

 <p>ministère éducation nationale</p>	<p>Secrétariat Général</p> <p>Direction générale des ressources humaines</p> <p>Sous-direction du recrutement</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE</p>
--	---	---

Concours du second degré – Rapport de jury

Session 2007

AGRÉGATION

Externe

Sciences Physiques Option chimie

**Rapport de jury présenté par Christophe IUNG
Professeur des universités
Président de jury**

Les rapports des jurys des concours sont établis sous la responsabilité des présidents de jury

COMPOSITION DU JURY

M. Christophe IUNG	Professeur des Universités Président du jury
M. Claude BOICHOT	Inspecteur général de l'Éducation nationale Vice-président du jury
M. Robert LE GOFF	Inspecteur d'académie - Inspecteur pédagogique régional Secrétaire général du jury
Mme Valérie ALEZRA	Maître de conférences
Mme Hélène COMBEL	Inspectrice d'académie - Inspectrice pédagogique régionale
M. Rémi DEJEAN DE LA BÂTIE	Professeur de chaire supérieure
Mme Corinne GAUTHIER	Professeure agrégée hors classe
M. Frédéric GENIET	Maître de conférences
Mme Isabelle MALFANT	Maître de conférences
Monsieur Luc MARTEL	Professeur de chaire supérieure
Mme Marine LA VASSOR D'YERVILLE	Maître de conférences
Mme Christiane PARENT	Inspectrice d'académie - Inspectrice pédagogique régionale
M. Olivier PARISEL	Chargé de Recherche
Isabelle PARROT	Maître de conférences
M. Pascal PONTY	Professeur de chaire supérieure
Mme Catherine RIPERT	Professeure agrégée hors classe
M. Maurice ROCHE	Professeur de chaire supérieure
Mme Anne ZAPARUCHA	Maître de conférences

RENSEIGNEMENTS STATISTIQUES

Nombre de postes offerts au concours :	54
Nombre de candidats inscrits :	766
Nombre de candidats présents à l'épreuve écrite A:	321
Nombre de candidats présents à l'épreuve écrite B :	306
Nombre de candidats présents à l'épreuve écrite C :	292
Nombre de candidats admissibles aux épreuves orales :	110
Nombre de candidats admis :	54
Moyenne sur 20 du premier candidat admissible :	20
Moyenne sur 20 du dernier candidat admissible :	7,8
Moyenne sur 20 des candidats admissibles :	11,4
Epreuve A :	11,5
Epreuve B :	11,4
Epreuve C :	11,3
Moyenne sur 20 du premier candidat admis :	19,1
Moyenne sur 20 du dernier candidat admis :	10,2
Moyenne sur 20 des candidats admis :	
Leçon de chimie :	11,3
Leçon de physique :	13,8
Montage de chimie :	12,0

ORIGINE DES CANDIDATS ADMISSIBLES

Élèves des Écoles normales supérieures :	23
Étudiants :	66
Professeurs certifiés titulaires, stagiaires ou en report de stage :	17
Divers :	4

ORIGINE DES CANDIDATS ADMIS

Élèves des Écoles normales supérieures :	19
Étudiants :	29
Professeurs certifiés titulaires, stagiaires ou en report de stage :	5
Divers :	1

RÉPARTITION PAR SEXE

	Admissibles	Admis
Femmes	67	33
Hommes	43	21

INTRODUCTION

RAPPORT DE SYNTHÈSE DU PRÉSIDENT DU JURY

La trame de ce rapport actualise celle du rapport dédié à la session précédente. Les éléments rapportés sont en effet largement pérennes.

La session 2007 de l'agrégation externe de sciences physiques et chimiques option chimie s'est déroulée dans des conditions respectant les dispositions législatives et réglementaires relatives aux concours de recrutement de la fonction publique de l'État et conformément aux règles jurisprudentielles afférentes aux procédures des concours. Toutes les dispositions prises avaient été explicitées lors des rencontres successives organisées par le président du jury à l'intention des centres de préparation les 17 octobre 2003, 16 décembre 2004, 16 décembre 2005 et le 16 octobre 2006. Ces rencontres permettent d'actualiser les appréciations réciproques portées sur les modalités pratiques du concours et sur la préparation des candidats ; mais plus largement elles permettent des échanges sur des questions générales comme l'immersion des enseignements universitaires dans le cadre européen communément appelé LMD. Désormais les intitulés des thèmes et leçons proposés portent la référence à un niveau d'enseignement précisé : L (cursus licence), CPGE (classe préparatoire aux grandes écoles), BTS (brevet de techniciens supérieurs), classes de lycée. Dans le cas du cursus Licence (L), le jury accepte tout niveau d'exposé pouvant être traité dans les niveaux L1, L2, L3 à la condition forte que les pré requis soient clairement définis et posés, que les développements soient maîtrisés et cohérents avec le niveau déclaré. Il ne s'agit nullement de « monter » artificiellement le niveau théorique de l'exposé sans démontrer la meilleure maîtrise des fondements scientifiques sous-jacents.

Cette session s'est déroulée au lycée Henri IV situé à Paris 23 rue Clovis dans le cinquième arrondissement, suivant des modalités voisines de celles de la précédente session. L'équipe de direction de cet établissement doit être remerciée pour sa disponibilité et la qualité de son engagement.

Les candidats ont été accueillis, pour l'opération rituelle et renouvelée de tirage au sort, en trois séries de même durée. Cette prise de contact avait en particulier pour objet de placer les candidats dans les meilleures conditions psychologiques pour aborder leurs épreuves des jours suivants ; elle a aussi permis au président de jury et à l'équipe d'encadrement de tracer devant les candidats les perspectives de recrutement et les modalités de l'évaluation mise en œuvre pour opérer ce recrutement. Il est en particulier précisé aux candidats admissibles que cette admissibilité constitue une première étape pouvant conduire soit à une admission immédiate soit une admission obtenue lors d'une future session. Le jury a en particulier remarqué les progrès considérables effectués par quelques candidats redoublants. **Nous avons également précisé lors de ce premier contact l'importance que nous accordons à la présence des candidats le jour de la proclamation des résultats. En effet, à**

l'issue de cette proclamation publique (moment difficile nerveusement auquel les candidats peuvent évidemment se soustraire), il leur est proposé de rencontrer les membres du jury afin de discuter de leurs prestations orales. Ces entretiens permettent, en particulier, aux étudiants non admis de comprendre les raisons de leur non-succès et ainsi de pouvoir préparer au mieux un futur succès. Ils permettent aux candidats de discuter de leur insertion dans l'Education Nationale.

Les enjeux doivent être clairement perçus et ainsi, mieux relativisés. La connaissance de ces enjeux permet aux candidats d'aborder plus sereinement les épreuves du concours. La différence entre les deux notions d'examen et de concours doit être explicitée pour amener chaque candidat à intégrer l'idée que la compétition met en œuvre la comparaison des prestations individuelles et donc relativise celles-ci : toute autoévaluation à la fin d'une épreuve est vaine et tout « jugement » (ou plutôt opinion ...) porté par tel ou tel observateur extérieur au jury qui ne possède donc pas une vue globale des prestations est naturellement infondé, tronqué ou inadapté et ne porte donc aucun sens. Seul l'entretien avec le jury proposé aux candidats le jour de la proclamation permet de comprendre l'évaluation qui a été effectuée par le jury.

Le recrutement de professeurs qui auront en charge pendant une quarantaine d'années le développement de l'appétence scientifique des jeunes élèves et donc l'avenir de notre pays, n'est pas une démarche aisée. Il faut simultanément s'assurer de connaissances maîtrisées, mais déjà « presque mortes » et de la capacité de transmettre pendant de nombreuses années un message scientifique évolutif : à cet égard il est clair que l'on n'enseigne pas ce que l'on veut ni même ce que l'on peut mais que l'on enseigne aussi ce que l'on est. Il est aussi évident que la formation doit prendre son plein épanouissement en apprenant aux étudiants à penser. La classe doit toujours être considérée, y compris lors des épreuves d'agrégation, comme un corps vivant auquel on tente de communiquer un véritable enthousiasme et appétit de compréhension raisonnée du monde de la chimie et de ses applications. La technique « des documents fraîchement préparés » et l'usage des caméras flexibles ont définitivement remplacé le recours à des « transparents préconstruits » et souvent obsolètes. Les candidats doivent être persuadés que le jury n'a aucune idée préconçue sur aucune leçon ou montage : seul le respect du programme lorsqu'il s'agit d'une leçon sur programme devra être respecté.

