

3.1.B - CHIMIE - filière PC

I) REMARQUES GENERALES

Le sujet 2007 était composé de deux parties totalement indépendantes, chacune d'elle comprenant diverses sous parties pouvant être abordées séparément :

La première partie était consacrée à l'étude de l'enzyme flavocytochrome b2 : structure des enzymes et propriétés, cinétique enzymatique, étude de transferts électroniques dans un cycle catalytique, avec notamment quelques éléments de la théorie de Marcus.

La deuxième partie permettait d'étudier la synthèse d'un inhibiteur enzymatique : la Sphingofungine F. Comme pour les problèmes de chimie organique des années précédentes, cette synthèse permettait d'aborder de nombreuses réactions du programme et en l'occurrence ne semblait *a priori* pas poser de difficulté majeure.

Le sujet 2007, d'une longueur comparable à celui de l'année dernière, permettait non seulement de tester les connaissances des candidats sur des sujets classiques de chimie organique, mais aussi de tester l'adaptation de leur connaissances à l'étude, moins classique en classe de PC, d'une enzyme. Contrairement à l'année dernière, aucun candidat n'a abordé toutes les questions proposées cette année.

Comme l'année dernière, le jury a été très surpris du nombre important de copies qui reflètent une incompréhension profonde de nombreux aspects de base de la chimie : il n'y a alors ni précision, ni concision et encore moins de rigueur dans les raisonnements...

A l'inverse, certains candidats ont su montrer leur maîtrise des connaissances du programme, ce qui leur a permis de s'adapter efficacement aux questions les plus originales.

Un effort semble avoir été fait pour la présentation des copies qui est globalement correcte. Ainsi la numérotation des questions selon l'ordre indiqué sur le sujet semble maintenant être systématique : les futurs candidats sont invités à faire de même.

L'utilisation de la couleur est recommandée, en particulier pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles. Un soin particulier est demandé pour les figures, les représentations des molécules et bien sûr pour l'écriture : il est arrivé au jury d'être dans l'incapacité de lire un mot ou une phrase dans certaines copies « brouillons » !!

L'orthographe est toujours très insuffisante (accents, accords...). De même, l'utilisation de la ponctuation, en particulier de la virgule, semble inconnue à de très nombreux candidats.

II) REMARQUES PARTICULIERES

Nous espérons que ces quelques remarques pourront être utiles aux futurs candidats.

Chimie Générale

Q1. De très nombreuses copies commencent par une énormité (un hémiacétal, une α -énone, un énol, liaison peroxyde O-O, fonction nitrile, amidure d'acyl, polyuréthane, un dérivé azéotique, fonction hydrazine, fonction péroïque...), la réponse (fausse) « anhydride d'acide » a été donnée dans plus d'un quart des copies.

Q2. Question très rarement bien traitée : pour une enzyme donnée, toutes les molécules sont identiques, donc sa polymolécularité vaut 1.

Q4. De manière très surprenante, cette question a été très mal traitée *dans la majorité des copies*. Rappelons, à titre purement indicatif, l'énoncé des 4 règles (en fait deux règles et deux principes) :

Dans un atome polyélectronique :

Principe de stabilité : on remplit les sous-couches (n,l) par ordre d'énergie $E_{n,l}$ croissant.

Règle empirique de Klechkowski : l'énergie $E_{n,l}$ associée à une sous-couche (n,l) augmente comme $n+l$; à $n+l$ constant, $E_{n,l}$ augmente comme n .

Principe d'exclusion de Pauli : dans un atome deux électrons ne peuvent pas avoir leur quatre nombres quantiques identiques.

Règle de Hund : lorsque plusieurs électrons occupent des orbitales atomiques dégénérées, la configuration la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins parallèles est maximal.

La règle de Klechkowski ne se résume pas au Principe de stabilité, ni à un dessin, moyen mnémotechnique pour se souvenir de l'ordre énergétique des sous-couches. De même, cette règle donne l'évolution de l'énergie des sous-couches et non celles des orbitales atomiques, (encore moins celle des orbitales moléculaires !!...). Le fait qu'il ne peut y avoir que deux électrons dans une orbitale atomique est une conséquence du Principe de Pauli et non le principe lui-même.

Pour la règle de Hund, il doit clairement apparaître qu'elle concerne le cas où **plusieurs** électrons peuplent des orbitales atomiques **dégénérées**.

Q5. Eviter la formulation maladroite « les électrons de la couche 4s partent en premier », puisqu'on a l'ordre [Ar]3d 4s dans les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ...

