

Banque BCPST Inter-ENS/ENPC – Session 2021
RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE DE CHIMIE

Écoles concernées : ENS (Paris) – ENS de Lyon – ENS Paris-Saclay – ENPC

Coefficient (en pourcentage du total d'admission) :

ENS Paris-Saclay : 7,7 %

ENS Lyon : 6,6 % (Bio) et 5,0 % (ST)

ENS Paris : 2,8 % (Bio) et 2,1 % (ST)

ENPC : 3,8 %

7 membres du jury : Aurélien Bailly ; Éric Brémond ; Guillaume George ; Lucas Henry ; Cédric Mongin ; Aurélien Moncomble ; Vincent Wieczny

Le sujet de chimie proposé aux candidates et candidats pour la session 2021 du concours BCPST portait sur des aspects variés autour de la complexation de cations métalliques. Trois parties structuraient ce problème. La première portait sur l'étude d'un procédé de rétention de cations par du chitosane, et faisait intervenir essentiellement des aspects de chimie des solutions, avec quelques questions de chimie organique. La deuxième partie portait sur la synthèse de complexants par des transformations plus ou moins classiques de chimie organique. Enfin, une partie de cinétique dans un complexe biologique portait sur l'étude de réaction de décomplexation (par l'intermédiaire d'un changement de ligand).

Le sujet était long et certaines questions pouvaient présenter des difficultés, mais de nombreux points d'entrée ont permis de reprendre la résolution du problème en sautant quelques questions. De manière générale, la première partie a été traitée dans presque toutes les copies. Le traitement des deux parties suivantes a été nettement plus variable. Les correcteurs ont pu apprécier quelques très bonnes copies dans lesquelles la résolution du problème était faite de manière continue sans « grappillage » de points. À l'opposé, un certain nombre de copies comportaient des erreurs élémentaires de niveau lycée. Néanmoins, nous tenons à féliciter l'ensemble des candidates et candidats qui ont pris part à cette épreuve.

De manière générale, il est rappelé que des copies bien présentées faisant un usage rationnel de couleurs sombres (les quatre couleurs classiques, en raison de la numérisation des copies) rend la lecture plus simple et la compréhension des raisonnements plus facile. Une emphase particulière sur la nécessité de justifier était présente mais, comme indiqué dans le préambule, une justification était toujours attendue.

Partie A

Cette partie portait de notions assez proches du cours et nécessitait l'analyse de deux documents principaux. Des aspects de chimie des solutions, d'oxydo-réduction et d'atomistique étaient abordés. Cette partie a été abordée par presque toutes les candidates et candidats et toutes les questions ont été traitées dans un nombre significatif de copies.

1. Cette question n'a pas posé de problème majeur ; les notions de base autour des polymères étaient rappelées dans la partie introductive. Une erreur classique (prise en compte du motif seulement et non des atomes aux extrémités) a donné lieu à une valorisation partielle.
2. Un mécanisme d'hydrolyse acide ou basique, ou une réduction ont été acceptés dès lors que les conditions et le mécanisme étaient cohérents : il était tout à fait possible d'obtenir la majorité des points à cette question alors même que la réponse à la question 1 était erronée.
3. Cette question a été évaluée en reprenant le résultat obtenu à la question 1 de manière à ne pas doublement pénaliser une erreur. Les personnes ayant pris le temps de poser les calculs ont nettement mieux réussi que celles essayant d'aller trop rapidement.
4. Les discussions qualitatives étaient souvent un peu floues, même si quelques argumentations ont été tout à fait pertinentes. Attention à ne pas déduire d'une différence de 10 unités de pK_A qu'un acide est 10 fois plus fort que l'autre.
5. La stabilité des amides en milieu acide est très largement sous-estimée dans un grand nombre de copies.
- 6 et 7. Ces deux questions ont été souvent mal traitées et révélatrices d'une mauvaise compréhension du mode opératoire et, surtout, de nombreuses erreurs d'appréciation sur les réactions acido-basiques pouvant se produire.
8. Cette question a été évaluée en cohérence avec la réponse à la question 7.
9. De trop nombreuses copies se sont limitées à donner la loi de Beer-Lambert sans aller jusqu'à identifier l'espèce responsable de l'absorption et isoler la concentration, ce qui est pourtant explicitement demandé dans cette question.
10. Peu de copies ont abouti sur cette question relativement complexe, mais une résolution partielle était valorisée. Une fois l'expression (juste ou fausse) obtenue, il était relativement simple de conclure, ce qui a été rarement fait.
- 11 et 12. Ces questions qualitatives ont été traitées de manière très variable. Une démarche plus scientifique (observation puis conclusion) donnait en général de meilleurs résultats.

