
Épreuve Écrite de Chimie 2010 (PC)

ENS : PARIS-LYON-CACHAN

Durée : 5 heures

Coefficients : PARIS : **6** LYON : **5** CACHAN : **opt phy 3/opt chim 6**

Membres du Jury : BOURET Yann, DAVID Olivier, KEPENEKIAN Mikaël,
LÉVY Nicolas, PILET Guillaume, ROTA Jean-Baptiste,
VALMALLE Charlène

Cette année, 551 candidats ont passé l'épreuve. La moyenne est de 8.36 et l'écart-type de 3.67. De plus, 159 candidats ont une note supérieure à 10/20.

Remarques Générales

Le sujet refusait l'usage de la calculatrice et donc les données nécessaires étaient fournies, les applications numériques simplifiées, et le niveau technique adapté (cf *Remarques Spécifiques*). Le nombre réduit de questions et la lecture du sujet avant de composer indiquaient au candidat que les réflexions attendues devaient être construites rigoureusement et que les passages plus techniques devaient également être soigneusement justifiés.

Une bonne connaissance du cours et une technicité correcte devait assurer une note finale de 9/20. Une réflexion sur les problèmes spécifiques de la physico-chimie et de la chimie organique devait permettre d'atteindre 14/20. Enfin, le reste des points était consacré à des interprétations plus poussées en physico-chimie et à l'analyse de mécanismes plus complexes en chimie organique.

Les notes finales révèlent une hétérogénéité très importante des candidats, mais la physico-chimie compte en moyenne pour plus d'un tiers de la note, quelle que soit cette note : les remarques spécifiques suivantes insistent donc sur la première partie.

Remarques Spécifiques

Première Partie : Modélisation Physico-Chimique des Polymères

1 Description d'une chaîne de polymère en solution

Cette partie introductive devait permettre au candidat de rappeler la seule vision conceptuelle du programme quant à une chaîne de polymère en solution, tout en s'interrogeant sur les différences de comportements possibles en fonction de la nature du polymère et du solvant. Étonnamment, très peu de candidats fournissent des définitions et des exemples satisfaisants.

2 Géométrie d'une chaîne isolée en solution

En partant du modèle de Staundinger qui néglige le rôle du solvant, les candidats devaient évaluer la longueur d'une chaîne de polymère quasi-linéaire : ceux qui ont fait un dessin en tenant compte de l'énoncé y sont parvenus sans difficultés, même si le fait de trouver des petits polymères ayant une longueur micrométrique n'a soulevé aucune objection. Une première marche aléatoire classique donnait ensuite accès à des longueurs de chaîne plus réalistes. Néanmoins, les termes 'isotropes' et 'non corrélés' sont rarement utilisés à bon escient pour justifier les expressions très simples alors trouvées. Le sujet demandait ensuite différents commentaires sur la pertinence physique du modèle de Kuhn en proposant de faire une analogie avec la thermodynamique des gaz : l'immense majorité des candidats voulait bâtir une analogie avec le Gaz Parfait, sans tenir compte qu'il y avait deux composants, et rédigeant ainsi des réponses hors-sujet.

3 Statistique d'une chaîne isolée en solution

Pour avancer dans la chronologie de la description d'une chaîne de polymère et dans le sujet, cette partie proposait de bâtir un modèle statistique classique de la distribution spatiale des monomères sans interaction. Un dénombrement orienté par l'énoncé permettait d'obtenir une probabilité discrète qu'il fallait ensuite développer au premier ordre en utilisant l'approximation de Stirling pour trouver l'expression de la distribution gaussienne des positions. La seule difficulté technique était d'effectuer un développement limité rigoureux, ce qui n'a pas causé de problèmes aux candidats traitant ces questions ; ces mêmes candidats pouvaient alors effectuer le découplage tridimensionnel afin de trouver la distribution radiale du rayon de la chaîne de polymère.

4 Thermodynamique d'une chaîne de polymère en solution

Puisque les différentes configurations de la chaîne étaient calculées, son entropie de configuration en découlait. Pour un polymère "fantôme", on pouvait également en déduire la loi de Hooke correspondante en fonction de la température, ce qui justifiait totalement l'utilisation du terme "élastomère entropique". En faisant arbitrairement référence à la théorie de Flory pour obtenir une énergie interne provenant d'une interaction de paire entre les monomères, le sujet demandait au candidat une réflexion sur la nature de l'interaction mise en jeu. Trop de candidats ayant abordé cette question n'ont pas réussi à trouver l'unité de v , et trop peu ne pouvaient justifier le terme en N^2 . De plus, ce n'est qu'à titre d'exception que les candidats ont formulé une énergie libre pour le polymère, afin de pouvoir calculer le rayon de Flory.

