

Composition de Chimie, Filière PC

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

L'épreuve de chimie comportait deux problèmes indépendants. Le premier, construit autour des aimants samarium-cobalt, proposait dans un premier temps une étude de la séparation des terres rares avec des agents chélatants organiques, ensuite des aspects structuraux de l'élément samarium étaient abordés, pour terminer avec une étude thermodynamique du diagramme binaire Sm-Co et la structure d'un des alliages Sm-Co utilisé dans les aimants permanents. Le deuxième problème proposait une synthèse stéréocontrôlée d'un dérivé de l'acide podocarpique, le (\pm) O-méthylpodocarbate de méthyle.

Le premier problème faisait appel, dans un premier temps, à des connaissances d'équilibres de séparation et complexation, avec un accent sur le rôle du pH. Ensuite, des notions de cristallographie étaient requises afin de savoir aborder la partie concernant la structure de l'élément samarium et celle de l'alliage Sm-Co. Enfin, il fallait savoir interpréter et utiliser un diagramme de phase binaire d'un alliage solide, en occurrence celui du mélange Sm-Co.

Le deuxième problème demandait principalement une bonne connaissance des réactions classiques en chimie organique, avec les mécanismes correspondants, et leur application dans la synthèse totale d'un dérivé de l'acide podocarpique. Egalement, 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.

Même remarque que l'année dernière, très peu de bonnes ou très bonnes copies ont été recueillies à la fin de l'épreuve. Cinq candidats ont traité correctement plus de 85% de l'épreuve, ayant ainsi obtenu la note maximale de 20/20, et neuf copies ont été sanctionnées par des notes éliminatoires.

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

$0 \leq N < 4$	76	5,8%
$4 \leq N < 8$	482	36,5%
$8 \leq N < 12$	488	37,0%
$12 \leq N < 16$	235	17,8%
$16 \leq N \leq 20$	39	3,0%
Total	1320	100 %
Nombre de copies : 1320		
Note moyenne 8,92		
Écart-type : 3,51		

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

Premier problème

Préparation d'un aimant samarium-cobalt

Ce problème, qui porte sur la purification et l'utilisation des lanthanides dans les aimants permanents, comporte quatre parties largement indépendantes. Peu de candidats ont su profiter de cette possibilité qui leur était offerte. De la même manière, nous conseillons une lecture attentive des sujets afin que les candidats identifient les parties indépendantes, et surtout comprennent l'esprit du problème et ses objectifs scientifiques. Cela éviterait des réponses non cohérentes à des questions posées plusieurs fois, ou à des questions dont la solution est indiquée dans la suite du problème ou simplement dans le titre de la question. On peut enfin noter que beaucoup de candidats ne sont pas assez à l'aise sans calculatrice et comme chaque année les questions faisant appel à une application numérique sont traitées dans moins de 10% des copies, et deviennent ainsi un élément important de sélection.

Les réponses à la question préliminaire démontre des lacunes importantes sur l'histoire du tableau périodique. En effet, un grand nombre de candidats ont proposé que les lanthanides occupaient la même case pour de simples raisons de place (5%).

I. Séparation des éléments des terres rares

Cette partie de chimie de solutions ne comporte aucune difficulté, et consiste à retrouver une courbe de dosage entre deux milieux de natures différentes. Moins d'un quart des candidats à réussi à passer la deuxième question. La grande majorité n'a pas été capable de coupler deux équilibres, ni même de les écrire correctement.

1. Etude de l'extraction

1.a) L'échange de cations s'accompagne du transfert du ligand de la phase aqueuse vers la phase organique (78%).

1.b) Le calcul du coefficient de partage est immédiat, et l'effet du pH sur le partage évident (36%).

1.c) Les caractéristiques demandées de la structure chimique étaient données dans la deuxième partie (23%).

2.a) Le passage au logarithme de la formule trouvée lors de la question précédente, sans faire d'erreur de signe, puis, l'écriture de la variation du rendement donnaient les formules recherchées (26%).

