

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année intitulé « chimie verte », aborde quelques-uns des aspects, principes et techniques visant à réduire ou à éliminer la formation de substances dangereuses ou toxiques dans la conception, la production ou l'utilisation de produits chimiques ou de dispositifs technologiques. Deux parties indépendantes, d'importance analogue, illustrent cette thématique. Dans un premier temps, l'étude des biopiles enzymatiques est proposée : ce sont des piles à combustible qui mettent en jeu des enzymes, catalyseurs biologiques facilitant la production d'énergie qualifiée de « renouvelable » car mettant en jeu des espèces chimiques naturelles. Dans une seconde partie, une étude des flavonoïdes est menée : propriétés anti-oxydantes et stratégies de synthèse pour respecter les principes de la chimie verte.

L'épreuve mobilise des compétences relevant de tous les champs disciplinaires scientifiques de la filière (chimie, physique, mathématiques) et met en jeu des notions abordées dans les programmes de chimie de première et de seconde années des classes préparatoires (cinétique chimique et électrochimie, spectrophotométrie, oxydo-réduction, architecture de la matière, réactivité et transformations chimiques en chimie organique...).

Le sujet comporte à la fois des questions simples (questions d'application directe du cours ou d'extractions simples d'information), des études nécessitant davantage de réflexion (questions complexes et questions plus ouvertes) et des questions liées au domaine expérimental. Il permet de valoriser la réflexion des candidats, plutôt que leur technicité calculatoire et nécessite une bonne maîtrise des connaissances des programmes, ainsi que des capacités à prendre des initiatives.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire et analyser l'influence de quelques paramètres physico-chimiques des processus mis en jeu lors de procédés industriels ou de synthèse au laboratoire. Ainsi, sont décrites et comparées les conditions expérimentales de deux synthèses d'une même structure glycosylée (un « sucre ») dans un cadre classique ou par une méthode « one-pot » en accord avec les principes de la chimie verte. Par ailleurs, le protocole opératoire de la première étape de la synthèse du motif flavonoïde est étudié : conditions expérimentales, stratégie de synthèse, rendement obtenu ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs choisis et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. Par exemple, l'influence de la structure du réactif sur la réactivité de substrats est analysée : présence ou absence d'un groupement hydroxyle sur la réactivité électrophile de la fonction aldéhyde, nécessité de réaliser des étapes de protection-déprotection ou d'activation, influence des conditions opératoires du point de vue de la sécurité et de la chimie verte (rejets de déchets, économie d'atomes) ;
- utiliser des modèles théoriques permettant d'analyser la réactivité des substrats ou d'écrire quelques mécanismes réactionnels. Le diagramme d'orbitales moléculaires permet ainsi d'analyser la réactivité d'un couple de substrats (azoture, alcyne) lors d'une réaction de cyclisation dipolaire ;
- maîtriser le vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés comme l'analyse de la stéréosélectivité ou de la régiosélectivité d'une transformation par exemple.

Analyse globale des résultats

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question. Les deux parties du sujet ont été traitées de manière équivalente.

La description et l'analyse des techniques ou résultats expérimentaux ne sont pas toujours menées avec une rigueur suffisante. Trop peu de candidats exploitent les informations de nature expérimentale : le choix du milieu neutre dans le mécanisme de passage de la chalcone à la flavonone, les données de RMN ^1H dans l'analyse structurale du produit secondaire de bromation par exemple. Par ailleurs, les quantités réactionnelles introduites ne sont pas toujours toutes explicitées lors du calcul d'un rendement.

Les valeurs numériques obtenues ne sont pas suffisamment commentées : la confrontation des caractéristiques de la biopile modèle à celles de la biopile réelle est réalisée de manière trop superficielle, le diagramme $\Delta E\text{-pH}$ n'est pas intégralement interprété (les valeurs des pK_a ne sont pas précisées, par exemple).

L'utilisation des modèles est souvent pertinente. Nombre de candidats sont capables de conduire une réflexion complète à partir de l'utilisation d'un modèle (l'exploitation des orbitales frontières dans la synthèse d'un glycoflavonoïde par chimie click) et d'écrire les mécanismes avec la rigueur exigée (addition nucléophile d'un ion hydrure par exemple). De même, les connaissances fondamentales du cours sont acquises.

Les résolutions de problème sont abordées, souvent de manière incomplète mais aussi parfois elles sont traitées intégralement et très correctement (notamment l'étude cinétique par la méthode de Guggenheim).

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

I. Autour des biopiles enzymatiques

I.A – Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase

L'influence de la présence d'un catalyseur sur le profil réactionnel d'une réaction n'est pas toujours décrite avec une rigueur suffisante ; la multiplication des étapes n'est pas toujours explicitée et la spécificité des enzymes souvent non précisée.

L'approximation des états quasi-stationnaires n'est pas toujours correctement explicitée ou appliquée, notamment en ce qui concerne la nature des espèces concernées et la durée pendant laquelle cette approximation est valable.

L'allure des courbes est souvent décrite, mais les variations observées sont rarement analysées et justifiées.

I.B – Biopile glucose/dioxygène : un dispositif pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique

La détermination de la polarité d'une pile est rarement justifiée par un raisonnement rigoureux (basé sur la comparaison des valeurs de potentiel d'électrode ou sur le sens de circulation des électrons).

La tension à vide d'une pile est parfois confondue avec le potentiel mixte ou avec le potentiel pris par une seule électrode.

I.C – Biopile glucose/urée à gradient de pH : un dispositif à vocation médicale

Le principe de la pile n'est pas toujours compris ce qui rend difficile l'étude engagée ensuite autour de l'évolution de la tension à vide de la pile. De nombreux candidats ne relient pas la différence de potentiel du couple benzoquinone/hydroquinone au gradient de pH résultant des réactions biocatalysées.

Le diagramme ΔE -pH est souvent confondu à tort avec un simple diagramme E -pH.

II. Autour des flavonoïdes

Les grands enjeux de la chimie verte sont compris, en particulier quand il s'agit d'étudier l'impact environnemental des synthèses organiques.

Le rôle de base de Lewis de l'éther dans la synthèse magnésienne n'est pas toujours évoqué.

Dans l'écriture des schémas de Lewis, la capacité électronique des atomes n'est pas toujours respectée : l'octet est ainsi souvent dépassé dans les schémas de Lewis proposés pour l'ion azoture.

La confusion existe parfois entre activation et protection de fonction (lors du passage d'un alcool à un ester sulfonique ou à un éther-oxyde par exemple).

Conclusion

Le jury apprécie qu'un nombre important de candidats concourent avec un degré de préparation très sérieux et produisent des copies de très grande qualité.

Il convient toutefois d'encourager, chez les futurs candidats, l'analyse critique systématique des résultats qu'ils établissent et la capacité de transférabilité à un problème nouveau les compétences acquises pendant les deux années de préparation.