonde, ainsi que son application à la détection d'une série d'ions métalliques présents dans le corps



CONCOURS A BCPST - 2020

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE PHYSIQUE-CHIMIE, ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES

humain. L'analyse de la complexation des ions par la molécule sonde était décrite par des graphiques présentant des courbes d'absorption (UV-visible) et d'émission (de fluorescence), desquelles on déduisait une complexation préférentielle de la sonde avec l'ion magnésium. Cette partie exigeait une étude approfondie de cinq des documents fournis.

Une dernière partie (six questions) présentait l'utilisation de la sonde *in vivo* sous forme de clichés de cellules obtenus par microscopie confocale. Elle introduisait également d'autres types de sondes servant à détecter la présence ou l'absence d'ions différents de l'ion magnésium, tel l'ion cuivrique.

Le texte de l'épreuve balayait une grande partie du programme de BCPST, la thermochimie, l'atomistique, l'étude d'équilibres, les incertitudes de mesure, le caractère acido-basique, la spectroscopie RMN, et de nombreuses réactions de chimie organique. Aucune connaissance sur la spectroscopie de fluorescence n'était nécessaire pour réussir cette épreuve.

Commentaires généraux :

Nous tenons tout d'abord à remercier candidats et enseignants qui ont su rester motivés dans un contexte difficile, pour mener la préparation jusqu'à son terme. Les copies étaient finalement de niveau comparable à une année normale. Comme l'an dernier, et ce malgré la longueur du sujet, un candidat a pu dans le temps imparti apporter des réponses satisfaisantes à la plupart des questions posées. Cela lui a permis d'obtenir la note maximale, et le jury le félicite. De nombreux autres candidats ont aussi obtenu de très bonnes notes qui ont récompensé leur engagement en chimie durant les années de préparation. Qu'ils en soient également félicités.

Sur le fond, davantage de points auraient pu être attribués si les candidats avaient respecté quelques recommandations simples. Le jury leur conseille en particulier de bien lire et analyser les attendus des questions. Trop souvent, une lecture hâtive du sujet conduit en réalité à une perte de temps du fait de réponses hors de propos. Rappelons également qu'une réponse non justifiée ne conduira pas à une attribution de points. Les justifications doivent être concises mais suffisamment précises pour que la réponse soit validée. Par exemple, la question A3 attend naturellement une explication du choix fait lors de l'écriture de la forme dérivée du phosphate au pH considéré. Pour cette même question, des écritures simplifiées non documentées ont été utilisées : il est nécessaire de bien définir toute notation simplifiée utilisée. Autre point qui se répète d'année en année : une application numérique donnée sans unité ne peut pas être considérée comme juste. L'exemple le plus parlant est sans doute la question C2 qui exigeait une attention toute particulière aux unités employées pour proposer une réponse correcte. Le jury a également rencontré beaucoup d'erreurs dans l'écriture des formes mésomères de l'intermédiaire carbanionique de la question B7, en particulier des carbones qui excédaient l'octet. Cet aspect étant important, le jury conseille aux candidats de bien se familiariser avec ce type d'écriture. Comme l'épreuve de cette année était de type analyse de documents, le jury a particulièrement apprécié les réponses des candidats qui ont explicitement cité les sources (numéros de document) à partir desquelles ils ont construit leur argumentation. Le jury invite également les candidats à faire de même avec les données présentes en Annexe pour justifier leurs réponses s'il y a lieu (par exemple les questions A6 et A11 pour ce problème).

Le jury a par ailleurs noté une nette amélioration dans le traitement mathématique des questions relatives à la thermochimie, en particulier les calculs des grandeurs standard de réaction ou encore de constante de réaction ont été bien meilleurs.

La première partie du sujet n'a d'ailleurs pas posé de problèmes majeurs aux candidats, si ce n'est la question ouverte qui suggérait d'analyser les conditions de préparation du magnésium par

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE PHYSIQUE-CHIMIE, ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES

voie thermique. Même si cette question a été moins bien comprise, certains ont correctement analysé, sans faire de calculs, les conditions de température et de pression proposées en relation avec l'état physique des réactifs et des produits obtenus. La synthèse organique de la seconde partie, plus délicate, a été plus discriminante pour les candidats. Il en a été de même pour l'analyse des graphiques du document 5 dont l'exploitation correcte permettait de conclure à la sélectivité de la sonde pour l'ion magnésium. Enfin, les candidats qui ont abordé la dernière partie ont obtenu des résultats contrastés. Quelques-uns ont bien décrit les clichés présentés, puis ont fait des propositions intéressantes dans le choix des molécules à utiliser suivant la nature et la concentration des ions recherchés. D'autres ont fait des propositions farfelues qui indiquaient leur compréhension insuffisante des expériences décrites.

