

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année, qui est constitué de trois parties indépendantes, traite du glycérol, constituant utilisé dans de nombreux domaines industriels : produits pharmaceutiques et cosmétiques, biocarburants, constituants alimentaires... La première partie de l'épreuve traite de l'aspect expérimental de la synthèse du glycérol à partir des corps gras. La deuxième concerne quelques utilisations du glycérol dans la formulation de liquides antigel et en analyse chimique (titrage de l'acide borique). La dernière étudie quelques voies de valorisation du glycérol (conversion en acroléine, polymérisation, obtention d'éthers).

Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans le programme de première et de seconde années des classes préparatoires (cinétique, acido-basicité, complexation, solubilisation, diagrammes binaires, polymères, groupes caractéristiques alcène, carbonyle, dérivé halogéné...).

Le sujet fait appel à la fois à des questions de cours (ou d'application directe du cours), à des études nécessitant davantage de réflexion et à des points directement liés au domaine expérimental. Il permet de valoriser la réflexion des candidats plutôt que leur technicité calculatoire.

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. Ainsi sont décrits et analysés la recristallisation, l'influence des paramètres physiques température et pression sur le rendement de conversion du glycérol, le rôle des quantités de matière et du temps de réaction sur les caractéristiques des produits obtenus, les conditions d'activation ou de protection de groupes caractéristiques ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs introduits et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. Par exemple sont étudiées l'influence de la nature du solvant et celle du contre-ion sur la nature des produits obtenus ;
- proposer des modèles théoriques et les confronter aux données expérimentales. Quelques mécanismes réactionnels doivent ainsi être formalisés à l'aide des « flèches courbes » puis ensuite être rejetés ou validés par le croisement d'études expérimentales. Une modélisation structurale est par ailleurs appliquée à l'étude de la réactivité dans le cadre d'un contrôle orbitalaire ;
- maîtriser le vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés. Les qualificatifs adaptés doivent ainsi décrire les étapes des mécanismes et l'équation d'une réaction.

Analyse globale des résultats

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

La rigueur d'expression scientifique n'est pas toujours suffisante. À titre d'exemple, on peut citer la description du principe de la recristallisation basée, à tort, sur la « fusion » des tosylates plutôt que sur la variation de leur solubilité avec la température. La nécessité d'utiliser la quantité minimale de solvant n'est pas toujours indiquée. Par ailleurs, l'unité de répétition est parfois confondue avec la structure du monomère.

La description et l'analyse des techniques ou résultats expérimentaux ne sont pas menées avec une rigueur suffisante. Trop de candidats se contentent de paraphraser l'énoncé au lieu d'interpréter les résultats expérimentaux associés aux réactions de polymérisation. Certains oublient de tenir compte des conditions expérimentales dans leurs propositions de mécanisme (la présence de l'acide de Lewis dans la formation de la chlorhydrine par exemple).

La mise en œuvre et les applications des modèles sont souvent bien conduites, y compris lorsqu'il s'agit de questions ouvertes ou peu guidées. Nombre de candidats sont capables de conduire une réflexion complète à partir de l'utilisation d'un modèle (celui de Hückel dans l'étude de la réactivité par exemple) et d'écrire les mécanismes avec la rigueur exigée (les mécanismes de saponification ou d'acétalisation par exemple). En revanche, les limites des modèles sont peu évoquées (l'écart à l'idéalité par exemple).

Les résultats numériques sont trop rarement analysés ou même effectués (la faiblesse du rendement de synthèse, l'intérêt du glycérol lors du titrage par exemple).

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux candidats

I Synthèse du glycérol à partir des corps gras

I. A – Étude d'un protocole expérimental de saponification

Les erreurs ou imprécisions dans l'analyse du protocole sont très fréquentes. La nature des espèces entraînées d'une phase à l'autre par le catalyseur n'est pas toujours indiquée, l'utilisation d'eau glacée est souvent assimilée à une « trempe », les espèces éliminées par le rinçage ne sont pas toujours identifiées.

I. B – Mécanisme de la réaction d'hydrolyse basique des esters

L'écriture et la qualification des étapes des mécanismes sont en général bien indiquées. Un nombre relativement important de candidats mène à bien (parfois complètement) la confrontation théorie-expérience. En revanche les coupures alkyle et acyle sont souvent confondues.

II Quelques utilisations du glycérol

II. A – Utilisation du glycérol dans la formulation de liquides antigel

Le diagramme binaire est en général bien tracé, le théorème des moments bien appliqué et l'intérêt de l'utilisation du glycérol dans la composition des liquides antigel bien interprété. En revanche, l'équation de la portion du liquidus est rarement établie.

II. B – Utilisation du glycérol en analyse chimique

Le schéma de Lewis de l'acide borique ne fait pas toujours figurer la lacune électronique sur le bore et les doublets non liants sur les atomes d'oxygène.

L'écriture de l'équation de la réaction support du titrage de l'acide borique en présence de glycérol est rarement correcte. De ce fait, les déterminations de la stoechiométrie et de la constante de formation du complexe sont rarement effectuées.

III Des voies de valorisations du glycérol

III. A – Du glycérol à l'acroléine

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction est rarement déterminé et les résultats obtenus ne sont pas toujours commentés.

Le rôle du vide partiel effectué lors de la synthèse n'est pas toujours analysé. L'eau est souvent oubliée dans les constituants présents dans le flacon collecteur.

III. B – De l'acide acrylique aux polymères

La définition du degré de polymérisation est souvent imprécise, tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

Le rôle de la réticulation est souvent mal appréhendé : les candidats évoquent souvent la meilleure rétention d'eau ou la démultiplication des sites de fixation. En revanche, le mode d'action de l'agent réticulant est précisé correctement.

III. C – Du glycérol aux éthers de glycérol

Les conditions expérimentales ne sont pas toujours prises en compte dans l'écriture du mécanisme (l'activation par l'acide de Lewis, dérivé du bore ou le milieu basique dans la cyclisation).

Les caractéristiques du solvant (protogène, polaire ou dissociant) sont rarement évoquées dans l'analyse des résultats expérimentaux.

Conclusions

Le jury se réjouit qu'un nombre important de candidats se présentent au concours Centrale-Supélec avec un degré de préparation très sérieux et apprécie de mettre en valeur un nombre non négligeable de copies de très grande qualité.

Il encourage les candidats à analyser leurs résultats avec un regard critique, pendant les deux années de préparation. Par ailleurs, il convient de les entraîner à travailler la compétence à transposer des connaissances et capacités acquises dans un domaine ou sur un sujet donné, pour répondre à des questions ou résoudre un problème dans un autre domaine ou sur un objet nouveau.