

Composition de Chimie, Filière PC

Rapport de MM. Franck ARTZNER et Narcis AVARVARI, correcteurs.

L'épreuve de chimie comportait deux problèmes indépendants. Le premier consistait en une étude du polymère fluoré polytétrafluoroéthylène (PTFE), structurée en cinq parties indépendantes : propriétés structurales et thermodynamiques (**partie I**), synthèse par polymérisation radicalaire (**partie II**) et télomérisation (**partie III**), étude cinétique (**partie IV**) et étude mécanistique (**partie V**). Ces différentes parties faisaient appel, dans un premier temps, à l'étude énergétique de conformères et de diagrammes de phases p-T, ensuite, à des connaissances relatives à des grandeurs caractérisant un polymère, et, enfin, à des notions de cinétique de réaction.

Le deuxième problème proposait une synthèse du clovène, un sesquiterpène naturel. Les différents points de ce problème n'étaient pas véritablement indépendants, cependant, de nombreuses indications, présentes à diverses étapes de la synthèse, permettaient aux candidats de s'appuyer sur des intermédiaires dont les structures étaient données. L'étude de cette synthèse totale demandait principalement une bonne connaissance des réactions classiques en chimie organique, avec les mécanismes correspondants, et leur application dans les diverses étapes réactionnelles. Également, la maîtrise des notions de stéréochimie et de la corrélation entre la structure et les données spectroscopiques RMN et IR était nécessaire afin de bien résoudre ce problème.

Très peu de bonnes ou très bonnes copies ont été recueillies à la fin de l'épreuve. Aucun candidat n'a traité correctement plus de 85% de l'épreuve, ayant ainsi la possibilité d'obtenir la note maximale de 20/20, et 7 copies ont été sanctionnées par des notes éliminatoires.

Les notes des candidats français se répartissent selon le tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	29	2,3%
$4 \leq N < 8$	276	21,4%
$8 \leq N < 12$	700	54,4%
$12 \leq N < 16$	275	21,4%
$16 \leq N \leq 20$	7	0,5%
Total	1287	100 %
Nombre de copies : 1287		
Note moyenne 9,80		
Écart-type : 2,77		

Le pourcentage de réponses correctes aux questions est indiqué entre parenthèses pour chaque question.

Premier problème

Étude d'un polymère fluoré

Ce problème est une étude très complète d'un polymère et de ses dérivés que l'on trouve partout dans la vie courante, le téflon. Les parties étaient largement indépendantes ce qui a permis aux candidats les plus perspicaces de réaliser facilement plus de la moitié du problème. Cette première épreuve de chimie sur les polymères portait sur de nouveaux aspects introduits récemment au programme et sur des aspects plus classiques de diagramme de phase, d'analyse conformationnelle et de cinétique chimique. Un effort notable sur les applications numériques a rendu ces questions moins sélectives, tout en les rendant incontournables pour avoir une note correcte.

I. Propriétés structurales et thermodynamiques du PFTE

Cette partie cherchait à faire comprendre les liens entre les données microscopiques et les propriétés macroscopiques. Cette approche classique dans le domaine des polymères était basée sur une étude conformationnelle proche des études classiques du polyéthylène, avec les spécificités dues à l'encombrement stérique du fluor.

1.a) Cette question de cours sur les conformations a posé peu de problèmes (80%).

1.b) Un dessin correctement réalisé suivi de l'utilisation des données du problème donne un contact important (7%).

2.a) Une simple discussion basée sur les rayons de Van der Waals ou sur l'électro-négativité confirme les valeurs relatives des énergies des conformations les plus instables (44%).

2.b) Un dessin de la conformation IV met en évidence des contacts entre les fluors portés par des carbones en 1-3 (4%).

3.a) L'effet des conformations locales les plus stables sur la structure des chaînes a été donné par la grande majorité des candidats (74%).

3.b) Une simple division d'un demi tour par l'angle de la conformation IV bis n'a été que rarement réalisée (11%).

3.c) Un calcul géométrique permet de retrouver la valeur de la figure 2 (5%).

3.d) La barrière énergétique se déduit du nombre d'unités impliquées dans un pas d'hélice (6%).

4.a) Une simple définition n'aurait pas dû poser de problème (81%).

4.b) Et encore moins la relation de Clapeyron (63%).

4.c) Cela aurait évité des réponses du genre « la pression augmente avec la température » alors que le signe de la variation de volume était attendu (42%).

4.d) Une lecture des transitions de phases donne la séquence des trois phases à basse pression (80%).

5.a) Une augmentation du désordre dans les hélices permet de rendre compte des trois phases successives (4%).

5.b) La conformation instable est stabilisée par un apport d'énergie mécanique due à la pression (43%).

5.c) Toutes les conformations stables sont atteintes, ce qui déstructure la chaîne polymérique dans la phase liquide (13%).

6.a) Les définitions de base sont mal connues (57%).

6.b) Ce qui donne d'incroyables contresens (18%).

6.c) Les notions d'interactions intermoléculaires, comme les liaisons hydrogènes et la polarisabilité semblent inconnues de l'immense majorité des candidats (3%).

II. Synthèse du polytétrafluoroéthylène

1) Des connaissances basiques en nomenclature aurait du permettre de donner l'équation bilan (41%).

2) Cette question de cours a été mal traitée (33%).

III. Préparation de polymères fluoré par télomérisation

1) L'étude de la fragilité des liaisons à partir de leurs énergies donne le résultat (15%).

2.a) La définition et l'application numérique ont été correctement réalisées (49%).

2.b) Cette application numérique, plus difficile, a été sélective (15%).

2.c) Les deux résultats précédents permettent de trouver facilement l'indice de polymérisation (14%).

