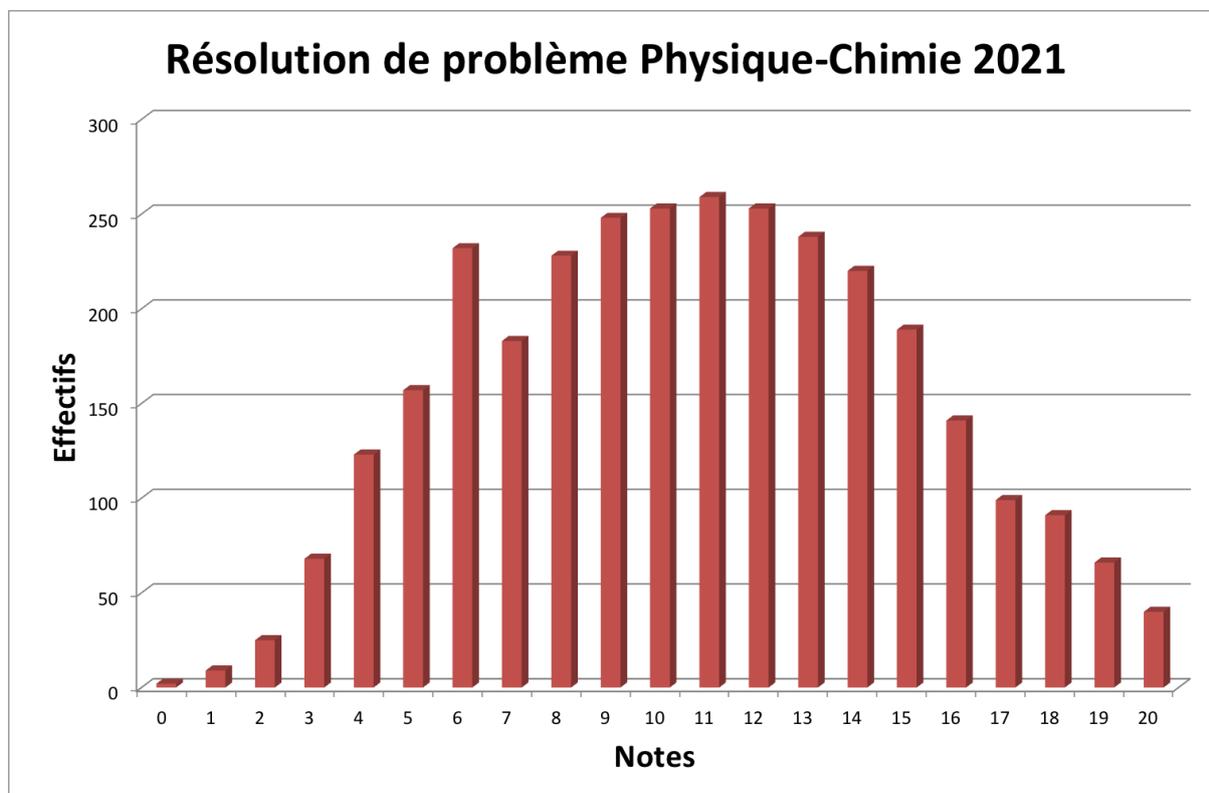


Moyenne	Ecart-type	Note minimale	Note maximale
10,2	4,2	0	20



L'épreuve de chimie du concours A-BCPST 2021, de type résolution de problème, portait sur l'apport de la chimie pour l'analyse et le traitement des eaux. Le texte de 11 pages comportait trois parties indépendantes pour un total de 47 questions. La thématique du sujet permettait de balayer les réactions en solution aqueuses et leurs applications, comme les titrages ou les diagrammes potentiel-pH. Les questions posées portaient également sur de nombreux points du programme de BCPST. Des thèmes tels que l'atomistique, la cinétique, la spectrophotométrie UV-Vis, la spectroscopie RMN et de nombreuses réactions de chimie organique étaient abordés. Ceci permettait à un candidat possédant bien son cours de réussir haut la main cette épreuve. Ce fut le cas pour quatre candidats brillants pour lesquels le jury a pu attribuer la note maximale et qu'il félicite. Le jury signale qu'il n'a pas constaté de baisse du niveau des candidats, ce qui traduit une bonne préparation au concours de la part des candidats et de leurs enseignants, et ce malgré les conditions sanitaires difficiles des deux années passées.

