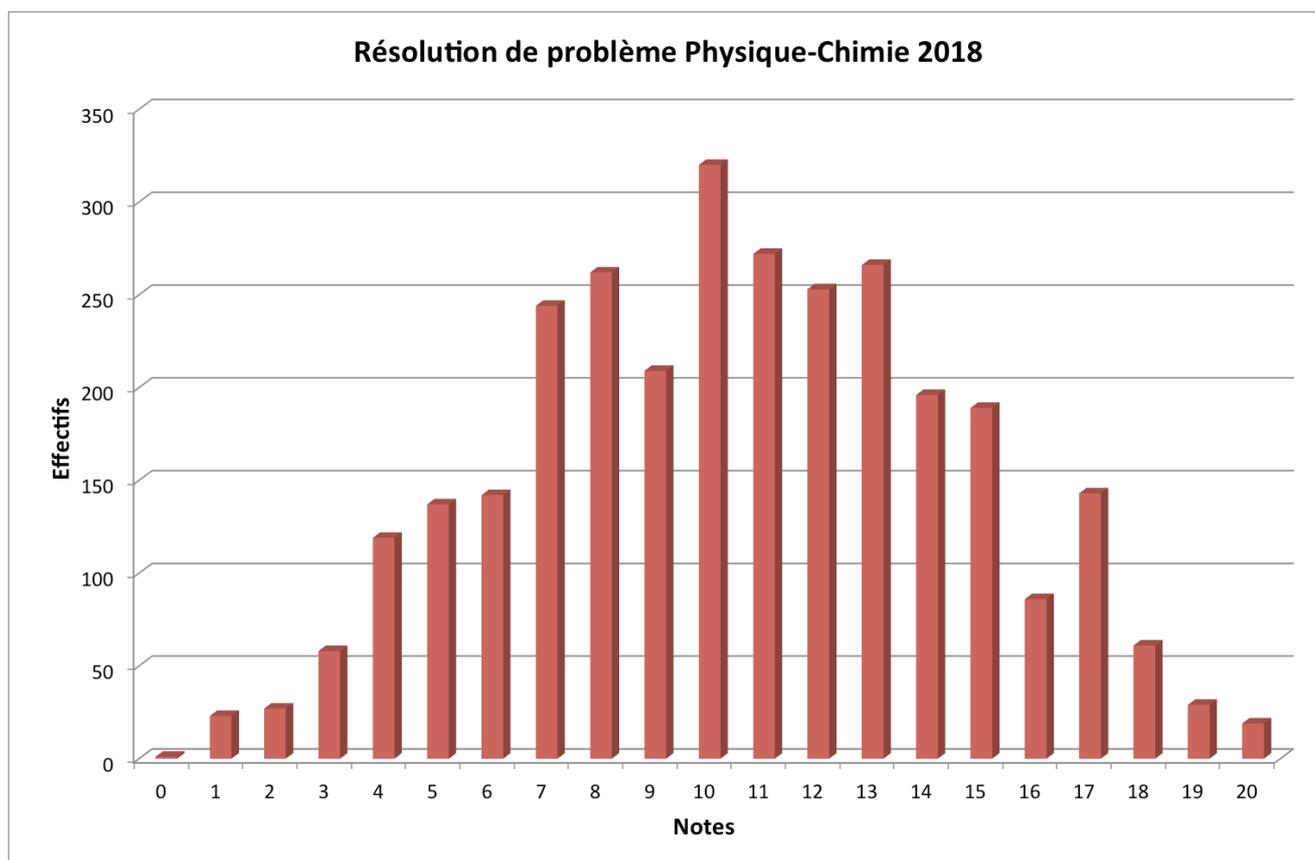


Moyenne	Ecart-type	Note minimale	Note maximale
10,01	4,00	0	20



Cette année, l'épreuve de chimie du concours A-BCPST, de type résolution de problème, avait pour thème la synthèse de deux sondes radioactives utilisées en imagerie moléculaire pour la détection et l'évaluation des cancers. Elle comportait deux problèmes indépendants de longueur inégale, le premier étant lui-même constitué de trois parties indépendantes. Cette épreuve faisait appel à des notions d'atomistique, de cinétique, de thermodynamique, de spectroscopies infra-rouge et RMN, et bien sûr de chimie organique. Plusieurs questions ouvertes permettaient aux candidats qui avaient bien appréhendé les aspects synthétiques, cinétiques ou thermodynamiques du thème, de proposer une réflexion aboutie et pertinente.