5 Polymère en solution et qualité de solvatation

Cette partie abordait l'étude plus pratique des interactions polymère-solvant. En effet la pression osmotique permet d'étudier ces interactions, c'est pourquoi il était demandé au candidat de proposer un mode opératoire pour mesurer cette pression : il s'agit d'une application simple du rôle du volume molaire partiel sur le potentiel chimique, et quasiment tous les candidats ayant traité cette partie ont proposé à la fois des systèmes expérimentaux et des mises en équation correctes. Après un bref aparté se concentrant sur la formule chimique du PMMA et sur sa synthèse, donnant des réponses très imprécises (voire fantaisistes), il était proposé d'exploiter des résultats expérimentaux. Très peu de candidats ont utilisé les deux courbes, apparemment surpris des erreurs expérimentales ; la valeur numérique a trop rarement été correcte malgré une bonne exploitation des courbes (moins de 1 gramme par mole pour un composé chimique est un peu léger), mais l'interprétation théorique des coefficients obtenus était néanmoins satisfaisante.

Deuxième Partie : Synthèse totale de la sténine

Dans toutes les parties suivantes, il est à noter que l'utilisation des données spectroscopiques est très satisfaisante, mais que les justifications demandées aux candidats ne sont que très rarement apportées : en chimie organique, tout composé a généralement plusieurs réactivités, et il convient donc de justifier le choix d'une de ces réactivités en fonction du contexte d'utilisation.

6 Constitution des cycles A et B

Dans cette première partie de chimie organique, une large gamme de réactions au programme était abordée, et l'énoncé soulignait les points à commenter pour chacune de ces réactions : facteurs cinétiques, compétition intra/inter-

moléculaire, mécanisme d'addition-élimination, rôle de la triéthylamine... À l'exception de quelques candidats ayant vraisemblablement lu les indications trop vite, cette partie a été très bien traitée.

7 Etape clé : la réaction d'iodolactonisation

Puis la réaction d'iodolactonisation était analysée en la décomposant en une suite de réactions analogues du cours tout en utilisant des réactifs plus originaux, et en s'intéressant particulièrement aux conditions expérimentales. Comme pour la partie précédente, les candidats n'ayant pas tenu assez compte des indications de l'énoncé ont commis des erreurs ; sinon, cette partie a été également bien traitée. Toutefois, une grande partie des candidats ne semble pas familière de la triéthylamine, ce qui a conduit à des interprétations pénalisantes.

8 Alkylation stéréochimiquement contrôlée : étude et application à la synthèse de la sténine

La formation d'un énolate par le LDA (dont la basicité et la nucléophilie devrait être connues) permettait de se concentrer sur la stéréochimie d'une réaction particulière. Alors que la détermination des orbitales frontières semble maîtrisée, la détermination de la géométrie d'une réaction sous contrôle orbitalaire semble poser problème. En effet, l'énoncé indiquait d'utiliser le recouvrement orbitalaire principal, mais beaucoup de candidats ont voulu considérer les recouvrements secondaires, allant souvent à l'encontre de la gêne stérique. De plus, même si le recouvrement était bien trouvé, la projection de Newman particulière à utiliser n'a été que très peu de fois correcte.

9 Fermeture du dernier cycle et aménagement fonctionnel

Une suite de réaction permettait alors de générer des fonctions clés. Bien que l'action de l'eau sur les dérivés carbonyles semble avoir déstabilisé les candidats, la réaction de type Wittig qui s'ensuivait était en général très bien analysée. Par contre, l'action des hydrures sur un composé α, β insaturé en présence de Cu(I) n'a que très peu de fois été correctement analysée.

10 Fin de la synthèse

Cette partie ne comportait pas de difficulté particulière, car elle faisait découvrir des réactions et des réactifs originaux mais dont les réactivités étaient indiquées. Il est à regretter que pratiquement aucun candidat n'a indiqué quelle(s) analogie(s) il pouvait utiliser pour justifier ses réponses.