13. Cette question a été souvent mal traitée. Les règles classiques (Klechkowsky, Hund et Pauli) étaient souvent toutes données sans se limiter à celles qui étaient utiles (ce qui était explicitement demandé dans la question). De plus, un grand nombre de configurations électroniques données étaient fausses.

14. Le positionnement grâce aux nombres d'oxydation était souvent bien fait. La justification en fonction du pH était bien plus rare et, quand elle était évoquée, beaucoup de candidates et candidats se sont contentés d'indiquer que le pH avait un rôle à jouer sans le justifier, par exemple, par l'écriture d'une équation acide-base. L'attribution des domaines d'existence et de prédominance a bien souvent été aléatoire : Fe(s) a souvent été considéré comme étant la seule espèce pour laquelle un domaine d'existence était observé.

15. De nombreuses copies se sont limitées à une lecture graphique en utilisant la valeur lue à la frontière (8) comme pK_s .

16. Le calcul n'a pas souvent été poursuivi jusqu'au bout, même lorsqu'il démarrait bien.

17. Cette question a été bien traitée dans les copies qui l'ont abordée. De manière générale, l'écriture de demi-équation d'oxydoréduction et l'application de la loi de Nernst n'ont pas posé de problèmes aux candidates et candidats.

18. Une frontière n'a pas toujours une équation de la forme $E = E(\text{pH})$, c'est en particulier le cas quand cette frontière est verticale. Le fait d'obtenir un pK_A supérieur à 14 a surpris plusieurs candidates et candidats.

19. Cette question était moins classique que les précédentes. La question 18 a été correctement utilisée dans les copies ayant abordé cette question ; ce n'est pas le cas de la question 17 dont le lien avec cette question n'a sans doute pas été perçu.

Partie B

Cette partie orientée chimie organique avec une composante significative d'analyses RMN partait de transformations au programme et étendait l'analyse de réactivité à d'autres réactions non connues. La majorité des copies font apparaître des tentatives de résolution. Les questions 35, 36, 38, 46, 47 et 48 ont été relativement peu traitées. Si cela peut être compris pour les trois dernières questions (inhabituelles et à la fin du problème), c'est en revanche regrettable pour les trois autres qui permettaient de mettre en valeur la compréhension du problème.

Si certains mécanismes étaient tout à fait corrects et rigoureux, le jury s'étonne de nombreux mécanismes faisant apparaître des substitutions nucléophiles sur des carbones non tétravalents, ou avec des groupes partants tels que HO^- en milieu acide, voire O^{2-} . Le caractère nucléophile ou électrophile de certains groupes réactifs a semblé parfois aléatoire. Rappelons que l'apprentissage

par cœur de réactions ne doit pas conduire à négliger une réflexion en termes de réactivité pour déduire des mécanismes a priori inconnus.

20. Cette question semi-ouverte a reçu des traitements très variés. Le fait que l'énoncé mentionne un maximum de cinq étapes aurait pu questionner les personnes proposant une synthèse en une unique étape. Lorsque l'étape de protection était proposée, le mécanisme d'acétalisation a souvent posé des difficultés. L'étape de déprotection a souvent été oubliée. Des équations ajustées étaient explicitement demandées ce qui a fréquemment été omis.

21. Les réactions étaient souvent correctes, les sens d'évolution spontanés plus rarement.

22 et 23. De nombreuses copies présentant une résolution soignée de la question 21 ont apporté des éléments de réponse satisfaisants à ces questions.

24. Des conditions expérimentales précises (pas de CH_3X ou de base B par exemple) étaient attendues. Cette question a été moins bien réussie qu'espéré.

25. Ce mécanisme étant a priori inconnu des candidates et candidats, il était attendu de proposer un enchaînement raisonnable d'étapes respectueuses de la réactivité des molécules. À ce titre, les substitutions nucléophiles sur des alcènes ou les mécanismes complètement dissymétriques ont été pénalisés. Lors de l'analyse de réactivité, les effets inductifs ont trop souvent été considérés sans analyse préliminaire des effets mésomères.

26. Cette question a été globalement bien traitée.

27 à 29. Ces questions permettaient de retrouver le mécanisme d'une transformation proche de la réaction de Mannich, avec en particulier la préparation d'un iminium. Certaines personnes semblaient avoir déjà rencontré ce type de réaction, mais cela ne dispensait pas de l'analyse de réactivité demandée.

30. La deuxième partie de cette question a souvent été oubliée. L'hydrogénation de certaines parties de la molécule n'était pas possible dans ces conditions, ce qui aurait dû être remarqué lors de l'analyse du spectre de RMN à la question suivante.

31. Plusieurs copies n'ont pas respecté les consignes de présentation du résultat, ce qui a été peu apprécié lors de la correction. Comme sous-entendu dans la question, les signaux A et B n'étaient pas précisément attribuables avec les informations données et les points ont été accordés en en tenant compte.