La session 2007 a été placée, comme la précédente, sous la double approche d'une pratique de l'équité de traitement des candidats d'une part et d'autre part de l'expression d'une certaine éthique. Il appartient au président de jury de veiller au respect du principe d'égalité des candidats. Le respect de ce principe essentiel, qui est une conséquence du principe d'égalité d'accès aux emplois publics, s'impose tout particulièrement lors du déroulement des épreuves. C'est en application de ce principe que la session comportait trois séries de même durée (six jours), que tous les candidats ont passé

leurs trois épreuves d'admission sur cinq jours (intégrant un jour de repos entre chacune des épreuves, avec un passage le matin, un autre en milieu de journée et le troisième l'après midi). Comme pour la précédente session, le président de jury a donc pris la décision de ne pas mettre à disposition des candidats tous les documents jugés non conformes à l'éthique du concours (voir jurisprudence). Les documents écartés possédaient, pour certains, un numéro ISBN mais cette qualité n'est pas suffisante au regard de l'équité de traitement des candidats. Il ne sera pas accepté qu'un candidat revendique l'utilisation du matériel apporté par son centre de préparation si un matériel équivalent ayant une autre origine lui est fourni. Le service du concours a fourni systématiquement des calculatrices aux candidats en interdisant l'usage de machines personnelles dans les mémoires desquelles auraient pu être stockées des informations stratégiques et scientifiques.

Il faut rappeler que l'évaluation des candidats se fait dans le cadre d'un concours et non d'un examen. Etre admissible à un concours de ce niveau témoigne de réelles connaissances et compétences scientifiques. Lors des épreuves d'admission, le jury évalue la prestation des candidats à partir de leur intelligence des situations, leur capacité de réflexion, leur autonomie, leur esprit critique. L'échelle de notation va de zéro à vingt. La notation est principalement centrée sur les prestations spontanées des candidats. Ainsi, les interrogations du jury sont construites pour valoriser le candidat et non pour l'amener perfidement à commettre des erreurs. Chacun a bien conscience du stress et du manque de lucidité souvent attachés à une situation d'oral à enjeu. Le métier de professeur et singulièrement celui de professeur de sciences physiques et chimiques n'est pas simple mais il ne tolère pas de prendre des libertés avec l'honnêteté scientifique : il faut toujours nous soumettre à l'expérience et aux exigences de ses résultats constatés. Les élèves ne porteront aucun respect au professeur qui adroitement ou maladroitement travestira la réalité des observations faites en classe et tordra cette réalité pour la rendre conforme à un modèle préconstruit et inadéquat. Les étudiants qui, par calcul ou désinvolture, se dispensent de rigueur et d'honnêteté sont lourdement pénalisés. Le métier de professeur peut, dans certains cas, être réduit à sa dimension de débiteur de sciences, il faut espérer que le plus souvent il prenne la grandeur de Maître et d'Exemple. Il serait grave et désespérant de ne plus constater l'exemplarité à l'École qui est et doit rester le creuset de la Nation.

L'organisation et la surveillance des épreuves sont placées sous la responsabilité du président du jury. Toutes les dispositions prises visent à garantir la sérénité et le calme pour les candidats. En effet ce sont eux qui sont au cœur des préoccupations de l'équipe d'encadrement du jury. Les épreuves orales d'un concours ont en principe un caractère public, cela pour garantir l'impartialité du jury, et le public doit pouvoir y assister. Le candidat doit voir son droit à l'expression et à l'image protégé et cela interdit donc aux spectateurs de prendre des traces écrites, sonores ou filmées de la séance d'interrogation. Les candidats doivent d'ailleurs rester libres d'écrire ce qu'ils jugent utile au tableau.

Le président du jury peut limiter l'accès du public à la salle de concours (réponse jurisprudentielle). Ces mesures limitatives sont prises en fonction de considérations techniques (taille des salles...) et de la capacité de l'équipe d'encadrement à assurer le contrôle et le suivi des auditeurs.

Les candidats sont assistés d'une équipe technique dont ils ont loué eux-mêmes maintes et maintes fois la qualité et la disponibilité. L'assistance ne doit pas se comprendre comme un transfert de responsabilité : le candidat est seul responsable de ses préparations et prestations. Le personnel technique sait interpréter une demande de matériel si et seulement si celle-ci est conçue à partir des fonctionnalités et des spécificités techniques ou technologiques des appareils. La provenance géographique ou l'origine commerciale ne sont pas des critères d'identification retenus par le jury. Il est vital de se souvenir que le but d'un montage est avant tout de présenter des expériences et des mesures.

Dans les sciences physiques et chimiques la notion de sécurité est permanente qu'elle soit d'ordre chimique, électrique, environnemental, etc.. Le souci de cette sécurité doit être présent dans tous les gestes, y compris ceux réputés être élémentaires. Cela ne signifie pas que les candidats doivent être tétanisés par des questions relatives à ce champ car celles-ci garderont toujours un poids relatif. La meilleure éducation à la sécurité est celle de l'appréhension intelligente et raisonnablement anticipée des situations.

Tous les candidats ont été reçus au cours de leur session par un vice président ou par le président. Des qualités aussi simples et évidentes que convivialité, respect des règles et des autres, courtoisie, politesse sont montrées par la quasi-totalité des candidats. Un petit nombre d'entre eux a traversé, en cours de préparation, un moment de désarroi ou de découragement. Dans chaque cas le personnel technique a tenté de persuader le candidat de surmonter son stress et a fait appel à un vice-président.

La vie ne commence pas seulement avec l'admissibilité et elle ne se termine ni avec l'admission immédiate ni avec une admission retardée. La science se construit tous les jours et le chantier mérite que de plus en plus de jeunes femmes et de jeunes hommes s'y engagent.

L'image que tous les acteurs de cette session de l'agrégation de chimie ont tenté de donner est justement une image porteuse des vertus cardinales liées à la Science : modestie, humilité et honnêteté scientifique.

Je remercie tous ceux, au premier rang desquels les candidats, qui ont apporté leur concours à cette entreprise réussie.

Enfin, le jury (et j'imagine un grand nombre de candidats) tient à remercier chaleureusement Claude Boichot, président du jury de l'agrégation de Sciences Physiques Option Chimie lors des quatre précédentes sessions. Il a eu la gentillesse d'assurer la Vice-présidence de ce jury cette année afin de permettre de réaliser au mieux la transition. Il a su donner lors de son mandat une véritable âme à ce concours basée sur des valeurs fondamentales : éthique, équité de traitement des candidats, honnêteté, convivialité associée à un grand professionnalisme, écoute des candidats. Nous veillerons à l'avenir à conserver toutes ses valeurs essentielles lors de la prochaine session.

TEXTES DE RÉFÉRENCE POUR LA PRÉPARATION DU CONCOURS

Les épreuves sont déterminées selon l'arrêté du 4 septembre 1997 paru au J.O. du 30 Septembre 1997.

Le BOEN spécial n°3 du 17 mai 2007 précise que le programme paru au BOEN spécial n°5 du 19 mai 2005 est reconduit pour la session 2008 de l'agrégation externe de sciences physiques option chimie.

ÉPREUVES D'ADMISSIBILITÉ

Les épreuves ont eu lieu les 23, 24 et 25 avril 2007

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE A

par

Mme I. Malfant, MM. L. Martel O. Parisel et M. Roche

L'épreuve A de la session 2007 comportait quatre parties indépendantes consacrées respectivement à l'étude de diagrammes binaires liquide-solide, à l'analyse thermique différentielle de la dénaturation d'une protéine, à l'étude cinétique de l'oxydation de l'éthanol catalysée par les enzymes P450 et, enfin, à l'étude structurale de quelques intermédiaires d'un cycle catalytique des cytochromes P450. La relative longueur de l'énoncé et la totale indépendance des différentes parties permettaient aux candidats d'aborder de nombreux domaines de la chimie inorganique sans être bloqués par une lacune dans un domaine particulier. Cette possibilité a été intelligemment exploitée par de nombreux candidats.

Il faut également souligner que chaque partie comportait de nombreuses questions d'une grande simplicité permettant d'évaluer des connaissances acquises dès le premier cycle universitaire. Le jury a été surpris de constater que ces questions ont généralement été mal traitées par la grande majorité des candidats.

Ce constat se vérifie particulièrement pour la première partie consacrée à l'étude de quelques équilibres binaires solide-liquide. Ainsi, quelques questions préalables portant sur l'établissement de relations fondamentales (relation de Gibbs-Helmoltz, expression des enthalpies et entropies molaires partielles d'un constituant d'un mélange réel, détermination des potentiels chimiques par la méthode des tangentes) ont semblé désarçonner la grande majorité des candidats. La construction d'un diagramme isobare de cristallisation d'un mélange binaire ne présentant aucune miscibilité à l'état solide et la mise en œuvre de la méthode du triangle de Tamman pour déterminer la composition d'un mélange eutectique ont également rencontré peu de succès. Seule une faible minorité de candidats ont su analyser correctement le très classique diagramme de cristallisation Sn-Pb.

