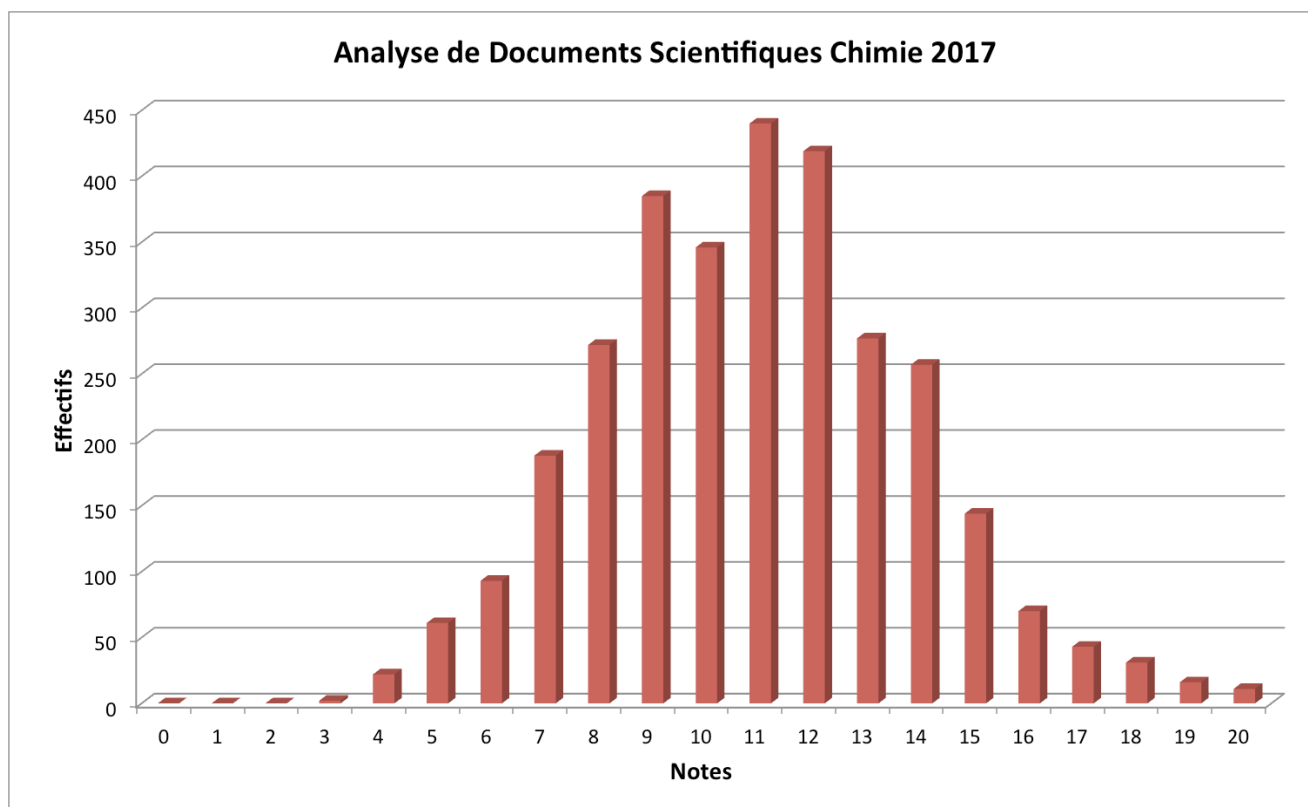


Moyenne	Ecart-type	Note minimale	Note maximale
10,64	2,91	3	20



Pour la seconde année consécutive l'épreuve de chimie du concours BCPST/A était une épreuve d'analyse de documents scientifiques (ADS). Le problème proposé s'intéressait à la préparation de molécules chélatrices greffées sur des nanoparticules magnétiques et à leur utilisation pour complexer des ions uranyles en solution aqueuse. Il comportait trois parties indépendantes constituées au total d'une soixantaine de questions dont la résolution s'appuyait sur la lecture de sept documents situés en milieu de texte. Comme l'an passé, les références aux documents, figures et tableaux dont la lecture et/ou l'analyse étaient nécessaires pour avancer dans la résolution, étaient indiquées en gras dans le déroulé de chaque partie.