32. Si de l'eau n'était pas libérée lors de la transformation (énoncé), le mécanisme et/ou le produit ne pouvaient pas être valables.

33. Même si la réactivité des phénols n'est pas au programme, une simple analyse de structure aurait dû conduire à ne pas écrire de substitution nucléophile sur le groupement hydroxyle de la molécule étudiée.

34. Les conditions de saponification ne permettent pas une activation électrophile.
35. Le lien entre la valeur du pH et le pK_A d'un acide carboxylique a souvent été relevé, mais l'utilité pratique de cette opération a rarement été identifiée. La simple mention d'une acidification n'était pas suffisante.
- 36 et 37. Ces questions n'ont pas posé de problème lorsqu'elles ont été abordées.
38. La réponse à cette question manquait en général de précision. Si le terme de « protection » a parfois été rencontré, il aurait été apprécié de signaler une ou plusieurs étapes où cette protection était utile.
39. L'information sur la nécessité de l'étape de conversion de **10** en **A** a peu été utilisée. Les différents éléments de réponse à cette question ont été évalués en fonction de leur cohérence.
40. Une structure de Lewis doit, comme demandé dans la question, faire apparaître doublets non liants et lacunes éventuelles. Il ne peut donc y avoir aucune abréviation.
41. De nombreuses copies ont présenté une réaction de Wittig dès cette étape (faisant par exemple intervenir CHCl_3 comme réactif). La présence d'un atome de phosphore ne devrait pas entraîner à elle seule la recherche d'une telle réaction.
42. Les justifications spectroscopiques ou en termes de stratégies de synthèse étaient acceptées. Malgré la formulation de la question, de nombreuses copies présentaient un réactif précis pour l'oxydation, celui-ci était régulièrement erroné et, s'il ne l'était pas, cela n'entraînait pas de bonification par rapport à une copie ayant répondu plus simplement. L'analyse précise des sites réactifs devait mener les candidates et candidats à proposer une substitution nucléophile.
43. Sauf erreur à la question 41, la transformation étudiée ici n'a pas posé de problème. Le caractère biphasique n'a été repéré que très occasionnellement.
44. Cette question n'a pas posé de problème lorsqu'elle a été abordée.
45. La lacune électronique sur le bore a régulièrement été omise, (certaines copies faisaient même apparaître un doublet non liant sur ce dernier). Il serait judicieux d'établir la configuration électronique des éléments afin de déterminer le nombre d'électrons de valence, avant d'établir la structure de Lewis. Un tableau périodique des éléments complet était donné en annexe à cet effet.
- 46 à 48. Ces questions présentaient une réaction a priori inconnue des étudiantes et étudiants. Leur position tardive dans l'énoncé fait qu'elles n'ont été que très peu abordées, mais certaines copies ont présenté des éléments de solution tout à fait satisfaisants.

Partie C

Cette partie de cinétique était assez élémentaire mais nécessitait pour certaines questions de poser des approximations. La composante calculatoire était relativement simple mais nécessitait d'être

effectuée avec soin. Sans doute en raison de sa position dans l'énoncé, c'est la partie qui a été la moins traitée du problème. Les questions de la fin du problème ont été encore moins étudiées.

49. Cette question n'a pas posé de problème lorsqu'elle a été abordée.

50. Si la relation demandée a été obtenue dans un grand nombre de copies, d'autres présentaient des raisonnements destinés à aboutir au bon résultat en dépit de nombreuses erreurs. L'honnêteté scientifique a été valorisée lors de la correction : toute tentative honnête de résolution, même non aboutie, a été valorisée, tandis que les erreurs dissimulées ont été pénalisées.

51. Le résultat s'obtient facilement à partir des questions précédentes.

52. Une fois l'approximation proposée effectuée, le calcul est assez élémentaire.

53. Il est nécessaire de dériver avant de prendre la valeur en 0. Dans l'autre sens, ça n'a pas tellement de sens.

54. La réponse à cette question nécessitait le résultat de la question 53 pour avoir une réelle justification. Le fait que l'AEQS empêche que la concentration ne disparaisse par des simplifications était attendu pour une justification complète, mais des valorisations partielles ont été accordées.

Les questions suivantes ont été très peu traitées.

55. La condition attendue portait sur les constantes (énoncé) et non sur les concentrations comme apparu dans une grande proportion des copies ayant traité cette question.

56. Une fois les approximations proposées effectuées, le calcul est assez élémentaire.

57. Cette question nécessitait de reprendre le raisonnement explicité dans les questions 53 et 54.

Le jury se félicite d'avoir pu corriger des copies de qualité ayant su se confronter aux difficultés du sujet avec rigueur, illustrant ainsi une maîtrise du programme indéniable et une aisance dans la manipulation des concepts vus en BCPST. Il adresse donc toutes ses félicitations à ces candidates et candidats !