

Chimie

Présentation du sujet

Le sujet de cette année, constitué de trois parties indépendantes, traite de la synthèse et l'utilisation de seringues optiques permettant la photolibération localisée de principes actifs.

La première partie de l'épreuve s'intéresse à la comparaison des excitations mono et biphotonique pour les seringues optiques. La deuxième étudie une première seringue optique, l'ester cinnamique, en analysant en particulier la synthèse de ce composé ainsi que le mécanisme et le suivi de la photolibération du principe actif. La troisième partie aborde l'étude d'un deuxième type de seringue optique, sous forme d'oxazolone.

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 (spectroscopies UV-visible et de RMN du proton, acido-basicité, cinétique, thermodynamique, réactivité, groupes caractéristiques alcène, carbonyle, dérivé halogéné).

Le sujet comporte à la fois des questions de cours (ou d'application directe du cours), des études nécessitant davantage de réflexion et des questions directement en lien avec les aspects expérimentaux, conduisant à l'analyse de protocoles de laboratoire. Il permet de valoriser la réflexion des candidats plutôt que leur technicité calculatoire. Quelques questions ne sont pas guidées et proposent aux candidats des tâches complexes qui nécessitent :

- la lecture et l'appropriation de documents aux formats divers, textes, graphiques, tableaux, schémas de structures ou représentations orbitales, données chiffrées ;
- la mise en place d'une stratégie pour exploiter 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.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire et analyser l'influence de paramètres mis en jeu lors de transformations physiques ou chimiques. Ainsi est analysée l'apport de la spectroscopie de RMN pour le suivi d'une transformation chimique, est étudié le choix d'une température pour réaliser une transformation chimique, est commentée les caractéristiques d'un laser pour réaliser la déprotection du principe actif ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. Par exemple, sont étudiés le choix et le rôle des réactifs introduits lors d'une synthèse organique ainsi que les traitements pour isoler le produit d'intérêt, la nécessité de protéger des groupes caractéristiques dans une synthèse multi-étapes et le choix de groupes protecteurs adaptés ;
- confronter un modèle aux données expérimentales, notamment dans le cadre de l'étude cinétique de la photo-déprotection du principe actif, en utilisant des hypothèses simplificatrices permettant une résolution simplifiée puis en s'appuyant sur un programme Python. Une modélisation structurale est par ailleurs appliquée à l'étude de l'ouverture d'une oxazolone dans le cadre d'un contrôle de charge et orbitale ;
- maîtriser le vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés. Les qualificatifs adaptés doivent ainsi décrire ou justifier certaines propriétés.

Analyse globale des résultats

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question. Les candidats les plus efficaces ont réussi à aborder l'ensemble des questions proposées et les meilleurs en ont traité avec succès environ 80 %.

La quasi-totalité des candidats maîtrisent le cours et répondent aux questions les plus simples. Les structures des entités chimiques et les mécanismes réactionnels sont ainsi écrits avec rigueur. Les copies de très faible niveau sont très rares.

La plupart des candidats s'approprient pleinement le sujet et nombre d'entre eux n'hésitent pas à aborder les questions qui nécessitent une réflexion poussée ou un investissement temporel important : la moitié des candidats a ainsi abordé la question 25 identifiée comme ouverte, plus des deux tiers ont essayé de compléter le programme python par exemple.

En revanche, les questions qui nécessitent un raisonnement mathématique poussé sont beaucoup moins bien traitées. Les équations différentielles associées au modèle cinétique (**Q30**) ou la démonstration correspondant au choix de la température (**Q51**) sont parfaitement correctes dans moins d'un tiers des copies.

L'aspect expérimental de la discipline n'est pas toujours traité avec une analyse suffisante : les caractéristiques du solvant sont souvent mal précisées, les quantités de matière rarement complètement justifiées (moins d'un quart de réponses complètes en **Q42** et **Q44**).

Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

Cette partie, portant sur les caractéristiques des rayonnements utilisés pour déprotéger des entités chimiques, fait notamment appel à des connaissances relatives à la structure électronique des atomes, aux transformations d'oxydo-réduction. Une lecture attentive de l'énoncé et des documents fournis permet aux candidats de comprendre le cadre d'application d'une excitation biphotonique et sa mise en œuvre, à travers des questions progressives.

Q1. Cette question est bien traitée par la quasi-totalité des candidats.

Q2. Les équations proposées sont pour la plupart incorrectes. On attend l'équation de la réaction d'oxydo-réduction traduisant la réduction de Ti(IV) en Ti(III) par le zinc. De nombreux candidats n'identifient pas une transformation d'oxydo-réduction et modélisent seulement la complexation de l'ion Ti^{3+} par le ligand H_2O . Les demi-équations sont rarement ajustées correctement.

Q3. Dans l'ensemble, les candidats répondent de façon trop superficielle alors que les informations du sujet appellent à une démarche quantitative. Il ne faut pas se contenter d'évoquer l'inertie du gaz argon mais aussi indiquer la transformation qu'une atmosphère inerte permet d'éviter et identifier les espèces chimiques mises en jeu. Les réponses exploitant les données relatives aux potentiels standard d'oxydo-réduction (oxydation de Ti(III) par le dioxygène de l'air) ont été valorisées.

Q4. Cette question est généralement bien traitée. Il est à noter que la plupart des candidats proposent la configuration électronique complète de l'ion Ti^{3+} et non celle de valence, comme demandé.

Q5. Le remplissage du diagramme pose problème à de nombreux candidats, à cause d'un décompte erroné des électrons de valence du cation métallique ou du ligand, ou à cause d'un remplissage assez fantaisiste des orbitales.

Q6. La réponse à cette question est conditionnée par un remplissage correct du diagramme à la question précédente. Des transitions énergétiques entre niveaux dégénérés ont été vues dans de nombreuses copies.

Q7. Nombre de candidats ne parviennent pas à établir correctement le lien entre λ_1 et λ_2 . Une lecture attentive de l'énoncé peut apporter des indications sur lesquelles s'appuyer. Le lien entre la longueur d'onde et le spectre électromagnétique est ensuite correctement fait.

Q8. Une lecture attentive de l'énoncé et les questions précédentes ont permis à de nombreux candidats de proposer une réponse correcte à cette question.

Q9. De nombreuses erreurs apparaissent dans le calcul de la puissance moyenne du laser et les conversions d'unités posent très souvent problème. La comparaison avec la puissance de crête est ensuite correctement reliée à une moindre photo-dégradation.

Q10. La question, très guidée, conduit à des raisonnements cohérents de la part des candidats ayant répondu correctement à la question 7.

II Photolibération d'un alcool protégé sous forme d'ester cinnamique

Cette partie comporte 25 questions soit, à peu près la moitié du sujet et les candidats y ont effectivement obtenu quasiment la moitié de leurs points.

La sous-partie II-A aborde la synthèse d'un alcool protégé et met en jeu, pour l'essentiel, des connaissances de cours et une question de réflexion plus délicate.

Q11. Pour la comparaison dibrome/tribromure de pyridinium, en plus de la toxicité, une remarque sur l'état physique des espèces ou sur la volatilité du dibrome était attendue.

Q12 et Q13. Des réponses inadaptées sont proposées par les candidats qui n'ont pas identifié une réaction de Wittig.

Q14. Écrire que « l'on protège une fonction phénol pour éviter des réactions parasites » ne suffit pas. Il faut préciser la nature de la transformation qui se produirait sans la protection.

Q15. Question très proche du cours bien traitée par la plupart des candidats.

Q16. La synthèse de Williamson est quasiment systématiquement bien traitée. En revanche, l'acétal formé n'est pas souvent identifié ; par conséquent, la justification des conditions expérimentales de la déprotection n'est pas spécifiée.