### Commentaires généraux :

Contrairement à l'an passé, il est intéressant de constater que les candidats ont abordé le sujet dans sa globalité, y compris les toutes dernières questions. En effet, le texte comportait un plus petit nombre de questions, dont un plus grand nombre portant sur des points de cours. De très bons candidats ont pu ainsi terminer l'épreuve dans le temps imparti.

Toutefois, bien que la plupart des copies aient brillé par la qualité de leur présentation et le soin apporté dans leur rédaction, une proportion croissante d'entre elles est apparue comme étant très difficile à déchiffrer ou trop peu organisée, et la clarté des explications n'a pas été toujours observée.

En particulier le manque de maîtrise mathématique a induit une résolution difficile des parties de cinétique et de thermodynamique. Ainsi dans plus de la moitié des copies le logarithme népérien a été confondu avec le logarithme décimal, ou bien le lien entre les deux opérateurs était inconnu :  $\log\beta$  et  $\log(c_B/c_{B0})$  ont pu être interprétés comme  $\ln\beta$  et  $\ln(c_B/c_{B0})$  respectivement.

L'utilisation de la calculatrice, par exemple pour tracer les droites de régression, ne doit pas dispenser les candidats d'expliquer leur démarche, ni de valider et de commenter un résultat à l'appui de la donnée du coefficient  $R^2$ .

On constate trop souvent que des candidats ne savent pas lire correctement un énoncé ni suivre les consignes. En cinétique par exemple, les hypothèses inverses de celles proposées ont été utilisées, conduisant ensuite à une interprétation fantaisiste des courbes tracées. Ce même défaut de lecture d'un texte d'énoncé pourtant concis est observé dans les questions concernant les allures de courbes : conductivité tracée en fonction du temps au lieu de l'avancement, nombre de mole de cuivre utilisé à la place de radioactivité.

Les recommandations générales données les années précédentes ont été bien respectées sauf en ce qui concerne les équations de réaction qui n'ont pas toujours été équilibrées en éléments chimiques ni en charges. Le jury recommande aux candidats d'éviter d'utiliser des abréviations (RP, A/B, etc.), et de répondre aux questions dans l'ordre, en rappelant le numéro de chaque question, même si elle reste sans réponse.

Le jury rapporte l'apparition inquiétante, dans quelques pourcents des copies, d'un nouveau critère de classement des substituants utilisé pour la détermination du descripteur stéréochimique d'un centre stéréogène : basé sur l'électronégativité des atomes, donc totalement faux, il pose la question de sa provenance au sein de la famille des CPGE.

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

#### Question A1

Mis à part l'utilisation d'un critère faux, celui basé sur l'électronégativité, les descripteurs stéréochimiques sont connus. Il est toutefois nécessaire de bien faire apparaître (i) le raisonnement menant au résultat, (ii) l'ordre de priorité des groupes résultant de l'utilisation des critères de classement et (iii) un schéma clair du centre stéréogène – terme préféré à « carbone asymétrique » – avec une flèche indiquant le sens de rotation résultant du classement.

#### Question A2

Le nombre de stéréoisomères est presque toujours relié uniquement au nombre de centres stéréogènes, sans vérifier l'absence de symétries.

#### Question A3

Les acides aminés sont étonnamment assez mal connus, et la notion d'acide aminé standard n'est pas acquise. Le texte indiquait un pentapeptide cyclique, donc obtenu à partir de cinq acides aminés. Pourtant, seuls quatre acides aminés ont été la plupart du temps identifiés, la glycine étant fréquemment oubliée. L'acide glutamique a souvent remplacé l'acide aspartique, et l'asparagine a été vue à la place de l'arginine, et ceci malgré la présence d'un tableau clair et complet des vingt acides aminés protéinogènes.

#### Question A4

Cette question quoique simple, une fois les acides aminés et leur code reconnus, n'a conduit qu'à très peu de réponses correctes (les deux sens étant acceptés).