L'étude de la dénaturation d'une protéine par analyse thermique différentielle a connu plus de succès. Toutefois, là encore, une question préalable portant sur le dosage calorimétrique de l'acide phosphorique par la soude a mis en évidence les difficultés que rencontrent nombre de candidats dans l'application du premier principe de la thermodynamique. Bien plus que la compréhension de la méthode d'analyse thermique différentielle, la mise en équations rigoureuse du bilan thermique a constitué un obstacle pour de nombreux candidats.

L'étude cinétique de l'oxydation enzymatique de l'éthanol débutait par une approche classique suivant le modèle de Michaëlis. Là encore, le jury a été surpris de constater que cette partie, a priori très simple, constituait un obstacle sur lequel ont buté une majorité de candidats. L'effet isotopique envisagé dans les questions suivantes semble mieux compris. Cette partie se terminait par l'étude de l'influence d'une modification de la structure de l'enzyme sur l'évolution de la vitesse de réaction. Bien

qu'un nombre restreint de candidats aient abordé avec succès la mise en équations du modèle proposé, le jury a apprécié que la confrontation de ce modèle avec les résultats expérimentaux ait inspiré de nombreuses bonnes réponses.

L'étude structurale de quelques intermédiaires d'un cycle catalytique des cytochromes P450 comportait plusieurs questions préliminaires simples parmi lesquelles l'établissement du diagramme énergétique des orbitales à fort caractère métallique dans un complexe plan carré ne faisant intervenir que des ligands σ donateurs. Comme dans les parties précédentes, ces questions purement préliminaires n'ont connu que peu de succès. En particulier, il est surprenant de constater que très peu de candidats sont capables de distinguer clairement une approche de type « champ cristallin » d'un traitement de type « champ de ligands ». L'étude structurale de différents intermédiaires intervenant dans le cycle et en particulier celle de l'influence de la présence de différents ligands en position axiale sur les diagrammes d'OM de ces complexes et donc sur leurs propriétés rédox n'a été abordée que par une minorité de candidats. Cette partie faisait essentiellement appel à des considérations portant sur les symétries des orbitales des ligands susceptibles d'interagir avec les orbitales à fort caractère métallique d'un complexe porphyrique du fer. Le jury a déploré le peu de rigueur des raisonnements proposés mais a pu apprécier la pertinence de certaines des réponses fournies.

Malgré le peu de succès rencontré par les questions les plus simples, le jury tient à complimenter le petit nombre de candidats qui ont fait preuve de connaissances remarquables dans les domaines très divers de la chimie générale abordés par ce sujet.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE B

par

Mme C. PARENT, MM F. GENIET et P. PONTY

Le sujet de l'épreuve de physique permettait d'aborder un sujet d'actualité, à travers le fonctionnement des réacteurs nucléaires de type REP. Il offrait aux candidats la possibilité d'aborder des sujets divers, souvent proches de ceux vus en chimie : physique du noyau, cinétique, sections efficaces, équation de la diffusion. La suite logique du problème conduisait à étudier la génération de tensions alternatives par les machines synchrones.

Les quelques remarques ci-après ont pour but d'éclairer certains points du problème, afin d'aider les futurs candidats dans leur travail.

Partie I

I.1.3 Peu de candidats ont relié la fission spontanée à la radioactivité ; la fission provoquée a souvent été associée à un apport d'énergie lumineuse.

I.1.4 Les noyaux fertiles sont des noyaux se transformant en noyaux fissiles après capture d'un ou plusieurs neutrons et des émissions β . L'exemple classique est ^{238}U qui produit de cette façon du ^{239}Pu . Cet effet est responsable de la régénération d'une partie du carburant fissile dans les centrales classiques, et conduit à l'idée de surgénération.

I.2.1.a) La signification de l'équivalence masse-énergie a souvent été peu ou mal explicitée.

I.2.1.b) La définition de l'eV semble souvent méconnue des candidats.

I.2.1.c) En principe, la différence devrait donner 13.6 eV, totalement imperceptible en physique nucléaire.

I.2.2.b) La différence entre B et B_1 est due aux énergies de liaisons comparées des électrons dans l'atome de charge Z par rapport aux Z atomes d'hydrogène. L'ordre de grandeur est celui du keV, petit à l'échelle nucléaire. Peu de candidats ont pris en compte que, dans les données, c'était la masse de l'atome d'hydrogène qui était indiquée, et non celle de son noyau.

I.2.3.b) L'énergie est libérée sous forme d'énergie cinétique des fragments de fission, et de rayonnement. Parler de dégagement de chaleur ne veut rien dire à l'échelle du noyau.

I.4.2.c) Le calcul conduisait au critère d'instabilité $Z^2 / A > 55$. Une valeur observée réaliste serait plus proche de 35. On atteint ici les limites du modèle de la goutte, qui prédit cependant (avec un terme supplémentaire de parité) les masses de l'ensemble des noyaux, stables ou instables, avec une précision de l'ordre du %.

Partie II

II.1.1 w_1 est contrôlé par l'absorption des neutrons dans les barres de contrôle, qui contiennent du bore.

II.2.3 La condition de stationnarité $dC/dt = dn/dt = 0$ conduisait à $k_\infty = 1$.

II.2.4.d) Rappelons que pour $\theta < 0$, $\sqrt{\theta^2} = -\theta$.

II.2.4.e) Le critère assure que le réacteur est sous-critique sans les neutrons retardés. Ce sont donc eux qui contrôlent la croissance avec un temps caractéristique $T_1 = 114$ s, ici.

Partie III

I.2.a) Le calcul de dN_{diff} a souvent donné lieu à des développements hasardeux.

III.2.3.b) $1/\Sigma$ représente la distance typique d'atténuation d'un faisceau de neutrons.

III.2.4 Dans le cas de plusieurs espèces cibles, on doit sommer les taux de réactions, et donc les sections macroscopiques : $\Sigma = C_1 \sigma_1 + C_2 \sigma_2 + \dots$

Partie IV

IV.1.1.a) L'énergie cinétique des neutrons en cours de ralentissement, de l'ordre du MeV, est très supérieure aux énergies thermiques (0.025 eV) et de liaison des molécules. On peut donc considérer que les noyaux modérateurs (protons de l'eau) sont, avant choc, libres et au repos. Il est manifestement faux d'invoquer leur masse importante.

IV.1.2.b) et c) Quelques candidats confondent le rôle de la conservation de l'impulsion (vectorielle, valable pour tous les chocs) avec la conservation de l'énergie cinétique (scalaire, pour les chocs élastiques).

IV.2.1 Le cas $E' = E$ dans lequel le neutron ne perd aucune énergie correspond ici à l'absence de diffusion.

IV.3.3 Un calcul simple conduit à 18 chocs pour assurer le ralentissement.

Partie V

V.1.2.a) Seule la moitié des neutrons sont diffusés vers la gauche, ce qui conduit à un facteur $\frac{1}{2}$.

Quelques candidats ont traité la question de façon très satisfaisante, obtenant en particulier ainsi l'expression de la longueur critique $L_c = \pi M / \sqrt{k_\infty - 1} \approx 31$ cm.

Partie VI

Dans l'ensemble, les résultats sont assez décevants : erreurs de signes, μ_r et N_s oubliés, formules apprises par cœur mais utilisées à mauvais escient (pour les puissances en triphasé par exemple) ; un effort dans l'étude des circuits électriques est vivement souhaitable.

VI.2.1.b) $\Phi_1^r \propto \sin(\Omega t)$ conduisait évidemment à des facteurs $\sin(\Omega t - 2\pi/3)$ et $\sin(\Omega t + 2\pi/3)$ pour les deux autres flux. Utiliser les composantes cartésiennes conduisait à des calculs longs et inutiles.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE ÉCRITE C

par

Mmes V. ALEZRA, C. GAUTHIER, I. PARROT, A. ZAPARUCHA

Le jury souhaite par ce rapport aider les futurs candidats à préparer l'épreuve de chimie organique. Le présent rapport fait état de remarques qui apparaissaient déjà dans les rapports des années précédentes. Nous ne pouvons que conseiller aux futurs candidats d'étendre leur lecture aux rapports antérieurs.

Dans un premier temps, les remarques sont d'ordre général. Dans un second temps, elles sont spécifiques de l'épreuve de problème 2007 mais n'en sont pas moins importantes.

Le jury a eu la satisfaction de constater que nombre de candidats avaient tenu compte des remarques des rapports antérieurs mais certains points appellent néanmoins des commentaires que nous espérons constructifs pour les futurs candidats.