Concernant la forme, la qualité de la présentation de la majorité des copies a été satisfaisante, mais le jury insiste quand même, les copies étant scannées, sur le fait d'écrire lisiblement et de porter une attention tout particulière au soin des copies. Dans certains cas l'utilisation de couleurs est appropriée à condition que ces dernières soient bien tranchées. En effet, après numérisation, un point vert est par exemple difficile à différencier d'un point bleu, malgré la bonne volonté et les efforts du jury. Le jury revient pour finir sur l'utilisation des raccourcis : même si l'écriture d'une molécule peut parfois être condensée en mettant des chaînes R, il convient de rester prudent dans cette utilisation, car un raccourci peut masquer le rôle parfois déterminant de substituants – les fonctions carbonyles de l'imide pour l'intermédiaire de la question B7 par exemple.

Commentaires détaillés sur l'épreuve :

Première partie :

Questions A1 et A2 : ces deux questions simples ont été généralement bien traitées.

Question A3 : un nombre excessif de candidats ont commis des erreurs dans l'écriture de l'état de charge du groupement phosphate, écriture qui était attendue à pH biologique. L'utilisation des pK_a fournis en annexe permettait de proposer l'écriture du phosphate sous forme de dianion (la lettre majuscule P, entourée ou non, n'est par ailleurs pas la structure exacte du groupement phosphate). Enfin, le texte indiquait clairement qu'un seul des groupes hydroxyles était substitué par un groupe phosphate. Cela n'a pas empêché de nombreux candidats de proposer une double, voire une triple substitution du glycérol.

Question A4 : étonnamment cette question de cours n'a pas eu le succès escompté. La définition de la chiralité (ou de la non-chiralité) était attendue, tout comme la justification systématique du stéréodescripteur, lorsqu'il était proposé. L'ordre des substituants issu de leur classement par application des règles CIP pouvait par exemple figurer sur la structure dessinée.

Question A5 : cette question a été plutôt bien traitée, même si tous les usages du magnésium cités dans le document 1 sont apparus dans certaines copies.

Question A6 : cette équation de synthèse du magnésium qui impliquait les atomes Mg et Cl a presque toujours été mal écrite. Dans les rares cas où elle était correcte, les états physiques demandés ne l'ont pas été, sans doute parce que les candidats n'ont pas interprété correctement l'énoncé et/ou n'ont pas utilisé les températures de changement d'état données en annexe.

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE PHYSIQUE-CHIMIE, ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES

Question A7 : la majeure partie des candidats ne savent pas que la grandeur pertinente à utiliser pour déterminer l'exo- ou l'endothermicité d'une réaction est l'enthalpie de réaction. L'approximation d'Ellingham a été fort justement explicitée par certains, mais mal exploitée de façon récurrente : ce n'est pas parce que l'on se place dans le cadre de cette approximation que la réaction ne nécessite pas de chauffage. D'autres ont affirmé, à tort, que l'enthalpie libre standard de réaction dépendant quand même de la température dans les conditions d'Ellingham, il était nécessaire de chauffer en cours de réaction.

Question A8 : cette question ouverte a donné lieu à de nombreuses tentatives de réponse partielles. Les lois de modération de Van't Hoff et de Le Chatelier étant hors programme, il convenait pour prévoir l'évolution du système d'utiliser l'affinité chimique ou de comparer le quotient de réaction avec la constante d'équilibre comme le suggérait l'énoncé. L'influence de la pression sur l'évolution du système a en outre posé de gros problèmes aux candidats. Il est par exemple étonnant que la valeur de 100 Pa soit considérée comme une forte pression. De nombreux calculs de l'enthalpie standard de réaction ont été menés avec succès en réponse à cette question, mais souvent en contradiction avec la réponse donnée à la question précédente.