IV. Étude cinétique de la réaction de télomérisation avec amorçage radicalaire

1) Cette question classique de mécanistique a souvent généré une erreur d'un facteur 2 (61%).

2) La vitesse est proportionnelle à la concentration en monomères et en bouts de chaînes (66%).

3) La vitesse de terminaison est un processus bimoléculaire qui a été correctement traité (70%).

4) La simple écriture de la relation entre les vitesses de terminaison et d'amorçage permet de trouver la concentration en centres actifs (31%).

5.a) Cette concentration peut alors être réintroduite, sans difficulté particulière, dans la définition de l'indice de polymérisation (5%).

5.b) Les effets de la concentration en monomères sont évidents, mais le rôle de l'amorceur a été trompeur (20%).

V. Étude mécanistique de la réaction de télomérisation avec catalyse d'oxydo-réduction

1) Le simple remplacement du radical R dans le mécanisme a permis à la majorité de gagner facilement des points (50%).

2) Une évaluation sérieuse des degrés d'oxydations du catalyseur démontre le mécanisme de catalyse (23%).

Deuxième problème

Synthèse du clovène

Ce problème propose une synthèse du clovène, un composé tricyclique naturel, à partir de la cyclohexane-1,3-dione. Même si, a priori, il n'y a pas de partie indépendante, cinq produits intermédiaires de la synthèse sont indiqués, à savoir **G**, **I**, **L**, **P**, et **S**, ce qui permettait aux candidats de vérifier que les enchaînements réactionnels proposés aboutissaient au bon composé, et, en cas de difficulté, de reprendre la synthèse à partir d'un des intermédiaires donnés. Les réactions classiques en synthèse organique mises en jeu impliquent assez souvent des carbanions, dont la réactivité est mise à profit soit dans des réactions de substitution nucléophile inter et intramoléculaire, soit dans des réactions de cétylation. Souvent, la structure des produits obtenus lors des différentes étapes doit être confirmée par une analyse spectroscopique IR et/ou RMN. Également, des mécanismes réactionnels sont à préciser.

1. La molécule de clovène possède trois atomes de carbone asymétriques (82%).

2.a) Le spectre simulé rend compte de la structure 1,3-dicétonique, avec les protons déblindés du groupement CH₂ entre les deux C=O (90%).

2.b) La tautomérie céto-énolique conduit à un spectre expérimental plus complexe, néanmoins assez facilement interprétable à l'aide du tableau RMN donné en introduction (56%).

2.c) La conjugaison de la cétone avec le groupement énol conduit à l'abaissement de la fréquence de vibration (52%).

3.a) La réponse à cette question est donnée dans le paragraphe introductif, cependant, un tiers des candidats n'a pas su y répondre (70%).

b) La réaction conduit à la formation d'un éther éthylique (58%).

c) Le mécanisme classique implique la génération d'un carbocation, attaque de l'éthanol et élimination de l'eau (53%).

4.a) Les méthylènes α et γ de la cétone sont activés, le plus stable thermodynamiquement étant l'énolate en γ , car plus conjugué (12%).

4.b) Formation successive des énolates cinétiques en α , les carbanions intermédiaires réagissant par SN (34%).

4.c) L'anion bromure est meilleur nucléophile dans la substitution nucléophile (50%).

5.a) Réduction de la cétone en alcool par l'ion hydrure. Celui-ci étant réactif vis-à-vis de l'eau, il faut prendre des précautions (7%).

5.b) Addition nucléophile de H^- . Théoriquement on peut utiliser un quart de $LiAlH_4$ par mole de cétone **E** (32%).

5.c) **F'** est un céto-alcool qui se déshydrate facilement en **G**, qui est une cétone α, β -insaturée (6%).

6.a) Déprotonation en α du CO, suivie par une SN sur le réactif halogéné (82%).

6.b) Deuxième déprotonation sur le même atome de carbone, suivie par une SN intramoléculaire (76%).

6.c) Une cyclisation parasite par SN intramoléculaire peut conduire à un produit secondaire (25%).

7.a) Réduction de la double liaison $C=C$ conjuguée à la cétone (73%).

7.b) L'ozonolyse conduit à l'obtention d'une cétone et CH_2O en présence de Zn/acide acétique (47%).

7.c) Une question de sélectivité explique le choix des conditions d'hydrogénation (68%).

8.a) Il y a trois groupes CH_2 activés en α des deux $\text{C}=\text{O}$ (58%).

8.b) Le produit désiré est obtenu par déprotonation sur le CH_2 approprié et cyclisation par crotonisation (46%).

8.c) Deux autres produits de cyclisation sont, à priori, envisageables, en prenant en compte les autres protons acides (28%).

9.a) **N** est une cétone tricyclique saturée (45%).

9.b) Formylation en α pour obtenir **O** via un carbanion. **P** est obtenue par une addition nucléophile de l'amine sur le groupement $\text{CH}=\text{O}$, suivie par une déshydratation (19%).

10.a) Méthylation, déprotection et élimination du formyle pour obtenir **S**, ensuite réduction du $\text{C}=\text{O}$ en alcool (**T**) et formation d'un carbonate (**U**). Très peu de candidats ont répondu complètement à cette question (2%).

10.b) Décarboxylation thermique par mécanisme concerté pour obtenir le clovène **A** (13%).

10.c) La méthylation sélective explique la stratégie de protection - déprotection (21%).

10.d) À l'étape **4.b)** on fixe la stéréochimie du clovène, ensuite la réduction de **L** en **M** peut conduire à un autre diastéréoisomère. Pratiquement aucun candidat n'a répondu à cette question (0%).