Nous sommes toujours aussi surprises de constater la difficulté que représente la donnée d'une définition. Il fut très rare de lire une définition correcte d'alcaloïde, de gêne stérique ou de tautomérie. Dans le dernier cas, la définition se limite souvent à l'illustration sur une structure générique de l'équilibre céto-énolique. La donnée d'une définition nécessite l'emploi d'un vocabulaire simple et rigoureux et c'est bien souvent la rigueur qui fait défaut aux candidats tant dans l'écriture que dans la lecture. Ainsi, donner la signification physique d'une grandeur ne signifie pas en donner sa définition. Dessiner un état de transition n'est pas la même chose que donner un modèle d'attaque.

L'attribution des vibrations de valence pour un signal infrarouge doit être précise. S'il n'existe pas d'ambiguïté pour la vibration de la liaison O-H, il n'en est pas de même pour celle de la liaison C=O. A défaut de la proposition d'une structure, la nature de la fonction doit être impérativement précisée.

Lorsque l'énoncé demande de préciser la stéréochimie d'un composé comme c'était le cas pour les composés **9** et **24** de la première partie, la représentation proposée doit permettre de rendre compte de la stéréochimie de tous les centres stéréogènes de la molécule.

Lorsque la configuration d'un centre stéréogène est demandée, le classement des groupes par ordre de priorité doit être précisé en utilisant la numérotation donnée, comme cela est demandé dans l'énoncé.

Nous rappelons que le jury attend des candidats des réponses claires et concises aux questions posées mais qu'une grande attention et une grande rigueur doivent être apportées à l'écriture des mécanismes réactionnels : chaque étape doit être indiquée, le symbolisme de Lewis et les flèches courbes décrivant les déplacements électroniques doivent être précisées et toutes les structures des produits formés au cours de chacune des étapes doivent être données.

Le concours de l'agrégation n'est pas une épreuve de vitesse mais une épreuve d'efficacité et de compétence et en aucun cas la rapidité ne doit se faire au détriment de la rigueur.

Comme les années précédentes, l'épreuve comportait deux parties indépendantes mais cette année seule la première partie faisait l'objet d'une étude mécanistique.

La première partie étudiait dans un premier temps la réactivité du groupement carbonyle vis-à-vis de différents nucléophiles dans des conditions expérimentales variées.

L'aspect théorique de la réactivité de la fonction carbonyle en appliquant la méthode de Hückel simple a été correctement traité. Certains candidats ont malheureusement perdu du temps à réexpliquer la méthode Hückel simple ce qui était hors propos.

L'étude du modèle simple a mis en évidence la difficulté de certains candidats à réaliser une projection de Newman en respectant les angles de liaisons et la stéréochimie des structures à représenter. Par ailleurs, le jury a de nombreuses fois noté la confusion entre énantiomères et diastéréoisomères.

La proposition du modèle résultait d'une analyse de tableaux donnant le pourcentage relatif de produits diastéréoisomères obtenus lors de la transformation chimique étudiée. Le maître mot était donc diastéréosélectivité et ce dernier n'a été que trop rarement rencontré. L'énoncé demandait une représentation de l'état de transition pouvant conduire au produit majoritaire mais trop de candidats ont proposé la représentation d'un intermédiaire réactionnel ou un modèle d'attaque. Nous ne saurions que trop conseiller aux candidats de lire avec attention les énoncés.

Les autres modèles étaient introduits selon le même principe d'analyse de tableaux de données. Nous rappelons aux candidats qu'une analyse suppose de tirer une loi générale liant le facteur modifié au résultat obtenu.

De nombreux candidats ont évoqué le modèle de Zimmerman-Traxler ou le modèle ouvert antipériplanaire à propos de l'addition des allylmétaux. Ces modèles permettent de prévoir la configuration relative des deux centres stéréogènes créés lors d'une réaction d'aldolisation alors que dans le cas envisagé, l'aldéhyde était chiral, possédait déjà un centre stéréogène connu et la prévision ne portait que sur le centre nouvellement créé. De tels modèles étaient ici inadaptés.

L'étude mécanistique était ensuite appliquée à la synthèse de la *trans*-kumausyne. Les modèles d'attaque proposés lors de l'étude étaient applicables à différentes étapes de la synthèse et peu de candidats ont vu la continuité entre les deux aspects d'un même problème.

Trop peu de candidats ont évoqué la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans la forme tautomère de la cyclopentane-1,2-dione pour justifier sa stabilité. La délocalisation électronique à laquelle les candidats ont très souvent fait allusion est déjà présente dans la forme dicétone.

Dans l'ensemble, le mécanisme de l'oxydation de Swern est bien connu.

La protection d'une fonction alcool par un dérivé silylé est une méthode classique, peu de candidats écrivent le mécanisme correctement. La base associée (2,6-diméthylpyridine dans cette partie ou imidazole dans la deuxième partie) joue dans un premier temps un rôle de nucléophile et ensuite un rôle de base.

Dans le même registre, le rôle activant de la DMAP dans l'obtention de l'ester à partir de l'anhydride a souvent été omis lors que cette question (III.3.m) a été traitée.

Enfin, ce n'est que très rarement qu'une réponse correcte a été donnée à la dernière question de cette partie. Les chimistes doivent déployer des prouesses pour réaliser ce que la nature réalise constamment : l'obtention de produits optiquement purs. La synthèse de la *trans*-kumausyne est belle certes mais elle ne permet que l'obtention d'un mélange racémique.

La deuxième partie donnait un exemple de synthèse énantiosélective : la synthèse de la manzamine A.

La définition d'un alcaloïde est souvent incomplète et la structure de l'indole assez peu connue.

Le mécanisme de la protection d'une fonction amine par l'anhydride de *tert*-butyloxy-carbonyle est peu connu des candidats qui ont rarement fait apparaître le dégagement de dioxyde de carbone dans le mécanisme réactionnel.

Dans cette partie, de nombreuses équations de réaction modélisant les transformations étudiées étaient demandées. Elles n'ont eu que peu de succès auprès des candidats qui omettaient de faire intervenir certains réactifs ou qui oubliaient que plusieurs fonctions de même nature intervenaient dans la transformation ce qui modifiait la stoechiométrie de l'équation de réaction.

Notre dernière remarque portera sur l'utilisation du catalyseur de Grubbs en métathèse.

La chimie des organométalliques est une chimie d'échanges. Le mécanisme réactionnel doit donc mettre en évidence les échanges de ligands et les transformations des différents complexes organométalliques au cours du cycle catalytique. Donner un mécanisme réactionnel de la métathèse en écrivant [Ru] pour désigner une partie du complexe est sans intérêt. Il est regrettable de constater le peu de connaissance des candidats sur cette transformation essentielle couronnée par un prix Nobel.

Pour finir, le jury a eu la satisfaction de corriger des copies d'excellente qualité. Il félicite les candidats qui ont montré lors de cette épreuve une connaissance étendue en chimie organique mais aussi des qualités de transmissions du savoir par des réponses claires et précises et des explications concises. Ces qualités sont indispensables pour le métier qu'ils se destinent à pratiquer.

Il espère, par ailleurs, que ce présent rapport pourra aider les futurs candidats à progresser dans la forme à défaut de le faire dans le fond.

ÉPREUVES D'ADMISSION

Elles se sont déroulées au Lycée Henri IV à Paris, du 20 juin au 11 juillet 2007. Les résultats ont été proclamés le 12 juillet et le Jury a reçu immédiatement après les candidats qui le souhaitaient, afin de commenter leurs épreuves.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE DE LEÇON DE CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE

par

Mme I. MALFANT, MM. L. MARTEL, O. PARISEL et M. ROCHE

Les recommandations figurant dans les rapports des sessions précédentes restent valables. Le jury invite donc les futurs candidats à en tenir compte.

La leçon est un exercice pédagogique. Elle nécessite de la part des candidats des qualités spécifiques de maîtrise scientifique, de rigueur, de clarté et de dynamisme. Les thèmes proposés correspondent à un niveau d'enseignement cycle L, STS ou classe préparatoire scientifique. Le jury a constaté que les candidats ont en général bien traité les leçons de niveau L en faisant appel aux pré-requis des années précédentes. Néanmoins, le jury attire l'attention sur le fait que le titre de certaines leçons ne donne pas la possibilité aux candidats de choisir le niveau L1 ou L3. Les concepts abordés nécessitent de la part de l'enseignant une approche rigoureuse et cohérente s'appuyant sur des pré-requis clairement définis.