#### Question B1

De nombreuses difficultés sont apparues dans l'identification des mécanismes réactionnels simples de cette première étape, alors qu'il s'agissait d'une substitution nucléophile et d'une réaction acido-basique. L'ordre de la substitution nucléophile n'a été que très rarement justifié et relié à la structure du substrat. Le rôle des ions carbonate a été presque totalement ignoré, l'ion bromure étant systématiquement préféré, bien qu'il n'ait pas de propriété basique. On peut regretter des initiatives trop fantaisistes compte tenu du cadre des enseignements fondamentaux de chimie organique sur la réactivité fonctionnelle : ainsi les ions carbonate ont pu servir à déprotoner une fonction amine dès la première étape du mécanisme et le solvant acétonitrile, quelquefois lui-même chargé positivement, a pu donner lieu à la production d'anions cyanure qui ont servi à déprotoner une fonction amine. Le jury rappelle qu'il est capital de dessiner convenablement les molécules avec les doublets des hétéroatomes réactifs afin de proposer une interprétation correcte des mécanismes. L'utilisation de raccourcis tels que R, R', R<sub>1</sub> est tolérée mais la signification de ces groupes doit alors être précisée. En outre toutes les espèces chimiques présentes dans une étape de synthèse ont leur utilité et peuvent donc apparaître dans les mécanismes.

#### Question B2

Trop peu de candidats ont justifié l'équivalence des groupements *t*-butyl par symétrie, et la moitié d'entre eux seulement ont expliqué les couplages observés (règle des (n+1)-uplets). Le premier point a notamment conduit à une mauvaise attribution des groupements équivalents dans de très nombreuses copies.

#### Question B3

Cette question n'a pas été bien traitée. L'analyse des signaux disparaissant du nouveau spectre après hydrolyse (et/ou de ceux qui étaient conservés), devait permettre, après attribution, de déduire la structure demandée. Certains candidats n'ont pas hésité à proposer une structure pour laquelle toutes les fonctions ester avaient été saponifiées, tout en faisant état un peu plus loin d'une saponification sélective.

#### Question B4

La saponification a été donnée dans la majorité des copies.

#### Question B5

Cette question a mis à jour une grande confusion entre les notions de cinétique et de thermodynamique. Beaucoup de candidats ont justifié la cinétique rapide d'une réaction par la stabilisation des produits par effet mésomère ou par le calcul de la différence de pK<sub>a</sub> entre les espèces concernées. Pour répondre à cette question, très peu de candidats ont utilisé le vocabulaire adéquat, comme par exemple constante de vitesse de réaction, énergie d'activation, loi d'Arrhénius, ou bien encore état de transition.

#### Questions B6 et B7

L'expression des dérivées a été donnée correctement, sauf pour ceux qui n'appliquaient pas la loi de van't Hoff. A contrario, les hypothèses simplificatrices proposées dans l'énoncé n'ont pas été intégrées dans ces équations. Il était également important d'énoncer clairement le principe de Bodenstein, ce qui n'a pas été le cas dans la plupart des copies. Cela a souvent empêché les candidats de trouver la loi de vitesse recherchée, malgré des calculs parfois longs. Les commentaires sont restés très rares, sans doute par manque de recul.

#### Question B8

L'allure de la conductivité en fonction de l'avancement a été traduite mécaniquement comme s'il s'agissait d'un dosage, ce qui n'était évidemment pas du tout le cas ici. D'autre part, même si un tracé qualitatif était attendu, cela n'excluait pas pour justifier son allure (croissant ou non, linéaire ou non, etc.) de fournir un minimum d'explications en utilisant les données proposées.

#### Question B9

De façon surprenante, la dégénérescence de l'ordre n'a été que rarement bien justifiée. Des explications étaient données, mais elles étaient souvent peu claires, le principe n'étant sans doute pas compris. Alors que l'énoncé indiquait que A était le réactif en excès, certains candidats ont décrété l'hypothèse que B était en excès. En outre, le jury déplore l'incapacité de l'ensemble des candidats à décrire en quelques mots le montage expérimental utilisé pour cette expérience.

#### Question B10

Bien que suggérée, l'exploitation du temps de demi-réaction n'a pas rencontré un franc succès. La démonstration permettant de trouver l'expression pourtant simple de  $t_{1/2}$  n'a été que rarement établie. Ceux qui ont tenté une régression linéaire pour obtenir les valeurs demandées n'ont pas justifié sa qualité (donné du  $R^2$  obtenu). Aussi les candidats ayant calculé la constante de vitesse correctement avec la bonne unité ont été justement récompensés.