### Commentaires généraux

Le jury invite les candidats à justifier leurs réponses de manière claire et concise.

Les candidats semblent avoir des difficultés avec certains aspects de la chimie des solutions notamment pour la détermination de l'avancement dans le cas des réactions totales. L'utilisation des tableaux d'avancement semble inconnue dans de nombreuses copies, des formules toutes faites qui ne s'appliquent pas toujours au cas étudié étant souvent utilisées. C'est notamment vrai pour le

sujet proposé ici : le titrage indirect ne permet pas d'appliquer directement les formules des titrages directs. Le jury invite les candidats à connaître les conditions d'application des formules du cours.

Les diagrammes E-pH sont maîtrisés mais leurs utilisations semblent poser un vrai problème. Rares sont les copies où les diagrammes ont été correctement utilisés et où les réponses ont été clairement justifiées.

La cinétique est, cette année encore, évitée par 40 % des candidats. La détermination de l'ordre apparent n'est correctement traitée que par 10 % d'entre eux, alors que dans le sujet la courbe et l'équation de la régression linéaire était déjà donnée. Le jury invite les candidats à aborder avec sérieux lors de la préparation au concours cette partie du cours qui se révèle importante en Chimie mais également en Biochimie.

Les mécanismes de chimie organique se révèlent moins propres que les années précédentes. Ainsi, beaucoup d'étapes ne sont pas correctement équilibrées et fréquemment les flèches courbes ne partent pas d'un doublet.

Comme dans les années précédentes, le jury constate que certains candidats ne lisent pas l'énoncé avant de représenter un montage. Dans le schéma demandé, la distillation et le montage à reflux sont très souvent confondus. Il est totalement absurde par exemple de mettre un thermomètre en haut d'un réfrigérant à eau. La forme même d'une ampoule de coulée ou d'un ballon bicol semble inconnue dans de nombreuses copies. Le jury invite donc les candidats à travailler particulièrement les montages de chimie générale et organique qui sont au programme. De même, la description des conditions opératoires comme celles d'un magnésien ou d'un ester s'avère la plupart du temps laborieuse. Une description claire, justifiée et concise est attendue.

## **Commentaires détaillés sur l'épreuve**

### **Première partie**

Question 1 : L'établissement de la configuration électronique à l'état fondamental du manganèse n'a en général pas posé de problème. Seules les règles de Pauli et de Klechkowski sont nécessaires dans cette question. Dans de trop nombreuses copies, les électrons de la sous-couche d sont retirés à la place des électrons de la sous-couche s pour aboutir à la configuration électronique de l'ion.

Question 2 : Certains candidats n'ont pas compris la question et ont dénombré les électrons de cœur et de valence alors qu'il s'agissait ici de les identifier. Les électrons de cœur sont les mêmes entre un atome et son ion pour un élément donné. Le jury insiste particulièrement sur la nécessité de lire correctement l'énoncé, car cela n'est jamais du temps perdu.

Question 3 : En général la question a été bien traitée.

Question 4 : La justification, pour au moins un des cas traités, était attendue. La détermination du degré d'oxydation pour  $Mn_3O_4$  a posé des problèmes dans quelques copies. Le jury rappelle que si un nombre d'oxydation d'un élément n'est pas entier, c'est que l'élément présente deux nombres d'oxydation dans l'entité chimique étudiée.

Question 5 : Cette question a été souvent bien traitée.

Question 6 : Les domaines B et C ont parfois été inversés. La justification de l'attribution était attendue.

Question 7 : La plupart des candidats n'ont pas compris la signification d'horizontale. Le jury rappelle qu'une frontière horizontale est un segment de pente nulle.