2.b) Le saut de pH a lieu en moins de 4/3 d'unité de pH (18%).

2.c) Le pH de demi-équivalence, qui en est déduit, est sensible à la fois à la concentration en ligand et la constante d'équilibre (16%).

2.d) Le graphe a une allure sigmoïdale classique pour les dosages (14%).

2.e) Un pH intermédiaire entre les deux pH de demi équivalence fournit une faible sélectivité qui nécessite plusieurs étages de séparation (8%).

3.a) Trop peu de candidats ont trouvé que la dés extraction est favorisée en milieu acide (13%).

3.b) L'écriture du coefficient de distribution en y faisant apparaître le pH démontre que l'efficacité augmente en milieu basique (23%).

3.c) Il est donc nécessaire de faire un compromis (23%).

2. Séparation de deux ions lanthanides

Trop peu de candidats ont su reprendre le problème au niveau de cette partie indépendante, et peu ont été capables de mener des calculs simples sans calculatrice.

1) Les conditions sont remplies pour avoir un bon ligand grâce aux doublets des oxygènes et aux longues chaînes hydrocarbonées (27%).

2.a) Le rapport des coefficients de distribution est égal au rapport des constantes d'équilibre (57%).

2.b) La différence de pH entre les deux terres rares est de l'ordre de 0,1 unité de pH (30%).

3.a) Un calcul simple, tenant compte à la fois des constantes et de la conservation de la matière, permet de trouver le résultat (11%).

3.b) Le nombre de candidats ayant répondu à cette question est très bas par rapport à la difficulté de la question (9%).

4.a) Le même type de calcul permet de trouver le résultat (6%).

4.b) Cette question sans plus de difficulté a posé beaucoup de problèmes (4%).

4.c) Il y a enrichissement et la répétition du procédé est possible (5%).

II. Propriétés structurales du samarium

Une majorité des candidats a su répondre à des questions traitées en cours.

a) Cette question n'a posé aucun problème (93%).

b) un quart des candidats ne connaissent pas la relation entre la maille et le rayon des atomes (76%).

c) Les sites octaédriques sont connus (88%).

d) Et leur nombre aussi (75%).

e) Il en est de même pour les sites tétraédriques (80%).

f) Le calcul de leur nombre a posé des problèmes (50%).

III. Les aimants samarium-cobalt

Cette partie de cristallographie a posé plus de problèmes souvent liés à la rigueur des comptages et des atomes équivalents.

1.a) Le composé à 75% n'a pas posé de problème, tandis que le composé $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ a démontré que l'absence de calculatrice laissait les candidats écrire des résultats surprenants (8%).

1.b) La lecture du diagramme de phase est maîtrisée par les candidats (69%).

2.a) Le dénombrement d'atomes dans une maille ne devrait pas poser autant de problèmes (24%).

2.b) L'évaluation de la coordinence est assez simple (18%).

2.c) La relation est trouvée en raisonnant suivant une arête d'un plan B de la maille (54%).

2.d) Le rayon du Samarium s'en déduit facilement (39%).

Deuxième problème

Synthèse stéréocontrôlée du (\pm) O-méthylpodocarpate de méthyle

Ce problème, qui propose une synthèse stéréospécifique d'un dérivé de l'acide podocarpique, est organisé en trois parties qui peuvent être traitées de manière indépendante. La première partie concerne la synthèse d'une tétralone, utilisée par la suite comme produit de départ dans la préparation du (\pm) O-méthylpodocarpate de méthyle. Seulement trois réactifs organiques doivent servir dans cette première synthèse, dont les différentes étapes sont laissées au choix des candidats. La deuxième partie propose la synthèse d'un dérivé bicyclique, intermédiaire clé dans la préparation du produit final. Une grande variété de réactions est mise en jeu, la structure des produits obtenus lors des différentes étapes devant être souvent confirmée par une analyse spectroscopique IR et/ou RMN. Egalement, quelques mécanismes réactionnels sont à préciser. La structure du composé intermédiaire

H est donnée, permettant aux candidats n'ayant pas trouvé le bon enchaînement réactionnel jusqu'à ce point, de continuer la synthèse à partir de **H**. La troisième partie est constituée par l'obtention de l'ester désiré en quelques étapes, à partir de l'intermédiaire bicyclique **N**, dont la structure est précisée. Ainsi, cette troisième partie peut être traitée indépendamment de la précédente. L'explication de la stéréosélectivité de la dernière étape est demandée.