Le jury précise que des exemples ou des applications simples doivent conforter et illustrer les développements théoriques. Dans le même esprit, des manipulations expérimentales sont quelquefois très pertinentes pour appréhender une notion. Très peu de candidats ont utilisé cette possibilité.

Le jury insiste sur le fait qu'il n'a aucun a priori sur le plan devant être développé au cours des différentes leçons. Néanmoins, les leçons mentionnant en premier lieu le terme « applications » comme par exemple « Application de la théorie du complexe activé à l'étude de mécanismes réactionnels » sous-entendent que le concept à appliquer est connu. Le jury attend donc dans ce cas un rappel succinct de la notion sur laquelle les applications s'appuient mais, en aucun cas ce développement ne doit constituer l'essentiel de la leçon.

Concernant la forme des exposés, les remarques faites lors des précédents rapports restent d'actualité. Le jury attend des candidats qu'ils fassent preuve de dynamisme et de clarté tant dans l'expression orale que dans la présentation du tableau. La possibilité d'utiliser des moyens vidéo pour projeter des schémas ou des photos en cours d'exposé a généralement été correctement utilisée. Cependant, le jury rappelle que l'usage de la caméra peut être délicat et invite les candidats à vérifier la lisibilité des documents pendant le temps de préparation.

A l'issue de l'exposé, le jury pose un certain nombre de questions aux candidats. Ces derniers doivent être convaincus que celles-ci n'ont pas vocation à les déstabiliser mais doivent permettre de corriger ou d'approfondir des points abordés dans la présentation.

Enfin, le jury n'oublie pas de noter que quelques candidats ont réalisé d'excellentes prestations dynamiques et enthousiastes mettant en lumière des connaissances remarquables. Il tient particulièrement à les féliciter.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE DE MONTAGE DE CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE

par

Mme I. MALFANT, MM. L. MARTEL, O. PARISEL et M. ROCHE

Les remarques faites dans les précédents rapports restent valables pour la session 2007. Le jury incite donc les futurs candidats à en prendre connaissance et à les mettre en pratique.

Le montage est, après les épreuves écrites d'admission et les épreuves de leçon, le temps de retrouver le caractère expérimental de la chimie. Le jury attend donc des candidats qu'ils manipulent effectivement appareillages et/ou verreries. Il attend également d'eux qu'ils comprennent le sens des gestes auxquels ils procèdent ou des protocoles expérimentaux qu'ils ont eux-mêmes sélectionnés. Il attend enfin des candidats qu'ils soient capables d'expliquer, au moyen de leurs connaissances théoriques, les phénomènes observés.

Le montage est très certainement une épreuve délicate. Le jury est tout à fait conscient de ce point. Contrairement aux leçons, durant lesquelles le jury, statique, n'intervient pas pendant l'exposé mais pose ses questions à l'issue de l'intervention orale, le montage requiert du candidat de savoir gérer simultanément les manipulations qu'il présente tout en répondant aux questions posées par le jury.

Le jury apprécie que chaque présentation soit précédée d'une **brève** introduction de cadrage associée à un plan inscrit au tableau, lequel permettra de disposer d'une vision d'ensemble des manipulations présentées. A l'issue de l'épreuve, une **courte** conclusion récapitulative est également appréciée.

Quel que soit le titre du montage, le jury n'a aucun *a priori* quant au plan à adopter ou aux manipulations à présenter. Les thématiques des montages sont en général assez larges et la durée de l'épreuve oblige à faire des choix que le jury espère aussi rationnels que possible. La pratique montre qu'un nombre de quatre ou cinq manipulations, interprétées, semble le plus raisonnable. Le jury apprécie alors que soit abordé un nombre analogue de techniques expérimentales : en effet, trois dosages/titrages acide(s)-base(s) pH-métriques, colorimétriques ou conductimétriques consécutifs sont en général superflus si un seul suffit quand les deux autres n'apportent rien de vraiment spécifique.

Au cours de l'épreuve, chaque manipulation donnera lieu à un certain nombre de questions. Les candidats doivent être conscients que ces questions trouvent leur source dans leur seule présentation. Ces questions ont plusieurs objectifs dont, en particulier : clarifier un lapsus ou s'assurer que le candidat maîtrise les aspects expérimentaux du protocole utilisé et/ou les théories physicochimiques sous-jacentes. En particulier, les limitations relatives à l'applicabilité des protocoles ou aux modèles interprétatifs considérés doivent être connues. Des questions plus générales concernant les techniques

instrumentales ou, par exemple, les propriétés des composés utilisés, peuvent également être posées. Certaines questions peuvent relever de la simple curiosité intellectuelle et n'appellent *a priori* pas de réponse « orthodoxe » mais simplement des suggestions raisonnables ou des pistes de recherche rationnelles.

Pour ce qui concerne les appareillages, le jury est tout à fait conscient que les candidats ne sauraient disposer de la parfaite expertise du matériel utilisé, mais il attend que les grandes lignes en soient connues. Le jury rappelle aux candidats que les notices techniques des différents appareils sont disponibles et qu'ils peuvent s'y référer durant le temps de présentation. En particulier, le jury est trop souvent surpris de voir des candidats véritablement découvrir tel ou tel appareil ou montage durant le temps de la présentation. Les candidats doivent, durant le temps de préparation, se tenir au courant, et éventuellement se former à l'appareillage qu'ils souhaitent présenter. Cette remarque s'applique en particulier aux manipulations conduites au moyen de l'outil informatique.

De même, le jury attend des candidats qu'ils sachent expliciter le choix de tel ou tel pH, solvant, électrodes, ou autre(s) condition(s) expérimentales pour mener telle ou telle expérience. Le jury attend également des candidats qu'ils disposent, à la paillasse où ils présentent leur manipulation, de toutes les informations nécessaires à l'interprétation des résultats obtenus. Citons, sans exclusive : pK_a , pK_s , pK_d , ϵ (coefficient d'extinction molaire) ou diagrammes de Tanabe-Sugano, potentiels standard, diagrammes E-pH, etc. Ces informations sont nécessaires pour répondre au mieux aux questions du jury car, malheureusement, les origines de l'apparition d'un précipité, d'un changement de couleur ou d'un dégagement gazeux restent trop souvent non argumentées. La connaissance de quelques ordres de grandeurs suffit parfois à répondre aux interrogations suscitées par tel ou tel phénomène.

Les candidats doivent être persuadés de l'extrême bienveillance dont le jury fait preuve vis-à-vis du stress et de la difficulté inhérents à cette épreuve. Le seul fait de ne pas réussir une manipulation ne constitue pas un handicap tant que le candidat arrive à persuader le jury de sa bonne compréhension des causes de l'échec. Le jury estime certes au cours de cette épreuve les qualités d'expérimentateurs, mais il juge aussi de la rigueur, de l'honnêteté et de l'analyse scientifiques des manipulations choisies par le candidat.

Le jury a eu cette année encore le plaisir d'assister à un certain nombre de prestations brillantes menées par des candidats qui, à travers leur dynamisme, enthousiasme et connaissances, ont réussi à faire passer un message scientifique clair et rigoureux. Le jury leur adresse ses félicitations.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE DE LEÇON DE CHIMIE ORGANIQUE

par

Mmes V. ALEZRA, C. GAUTHIER, I. PARROT et A. ZAPARUCHA

Les précédents rapports sont toujours d'actualité et nous engageons les futurs candidats à les consulter. Nous tenons néanmoins à préciser un certain nombre de points qui nous semblent importants.

La chimie est une science expérimentale. S'il paraît difficile dans le temps imparti pour une leçon de présenter des expériences, il est essentiel que les notions à introduire s'appuient sur des faits expérimentaux détaillés et avérés. La transformation étudiée sera modélisée par une équation de réaction dont les nombres stoechiométriques auront été ajustés. Cette transformation sera rationalisée par un mécanisme réactionnel dans lequel la réversibilité des différentes étapes sera précisée. Il nous paraît indispensable que l'intégralité du formalisme de Lewis (doublets de liaison, doublets non liants, électrons célibataires, lacunes électroniques et charges) soit respectée et appliquée tout au long de la leçon. Ce formalisme est une aide à la compréhension des mouvements électroniques qui devront être indiqués par des flèches courbes.

Certaines leçons sont longues, il faut donc éviter de perdre du temps dans des généralités (nomenclature, propriétés physiques...) et s'abstenir d'introduire des concepts dont il ne serait pas fait usage dans la suite de la leçon.

Pour les leçons de niveau L, il est demandé au candidat de fixer le niveau de sa leçon (L1, L2, L3). Le choix du niveau doit être cohérent avec les notions introduites dans la leçon. Par exemple, la stéréochimie est une des bases de la chimie organique, il serait malvenu de placer une leçon portant sur la stéréochimie à un niveau L3. Par ailleurs, L3 ne signifie pas M, il est inutile d'aller chercher des exemples trop complexes à ce niveau.