Question 8 : La question a été bien traitée par les candidats qui l'ont abordée. Cependant, peu d'entre eux pensent à justifier pourquoi la concentration au niveau de la frontière est égale à la concentration de tracé, et encore moins à comparer les valeurs obtenues avec celles du diagramme. Le jury signale également qu'un nombre trop important de candidats ont fait apparaître des concentrations de solides dans les expressions des constantes de réaction.

Question 9 : Si la question n'a pas posé de problème particulier, l'unité de la pente de la droite a été souvent omise, alors qu'elle était indiquée en annexe.

Question 10 : Cette question a été relativement bien traitée.

Question 11 : Cette question qui traitait d'une application directe du diagramme E-pH a été délaissée.

Question 12 : Si la plupart des candidats ont bien identifié la formation du précipité, de nombreuses copies n'ont pas fait mention du diagramme E-pH pour justifier leur réponse. L'intérêt de la méthode était d'éliminer facilement le solide par filtration comme mentionné dans le texte.

Question 13 : La question a été généralement bien traitée.

Question 14 : Cette question n'a en général pas été abordée. Peu de candidats ont fait le lien avec la question précédente et utilisé le fait que la réaction était quantitative. La valeur trouvée a de temps à autre été comparée à la solubilité du dioxygène dans l'eau, solubilité qui était donnée en annexe.

Question 15 : Si la loi de Beer-Lambert est en général connue, peu de candidats ont évoqué la nécessité d'effectuer une courbe d'étalonnage, et encore moins de travailler à longueur d'onde fixée. Contrairement au pH-mètre, un spectrophotomètre ne s'étalonne pas avec des solutions de référence.

Question 16 : La plupart des copies ont bien attribué l'ordre 1 à cette réaction. Cependant, les justifications ont souvent été hasardeuses et les hypothèses et les approximations n'ont pas toujours été explicitées. Les candidats qui ont pensé à utiliser la méthode intégrale, ont très fréquemment oublié le coefficient stœchiométrique lors de l'intégration de la loi cinétique.

Question 17 : Si la transformation la plus rapide a été en général bien identifiée, l'influence du coefficient stœchiométrique a été la plupart du temps oublié tout comme l'unité du temps qui était ici la minute.

Question 18 : La question a été peu traitée.

## **Deuxième partie**

Question 19 : Les utilisations du permanganate comme l'obtention d'un diol vicinal à partir d'un alcène ou l'oxydation d'un alcool auraient pu être davantage évoquées.

Question 20 : La lecture de l'énoncé est absolument nécessaire pour répondre correctement à cette question. Par exemple, une ampoule de coulée est attendue sur le schéma d'après la description donnée dans le texte. De nombreux schémas étaient incomplets avec une absence du support élévateur, du dispositif de régulation de l'ébullition, du système de fixation du montage, ou encore du sens correct de circulation de l'eau dans le réfrigérant. Une colonne de Vigreux n'a pas la

même fonction qu'un réfrigérant et ne doit pas être utilisée dans ce montage. Le jury précise qu'on ne met pas de thermomètre en haut d'un réfrigérant.

Question 21 : Cette question a donné lieu à de nombreuses erreurs. Très rares sont les candidats qui ont indiqué que le pouvoir réducteur de l'aldéhyde était supérieur à celui de l'alcool primaire. Ceci se traduit par la formation d'un acide carboxylique lors de l'oxydation de l'alcool primaire par les ions permanganate.

Question 22 : Certains candidats ont utilisé la relation  $\frac{c_1 V_1}{v_1} = \frac{c_2 V_2}{v_2}$  ou tout autre formule ex *nihilo*, sans même réfléchir à la réaction qui se déroule. Il fallait justifier ici qu'un des réactifs était limitant, et en déduire une relation pour l'avancement afin de répondre à la question. S'appuyer sur un tableau d'avancement, même si cela n'a rien d'obligatoire, permet d'aboutir facilement au résultat. Certains candidats ont écrit une équation de réaction pour leur tableau d'avancement en faisant figurer « éthanol », ou « éthanal » en toutes lettres, et sans stœchiométrie, ce qui n'est pas exploitable pour effectuer un bilan de matière.