1. Préparation du réactif **A**

Il s'agissait d'une synthèse en plusieurs étapes impliquant quelques réactions classiques telles la synthèse Williamson des éthers, la substitution électrophile aromatique avec les règles d'orientation correspondantes et la réduction d'un groupe carbonyle en CH_2 qui pouvait être abordée de diverses manières. Il n'y avait pas une solution unique pour cette synthèse, donc tout enchaînement réactionnel correct a été pris en compte (16%).

2. Synthèse du précurseur bicyclique **N**

a) De façon assez surprenante, beaucoup de candidats n'ont pas écrit la structure de l'anion malonate, ou alors ils ont considéré que l'attaque sur le carbonyle se faisait par l'azote et non pas par le carbone. Le malonate réagit ensuite sur la tétralone **A** par addition-élimination pour conduire à **B**. L'analyse des vibrations IR permettait de confirmer la présence des groupements CN conjugués avec une double liaison dans la structure de **B** (33%).

b) Il s'agit d'une réaction d'addition nucléophile 1,4 de type Michael, avec formation d'un dinitrile non-conjugué cette fois-ci. Très peu de candidats ont trouvé la bonne solution (9%).

c) L'hydrolyse basique des nitriles est généralement connue. Le diacide résultant subit une décarboxylation pour conduire à un monoacide (24%).

d) Assez peu de candidats ont répondu finalement à toutes les questions de cette partie, surtout à celle concernant l'emploi du LiAlH_4 . L'acide **H** possède un carbone de plus dans la chaîne carbonée par rapport à **D** (10%).

e) Réduction de **H** en alcool **I** et transformation de celui-ci en dérivé bromé **J**. Ce point n'a pas posé de difficulté particulière (63%).

f) Réaction de substitution nucléophile favorisée par le solvant DMF, en faisant attention au risque de transestérification (31%).

g) Très peu de candidats ont répondu correctement à toutes les questions posées. L'analyse RMN et IR du composé **L** permettait la déduction de sa structure cétonique. La relation de diastéréoisomérisation entre les composés monobromés **M** et **M'** n'a pas été souvent indiquée, ni le fait que généralement deux diastéréoisomères ne sont pas obtenus

en quantités égales (1%).

h) La structure de **N**, obtenu par une réaction d'élimination à partir du mélange **M** et **M'**, étant donnée, les candidats n'ayant pas trouvé le bon chemin réactionnel jusqu'à ce point pouvaient continuer le problème. A noter la compétition entre l'élimination et la substitution, d'où la nécessité d'utiliser une base forte encombrée (12%).

3. Passage au squelette tricyclique

a) Réaction d'addition nucléophile 1,4 (Michael), avec formation du squelette tricyclique. Les données spectroscopiques indiquent sans ambiguïté la structure de **O**. La représentation spatiale de **O** a posé beaucoup de difficultés, même si dans l'énoncé du problème la structure stérique du squelette cis-octahydrophénanthrène était donnée (1%).

b) Une comparaison attentive entre les données IR et RMN données dans la partie introductive du problème et celles du composé **P** permettait l'attribution des vibrations IR et des résonances ^1H RMN, en distinguant même les trois signaux pour les groupes CH_3 (2%).

c) Hydrogénation du groupe carbonyle et de la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Disparition du $\text{C}=\text{O}$ confirmée en IR (4%).

d) Formation d'un carbanion qui réagit ensuite avec l'iodométhane de façon stéréosélective. Le composé **S** obtenu est un mélange racémique (7%).