Question A9 : le terme de Grignard n'a pas toujours été relevé, mais surtout les propriétés requises pour le solvant qui étaient demandées ont été rarement citées complètement, i.e. aprotique, polaire et bonne base de Lewis.

Question A10 : c'est sans conteste la question qui a donné lieu au plus grand nombre de réponses absurdes. Le fait que le premier rapport frontal soit le double du second a entraîné des interprétations farfelues, souvent basées sur le nombre d'atomes d'halogène contenus dans les molécules analysées. La technique de la CCM est loin d'être acquise par la majorité des candidats, et l'exploitation des résultats a été bien peu réussie.

Question A11 : il était nécessaire de s'appuyer clairement sur les données fournies simultanément dans le texte et l'annexe pour répondre correctement à la première partie de cette question. De même il fallait analyser les différents signaux attendus en RMN du proton pour chaque aldéhyde et constater que les différences entre les deux étaient trop faibles pour pouvoir conclure sans disposer des spectres originaux. Le jury signale qu'un produit solide ne fusionne pas, il fond.

Question A12 : le mécanisme a généralement été bien écrit, si ce n'est l'erreur récurrente qui a consisté à arracher le proton aldéhydique à la place d'un proton de la propanone. Le jury attendait que la stabilisation de l'énolate obtenu soit justifiée par l'écriture de formes mésomères et que la formule topologique de B soit écrite en entier, en précisant bien la nature du groupe X déterminé dans la question précédente. Lorsque la fin de la question a été abordée, la nature des sous-produits formés a donné lieu à des inventions édifiantes.

Question A13 : le principe d'une synthèse asymétrique n'a pas été compris par une large majorité de candidats, et quelques-uns seulement ont évoqué la chiralité du dérivé de la proline. Beaucoup l'ont simplement assimilée à une base.

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE PHYSIQUE-CHIMIE, ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES

Question A14 : si le terme cofacteur a été généralement cité pour le magnésium, il l'a rarement été pour le nicotinamide adénine dinucléotide sous sa forme oxydée (NAD^+), et le rôle du propanol a été totalement incompris.

Question A15 : comme rappelé en question A4, il était nécessaire d'expliquer le choix des stéréodescripteurs proposés. Le concept de stéréospécificité n'a été décrit correctement que dans un petit nombre de copies.

Deuxième partie :

Question B1 : une fois encore, cette question a été correctement traitée par un nombre de candidats trop faible au regard de sa simplicité.

Question B2 : les propositions ont été très décevantes. Tous les éléments de réponse se trouvaient pourtant dans les documents fournis, mais l'exploitation en a été mal faite.

Question B3 : la fonction anhydride d'acide a été assez souvent citée, mais la nécessité de travailler en milieu anhydre afin d'éviter son hydrolyse a rarement été évoquée.

Question B4 : cette question a conduit à de nombreuses bonnes réponses.

Question B5 : le mécanisme demandé a été très souvent correctement décrit. En revanche « la pyridine sert à éviter le dégagement de HCl toxique » n'est pas une réponse appropriée pour le rôle joué par la pyridine dans ce mécanisme. Le jury attendait de la part des candidats une indication claire sur le fait que cette base capte un proton en cours de mécanisme.

Question B6 : le caractère aromatique du cycle naphthalénique a été très mal justifié. Le critère de Huckel a été trop rarement cité de façon correcte, et un nombre de copies très important n'a mentionné qu'une seule des conditions à respecter. Le jury rappelle qu'il ne suffit pas de parler de délocalisation pour démontrer le caractère aromatique d'une molécule.

Question B7 : de nombreuses réponses satisfaisantes ont été données pour cette question. Le jury déplore toutefois de n'avoir rencontré que très peu de formes mésomères impliquant les fonctions imides, formes pourtant très contributives. Un nombre important de candidats a également proposé des formes mésomères avec des carbones pentavalents.

Question B8 : grâce aux indications fournies dans le texte, de nombreuses réponses correctes ont été données. Il est important de noter qu'en conditions très acides, faire du phénate un bon groupe partant n'est pas réaliste.

Question B9 : curieusement le rôle de catalyseur joué par l'acide trifluoroacétique n'a pas été souvent évoqué. Beaucoup de candidats l'ont par contre qualifié à tort d'espèce ampholyte.

Question B10 : un certain nombre de copies ont présenté un mouvement des paires d'électrons en incohérence avec les charges des intermédiaires, mais globalement cette question a été plutôt bien traitée.