La leçon est un exercice difficile et éprouvant. Le jury tient à féliciter les candidats qui ont su rester concentrés et dynamiques durant toute la durée de l'exercice.

RAPPORT SUR L'ÉPREUVE DE MONTAGE DE CHIMIE ORGANIQUE

par

Mmes V. ALEZRA, C. GAUTHIER, I. PARROT, A. ZAPARUCHA

Les précédents rapports sont toujours d'actualité et nous engageons les futurs candidats à les consulter. Nous tenons néanmoins à préciser un certain nombre de points qui nous semblent importants.

Les manipulations choisies doivent avoir un lien justifiable et justifié avec le titre du montage. Nous conseillons aux candidats de faire apparaître ce lien dans le plan du montage exposé au tableau. Par exemple pour un montage sur les esters, il nous paraît plus judicieux de faire un paragraphe intitulé « synthèse d'esters à partir d'anhydrides d'acide carboxylique » plutôt que « synthèse de l'aspirine ». Par ailleurs, montrer dans un montage sur les composés naturels que l'inversion du saccharose est une réaction faisant intervenir une catalyse acide généralisée et non spécifique, ne semble pas une information essentielle pour ce type de montage. Durant sa présentation, le candidat choisit de montrer une étape de la synthèse ou une caractérisation des produits obtenus. La manipulation doit être menée avec le même soin et la même rigueur que si elle l'était devant des élèves. Nous attendons du candidat qu'il expose les grandes lignes du protocole qui lui a permis de parvenir à ce point de la manipulation. Il peut à cet effet consulter ses notes manuscrites ; les questions du jury ont pour but de clarifier certains aspects de la manipulation présentée.

Nous conseillons au candidat de calculer les nombres d'équivalents engagés dans la manipulation, à chercher dans les tables toutes grandeurs thermodynamiques permettant de valider les choix faits dans le protocole, et à relever les valeurs des bandes de vibration en infrarouge. Les spectres fournis sont accompagnés d'un tableau de valeurs trop peu souvent consulté par le candidat. Enfin, il faut savoir engager des quantités raisonnables de réactif, en adéquation avec l'utilisation ultérieure du produit et le budget de l'éducation nationale.

Le jury tient à féliciter les candidats qui présentent avec succès un beau montage et nous espérons que ces quelques conseils aideront les futurs candidats dans leur préparation.

RAPPORT SUR LA LEÇON DE PHYSIQUE

par

Mme C. PARENT, MM F. GENIET et P. PONTY

Le rapport de l'année 2007 est dans la continuité de ceux des années précédentes et nous invitons les futurs candidats à s'y reporter pour plus de précisions. D'une façon générale, le jury est satisfait de voir que la plupart des leçons présentées répondent bien au titre imposé, en restant en accord avec les programmes officiels, et apprécie les progrès sensibles de candidats ayant échoué l'an dernier.

Nous indiquons ci dessous quelques remarques générales, ainsi que des points particuliers ressortant de certaines leçons.

- le manque de temps conduit parfois les candidats à sacrifier la dernière partie de la leçon, ce qu'il faut autant que possible éviter par un minutage plus serré sur les généralités.
- cette année moins de candidats sont restés dépendants de leurs notes et les résultats expérimentaux ont été donnés avec des nombres de chiffres pertinents.
- nous rappelons que l'usage de la caméra flexible n'est pas adapté à la présentation de texte. Par ailleurs, les schémas et leurs légendes doivent être visibles sans effort. Enfin, il n'est pas adroit de présenter le plan de la leçon sur un transparent projeté à la hâte ou sporadiquement.
- une leçon d'agrégation doit mettre en valeur de possibles applications des phénomènes étudiés et/ou être illustrée d'exemples pertinents choisis dans la vie courante.
- le jury apprécie que le candidat relie toujours ses manipulations et ses observations à la théorie, avec un regard critique sur sa modélisation.
- un point expérimental rajouté, et situé en dehors de la courbe établie en préparation, ne met pas en cause tout l'exposé. Pratiquement toujours, l'ordre de grandeur est le bon, et il ne faut pas se précipiter sur n'importe quelle explication pour tenter de justifier l'écart. A l'opposé, un ordre de grandeur aberrant dans une manipulation doit conduire à une réflexion rapide, en particulier sur les étalonnages.
- la précision de tout résultat expérimental doit pouvoir être discutée mais il convient de ne pas confondre les notions d'erreur (erreur systématique), d'incertitude (erreur aléatoire) et d'écart à une valeur de référence. Cette dernière grandeur ne donne qu'une très vague idée des deux précédentes.
- si l'aide de l'équipe technique est précieuse aux candidats durant la préparation, ceux-ci doivent, durant la leçon, montrer leur compétence expérimentale et leur aptitude à utiliser les logiciels d'acquisition de données expérimentales. L'usage de logiciels ne doit pas faire perdre de vue les grandeurs affichées (par exemples degrés à la place de radian, mm à la place de m). Nous regrettons que trop peu de candidats utilisent la possibilité qu'offrent certains logiciels pour confronter les résultats expérimentaux à une des modélisations proposées, qui doit être explicitée.
- en mécanique et en thermodynamique, il est indispensable de préciser avec soin le système étudié.

- dans une leçon qui nécessite un bilan de forces, toutes les forces s'exerçant sur un système doivent être considérées et représentées avec soin, même de façon rapide. Il n'est pas acceptable de ne représenter que celles qui interviendront dans la projection sur un axe choisi. Le bilan doit rester cohérent sur tous les axes.
- Les bilans d'énergie doivent être clairement dégagés. Il faut se demander à quelle condition un transfert peut correspondre à la variation de l'énergie d'un système.

En ce qui concerne les leçons, les principales remarques sont les suivantes :

LP 4 - Une réflexion doit être menée sur la notion de centre de gravité et, de façon générale, sur celle de « point d'application ». Enfin un futur enseignant de physique ne doit pas ignorer le rôle de la rotation dans les lois de la dynamique.

LP 5 - Au niveau de l'agrégation de chimie, les candidats auraient intérêt à réfléchir au lien entre cette leçon et le premier principe de la thermodynamique.

LP6 - Rappelons que la force contre électromotrice d'un moteur à courant continu dépend de sa vitesse de rotation. Les transferts doivent être clairement mis en évidence. L'objet de la leçon n'est pas de démontrer les lois d'associations des conducteurs ohmiques.

LP10 - Il convient de tracer la marche des rayons à travers tout l'appareil, sans s'arrêter à l'image intermédiaire (éviter, en particulier, les « rayons coudés »).

LP11 - Il est maladroit de présenter des ondes stationnaires sur une corde de Melde pour illustrer la propagation.

LP 14 - La relation entre l'intensité et la variation des charges des plaques du condensateur doit être très clairement justifiée.

LP 16, LP 20 - Fixer les constantes d'intégration grâce aux conditions initiales avant de déterminer la période de la solution n'est pas très satisfaisant.

L'amplitude d'oscillations entretenues en régime établi ne peut être obtenue à partir d'une équation différentielle linéaire homogène : sa valeur est toujours imposée par une non-linéarité.

LP17 - La direction et le sens du vecteur accélération ne sont pas, sauf cas très particuliers, ceux de la vitesse !

LP23 - On peut diversifier les exemples, et choisir des domaines tels que l'acoustique, l'astrophysique.

LP27, LP28 - Le modèle de l'oscillateur harmonique doit être adapté au contexte de la leçon ; il est inutile de parler de poids, il faut parler de fréquence (plutôt que de période), et évoquer la largeur de résonance. Il convient d'indiquer avec précision ce que représente un mode de vibration. L'intérêt de la spectrométrie par transformée de Fourier est mieux dégagé.

LP30 - La leçon présentée est souvent un peu courte. Il n'est pas impossible dans ce cas d'ouvrir sur la leçon 29 (interface liquide-solide) pour introduire, par exemple, les ménisques.

LP31 - Cette leçon doit faire l'objet d'applications nombreuses et variées, et ne doit en aucun cas se limiter à un exposé fastidieux de relations algébriques parfois mal comprises.

LP31, LP35 - Rappelons que toute évolution mécanique d'un système ne s'accompagne pas nécessairement d'une diminution d'énergie potentielle.

LP33 - Pour toute étude de machine thermique il est indispensable de préciser le système qui subit des transformations. Le candidat peut présenter des machines thermiques cycliques dans lesquelles le fluide caloporteur subit des changements d'état.

LP 35 - La partie « applications » ne doit pas se limiter à une suite de calculs, mais comporter des exemples concrets.