Q6. De nombreux candidats ont donné +IV comme réponse, car ils ont calculé ce degré d'oxydation avec la méthode utilisée avec des liaisons covalentes : on ne peut pas calculer ainsi le degré d'oxydation de l'ion central d'un complexe, car on ne peut pas assimiler, en général, les liaisons de coordination avec des liaisons covalentes. Il fallait dans ce cas regarder la charge du ligand et celle du complexe, la réponse s'en déduisait aisément.

Les candidats ont donné des réponses allant de -XVIII à + XXVI !!

Noter que le terme « liaison dative » est obsolète depuis 10 ans.

Q8. De très nombreux candidats n'énoncent même pas le critère d'aromaticité de Hückel en répondant à cette question.

Q12. Certains candidats ne reconnaissent pas l'équation d'une droite...

Q18. Une très large majorité de candidat n'a pas tenu compte des unités données sur le graphique, en abscisse et en ordonnées. De même, la réponse est presque toujours donnée sans unité.

Q19. Pour montrer l'égalité des concentrations, il fallait faire un tableau d'avancement et ne pas se contenter de l'affirmer. L'égalité des coefficients stoechiométriques ne suffit pas à elle seule à justifier la réponse.

Chimie Organique

Q30. La définition donnée par les candidats est souvent peu rigoureuse, on rappelle qu'une réaction ou synthèse est stéréosélective, si, pouvant *a priori* aboutir à plusieurs stéréoisomères, elle conduit préférentiellement (par rapport à la statistique) voire exclusivement à l'un d'entre eux.

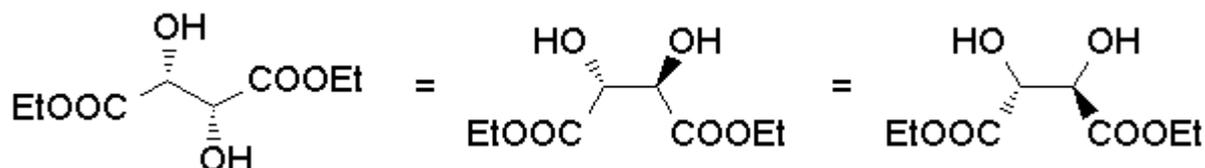
Q31. Les stéréoisomères des tartrate d'alkyle, comportant 2 atomes de carbone asymétriques identiquement substitués, est un grand classique, de nombreux candidats n'ont pourtant pas reconnu le stéréoisomère achiral « méso ».

Q32. Un nombre inquiétant de candidats ne reconnaissent pas la formation d'un cétal cyclique et donnent des réponses complètement aberrantes : crotonisation, aldolisation, estérification, déshydratation (intramoléculaire), SN_2 , oxydation d'un diester, carboxylation, déstérification, tautomérie céto-énolique, époxydation, C-alkylation, synthèse malonique, saponification, transésterification, réaction de Williamson, hydroxylation en anti, acylation de Friedel et Crafts, acétonisation, estherification...

Nous attirons l'attention des futurs candidats que l'utilisation de couleurs pour les flèches de mouvements électroniques rend les mécanismes bien plus lisibles. **De très nombreux candidats** n'ont pas compris que pour une réaction pouvant aboutir à un état d'équilibre, on doit utiliser des doubles flèches et non des simples flèches pour toutes les étapes du mécanisme.

Dans le mécanisme de la cétylation, certains candidats pensent gagner du temps en écrivant des étapes « type S_N1 intramoléculaire » comme des S_N2 intramoléculaire : ce procédé est bien sûr fautif.

Q34. Le passage entre les différentes formes dessinées ci-après pose des problèmes à de très nombreux candidats :



Q36. De très nombreux candidats ne commencent pas par former l'ester, ce qui conduit obligatoirement à des séquences réactionnelles aberrantes. L'utilisation de EtONa ou du LDA pour former l'ylure est **très rarement** justifiée. C'est pourtant un grand classique de la synthèse malonique...

Q38. Erreur fréquente : oubli d'un carbone au niveau de l'ester...

Q39. La réponse ne peut se réduire à l'acronyme d'un nom (en l'occurrence MCPBA), il faut donner une structure moléculaire.

Q40. La stéréochimie des atomes de carbone au niveau de l'époxyde été mal représentée dans la majorité des cas : il faut apporter un soin particulier à la représentation des molécules.

Q41. Pour l'équivalence des atomes d'azote : très peu de candidats écrivent correctement l'équilibre de tautomérie. L'attribution des pK_a a été rarement justifiée.