Après une présentation générale de la stratégie utilisée pour décontaminer des eaux polluées par des sels d'uranium, la première partie, proche des notions du programme, abordait notamment la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer, les propriétés de l'uranium en solution aqueuse et la préparation de deux molécules organiques greffées sur les particules magnétiques. La partie suivante approfondissait l'analyse des documents, en particulier la préparation des nanoparticules ; l'efficacité du greffage réalisé et le pouvoir complexant de ces particules vis-à-vis des cations uranyles étaient évalués. La dernière partie qui requérait d'avoir intégré la problématique abordée en faisait une approche critique.

Une difficulté technique dans l'impression des sujets a induit une modification de quelques formules chimiques qui n'a toutefois impacté qu'un nombre restreint de questions. Pour ces dernières, les correcteurs ont eu à cœur d'apprécier la culture chimique et le bon sens des candidats sans attendre nécessairement les bonnes réponses.

Commentaires généraux :

Les commentaires de nature générale mentionnés dans le précédent rapport sont toujours d'actualité. Nous les rappelons brièvement ci-dessous sans nous attarder :

- Les copies bien rédigées bénéficient de points attribués pour la présentation, la lisibilité, l'écriture et la mise en valeur des résultats ;
- Il est important de donner une formule littérale avant de donner l'application numérique ;
- Les résultats numériques sont attendus accompagnés de l'unité adéquate ;
- Les équations de réaction se doivent d'être équilibrées en atomes et en charges (sans électron dans le bilan) ;
- L'utilisation d'abréviations (RP, A/B...) n'est pas souhaitée ;
- L'honnêteté intellectuelle des candidats lorsque les résultats ne sont pas ceux attendus est particulièrement appréciée par les correcteurs.

Commentaires détaillés sur l'épreuve :

Question 1.1

La règle de Klechkowski et le principe de Pauli ont été correctement cités pour obtenir la configuration demandée.

Question 1.2

Cette question a été bien traitée en appliquant la règle de Hund (non demandée).

Question 1.3

Cette question était facile en utilisant la classification périodique fournie.

Question 1.4

Les principales erreurs dans l'écriture des configurations ont résulté de l'arrachement des électrons de la sous-couche d avant ceux de la sous-couche s.

Question 1.5

Le calcul du nombre d'oxydation a donné lieu à des résultats surprenants dans de nombreuses copies en particulier pour la magnétite. Ainsi, le nombre d'oxydation "devant être un entier", certains candidats ont simplement arrondi le résultat attendu (8/3) à sa valeur inférieure.

Question 1.6

Le changement du degré d'oxydation du fer observé au cours de cette synthèse permettait de répondre à cette question. Des candidats confondent encore oxydation et réduction alors que leur raisonnement est correct.

Question 1.7

L'écriture correcte de l'équation de fission conduisait à un calcul aisé du nombre de neutrons libérés et à la valeur de Z pour le sélénium. Des confusions ont eu lieu entre neutrons et neutrinos, et des nombres de neutrons fantaisistes ont été proposés. L'atome d'hélium a même amorcé la fission, selon quelques candidats.

Questions 1.8 à 1.10

Lorsque l'équation de fission était juste, ces calculs ont rarement abouti par manque de cohérence ; en outre la quantité d'énergie libérée était demandée pour une mole d'uranium, ce qui a échappé à bon nombre de candidats. En conséquence, la question 1.10 conduisait à des commentaires tels que : « il s'agit d'un calcul qui ne représente pas la réalité » ou bien « cette valeur paraît étonnement faible » ou

encore « la réaction est peu énergétique ». La formule d'Einstein est fréquemment écrite avec le facteur $\frac{1}{2}$.

Question 1.11

La capture neutronique indiquée dans l'énoncé, *mais non reprise dans la question*, n'a été que rarement considérée. Sans cette capture, il n'est pas possible d'écrire correctement les équations qui traduisent la formation du plutonium fissile.

Question 1.12

Cette question abordait en plus la désexcitation du noyau formé après la désintégration par émission d'un photon gamma, ce qui n'a pas toujours été clairement indiqué.

Question 1.13

Quelques erreurs sont apparues pour la valeur attendue du nombre d'oxydation de l'uranium dans l'espèce uranyle, suite à une transcription erronée de sa formule brute (par exemple les deux atomes d'oxygène ont été assimilés à du dioxygène de nombre d'oxydation nul).

Question 1.14

Le préfixe hydroxo ne semble pas connu dans un nombre important de copies.