Question 23 : La question a généralement été bien traitée.

Questions 24 à 29 : Ces questions ont été peu traitées et les réponses proposées ont été rarement correctes.

Question 30 : Certains candidats, sans avoir cherché les questions précédentes, ont su indiquer que des réactions parasites pouvaient avoir lieu sans toutefois préciser la nature de ces réactions dans la majorité des cas.

### Troisième partie

Question 31 : De trop nombreux candidats ne connaissent que superficiellement la réaction de synthèse magnésienne. Si certaines conditions opératoires, comme le fait de travailler dans un milieu anhydre, semblent bien connues, elles ne sont exposées que trop peu souvent de manière claire et concise. Un nombre assez conséquent de copies ont proposé une synthèse magnésienne avec l'ion  $Mg^{2+}$  au lieu du magnésium solide.

Question 32 : Le produit a été en général correctement identifié. En ce qui concerne le mécanisme, si le principe semble connu, de nombreuses flèches courbes partant des atomes de carbone ou des charges, en lieu et place des doublets, ont été relevées. De plus, les candidats ont fréquemment oublié d'ajuster la réaction avec les ions magnésium et bromure.

Question 33 : Si certains candidats ont su identifier l'hydratation en milieu acide, peu d'entre eux ont justifié pourquoi la régiosélectivité est effectivement celle attendue.

Question 34 : Un bon nombre de copies ont proposé le permanganate de potassium pour cette question.

Question 35 : Certains mécanismes ne comportaient pas toutes les flèches harpons. Le jury rappelle qu'à un doublet correspond forcément deux flèches harpons, car un doublet représente deux électrons.

Question 36 : Seule la structure était attendue.

Question 37 : Les candidats ayant réussi les questions précédentes, ont en général également réussi cette question.

Question 38 : La nomenclature officielle semble poser d'énormes problèmes aux candidats. Le jury rappelle que le "e" terminal n'est éliminé que s'il précède une voyelle. Ce n'est pas le cas pour un alcane-diol.

Question 39 : Si la structure a été trouvée dans toutes les copies dans lesquelles cette question a été traitée, le mécanisme a par contre posé un vrai problème. Le jury tient à rappeler que l'activation de la nucléophilie de l'alcool par formation de l'alcoolate correspondant est indispensable. Encore une fois, de trop nombreux mécanismes ne sont pas équilibrés puisque le dihydrogène et le bromure produits en sont omis. Le bilan de la déprotonation de l'alcool est souvent indiqué, mais ne constitue pas un mécanisme.

Question 40 : L'attribution des signaux a été rarement justifiée. Notamment, trop peu de candidats ont fait référence au déblindage pour justifier l'attribution. Le sujet demandait explicitement de répondre sous forme d'un tableau ce qui n'a été fait que dans une petite fraction des copies. De manière générale, le jury rappelle aux candidats de privilégier une rédaction et une présentation des résultats qui soit la plus synthétique et la plus lisible possible pour les correcteurs.

Question 41 : Certains candidats semblent ignorer qu'il est possible de s'arrêter à l'époxyde sans avoir une ouverture.

Question 42 : Si quelques candidats ont su voir qu'un des stéréoisomères était un composé *méso*, l'aspect statistique des proportions des stéréoisomères formés dans le cas d'une réaction non stéréosélective leur semble inconnu.

Question 43 : La structure de la dibase a en général été correctement indiquée, mais exceptionnellement justifiée à l'aide des pKa.

Question 44 : La structure du complexe avec six sites de coordination n'a été que très peu rencontrée dans les copies.

Question 45 : La question a été en général correctement traitée.

Question 46 : Pour répondre à cette question, il fallait faire le lien avec l'évolution du rayon.

Question 47 : Cette question, dont le mécanisme relevait du cours, a rapporté des points aux candidats qui l'ont abordée.