

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année, constitué de quatre parties indépendantes, traite de la catalyse asymétrique.

La première partie de l'épreuve étudie la réaction d'hydrogénation et son application à la synthèse d'un médicament utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson. La deuxième s'intéresse à la synthèse d'un composé naturel par l'intermédiaire d'une organocatalyse (catalyse par un acide α -aminé) La troisième partie exploite les propriétés des enzymes dans le cadre d'une étude cinétique puis dans celui du dosage d'un exhausteur de goût commercial. Enfin, la dernière partie examine l'équilibre entre deux isomères de la menthone.

Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans les programmes de première et de seconde années des classes préparatoires PCSI et PC (orbitales moléculaires, structure de complexe, cinétique, acido-basicité, RMN, polymères, groupes caractéristiques alcène, carbonyle, dérivé halogéné).

Beaucoup de questions ne sont pas guidées et mettent le candidat face à des tâches complexes qui nécessitent :

- lecture et appropriation de documents aux formats divers, textes, photographies, tableaux, schémas de structures ou représentations orbitales, données chiffrées ;
- mise en place d'une stratégie pour utiliser ces informations et répondre à la question ;
- proposition et analyse de stratégies de synthèse ;
- validation de modèles par confrontation avec des données expérimentales.

La dimension expérimentale est particulièrement mise en avant :

- analyse de conditions industrielles ou de protocoles de laboratoire ;
- proposition de techniques de mesures et analyse critique des résultats ;
- utilisation de méthodes de suivi pertinentes.

Le sujet illustre aussi comment la chimie utilise régulièrement la démarche de modélisation :

- utilisation des orbitales moléculaires pour analyser la réactivité d'espèces chimiques ;
- modélisation simplifiée de systèmes complexes ;
- mécanismes en accord avec les observations cinétiques ou stéréochimiques.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire. Ainsi sont demandés le protocole expérimental de détermination de la valeur d'un pouvoir rotatoire spécifique et la méthode d'accès à une vitesse de réaction ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. Par exemple sont étudiées la nécessité d'activer ou de protéger des groupes caractéristiques dans une synthèse multi-étapes ;
- confronter un modèle aux données expérimentales dans le cadre d'une catalyse enzymatique par exemple. 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. Ainsi est-il demandé de nommer les étapes dans un cycle catalytique et de justifier l'appellation d'« organocatalyseur asymétrique » de l'acide α -aminé.

Analyse globale des résultats

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

Le vocabulaire scientifique est maîtrisé : la nature des orbitales moléculaires est correctement identifiée et nommée, la qualification des étapes du cycle catalytique bien spécifiée, la distinction catalyseur-précurseur justement précisée.

La rédaction des réponses n'est pas toujours effectuée avec la complétude requise, y compris pour les tâches simples : l'ensemble des caractéristiques d'un pouvoir rotatoire spécifique n'est pas toujours indiqué (20 % de bonnes réponses intégrales), le nombre de stéréoisomères de l'acide tartrique est souvent erroné (1/3 de bonnes réponses). Les stratégies de synthèse sont souvent trop sommairement expliquées.

Les analyses de documents ne sont pas toujours assez poussées : un certain nombre de candidats n'exploitent pas les données associées aux différents couples acido-basiques ou confondent les structures de l'acide glutamique et du GMS, par exemple.

La résolution de problème est rarement abordée et manifestement parfois volontairement évitée. Cette question numérotée **Q28**, dans l'énoncé pèse pourtant de tout son poids dans l'évaluation : elle intervient pour 12,5 % du barème global alors qu'elle ne correspond qu'à une seule question sur 40 au total. L'évaluation par le jury pour cette résolution de problème s'est effectuée à partir de la grille de compétences spécifiée dans le programme : « s'approprier » (3/10 de l'évaluation), « analyser » (2/10), « réaliser » (3/10) et « valider » (2/10). La moyenne des candidats sur cette question est de 2,26/10.

Les valeurs numériques ne sont généralement pas suffisamment commentées (la comparaison des pouvoirs rotatoires spécifiques de diastéréoisomères par exemple) et les unités ne sont pas toujours indiquées (pour les paramètres cinétiques de la catalyse enzymatique notamment).

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 du précurseur 3) et d'écrire les mécanismes avec la rigueur exigée (la fragmentation de Grob ou l'addition de Michaël). De même, les connaissances fondamentales du cours sont acquises.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

I Catalyse asymétrique par les métaux de transition

Il s'agit de la partie la mieux traitée par les candidats (la moyenne des notes se situe à 70 % du barème associé à cette partie).

Les erreurs ou imprécisions proviennent le plus souvent des schémas d'interaction orbitaire métal-ligand qui sont incomplets et de la séquence réactionnelle permettant d'obtenir la DIOP qui est trop peu explicitée.

II Catalyse asymétrique par des acides α -aminés ou organocatalyse asymétrique

La moyenne se situe à 38 % du barème correspondant à cette partie.

La lettre D associée à la longueur d'onde est très souvent à tort assimilée au caractère dextrogyre de la substance, qui en l'occurrence est lévogyre !

La forme prédominante de la (S)-proline n'est pas toujours bien représentée, les candidats n'exploitant pas les valeurs des pK_a des couples acido-basiques associées, fournies dans les données.

Les conditions expérimentales indiquées ne sont pas toujours suffisamment analysées : la chimiosélectivité du DIBAL n'est pas précisée, l'activation de l'alcool dans la réaction de Mitsunobu n'est pas explicitée.

III Catalyse asymétrique par des enzymes

Il s'agit, tant qualitativement que quantitativement, de la partie la moins bien traitée par les candidats (moyenne des candidats à 12 % de ce sous-ensemble).

L'analyse critique du modèle utilisé dans la détermination des paramètres cinétiques est très rarement effectuée : peu de candidats commentent la valeur du coefficient de corrélation linéaire de la courbe $1/v = f(1/[S])$ ou le mode de détermination de la vitesse de la réaction.

La résolution de problème est très peu traitée : 1/3 des candidats ne l'a pas du tout abordée. La compétence « s'approprier » (repérer comme facteurs importants pour la résolution la relation DJA/poids d'un adulte, la formule du GMS, la masse d'un sachet de soupe commerciale) n'est maîtrisée complètement que pour 5 % des copies où est abordée cette question ; la compétence « analyser » (comprendre et analyser le principe du dosage, utiliser la loi de Beer-Lambert) est quant à elle maîtrisée dans 25 % de ces mêmes copies. Deux pour cent des candidats ont réussi à traiter cette question correctement dans son intégralité.

IV Catalyse asymétrique acido-basique

La moyenne se situe à 20 % du barème associé à cette partie.

La représentation du monomère utilisé pour former le polystyrène est souvent erronée.

Le protocole expérimental permettant de déterminer le pouvoir rotatoire spécifique est souvent incomplet, nombre de candidats se contentant d'indiquer la mesure d'un angle de rotation associé à une seule concentration.

Il y a assez souvent confusion entre l'enthalpie standard de réaction dont la valeur est demandée et l'enthalpie libre standard de réaction.

Conclusion

Le jury se réjouit qu'un nombre important de candidats passent le Concours Centrale-Supélec avec un degré de préparation très sérieux et il apprécie de corriger un nombre non négligeable de copies de très grande qualité.

Le jury encourage les futurs candidats à s'exercer aux résolutions de problème au cours de leurs deux années de préparation et leur conseille de les aborder dans les sujets de concours. En effet, toute démarche de résolution engagée, même de manière partielle, peut se voir récompensé par le barème du fait de l'évaluation par compétences qui y est associée.