

## Composition de Chimie, Filière PC

Rapport de MM. Narcis AVARVARI et Mathieu PUCHEAULT, correcteurs.

L'épreuve de chimie comportait deux problèmes indépendants.

Le premier problème consistait en l'étude de deux synthèses d'un même produit l'arborone, composé entrant dans la composition de plusieurs parfums. Les deux parties totalement indépendantes étaient de longueur et difficulté similaires. Une bonne maîtrise des notions de base de la synthèse organique était nécessaire pour bien appréhender les questions soulevées. De même, une bonne connaissance des mécanismes et de la stéréochimie associée permettait au candidat de résoudre la majorité des questions. De nombreuses aides (structures intermédiaires, analyses RMN ou IR) réparties tout au long de l'épreuve permettait d'accompagner le candidat en corroborant les hypothèses formulées et de repartir sur des bases saines.

Le deuxième problème comportait une étude de différents composés du titane sous des formes variées. De manière similaire, les deux parties indépendantes abordaient successivement les propriétés électrochimiques des oxydes et complexes du titane (**Partie I**) puis une analyse thermodynamique justifiant les propriétés de mémoire de forme d'un alliage de titane : le nitinol (**Partie II**). Une bonne connaissance des notions de bases associées aux concepts de diagrammes E-pH ainsi que de courbe intensité-potentiel permettait de résoudre aisément la première partie. Quoique moins évidente, la deuxième étude pouvait être résolue en écrivant les principes de la thermodynamique et en proposant une interprétation logique des résultats obtenus.

Il est à noter que de nombreux candidats ne prennent apparemment pas la peine de lire les paragraphes d'introduction aux problèmes ce qui se révèle la plupart du temps fâcheux car de nombreux indices (voire réponses!) s'y trouvaient. Une lecture attentive du sujet permet également d'éviter de répondre à des questions non posées et de se concentrer sur les réponses effectivement demandées. De plus, il est énervant de voir les candidats éviter systématiquement de répondre aux questions faisant appel à leur sens chimique et où la réponse ne consiste pas en l'écriture d'une formule ou équation. Cela donne une impression générale que le candidat concerné a appris bêtement à résoudre un problème sans même comprendre les concepts associés. Enfin une méconnaissance généralisée du cours a handicapé de nombreux candidats puisqu'une partie significative des points étaient attribués sur des questions directement tirées du programme ce dont moins d'un tiers des candidats a profité.

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 90% de l'épreuve, ayant ainsi la possibilité d'obtenir la note maximale de 20/20, et 9 copies ont été sanctionnées par des notes éliminatoires. Les notes des candidats français se répartissent selon le tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	46	3,6%
$4 \leq N < 8$	414	32,2%
$8 \leq N < 12$	604	47 %
$12 \leq N < 16$	204	15,9%
$16 \leq N \leq 20$	17	1,3%
Total	1285	100 %
Nombre de copies : 1285		
Note moyenne 9,08		
Écart-type : 2,96		

Le pourcentage de réponses ayant eu le maximum de point aux questions est indiqué entre parenthèses pour chaque question.

## Premier problème Synthèse de l'arborone

La résolution de ce problème reposait sur une bonne connaissance de base des mécanismes réactionnels associés aux réactions classiques du programme. De nombreuses structures intermédiaires (E, F, K, N, O, T, V) permettaient aux candidats d'étayer leurs hypothèses et de repartir éventuellement au milieu de la synthèse sans avoir résolu exactement les questions précédentes. En outre, quelques questions générales pouvaient être résolues de manière totalement indépendante des synthèses proposées. Lors de la correction de ce problème, il fut particulièrement décevant de constater que la majorité des candidats (> 85%) ne maîtrise absolument pas les définitions et différences entre les concepts d'énantio-, diastéréo-, régio- et chimiosélectivité et répond de manière complètement aléatoire aux questions associées. Il est à noter que seule une faible proportion de candidat (< 20%) conserve des difficultés à identifier les sites électrophiles et nucléophiles ce qui engendre inévitablement une grande confusion dans l'écriture des mécanismes.