LP36 - Toute équation du premier ordre en t ne contient pas nécessairement une irréversibilité (songer à la formulation locale de la conservation de la charge).

LP 37, 38 - Dans ces leçons, le jury relève un usage abusif et erroné du mot rayon. Il est en particulier faux d'invoquer le « parallélisme des rayons entrants » pour justifier le « parallélisme des rayons sortants ».

LP38 - L'intérêt de faire interférer un grand nombre d'ondes n'est pas perçu ; rappelons que la formule des réseaux conduit, à valeur donnée du pas, au même interfrange que la formule des fentes d'Young.

LP43, 44 - La définition du nombre de Reynolds à partir des flux diffusifs et convectifs n'est pas la plus simple ; elle nécessite en tout cas une réflexion préalable.

LEÇONS ET MONTAGES SUSCEPTIBLES D'ÊTRE RETENUS POUR LA SESSION 2008

Leçons de physique

Les thèmes de la leçon de physique ont été publiés au BO spécial n°5 du 19 MAI 2005 (volume 1).

Thèmes de leçons de chimie générale et chimie inorganique

(le programme du niveau de classe concerné, première ou seconde année, est indiqué par les chiffres 1 ou 2, le sigle PCSI seul fait référence au programme de la première période avant le choix des élèves entre l'option PC et l'option PSI)

- La liaison chimique à l'état solide : nature et évolution dans la classification périodique. (on se limitera aux corps simples et aux corps composés de deux éléments. (L).
- Du cristal parfait au cristal réel. Exemple de la non stoechiométrie de FeO. (L).
- Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseaux, nœuds, motifs et mailles. Assemblages compacts de sphères identiques : arrangement hexagonal compact et arrangement cubique compact. Coordinence et compacité. (PC2).
- Méthode Hückel simple ; applications (réactivité des molécules organiques exclue). (L).
- Forces intermoléculaires. (L).
- Les oxydes métalliques. Propriétés physiques et chimiques. (L).
- Le silicium ; élaboration, purification ; propriétés semi-conductrices. (L).
- Atomes polyélectroniques : Spin de l'électron : nombres quantiques de spin s et m_s . Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental : principe de Pauli, règle de Klechkowski et règle de Hund. Facteurs d'écran (règles de Slater); énergie et rayon des orbitales de Slater. (L).
- Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome. Evolution de quelques propriétés atomiques. (L).
- Description des molécules diatomiques homonucléaires :
 - principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques de même symétrie ; notion de recouvrement de deux OA.
 - Commentaire du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période. (PCSI option PC).
- Applications de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude de la structure électronique, des propriétés physiques et de la réactivité de quelques molécules diatomiques. (L).
- Théorie du champ cristallin, applications. (L).
- Nature de la liaison métal-ligand ; Influence sur les propriétés chimiques du métal et du ligand. (L).
- Les éléments de transition : structure électronique et principales caractéristiques physiques et chimiques illustrées par quelques exemples. (L).
- Aspects cinétiques de l'oxydoréduction en solution aqueuse. (L).
- Loi de Raoult ; loi de Henry. Détermination des coefficients d'activité. (L).
- Application du second principe de la thermodynamique à l'étude de l'évolution d'un système chimique ; critères d'équilibre. (L).
- Lois de déplacement des équilibres ; influence de T, de P, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif. (PC2).
- Définition du potentiel chimique ; expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques, relation de Gibbs-Duhem ; variation du potentiel chimique avec la pression et la température. (PC2).
- Equilibres liquide-vapeur, étude isobare et étude isotherme, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide. (PC2).
- Equilibres solide-liquide ; étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide ; notion de composé défini ; théorème des moments chimiques. (PC2).
- Construction et utilisation de diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrométallurgie. (PC2).
- L'eau solvant : solvatation, ionisation. (L).
- Principe et applications de l'extraction liquide-liquide. Coefficient de partage. (L).

- Equilibre entre un solide et ses constituants en solution. Solubilité. (L).
- Thermodynamique de l'oxydoréduction en solution aqueuse : notion de potentiel électrochimique, relation de Nernst. Applications. (L).
- Construction et utilisation de diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation). (PC2).
- Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse. (PC2).
- Notion de mécanisme réactionnel en cinétique homogène. (L).
- Application de la théorie du complexe activé à l'étude de mécanismes réactionnels. (L).
- Catalyse hétérogène : caractères généraux, exemples. (L).
- Catalyse par les complexes des métaux de transition : caractères généraux, exemples. (L).
- Les éléments de transition en chimie bioinorganique. (L).
- Ammoniac liquide : étude du solvant, comparaison avec l'eau ; propriétés oxydoréductrices. (BTS chimiste).
- Etude cinétique des transformations chimiques se déroulant dans les réacteurs idéaux, en régime permanent : réacteur parfaitement agité continu et réacteur à écoulement piston. Comparaison, applications. (L).
- Application du modèle des bandes à l'étude des propriétés physicochimiques des solides inorganiques. (L).

Thèmes de leçons de chimie organique

- Polymères vinyliques et polydiènes : synthèses, propriétés et applications (étude cinétique exclue). (L).
- Régiosélectivité, stéréosélectivité et stéréospécificité en chimie organique. (L).
- Utilisation des métaux de transition en chimie organique. (L).
- Les alcènes (réaction de Diels-Alder exclue). (PC2).
- Acides carboxyliques et dérivés. (PC2).
- Amines aliphatiques. (L).
- Amines aromatiques. (L).
- Composés carbonylés : acétalisation, addition d'organomagnésiens mixtes, réaction de Wittig et réduction par NaBH₄. (PC2).
- Composés carbonylés. Notion de tautomérie. Réaction en α du groupe carbonyle. Réactions de l'ion énolate. C-alkylation. Addition conjuguée sur les α -énones. (PC2).
- Création de liaisons C-C en chimie organique. (L).
- Enzymes : structure et utilisation en chimie organique. (L).
- Les liaisons simples carbone-halogène. (PCSI).
- Alcools et phénols (diols exclus). (L)
- Notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique appliquées aux réactions en chimie organique. (L).
- Le bore en chimie organique. (L).
- Réactions radicalaires. (L).
- Réactions faisant intervenir des carbanions. (L).
- Réactions d'élimination en chimie organique. (L).
- Oxydation en chimie organique. (L).
- Les diènes (allènes exclus). (L).
- Les organométalliques en chimie organique (métaux de transitions exclus). (L).
- Influence du solvant sur la réactivité en chimie organique. (L).
- Les diols. (BTS Chimiste).
- L'aromaticité : principe et réactivité. (L).
- Réduction en chimie organique. (L).
- Le soufre en chimie organique. (L).
- Réactions de formation de cycle en chimie organique (réactions de Diels Alders exclues). (L).
- Protection de groupes fonctionnels en chimie organique ; applications. (L).
- Spectroscopie IR : principe et application à la détermination des structures. (PC2).
- Spectroscopie RMN-1H : principe et application à la détermination des structures. (L).
- Différents modèles de la réactivité en chimie organique (L).

- Obtention de molécules chirales : principe et applications(L).
- Approximation des orbitales frontières : principe et applications à la chimie organique. (L).
- Cycloadditions : principe et applications. (L).
- Conformation : butane, cyclohexane et cyclohexanes mono et disubstitués (on supposera acquises les différentes représentations). (PCSI).
- Les hydrocarbures aromatiques. (PC2).
- Les organomagnésiens mixtes. (PCSI).

Thèmes de montages de chimie générale et chimie inorganique

- Facteurs influençant la composition d'un système en équilibre chimique (équilibres ioniques exclus).
- Exemples de déterminations de grandeurs standard de réaction ($\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r H^0$).
- Diagrammes binaires (solide-liquide ; liquide-vapeur) ; tracé, applications.
- Interactions soluté-solvant et soluté-soluté.
- Couples acide-base ; constantes d'acidité ; influence du milieu.
- Techniques de titrage de mélanges d'acides et de mélanges de bases.
- Techniques électrochimiques d'analyse : méthodes potentiométriques. Exemples d'applications.
- Piles électrochimiques et accumulateurs.
- Electrolyse ; courbes intensité-potentiel ; réactions aux électrodes.
- Méthodes non stationnaires en électrochimie : chronoampérométrie et voltamétrie cyclique.
- Méthodes stationnaires en électrochimie : polarographie et voltamétrie sur électrode tournante.
- Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL ; applications.
- Conductivité des électrolytes ; mobilité des ions ; mesure et applications.
- Exemples de dosages des ions métalliques en solution.
- Complexation : applications aux dosages et aux extractions.
- Indicateurs de fin de réaction : caractéristiques ; utilisations.
- Solubilité et produit de solubilité : étude et applications.
- Facteurs influençant les équilibres hétérogènes ; dissolution et partage ; applications.
- Méthodes de séparation des constituants d'un mélange homogène ou d'une solution.
- Chromatographies. Principes physicochimiques de la chromatographie. Applications.
- Systèmes dispersés et systèmes micellaires : mise en évidence et propriétés physicochimiques.
- Structures et propriétés physico-chimiques des complexes des métaux de transition.
- Corrosion, protection contre la corrosion ; passivation des métaux.
- Spectrophotométrie IR, UV et visible : principes, applications.
- La réaction chimique : mise en évidence des caractéristiques cinétiques à partir de quelques exemples.
- Méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction chimique.
- Catalyse par les métaux de transition et leurs composés.
- Catalyse hétérogène : principes et applications.
- Le magnésium et ses composés.
- L'aluminium et ses composés ; alumine.
- Propriétés comparées des halogènes.
- Le chrome et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le manganèse et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le fer et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le cobalt et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.
- Le nickel et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.