#### Question B11

Invoquer l'encombrement stérique n'était pas suffisant pour répondre à cette question. Un lien avec les groupements des fonctions ester était attendu, ainsi qu'une répercussion possible sur les vitesses des étapes élémentaires étudiées dans les questions précédentes. Des justifications faisant appel à la stabilité des composés ont été proposées à tort.

#### Question B12

Trop peu de candidats savent comment synthétiser un amide à partir d'un acide carboxylique, en fournissant les réactifs *ad hoc*.

#### Question B13

Cette question ouverte a produit quelques bonnes réponses. Cela nécessitait de prendre le temps de réfléchir aux conditions utilisées dans ces deux premières réactions, et au but visé par les auteurs. Des propositions fantaisistes, voire absurdes, ont révélé une réflexion très superficielle sur la séquence proposée.

#### Question C1

Cette question a été bien traitée.

#### Question C2

L'équation de désintégration a été dans la plupart des cas écrite à partir du cation cuivrique comme suggéré. Cela a entraîné systématiquement un mauvais équilibrage des charges, même si les lois de Soddy ont été globalement bien appliquées.

#### Question C3

La loi de désintégration radioactive a été rappelée dans la majorité des copies, mais a été peu exploitée dans la suite de la question. Peu de calculs ont abouti, beaucoup d'erreurs résultant de l'oubli du facteur de conversion des logarithmes.

#### Question C4

La fonction exponentiellement décroissante attendue a été donnée en général, contrairement aux grandeurs des axes qui étaient soit manquantes, soit fausses. Une proportion non négligeable de candidats a porté le nombre de mole de cuivre à la place de l'activité radioactive.

#### Question C5

Les candidats n'ont pas vu que l'équation de formation de la radiosonde s'accompagnait de la formation de protons. La démonstration demandée reposait simplement sur la vérification de l'hypothèse d'une réaction quantitative. Pour cela, il était nécessaire d'effectuer un calcul dans lequel étaient injectées les données fournies et le résultat de la question C3. Le jury rappelle que la seule donnée d'une constante d'équilibre n'est jamais suffisante pour conclure sur le caractère quantitatif ou pas d'une réaction.

#### Question C6

Les équations de complexation ont été correctement écrites et équilibrées.

#### Question C7

Le passage du logarithme népérien au logarithme décimal était faux (ou non vu) dans presque la moitié des copies. Le jury précise que lorsque l'expression littérale d'une variable est exigée, le travail demandé au candidat est considéré comme achevé lorsque cette variable est exprimée en fonction d'autres variables qui sont situées dans le second membre de l'équation.

#### Question C8

Une interprétation claire des données, en lien avec les équations des réactions, était attendue. Trop souvent de vagues idées ont été proposées sans appui sur les données ni rigueur dans le raisonnement.

#### Question C9

Le terme enthalpique a été souvent relié au nombre de liaisons, qui était équivalent entre les deux composés pour un environnement de ligands identique. Le terme entropique, par contre, est resté très peu interprété, voire pas du tout.

#### Question C10

Les erreurs de la question C7 obéraient toute chance d'obtenir un résultat pour les grandeurs thermodynamiques recherchées en effectuant la régression à partir des données fournies. Il était important de remarquer le rôle de  $1/T$ . Certains se sont lancés dans la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues, résolution périlleuse qui s'est presque toujours soldée par une erreur de calcul.

#### Question C11

Les candidats ont très souvent utilisé à bon escient l'écriture des équations de formation des complexes de façon à mettre en évidence le nombre identique de liaisons formées. Cela a permis de répondre à une partie de la question, son versant entropique étant à nouveau négligé.

#### Question C12

Cette question n'a pas eu le succès qu'elle méritait, sans doute par manque de temps.

#### Question D1

Le terme addition-élimination ne figurait pas dans l'énoncé pour cette première étape. Un manque de recul dans l'écriture de ce type de réaction a sans doute empêché certains candidats d'écrire sa suite logique, c'est-à-dire l'élimination de l'anion acétate (éthanoate) qui s'accompagnait de la formation d'une espèce très réactive chargée. Celle-ci subissait à son tour une addition nucléophile d'un atome d'oxygène d'une des fonctions alcool. Il est fort dommage que les candidats qui avaient réussi à former cette espèce réactive ne l'aient pas ensuite utilisée pour terminer leur mécanisme. Des structures intermédiaires avec un nombre de charges excessif ont souvent été proposées.