### I. Synthèse « Givaudan »

**1.a)** Cette question de cours n'aurait pas du poser de problème (55%).

**1.b)** Le mécanisme d'addition conjuguée sur la cétone  $\alpha, \beta$ -insaturée ne fut correctement écrit que par une minorité de candidat qui pour la plupart n'ont pas pris la peine de répondre à la deuxième partie de la question dont la réponse figurait dans l'énoncé (37%).

**1.c)** La diastéréosélectivité de la réaction ne fut repérée que par une partie infime des candidats (8%).

**1.d)** La formation de l'alcool aurait du être expliquée plus fréquemment (38%).

**2.a)** Seule l'équation bilan était demandée et non le mécanisme. Malgré tout, de nombreux candidats conservent des difficultés inexplicables pour équilibrer une réaction en synthèse organique (38%).

**2.b)** Si les techniques pour améliorer les rendements d'une estérification sont finalement bien connues, la structure de l'ester obtenu fut généralement incomplète voire fautive (19%).

**3.a)** Cette question de cours fut dans l'ensemble bien réussie (80%).

**3.b)** Même si la plupart des candidats connaissaient la réponse à la question, trop souvent, l'équation bilan proposée ne s'avérait pas équilibrée (52%).

**3.c)** Cette question fut globalement assez bien réussie (70%).

**3.d)** En revanche, les explications les plus farfelues ont pu être lues en réponse à cette question, comme « l'influence de la gravité rend le groupement X plus prompt à se mettre vers le bas ». L'écriture des conformations associées aux états de transitions fut dans la grande majorité des cas bâclée voire totalement incorrecte (23%).

**3.e)** Il est à noter que si la structure du composé fut généralement correctement écrite, l'attribution des configurations des carbones asymétriques de la molécule a de manière inexplicable posé de nombreux problèmes aux candidats (42%).

**4.a)** Après formation du carbanion en alpha du carbonyle, stabilisé par mésomérie, le produit d'alkylation a été trouvé par une grande partie des candidats (40%).

**4.b)** De manière similaire cette question n'a pas posé trop de problème (65%).

**4.c)** Pour une grande partie, les candidats ont vu l'analogie entre la réponse demandée et l'exemple fourni dans l'énoncé, où il suffisait finalement de remplacer un carbone par un oxygène (56%).

**4.d)** Quoique simple bilan de la synthèse, cette question n'a malheureusement rencontré qu'une attention minime, mais l'infime pourcentage des candidats qui a daigné y répondre a en général conclu de manière correcte et engrangé des points faciles (4%).

## II. Synthèse de Corey

**1.a)** Question de cours sur la réaction de Diels et Alder, cependant un quart des candidats n'y a pas répondu de manière satisfaisante (77%).

**1.b)** Encore une question classique de stéréochimie, ici associée aux réactions de cyclo-

isomérisation. Si certains ont dessiné plus de 16 isomères, une grande partie des candidats a correctement attribué la configuration des deux atomes aux deux énantiomères obtenus en quantité égale, ce qui ne conférait à l'ensemble aucune activité optique (37%).

**1.c)** Si la configuration du carbone asymétrique en alpha de l'azote (lui-même asymétrique) a quasiment toujours été trouvée de manière adéquate, trop d'erreurs ont été commises en attribuant des configurations aléatoires à des atomes non asymétriques (le bore ou d'autres carbones). Enfin seuls quelques candidats maîtrisent apparemment la notion d'énantiosélectivité. (19%)

**2.a)** L'acide carboxylique obtenu après oxydation est converti en sa base conjuguée carboxylate en présence d'ion  $\text{HCO}_3^-$  (45%).

**2.b)** Si les candidats ont en général su dessiner un ion iodonium ponté, la suite du mécanisme a posé plus de problèmes alors qu'une simple ouverture de l'ion ponté par attaque nucléophile du carboxylate conduisait directement au produit dont la structure était écrite dans l'énoncé (47%).

