

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année, constitué de deux parties indépendantes, traite des avancées récentes dans le traitement de l'hépatite C. La première partie, à dominante inorganique, étudie la détection électrochimique du virus de l'hépatite C. La seconde, majoritairement organique, s'intéresse à la synthèse d'un antiviral utilisé dans le traitement de la maladie.

Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans les programmes de première et de seconde année des classes préparatoires PCSI et PC (orbitales moléculaires, courbes courant-potentiel, cinétique, acido-basicité, diagramme binaire liquide-solide, groupes caractéristiques ester, carbonyle, dérivé halogéné).

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

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

La dimension expérimentale est particulièrement mise en avant par le biais :

- d'analyse de conditions industrielles ou de protocoles de laboratoire ;
- de proposition de techniques de mesures et analyse critique de résultats.

Le sujet illustre aussi la manière dont la démarche de modélisation est mise en œuvre en chimie avec :

- l'utilisation des orbitales moléculaires pour analyser la réactivité d'espèces chimiques ;
- l'élaboration de mécanismes rendant compte des observations cinétiques ou stéréochimiques.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire. Ainsi est-il demandé de schématiser le montage expérimental permettant de tracer une courbe courant-potentiel ou d'analyser le traitement d'un alliage ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. Est étudiée par exemple la nécessité d'activer ou de protéger des groupes caractéristiques dans une synthèse multi-étapes par l'emploi de l'EEDQ ou du DBU ;
- confronter un modèle aux données expérimentales dans le cadre d'une réaction analogue à celle de Diels-Alder 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 par exemple demandé de nommer les différentes étapes du mécanisme de la réaction de Mitsunobu.

Analyse globale des résultats

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

Une coquille s'est glissée dans l'énoncé : permutation entre Asc et AscH_2 dans la question **Q11**. La plupart des candidats ont corrigé d'eux-mêmes. Néanmoins, le jury a tenu compte de cette erreur dans la notation des réponses apportées aux questions **Q11**, **Q12** et **Q15**.

Le vocabulaire scientifique est maîtrisé : la description des orbitales moléculaires est correctement effectuée, la qualification des étapes du mécanisme de la réaction de Mitsunobu est bien spécifiée.

La rédaction des réponses n'est pas toujours effectuée avec la complétude requise, y compris pour les tâches simples : il manque souvent un élément dans le montage à trois électrodes, la position relative des courbes dans les diagrammes potentiel-pH est insuffisamment exploitée.

La résolution de problème est rarement abordée et manifestement parfois volontairement évitée. La question **Q17** intervient pour plus de 7 % du barème global alors qu'elle ne correspond qu'à une seule question sur 42 au total.

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 (par exemple : l'analyse des caractéristiques et l'exploitation des orbitales du dioxyde de soufre dans l'étude de la réactivité) et d'écrire les mécanismes avec la rigueur exigée (par exemple : formation de l'anhydride mixte ou la dernière étape de l'obtention du Siméprévir). De même, les connaissances fondamentales du cours sont acquises.

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

I Détection électrochimique du virus de l'hépatite C

I.A – Fabrication d'une électrode d'or nanoporeuse

Q1. L'exploitation de la formule chimique de l'alliage pour déterminer les masses requises est parfaitement établie par 50 % des candidats. Dans certaines copies, la conservation de la masse totale n'est pas respectée.

Q2. L'évaluation graphique de la température sur le liquidus est correctement effectuée dans 70 % des copies. La température correspond parfois à tort à la température de fusion (non congruente) du composé défini.

Q3. L'allure de la courbe d'analyse thermique est parfois incomplète (il manque notamment le palier eutectique) ou insuffisamment annotée (le nombre de phases et/ou l'état physique associé ne sont pas toujours précisés). Seulement 25 % des candidats obtiennent la totalité des points sur cette question.

Q4. Il s'agit de l'une des questions les moins bien traitées du sujet, 2/3 des candidats n'obtenant aucun point sur cette question. Le jury avait pourtant décidé d'attribuer des points sur la formule du composé défini et sur les proportions ou quantités molaires et massiques des différentes phases. La nature hétérogène de l'alliage, peu classique il est vrai, a clairement gêné de nombreux candidats.