Q17. Une justification, ligne par ligne, de la possibilité de choisir tel ou tel groupement protecteur pour la fonction alcool était attendue. Ce n'est pas la réaction de protection qui pose, à priori, problème mais la déprotection associée. Les risques liés à l'hydrogénation de l'autre double liaison $C=C$, l'hydrolyse de l'ester ou l'isomérisation de la double liaison sont rarement évoqués.

La sous-partie II-B, assez brève, aborde la photo-déprotection de l'éthanol. La plupart des candidats la traite correctement, avec la rigueur nécessaire associée à l'écriture des mécanismes. La relation de diastéréo-isomérisation entre les espèces Z et E est toutefois très souvent erronée.

La partie II-C aborde le suivi de la déprotection par RMN.

Q20. L'attribution des signaux (sans nécessairement identifier les protons éthyléniques) est en général correcte.

Q21. L'étude de l'évolution du spectre RMN en fonction du temps devait permettre de conclure que le produit E a totalement disparu au bout d'une heure. Peu de candidats précise cette analyse.

Q22. Le calcul des constantes de couplage est très rarement correct.

La sous-partie II-D consiste, pour l'essentiel, à analyser ou déterminer les pK_a de couples acido-basiques.

Q23. Le résultat de la mesure n'est indiqué correctement que dans un tiers des copies.

Q24. Les structures des entités acido-basiques sont en général correctement représentées mais une justification liée aux effets électroniques rarement apportée.

Q25. Seule question identifiée ouverte du sujet. Même si elle correspond à un TP assez classique, elle est relativement complexe car il faut écrire correctement la relation de Beer-Lambert lorsque deux composés absorbent dans un mélange quelconque et dans les conditions limites de pH ; ce qui exige une certaine rigueur dans les notations des concentrations et des coefficients d'absorption molaire. Il s'agit logiquement de la question la mieux rétribuée du sujet. Sept pour cent des candidats obtiennent l'intégralité des points. La moyenne se situe à 1,6 points sur 5.

Q26. Une analyse synthétique de cette partie était attendue : l'intervalle de pH des milieux biologiques correspond à peu près au domaine de prédominance de l'espèce AH^- , tout en permettant un passage d'une forme lipophile à une forme hydrophile.

La sous-partie II-E traite du suivi de la déprotection par fluorescence. Cette sous-partie, relativement plus difficile, a joué un rôle discriminant au niveau des candidats et permet de relever de graves lacunes en cinétique pour bon nombre d'entre eux.

Q27 à Q29. La relation entre absorbance et intensités I_0 et I_t est fautive pour la moitié des candidats. Une erreur à la question 27 avait forcément des répercussions sur les deux questions suivantes ; d'autant plus qu'il fallait correctement lire l'énoncé pour interpréter le rendement de fluorescence et bien voir que c'était l'intensité absorbée (donc la différence entre I_t et I_0) qui intervenait.

Q30 à Q32. Alors qu'il s'agit d'un modèle cinétique simple, un tiers seulement des candidats arrive à écrire correctement les 3 équations différentielles auxquelles obéissent les concentrations des espèces. Une analyse correcte de l'approximation du pré-équilibre rapide, et une équation de conservation juste sont ensuite nécessaires pour répondre à la question 31. Un à deux pour cent des candidats y arrivent.

Q33 à Q35. Compléter quelques lignes d'un programme python est proposé question 34. Dans les lignes d'initialisation des variables, on attend obligatoirement des valeurs numériques. Dans la fonction `f`, il s'agit d'implémenter les équations différentielles du système ; on accède aux concentrations des espèces par `Y[0]`, `Y[1]` et `Y[2]`. L'analyse de l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence est, dans l'ensemble, bien abordée.

III Photolibération d'un alcool protégé à partir d'une oxazolone

Q36. Le proton acide est correctement identifié dans la majorité des copies mais la justification attendue n'est pas toujours présentée avec rigueur.

Q37. L'utilisation de la pyridine est préférable afin d'éviter la saponification de l'ester par les ions hydroxyde. L'évocation d'une simple réaction parasite avec la soude n'est pas comptabilisée comme correcte.