**2.c)** En formant l'ion  $\text{I}_3^-$ , une meilleure solubilité de  $\text{I}_2$  dans l'eau est obtenue (12%).

**2.d)** Seuls très peu de candidats ont pensé à évaluer les conditions expérimentales, conclu à une prédominance d'un mécanisme E2, puis cherché combien de protons se trouvaient dans la molécule N dessinée en position antipériplanaire par rapport à l'iode. La comparaison des basicités relatives des azotes du DBU a donné lieu à des explications vagues, rarement exactes (4%).

**3.a)** S'il n'était pas demandé d'expliquer en intégralité les données RMN fournies dans l'énoncé, le candidat pouvait s'appuyer sur celles-ci afin de confirmer que le produit correspondait bien à l'ouverture de la lactone par transestérification (9%).

**3.b)** Outre la nomenclature qui reste un mystère pour une grande majorité, le mode opératoire de la préparation du PCC aurait pu permettre au candidat de confirmer la structure obtenue (9%).

**4.a)** Comme indiqué dans l'énoncé, un cyanocuprate lithié se comporte comme un organocuprate lithié et réalise une addition 1,4 sur l'énone précédente. L'attribution de la stéréochimie du centre créé ne posait pas de problème et pouvait être aisément confirmée aux questions suivantes en utilisant la structure T (31%).

**4.b)** Encore une équation bilan, rarement équilibrée en faisant intervenir le diméthylsulfure (6%).

**5.a)** La protonation favorise les équilibres céto-énoliques et conduit à une aldolisation intramoléculaire suivie d'une crotonisation. La majorité des candidats a identifié la transformation en cause à cette question mais beaucoup d'entre eux, n'ayant pas prêté

attention aux conditions expérimentales, ont détaillé le mécanisme en conditions basiques (16%).

**5.b)** Finalement assez peu de candidats ont justifié la différence de réactivité entre un aldéhyde et un ester (20%).

**6.a)** Plusieurs séquences pouvaient être envisagées mais à titre d'exemple, une réduction complète en alcool primaire en utilisant l'hydrure de lithium et d'aluminium suivie d'une oxydation ménagée au chlorochromate de pyridinium présenté précédemment dans l'énoncé permettait d'obtenir le maximum de points à cette question (29%).

**6.b)** La synthèse était énantiosélective. Malheureusement, cette question n'a rencontré qu'un infime intérêt de la part des candidats, apparemment impatients de passer au deuxième problème (1%).

**6.c)** Quelques candidats ont pertinemment conclu en quelques mots sur les différences de perception de différents stéréo-isomères dues à la chiralité des récepteurs olfactifs (20%).

## Deuxième problème

### Autour du Titane

Ce problème est constitué de deux parties complètement indépendantes, ayant cependant comme élément commun le titane. La première partie traite de la corrosion humide du titane en faisant appel dans un premier temps aux diagrammes potentiel-pH, et ensuite aux courbes intensité-potentiel de l'électrode de titane dans différents milieux. La deuxième partie propose une étude thermodynamique d'un alliage à mémoire de forme, le nitinol, de composition stoechiométrique NiTi. Dans un premier temps, l'alliage est étudié en absence de contrainte mécanique, afin d'identifier les conditions d'existence de deux phases, l'austénite (haute température) et la martensite (basse température). Ensuite, l'alliage est étudié sous contrainte mécanique, apparaissant dans l'expression de l'enthalpie libre. Enfin, suite à l'analyse de la transformation martensitique réelle, une application de ce type d'alliage en médecine est proposée.

#### I. Etude de la corrosion humide du Titane

##### 1. Le diagramme potentiel-pH du titane

**1.a)** Cette question de cours a posé peu de problèmes (80%).

**1.b)** L'application correcte de la relation de Nernst en tenant compte du pH permettait de trouver les valeurs demandées après des calculs numériques simples. Environ la moitié des candidats a trouvé correctement les deux valeurs de potentiel (45%).

**1.c)** En solution aérée l'oxygène est l'oxydant le plus fort, alors qu'en solution désaérée

l'eau joue ce rôle (23%).

**2.** Interprétation de la corrosion humide du titane à l'aide de la courbe intensité-potentiel d'une électrode en titane

**2.a)** En solution désaérée ce sont les protons qui se réduisent en dihydrogène (36%).

**2.b)** La vague d'oxydation anodique correspond à l'oxydation progressive du titane en Ti(II), puis en Ti(III). L'interprétation correcte de ces phénomènes a posé beaucoup de problèmes (2%).