CONCOURS A BCPST - 2020

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE PHYSIQUE-CHIMIE, ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES

Question B11 : l'étape demandée a été quelquefois bien identifiée, mais les candidats qui ont pensé à l'établissement d'une liaison H intramoléculaire ont été très rares.

Question B12 : les réponses proposées manquaient souvent d'explications. Le jury insiste sur le fait que la multiplicité des signaux doit être systématiquement justifiée.

Question B13 : beaucoup de candidats ont invoqué, à tort, la position du pic du maximum d'absorption (situé à 397 nm) comme étant hors du domaine visible, pensant ainsi justifier l'impossibilité d'avoir recours à la spectroscopie UV-visible.

Question B14 : les candidats ont souvent mal lu la question et ont confondu les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de fluorescence.

Question B15 : ici encore un défaut d'attention lors de la lecture de la question a conduit à sa mauvaise compréhension : des ré-explications de la démarche utilisée pour établir la courbe d'étalonnage ont été simplement proposées.

Question B16 : pour cette question relativement ouverte, un commentaire pertinent était attendu, si possible en lien avec les connaissances personnelles.

Question B17 : cette question n'a pas posé de problème.

Question B18 : beaucoup de candidats n'ont pas décrypté l'effet de 'quenching' et ont donc mal interprété le document 5.

Question B19 : une démonstration était demandée pour les relations proposées dans le document 6. Il n'était donc pas suffisant de les recopier dans un tableau d'avancement. Il était nécessaire de bien détailler la démarche sur la copie. De nombreux candidats n'ont pas pu répondre à cette question car ils ont rempli un tableau d'avancement avec des grandeurs exprimées en concentration (attention dans ce cas à ne pas oublier la dilution lors du mélange), et non en quantités de matière. En conséquence, ils ont eu davantage de difficulté à y intégrer la variable ' x ' proposée. D'autres candidats ont utilisé cette variable pourtant définie dans l'énoncé pour noter la concentration en complexe, ou encore l'ont confondue avec une fraction molaire. Enfin quelques-uns qui n'ont pas utilisé la notation de l'énoncé ont inversé métal et sonde. Le jury conseille donc à tous, quand un tableau d'avancement est demandé, de préciser clairement l'unité utilisée (mol ou $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Beaucoup d'erreurs qui découlent du mélange des grandeurs quantité de matière et concentration seront ainsi évitées.

Question B20 : il suffisait pour répondre à cette question d'écrire la loi d'action de masse, puis de la dériver. Comme précédemment, lorsqu'une démonstration est demandée, il faut que la démarche soit explicite sur la copie. Le jury rappelle que puisque un quotient réactionnel Q est sans dimension, un terme c° intervient dans ce cas en plus des termes concentrations, exactement comme indiqué dans la relation donnée. Pour tenter de répondre à cette question des candidats ont utilisé les relations A et B. Ils n'ont toutefois considéré comme dépendants de la variable x que les termes où cette dernière



CONCOURS A BCPST - 2020

RAPPORT DE L'ÉPREUVE ÉCRITE DE PHYSIQUE-CHIMIE, ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES

apparaissait explicitement (en prenant donc les concentrations comme des constantes) : cette démarche a conduit à de nombreux calculs faux.

Question B21 : la démonstration de la relation C n'était pas demandée, mais seulement la démarche permettant de retrouver l'expression de x_{max} . S'appuyer sur les documents conduisait ensuite à la détermination de n .

Question B22 : cette question a été assez peu abordée, et mal interprétée par les candidats qui n'ont pas su exploiter le résultat trouvé à la question précédente.

Question B23 : cette question difficile n'a eu qu'un succès d'estime.

Troisième partie :

Question C1 : les réponses correctes ont été bien peu nombreuses.

Question C2 : le problème principal a été l'unité, souvent absente ou erronée. Quelques calculs folkloriques ont été proposés pour évaluer une concentration en magnésium dans le corps humain.

Question C3 : quelques candidats ont compris qu'il fallait solubiliser la sonde, insoluble dans l'eau.

Questions C4 et C5 : ces deux questions ont été plutôt bien traitées lorsqu'abordées.

Question C6 : cette dernière question rarement comprise n'a donné lieu qu'à quelques réponses satisfaisantes.