

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année comporte deux parties indépendantes. La première consiste à étudier quelques propriétés de l'iode (utilisation des ions triiodure dans l'analyse d'un vin et analyse d'un mélange binaire eau-iodure). La seconde partie traite de la synthèse d'un composé organique, exemple de sesquiterpène aux propriétés médicinales intéressantes. Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans le programme de première et de seconde année des classes préparatoires (acido-basicité, oxydo-réduction, diagrammes potentiel-pH et diagrammes de phases, aromaticité, groupes carbonyle, alcène, ester...).

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- l'étude de la mise en œuvre de quelques procédés industriels ou de techniques de laboratoire (nature des électrodes et des réactions au cours d'une électrosynthèse, description du montage adapté à une recristallisation...);
- la maîtrise des paramètres physico-chimiques des processus mis en jeu (détermination des conditions expérimentales de la déprotection d'un groupe fonctionnel, choix de réactifs sélectifs dans une stratégie de synthèse...);
- les analyses de divers résultats expérimentaux (étude d'un dosage coulométrique pour l'analyse d'un vin, exploitation de l'influence de la température à la détermination de grandeurs thermodynamiques, utilisation de données en spectroscopie RMN pour la détermination de structure, calcul de rendement de synthèses chimique ou physico-chimique...);
- la proposition de modèles théoriques et leur confrontation aux données expérimentales (modélisation de systèmes délocalisés par la méthode de Hückel, schématisation de mécanismes dans des conditions expérimentales imposées...);
- la maîtrise du vocabulaire scientifique (nature du contrôle, adéquation nomenclature-structure, descripteurs stéréochimiques...);
- l'analyse de la logique d'une synthèse organique dans le but d'atteindre une molécule-cible (le passage de la molécule Q' à la dihydrocallistrisine A, l'épimérisation du composé Q) et la justification des choix effectués (ordre et nature des transformations, différenciation de groupes fonctionnels...).

Analyse globale des résultats

Les deux parties du sujet ont été traitées de manière équivalente, mais les prestations sont meilleures en chimie organique.

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question.

La qualité des copies est très hétérogène. Nombre de candidats possèdent des connaissances solides : les relations thermodynamiques sont connues (la loi d'action des masses, le lien entre fonction d'état et potentiel chimique des constituants du système), les diagrammes E-pH sont correctement tracés,

les conditions opératoires des transformations organiques usuelles sont précisées, les mécanismes sont justement formalisés. . .

En revanche, l'analyse critique des procédés expérimentaux et des résultats obtenus est rare (la nécessité de désaérer le vin avant son analyse n'est pas justifiée, le lien entre l'intensité du courant et la quantité de matière n'est pas établi. . .).

De même les candidats ont des connaissances qu'ils ne savent pas toujours adapter au problème précis qui leur est posé (la gêne occasionnée par le groupe ester dans la protection usuelle du groupe carbonyle, la prise en compte de l'excès de thiosulfate dans l'analyse quantitative du vin. . .).

Enfin, le vocabulaire scientifique n'est pas suffisamment maîtrisé (des notions d'ordre cinétique comme « l'électrophilie » sont évoquées pour justifier les variations de constantes d'équilibre), le manque de rigueur et le bon sens font parfois défaut (les doublets ne sont pas tous représentés dans les schémas de Lewis, les courbes d'analyse thermique font parfois apparaître une baisse de température lors du chauffage. . .).

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

Partie I : Quelques propriétés de l'iode

I.A – Propriétés de l'ion triiodure : dosage des ions sulfite d'un vin blanc

I.A.1 Étude de la réaction des ions hydrogénosulfite avec les aldéhydes

Le schéma de Lewis de l'ion hydrogénosulfite n'est pas toujours écrit avec rigueur, l'ensemble des doublets n'étant pas toujours représenté.

La comparaison qualitative des constantes d'équilibre n'est pas correctement effectuée, les candidats confondant les notions cinétiques (le caractère électrophile) et thermodynamiques (associées à la stabilité).

I.A.2 Synthèse électrochimique des ions triiodure

L'eau n'est pas toujours prise en compte dans les réactions électrochimiques possibles.

Le lien entre la mesure physique (l'intensité du courant) et les quantités de matière n'est pas toujours établi ou exploité.

I.A.3 Étude des diagrammes E-pH simplifiés de l'iode et du soufre

Les diagrammes sont en général bien tracés mais leur superposition n'est pas suffisamment exploitée : la prise en compte du pH n'est pas prise en compte dans l'oxydation du soufre par les ions triiodure, la perturbation occasionnée par la présence de dioxygène dans le vin n'est pas justifiée.

I.A.4 Dosage des ions hydrogénosulfite d'un vin blanc

L'influence de l'ajout de soude sur la libération des ions sulfite (par déplacement d'équilibre) n'est que trop rarement formalisée.

L'analyse quantitative du vin est très peu traitée.

*I.B – Étude de quelques propriétés de l'ion iodure***I.B.1** Solubilité de l'iodure de potassium

Le lien entre la fonction d'état et la grandeur de « réaction » (au sens physico-chimique, la dissolution) est souvent établi. En revanche, le passage à la loi de Van't Hoff et à l'exploitation quantitative qui en découle, sont rarement effectués.

I.B.2 Étude du diagramme de phase eau-iodure de potassium

L'analogie entre le diagramme binaire de solides non miscibles et le diagramme étudié est bien utilisée mais la courbe d'analyse thermique n'est pas toujours complètement décrite.

Partie II : Synthèse de la dihydrocallistrine*II.A – Étude stéréochimique*

Le symbole \pm est rarement associé à la notion de racémique.

Les descripteurs stéréochimiques ne sont pas toujours déterminés avec la rigueur nécessaire.

II.B – Formation du cycle (III)

Le calcul de l'enthalpie standard de la réaction de formation de P est souvent erroné. L'analyse critique du résultat avancé (par analogie avec la réaction d'estérification, elle aussi athermique) n'est pas effectuée, elle permettrait pourtant à certains candidats de montrer la non validité de leur réponse.

La compétition entre l'hydrolyse de l'acétal et celle de l'ester cyclique (le groupe lactone) n'est pas toujours signalée. La description du principe théorique et de la mise en œuvre de la recristallisation n'est pas toujours présentée avec la précision nécessaire.

II.C – Formation des cycles (I) et (II) de la dihydrocallistrine

Plusieurs structures de B sont compatibles avec les informations du spectre RMN (et ont été validées par le jury), mais une seule d'entre elles permet l'obtention du composé E indiqué dans l'énoncé.

Les schémas de Lewis du diazométhane ne respectent pas toujours les règles de stabilité essentielles : certaines structures sont en désaccord avec la règle de l'octet, d'autres mettent en jeu des cycles très tendus.

La formule proposée pour G2 est souvent erronée. Ici encore, une analyse critique du résultat proposé (en rapport avec le principe de Pasteur ou l'absence de copule chirale dans le milieu) aurait pu permettre à certains candidats de modifier leur réponse.

Les conditions expérimentales (un milieu basique dû à la présence des ions carbonate) ne sont pas toujours prises en compte dans le mécanisme de formation de L.

Conclusions

On peut se réjouir qu'un nombre important de candidats concoure au groupe Centrale-Supélec avec un degré de préparation très sérieux et le jury apprécie de mettre en valeur un nombre non négligeable de copies de très grande qualité.

On peut encourager l'analyse critique des résultats qui sont établis et le discernement, dans l'application précise à un problème précis, des connaissances acquises pendant les deux années de préparation.