**2.c)** La passivation progressive du titane par une couche de  $\text{TiO}_2$  explique l'allure des courbes (38%).

**2.d)** La couche de  $\text{TiO}_2$  passive l'électrode (15%).

**2.e.1)** En milieu désaéré se sont les protons qui sont réduits, alors qu'en milieu aéré l'oxygène est réduit en premier (9%).

**2.e.2)** Il s'agit des demi-réactions électrochimiques (13%).

**2.f)** Sur la courbe cathodique la réduction de l'oxygène est observée. Très peu de candidats ont tracé correctement cette courbe en indiquant les réactions redox mises en jeu (7%).

**2.g.1)** A cette concentration, la forme totalement complexée est majoritaire (40%).

**2.g.2)** La formation d'un complexe stable avec l'ion  $\text{F}^-$  est responsable de l'absence de la couche de passivation, d'où le palier de diffusion (10%).

**2.g.3)** Les ions chlorures ne forment pas de complexes stables dans l'eau avec les ions  $\text{Ti}^{4+}$  (9%).

**2.g.4)** Le titane est résistant à la corrosion, en absence d'ions  $\text{F}^-$ , d'où ses nombreuses applications (22%).

## II. Etude d'un alliage à mémoire de forme : le Nitinol

### 1. Mélange idéal sous contrainte nulle

**1.a)** Cette question de cours a généralement été bien traitée par les candidats l'ayant abordée (50%).

**1.b)** Il s'agit de deux droites ; celle de l'austénite ayant la pente la plus abrupte (33%).

**1.c)** L'intersection des deux droites donne la température d'équilibre (37%).

**1.d)** La transformation est exothermique (51%).

**1.e)** En constatant que l'entropie de chacune des deux phases ne varie pas avec la température, deux segments de droites parallèles à l'abscisse sont obtenus créant une discontinuité à la température d'équilibre. A cette température, l'entropie totale est la somme des entropies respectives des deux phases en équilibre pondérée par la fraction molaire de chaque phase (8%).

## **2. Transformation isotherme sous contrainte**

**2.a)** Le produit est homogène à une pression (42%).

**2.b)** La comparaison des expressions différentielles des potentiels thermodynamiques en tenant compte de la contrainte permettait de retrouver le travail mécanique élémentaire (4%).

**2.c)** Question simple, résolue par pratiquement tous les candidats qui l'ont abordée (55%).

**2.d)** L'intégration de l'expression simplifiée du point précédent pour les deux phases A et M conduisait aux fonctions respectives (38%).

**2.e)** Il s'agit de deux plans non parallèles (2%).

**2.f)** Dans ce cas, l'équilibre entre les deux phases correspond à l'intersection des deux surfaces (22%).

**2.g)** L'égalité des deux enthalpies libres à l'équilibre, avec les expressions trouvées au point **2.d)**, permettait d'identifier la pente de la courbe et en même temps la comparer à la relation classique de Clapeyron (10%).

**2.h)** Très peu de candidats ont tracé la droite correspondante en tenant compte des hypothèses utilisées (4%).

## **3. La transformation martensitique réelle**

**3.a)** En prenant en compte le sens du parcours du cycle d'hystérésis, il était relativement facile d'attribuer les quatre points comme des températures de début ou de fin de transformation (9%).

**3.b)** Il s'agit du même type de droites que celle du point **2.h)**, avec, en plus, un domaine commun d'existence aux deux phases, correspondant au cycle d'hystérésis (0.5%).

**3.c)** Le ressort peut être préparé sous la forme finale souhaitée à haute température, dans la phase A, ensuite il est comprimé en phase M en abaissant la température, introduit dans l'artère et revient à la forme initiale en se réchauffant. D'autres solutions pouvaient être envisagée conduisant au même résultat, mais incompatibles avec les contraintes médicales ; il n'est par exemple pas possible « d'abaisser la température corporelle du patient à 17°C » comme cela a été proposé ! (5%).