Q5. Le document-réponse est souvent incomplet (dans 50 % des copies), notamment parce que les couples de l'eau n'y figurent pas.

Q6. Les réponses apportées ne sont pas toujours rédigées avec la précision attendue. La distinction entre l'or — qui n'est pas altéré dans les conditions du traitement — et l'aluminium, qui lui au contraire est oxydé, n'est pas toujours clairement indiquée.

Q7. La question n'est abordée que dans 50 % des copies et pratiquement jamais dans son intégralité : la concentration molaire en soude n'est pas calculée, l'évaluation théorique et l'imprécision de mesure liées à une valeur très élevée du pH sont très peu explicitées.

Q8. Les diagrammes potentiel-pH sont ici encore insuffisamment exploités.

Q9. La nécessité d'obtenir une électrode nanoporeuse est rarement évoquée (15 % des copies seulement).

Q10. De nombreux candidats citent la précipitation du chlorure d'argent mais oublient la nécessité d'oxyder le métal argent.

I.B – Étude du principe de la détection chimique

Q11 et Q12. Le jury a fait preuve d'une grande tolérance sur les réponses apportées en raison de l'erreur d'énoncé. L'écriture de la demi-équation électronique, les calculs des nombres (ou de variation de nombres) d'oxydation comme les études structurales ont ainsi été récompensés.

Q13. Les montages schématisés sont souvent incomplets, il manque notamment sur de nombreuses copies le générateur dans le circuit électrique.

Q14. La description de l'électrolyte est souvent trop imprécise, les quantités (ou les concentrations) des ions chlorure et sodium sont rarement indiquées.

Q15. Cette question qualitative est bien traitée, même s'il manque parfois une description du palier de diffusion (le jury a été à nouveau tolérant sur la nature de l'espèce dérivée de l'acide ascorbique).

Q16. Très peu de candidats obtiennent l'intégralité des points sur cette question, notamment parce qu'ils ne tiennent pas compte du pH de la solution et/ou du potentiel de l'électrode de référence.

Q17. Cette résolution de problème n'est pas traitée dans 63 % des copies. Parmi les 1259 copies qui ont abordé cette question, la répartition des points est représentée dans la [figure 8.1](#) ; 31 copies ont obtenu la note maximale de 7 points attribuée à la question. La qualité rédactionnelle de la démarche scientifique est très différente d'une copie à l'autre. L'analyse et l'exploitation de la courbe étalon pouvant être déduites de la figure 4 sont parfois très qualitatives, parfois très poussées (avec prise en compte ou pas du facteur de dilution, de l'imprécision de lecture de la hauteur du palier de diffusion). Le commentaire — qui correspond à la compétence « valider » — sur les données figurant sur l'emballage du fabricant est trop succinct. Les candidats se contentent trop souvent de constater un écart entre la masse mesurée et la masse référencée sans proposer d'explication à cette observation.