Q38. Le mécanisme réactionnel de formation de F_1 est globalement bien écrit par la moitié des candidats. On devait reconnaître en milieu basique une aldolisation (addition nucléophile), suivie d'une crotonisation (élimination), puis une addition-élimination.

Q39. L'équation de la réaction d'oxydoréduction n'est correcte que dans environ 10 % des copies.

Q40. La transformation d'une amine (plus précisément énamine ici) par un chlorure d'acide ou un anhydride d'acide n'est proposée que par la moitié des candidats.

Q41. Le rôle précis de NaH est attendu. Il s'agit d'une base permettant de déprotonner le butan-1-ol afin de former sa base conjuguée, l'ion butan-1-olate.

Q42. La justification du choix des quantités de matière des espèces chimiques introduites nécessite leur calcul au préalable. Ces calculs sont correctement effectués dans la majorité des copies. En revanche,

moins d'un pour cent des candidats comprend que les ions butanolate vont réagir sur les deux fonctions ester du composé Oxa (via une addition-élimination), d'où la nécessité d'en prévoir 2 équivalents.

Q43. Très peu de candidats obtiennent le nombre de points maximal à cette question. Il s'agit de distinguer d'une part la phase organique et d'autre part la phase aqueuse (ions et molécules solubles dans l'eau)

Q44. La question est correctement abordée dans la moitié des copies. Signaler la « faible » température d'ébullition du dichlorométhane n'est pas un argument suffisant pour commenter le choix effectué. La non miscibilité du dichlorométhane et de l'eau est une propriété nécessaire. Enfin, la toxicité du dichlorométhane est un argument qui n'est pas en faveur du choix de ce solvant mais que l'on pouvait citer. Son utilisation nécessite donc de grandes précautions au laboratoire.

Q45. Le rendement est correctement calculé dans la moitié des copies.

Q46. Les sites électrophiles sont globalement bien identifiés mais la justification est souvent incomplète ou erronée (comparaison d'électronégativités et écriture de formules mésomères).

Q47. L'interprétation de la régiosélectivité dans l'hypothèse d'un contrôle frontalier n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux. Les candidats doivent proposer une justification basée sur le contrôle de charge.

Q48. Le mécanisme d'addition suivie d'une élimination est correctement écrit dans la moitié des copies.

Q49. L'estimation de l'enthalpie standard de réaction nécessite de faire le bilan des liaisons créées et rompues.

Q50. Il s'agit ici de justifier par un calcul thermodynamique que l'équilibre est en faveur de E'.

Q51. Cette question est traitée correctement dans sa totalité par moins de 10 % des copies. Il s'agit de mobiliser la relation de Van't Hoff afin de prédire l'effet de la température sur la constante d'équilibre thermodynamique puis de comparer le quotient réactionnel (constant) à la constante après perturbation. Le seul effet de la température sur K° est insuffisant pour conclure.

IV Conclusion

Q52. La question est abordée dans moins de 5 % des copies. Celles qui ont pris le temps de proposer des arguments ont été valorisées.

Conclusion

Les candidats ayant abordé avec sérieux la préparation sur les deux années auront trouvé là matière à réinvestir connaissances, méthodes et raisonnements. En revanche, le sujet a pu déstabiliser les candidats qui ont privilégié, au cours des deux années de préparation, une démarche de mémorisation-restitution de connaissances, car il était attendu des candidats qu'ils transposent leurs connaissances dans un contexte nouveau.

Lorsque les questions ne sont pas guidées, le jury valorise toute tentative de résolution argumentée et cohérente, même si elle n'aboutit pas.

En termes de communication enfin, la présentation des copies est globalement satisfaisante. Le jury invite les candidats à aérer leur copie pour en faciliter la lecture sur support numérique. L'utilisation d'un vocabulaire précis est la garantie de pouvoir aborder le sujet dans son ensemble.