Question 1.15

L'attribution des domaines a été très correctement menée dans l'ensemble.

Question 1.16

Le rappel de la convention utilisée était attendu. Certains candidats ont simplement donné la demi-équation électronique à la place de l'équation du segment de droite demandée.

Question 1.17

Une fois les équations d'hydrolyse du cation uranyle écrites, le calcul du pH aux frontières en utilisant les constantes fournies en annexe conduisait à des valeurs compatibles avec celles de la figure du diagramme potentiel-pH simplifié de l'uranium. De nombreux candidats ont constaté que les constantes données en annexe correspondaient à celles des équations d'hydrolyse des cations de l'uranium et du cation uranyle, et ont mené à bien les calculs de pH. Les propositions des candidats qui ont interprété les constantes de formation *stricto sensu* ont été prises en compte indépendamment du résultat obtenu. Signalons qu'un commentaire honnête d'un candidat comparant la valeur calculée avec celle figurant sur le diagramme a été toujours apprécié.

Question 1.18

Les couples de l'eau n'ont pas toujours été reconnus, ceux du fer, de l'uranium ou de l'acide nitrique étant occasionnellement proposés. Environ 1/5 de ceux qui ont traité cette question ont donné la réponse et la justification correctes pour les espèces stables.

Question 1.19

Lorsque la molécule responsable de l'oxydation de l'uranite était identifiée, le calcul de la constante de réaction ne posait pas de problème.

Question 1.20

La molécule d'hexamine a été fréquemment bien représentée, le cycle dessiné dans le plan de la feuille étant bien dans la conformation chaise attendue. En revanche, les branches carbonées reliées aux trois atomes d'azote du cycle en conformation chaise ont été trop souvent représentées en position équatoriale, ce qui n'est pas possible.

Question 1.21

Un des atomes d'azote est protoné dans la forme acide de l'hexamine. Cette forme conjuguée est elle-même plus acide que la forme ammonium de la triéthylamine (pK_a de 5,9 au lieu de 9,9). Il était

déraisonnable et difficile de proposer un couple faisant intervenir une forme anionique, ce que pourtant certains candidats ont fait.

Question 1.22

D'après la question 1.21 et la valeur donnée du pH en figure 7 (pH = 5,5), c'est l'hexamine protonée qui réagit avec un ion cyanure (bien que cet ion ne soit pas l'espèce majoritaire) pour ouvrir un des cycles. La répétition de cet enchaînement de réactions 'protonation d'un azote/attaque d'un ion cyanure' par deux fois permet de libérer une première molécule d'iminodiacétonitrile, ce que plusieurs candidats ont brillamment proposé.

Question 1.23

Cette question plus délicate était non bloquante. Faire le bilan permettait d'écrire une équation acceptable, ce que peu de candidats ont entrepris. Comme il est indiqué dans le document 3 que l'iminodiacétonitrile précipite, il était raisonnable d'écrire une équation faisant intervenir *notamment* l'hexamine et l'acide cyanhydrique (majoritaire) pour conduire à trois molécules d'iminodiacétonitrile et un ion ammonium.

Questions 1.24 à 1.26

Ces questions ont été abordées dans quelques copies. La forme carboxylate majoritaire demandée en question 1.24 était suggérée en apparaissant dans la structure de l'intermédiaire zwitterionique de la figure 4. La synthèse de la DAMDP se faisait simplement en suivant une série de transformations similaires à celles vues précédemment mais avec l'anhydride benzoïque au lieu du glutarique.

Question 2.1

Il s'agissait de résumer brièvement le protocole utilisé et de voir les différences entre les trois expériences, puis de parler des conséquences pour les particules formées, un exercice qui semble loin d'être évident.

Question 2.2

Dans quelques copies il a été mentionné l'existence d'un binaire expliquant l'abaissement de température observé. Des tentatives d'explications moins convaincantes faisaient appel à la formation de liaisons hydrogène.

Question 2.3

La conséquence de l'augmentation de la quantité d'eau dans le milieu sur la taille des particules a été bien observée. Très peu de candidats ont fait état du nombre de particules formées qui diminue des conditions A à C. Les commentaires comme « le palier de la phase III est plus long dans les conditions A que C et pourtant les particules ne sont pas plus grosses » sont intéressants car ils font partie de la démarche qui s'oriente vers une proposition de solution.

Question 2.4

La réponse était à trouver sur la figure 6 qui explique l'obtention des nanoparticules fonctionnalisées.