#### Question D2

Le caractère nucléophile de la DMAP a été oublié. C'est souvent sa fonction basique qui a été considérée, conduisant à des affirmations du style : "la DMAP est nucléophile car elle déprotone". Indiquer que la DMAP se retrouvait intacte en fin de réaction alors qu'elle était toujours engagée sous forme d'espèce très réactive dans la question précédente ne constituait pas une bonne réponse à cette question.

#### Question D3

Le jury constate que les candidats représentent mal un cycle, une forme chaise et des positions équatoriales. Le substituant acétoxyméthyle a la plupart du temps été identifié à un acétate, présent sur toutes les autres positions du cycle.

#### Question D4

Ne pas justifier la stéréochimie, comme indiqué dans le texte, ne signifiait pas ignorer la stéréochimie indiquée du dérivé bromé formé. Il n'était donc pas raisonnable de donner pour réponse une réaction de type  $S_N2$ , puisqu'elle induit une inversion de la configuration, alors qu'une rétention de configuration était observée.

#### Question D5

Cette question assez simple n'a pas été bien traitée. D'assez nombreuses bonnes réponses concernaient le devenir du zinc mais elles étaient rarement accompagnées d'un raisonnement

entièrement correct. Le jury a constaté que les candidats ne savaient pas déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule organique. Toutefois une autre possibilité consistait à écrire la demi-équation électronique traduisant la réduction du dérivé bromé avec formation de bromure et d'acétate.

#### Question D6

Même si elle a été probablement comprise, cette question a conduit à des réponses accompagnées d'explications très mal rédigées et peu compréhensibles. Les valeurs de nombres d'onde étant fournies, il était attendu qu'elles soient mentionnées à côté des fonctions dont les bandes apparaissaient ou disparaissaient des spectres infrarouge.

#### Question D7

La première étape a été aperçue, les étapes suivantes rarement. Le mécanisme de bromation avec le *N*-bromosuccinimide est exceptionnellement écrit correctement, la stéréochimie n'étant pas mise en évidence comme demandé explicitement dans l'énoncé. Beaucoup de candidats citent l'attaque en anti en ne dessinant que des formules planes. Par ailleurs la majorité de ceux qui ont écrit un pont bromonium l'ont fait en omettant la charge positive présente sur l'atome de brome. Cette erreur d'écriture s'ajoute aux constats faits pour les questions C2 et D1 sur le manque de cohérence dans l'écriture des charges dans une réaction. Le jury rappelle que la maîtrise de cet exercice s'acquiert par la pratique répétée de l'écriture de réactions chimiques, en veillant à ce qu'elles soient bien équilibrées en éléments chimiques et en charges.

#### Question D8

La dibromation d'un alcène n'était pas une réponse, mais une piste à suivre pour la trouver.

#### Question D9

Une nouvelle fois, le jury déplore le manque de clarté des explications proposées par des candidats qui donnent pourtant le sentiment d'avoir compris le principe. Souvent c'est l'usage d'un vocabulaire précis et pourtant nécessaire qui fait défaut, comme par exemple « position axiale », « position équatoriale », « conformation chaise », « conformation bateau-croisé ».

#### Question D10

Les schémas énergétiques réactionnels sont à revoir. De nombreux arguments thermodynamiques ont été proposés, alors que des arguments cinétiques étaient attendus, notamment en relation avec les positions des états de transition dans les schémas réactionnels.

#### Question D11

L'énoncé du postulat de Hammond a donné lieu à un florilège de définitions toutes aussi éloignées les unes que les autres de la définition 'officielle'. Ce postulat est certes un concept qui n'est pas simple à appréhender, mais il apparaît qu'il n'est pas assimilé par les candidats.

### **Conclusion :**

Cette épreuve de résolution de problème sur un thème d'actualité a permis d'évaluer correctement les connaissances et les capacités des candidats qui ont composé. Elle a mis à jour un certain nombre de

lacunes tant mathématiques que chimiques, notamment sur des notions de cinétique. Toutes les questions y ont été abordées, la plupart avec un certain succès, ce qui a conduit à de très bonnes notes obtenues par certains candidats que nous félicitons.