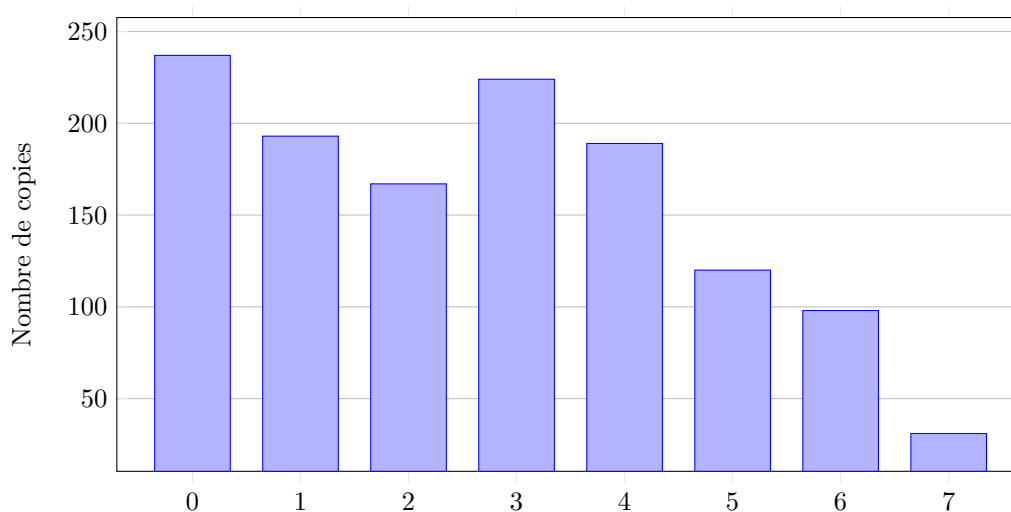


Figure 8.1 Points obtenus à la question 17 par les 1259 copies l'ayant abordée

II Synthèse d'un antiviral utilisé dans le traitement de l'hépatite C

II.A – Synthèse du Siméprevir à partir du synthon 4

Q18. La détermination des descripteurs stéréochimiques ne pose pas de problème majeur et la plupart des candidats justifient efficacement leur choix. En revanche, la justification de la chiralité n'est pas toujours apportée correctement.

Q19. La séquence réactionnelle est en général bien décrite mais le nombre de stéréoisomères est erroné, nombre de candidats n'ayant pas observé l'absence de nouveau centre stéréogène dans le composé 5 formé.

Q20 à Q29. Ces questions sont en général bien traitées par les candidats. Quelques imprécisions sont cependant relevées.

Q22. La mise en œuvre de la protection d'une fonction acide carboxylique est souvent mentionnée, mais la stratégie en termes de sélectivité n'est pas analysée.

Q25. La gêne stérique est souvent simplement évoquée alors qu'une référence claire à la stéréospécificité de la S_N2 (ou à l'inversion de Walden) était attendue.

Q27. Des confusions sur le type de réaction et/ou sur la nature du sous-produit gazeux (dihydrogène ou méthane au lieu d'éthène) sont parfois observées.

II.B – Étude de la synthèse du 3-sulfolène

Q30. Les conditions permettant de privilégier un contrôle cinétique ou thermodynamique de sélectivité sont globalement bien connues. Les réponses sont majoritairement exactes même si le sujet ne permettait pas de savoir si 8 heures était une durée courte ou longue pour cette transformation.

Q32. Un nombre relativement important d'erreurs est relevé, notamment avec des structures de Lewis conduisant à écrire AX_2E_2 , et de confusions entre géométrie moléculaire (coudée) et géométrie d'ensemble (trigonale plane).

Q34. L'identification de l'orbitale frontalière qui gouverne la réactivité du dioxyde de soufre n'est pas toujours effectuée avec suffisamment de rigueur, notamment parce qu'il manque les calculs des écarts énergétiques avec le butadiène.

Q36. Le principe d'un recouvrement maximal est généralement compris. En revanche, peu de candidats accompagnent leur réponse d'un schéma d'approche des réactifs selon des plans perpendiculaires pour illustrer leur propos.

Q38 et Q39. L'exploitation des données cinétiques est en général bien conduite, même si l'unité de la constante de vitesse est parfois absente ou erronée. Il est dommage que les candidats n'aient pas toujours pour réflexe de faire une analyse dimensionnelle pour déterminer une unité.

Q40 et Q41. L'analyse des résultats est parfois trop qualitative, certains candidats n'effectuant pas la comparaison des valeurs calculées des enthalpies libres standard de réaction (ou celles des constantes d'équilibre associées).

Q42. Les structures proposées sont souvent trop imprécises, nombre de candidats n'exploitant pas la stéréospécificité de la réaction étudiée.

Conclusion

Le jury se réjouit qu'un nombre important de candidats concourent au groupe Centrale-Supélec avec un degré de préparation très sérieux en chimie et il apprécie de mettre en valeur 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 s'y atteler dans les sujets de concours. Tout engagement dans la démarche, de résolution, même si elle n'est que partielle, est en effet positivement récompensé par le barème.