Question 2.5

La substitution nucléophile sur le silicium a été proposée à bon escient. Le grossissement schématique de la surface de la particule après réaction en figure 5 permet d'avancer une explication dans ce sens.

Question 2.6

Addition-élimination, amidification, acylation font partie des bonnes réponses relevées dans de nombreuses copies.

Question 2.7

Il ne s'agissait pas d'écrire deux structures de Kekulé pour un cycle benzénique, mais de montrer qu'on pouvait étendre la conjugaison par tautomérie.

Question 2.8

Quelques candidats ont donné le mécanisme de tautomérie à la place de celui attendu pour la formation de la dione.

Question 2.9

Une erreur dans la structure indiquée n'a pas encouragé les candidats à traiter cette question difficile (même si aucun mécanisme n'était demandé), puisque l'hydrolyse mentionnée n'était pas évidente. La fonction alcool obtenue après cette étape préalable réagissait ensuite par addition nucléophile sur la ninhydrine pour conduire à l'hydrindantine.

Question 2.10

La réponse était généralement correcte mais l'explication apportée ne l'était pas. La molécule d'hydrindantine n'est pas suffisamment conjuguée pour absorber dans la zone de mesure. La consommation de l'aminodione par hydrolyse fausse par contre la mesure et conduit à une erreur par défaut.

Question 2.11

La loi de Beer-Lambert est bien connue. Le calcul conduisant à une valeur exacte de l'absorptivité molaire reste exceptionnel. Cela provient principalement d'une erreur d'unité lors de la lecture de la concentration en APTES indiquée en abscisse de la figure 8.

Question 2.12

Il valait mieux utiliser la droite de régression pour réaliser ces calculs qui ne posaient pas de difficulté si l'on n'oubliait pas de tenir compte de la dilution.

Question 2.13

Les calculs étaient faciles et corrects dans l'ensemble, sauf lorsque les unités étaient oubliées ou erronées.

Questions 2.14 à 2.16

Ces calculs permettaient de se faire une idée plus précise de la quantité d'ions uranyles qui pouvait être extraite (de l'ordre de 12 mg par g de nanoparticules). Ils n'ont malheureusement pas eu beaucoup de succès.

Questions 2.17 à 2.22

Les quelques candidats qui se sont lancés dans cette partie ont remarqué que le groupe carboxylique de la molécule DAMD interférait avec le dosage envisagé. La lecture graphique de l'enthalpie de réaction et la donnée de la constante de complexation permettaient de trouver les grandeurs thermodynamiques demandées.

Questions 2.23 à 2.27

Les candidats qui se sont attelés à la résolution de ces dernières questions de la partie 2 ne l'ont pas regretté car elles ne présentaient pas de difficulté particulière. Certains ont conclu avec justesse que l'absorption des cations uranyle avec le système envisagé était très favorable.

Questions 3.1 à 3.5

Une assez faible fraction des candidats (15 % environ) a abordé la dernière partie qui constituait un résumé plutôt qu'une réflexion approfondie sur les deux premières. Il est certain qu'il n'est pas facile d'avoir une approche critique d'un sujet sur lequel on a travaillé un peu moins de trois heures. Il est toutefois possible de présenter quelques arguments construits sur les résultats obtenus ou les informations glanées dans les documents des parties précédentes. Par exemple concernant les avantages de la méthode : les nanoparticules sont assez faciles à synthétiser ; elles ont aussi une bonne capacité de fixation des cations uranyles, ou encore leur caractère magnétique permet justement de les extraire facilement une fois les cations piégés. On pouvait citer pour les désavantages, la concentration de la radioactivité au niveau des particules ou la compétition possible avec d'autres

cations. Ce dernier point n'a justement pas été étudié, et l'étude de la sélectivité du système pouvait être une réponse à la question 3.2. Quelques candidats ont ainsi fait preuve de sagacité et ont obtenu plus de la moitié des points à cette troisième partie. Qu'ils en soient félicités.

Conclusion :

Cette épreuve d'analyse de documents sur un thème d'actualité a permis d'évaluer correctement les connaissances et les capacités des candidats qui ont composé. La nouveauté et la longueur du sujet proposé n'ont pas permis à la majorité d'aborder ses points les plus intéressants. Il nous paraît important de réfléchir à un format plus court qui accorde davantage de temps à l'étude des documents proposés.