Q42. Trop de candidats écrivent une ouverture de l'époxyde.

Q43. Certains candidats qui ne doutent de rien, recopient le fragment cible donné en début de partie pour donner la structure de A.

Q44. Environ un tiers des candidats écrivent une protonation sur l'atome d'oxygène.

Q45. Ne pas utiliser = au lieu des double flèches.

Q53. On utilise un mélange « carboglace-acétone » et non de la carboglace seule.

Q54. Les conditions expérimentales sont rarement données complètement et correctement (il manque presque toujours le chauffage).

Florilège

Les « perles » suivantes ne figurent pas dans ce rapport dans le but de se moquer des candidats, anonymes, qui les ont rédigées. Elles visent simplement à rappeler qu'il est possible, un jour d'épreuve écrite, d'écrire d'immortelles « bévues », plus ou moins pénalisantes, plus ou moins inconscientes, mais qu'une simple relecture aurait permis d'éviter. L'orthographe a été fidèlement retranscrite...

Q1. « On crée une fonction éther-oxyde (il s'agit d'une fonction ester particulière) » et le candidat dessine un anhydride d'acide...

« Lors de la condensation de deux acides aminés, il se crée la fonction alcène suite à une aldolisation, suivit d'une crotonisation, s'il n'y a pas de crotonisation il s'agit d'une fonction énol qui y est créée ».

Q2. « Leur polymolécularité est l'amide » « La polymolécularité des protéines est de 3 car la polymolécularité de la fonction acide carboxylique est de 2 et que celle du groupe amino NH_2 est de 1 »

Q4. « Deux électrons ne peuvent avoir leur cinq nombres quantiques identiques » (tout augmente.)
« Pauli dit que les orbitales atomiques se remplissent d'abord avec un spin puis un deuxième » (La Palisse n'aurait pas dit mieux).

Q6. « Dans le cytochrome B, le degré d'oxydation du fer est 0 car l'atome de fer n'appartient pas à la molécule ».

Q8. « En effet, si la concentration initiale de S est infinie, cela signifie que S est en excès et va alors se comporter comme si c'était lui l'enzyme ».

« Lorsque $[\text{S}] \rightarrow \infty$, $v \rightarrow 1$: la concentration du substrat est tellement grande que la vitesse vaut toujours 1 ».

Q22. « L'étape cinétiquement déterminante est l'étape 2, car c'est la plus rapide ».
« L'étape cinétiquement déterminante est la plus rapide d'après le principe de Hammond ».

Q25. « $\ln 5 = 21/13$ donc $2 \ln 5 = 42/26$ » « $K_4^0 = -5$ ».

Q30. « Une synthèse stéréosélective signifie que l'on détermine les configurations des différents carbones asymétriques et des alcènes présents dans la molécule d'arrivée ».

« Synthèse stéréosélective : synthèse d'un composé isomère mais pas non-isomère ».

Q31. « Les carbones asymétriques sont en asterix ».
« Le tartrate de diéthyle présente 43 stéréoisomères donc il existe 32 stéréoisomères de C ».

Q32. « TsOH est une très bonne base, meilleur que HCl ».
« TsOH possède le rôle de solvant de la réaction qui se fait en éliminant l'eau ».

Q35. Un alcool peut être oxydé par « Bu/Li, Nickel de Raney, DNPH, H_2 sous pression et chauffage, carboglace, réactif de Schiff, zinc, organomagnésien, APTS, liqueur de Fehling, du nitrate d'argent ».

Q39 : Réactif pour la réaction d'époxydation d'alcènes : « Phi-O-O-O-Phi, DMPA (?), PCDB (?), PPDA (sic), Acide métachriloperoxybenzoïque, métachlorméthylphénylique, le peroxyde de peracide ».

Q42. Si est « sous Na, dans la colonne des alcalino-terreux, plutôt au milieu à droite, en bas, à gauche » « Si est un métal réducteur, c'est une réaction d'oxydoréduction » « Le silicium est dans le métal ».

Q44. « Sous contrôle thermodynamique, c'est le produit formé le plus vite qui est le majoritaire ».

Q47. « On a un carbone tétragonal plan ».

Q49. « Le dégagement gazeux est donc de l'iodure d'hydrogène HCl ».

Q53. Pour avoir -78°C au labo, on utilise « un mélange carbo-glace », « une température de -78° n'est pas possible au laboratoire avec un simple congélateur : on utilise peut-être une pompe à chaleur », « on fait le vide ».

« Au laboratoire, une température de -78°C est atteinte grâce à une recristallisation ».