- Le cuivre et ses composés. Principaux degrés d'oxydation ; structure électronique ; synthèse et propriétés des complexes.

Thèmes de montages de chimie organique

- Rôle du solvant en chimie organique.
- Réactions régiosélectives ; réactions stéréosélectives.
- Dérivés carbonylés.
- Halogénéation en chimie organique.
- Synthèses organiques à l'aide de carbanions.
- Oxydation en chimie organique.
- Réduction en chimie organique.
- Extraction et synthèses de molécules odorantes.
- Réactions photochimiques.
- Réactions radicalaires en chimie organique.
- Réactions de transposition en chimie organique.
- Réactions acido-catalysées en chimie organique.
- Réactions d'élimination en chimie organique.
- Réactions de substitution nucléophile.
- Réactions de substitution électrophile.
- Alcools et phénols.
- Catalyse en chimie organique.
- Synthèse et réactions des dérivés des acides carboxyliques.
- Protection de fonctions en chimie organique.
- Aldolisation, cétolisation, crotonisation et réactions apparentées.
- Esters.
- Amino-acides ; peptides.
- Réactions de formation de liaisons simples C-O.
- Composés éthyléniques et acétyléniques.
- Organométalliques.
- Dérivés halogénés.
- Diènes.
- Composés aromatiques.
- Chromatographies.
- Etude de composés organiques naturels.
- Réactions de formation de cycles en chimie organique.
- Analyse de mélanges, séparation, purification en chimie organique.
- Réactions de formation de liaisons simples carbone-carbone.
- Réactions de formation de liaisons doubles C=C.
- Réactions de formation de liaisons doubles C=O.
- Réactions de formation de liaisons simples C-N et de liaisons doubles C=N.
- Synthèse de médicaments.

SESSION DE 2007**Concours externe
de recrutement de professeurs agrégés****Section : sciences physiques**

Option : chimie

Composition de chimie

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n°99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

NB : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Transferts thermiques et protéines

Ce sujet comprend trois parties totalement indépendantes. Dans un premier temps on s'intéresse aux mélanges binaires puis à l'étude calorimétrique de la dénaturation d'une protéine. Dans un deuxième temps, on aborde l'étude cinétique de réactions d'oxydation catalysées par une enzyme. Enfin, une troisième partie envisage l'étude structurale de quelques intermédiaires d'un cycle catalytique faisant intervenir cette enzyme.

A. Transferts thermiques

A.I. ÉQUILIBRES BINAIRES SOLIDE-LIQUIDE

A.I.1. Équilibre entre phases dans un mélange binaire

On considère un mélange binaire liquide de deux constituants A et B à la température T sous la pression P . On notera x la fraction molaire de A dans ce mélange ; $\mu_{A(T,P)}^*$, $h_{A(T,P)}^*$ et $s_{A(T,P)}^*$, respectivement, le potentiel chimique, l'enthalpie molaire et l'entropie molaire de A liquide pur à T et P .

A.I.1.1. Exprimer le potentiel chimique de A dans le cas où le mélange est réel. On précisera l'état de référence choisi.

A.I.1.2.a) Démontrer la relation de Gibbs-Helmoltz liant H , G et T .

A.I.1.2.b) Exprimer l'enthalpie molaire partielle et l'entropie molaire partielle de A dans le cas d'un mélange réel.

A.I.1.3. On note G_m , H_m et S_m l'enthalpie libre molaire, l'enthalpie molaire et l'entropie molaire de ce mélange. Exprimer G_m , H_m et S_m en fonction de x .

A.I.1.4. Représenter l'allure des variations de G_m en fonction de x (à T et P constantes) dans l'hypothèse où A et B forment un mélange liquide idéal.

A.I.1.5. Démontrer grâce à la relation de Gibbs-Duhem que la tangente à la courbe $G_m = f(x)$ au point M d'abscisse x_M coupe les axes $x = 0$ et $x = 1$ en $\mu_B(T, P, x_M)$ et $\mu_A(T, P, x_M)$. Ce résultat reste-t-il exact dans le cas d'un mélange liquide réel ?

A.I.1.6. L'allure de la courbe $G_m = f(x)$ (à T et P constantes) peut être sensiblement différente dans le cas d'un mélange réel. Dans certains cas, elle peut présenter l'allure du schéma 1.

Un mélange de ce type présente-t-il une enthalpie libre de mélange positive ou négative ? Justifier votre réponse.

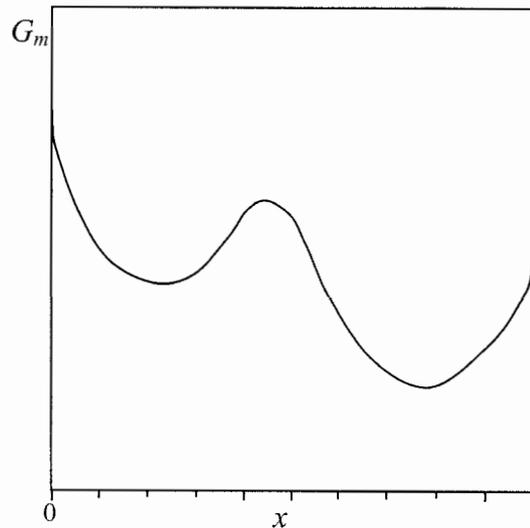


Schéma 1

A.I.1.7. Montrer qu'un mélange tel que celui envisagé à la question précédente présente un phénomène de démixtion. Déterminer les domaines de composition correspondant à un mélange homogène et la composition des phases en équilibre de démixtion.

A.I.2. Construction d'un diagramme de cristallisation isobare d'un mélange binaire A-B.

Le diagramme de cristallisation du mélange de deux constituants A et B présente un point eutectique. Si A et B sont totalement miscibles en phase liquide, ils ne présentent, par contre, aucune miscibilité à l'état solide et ne forment aucun composé défini.

Les courbes de refroidissement de deux mélanges I et II de même masse présentent un palier eutectique de même durée.

I : 30 % A, 70 % B (% en masse)

II : 50 % A, 50 % B (% en masse)

Point de fusion de A : 300°C

Point de fusion de B : 400°C

Température eutectique: $T_E = 200^\circ\text{C}$

Une construction, proposée par Tamman, consiste à tracer, vers le bas, perpendiculairement à l'horizontale T_E , un segment de longueur proportionnelle à la durée du palier eutectique pour une composition donnée (qui est l'abscisse de ce segment). L'ensemble des extrémités de ces segments génère deux autres segments qui forment, avec l'horizontale d'équation $T = T_E$, le triangle de Tamman.

A.I.2.1. Décrire de manière générale une méthode expérimentale permettant de construire un diagramme binaire solide-liquide.

Indiquer schématiquement, dans le cas des mélanges A-B envisagés ici, les différentes courbes de refroidissement possibles en justifiant le tracé des pentes.

A.I.2.2. En utilisant le triangle de Tamman, déterminer la composition du mélange eutectique.

Représenter schématiquement le diagramme d'équilibre binaire en indiquant les différentes phases présentes dans chacun des domaines du diagramme. Définir la variance et donner sa valeur dans chacun des domaines du diagramme en indiquant sa signification.

A.I.2.3. On étudie maintenant un mélange inconnu C qui contient en masse plus de corps A que de corps B. On sait d'autre part que la durée du palier eutectique est égale à 40% de la longueur du palier du mélange eutectique. Déterminer la composition de C et tracer la courbe de refroidissement en fonction du temps.

A.I.3. Applications.

A.I.3.1. Diagramme Sn-Pb

On considère maintenant des mélanges binaires d'étain ($M_{Sn} = 118,71 \text{ g.mol}^{-1}$) et de plomb Pb ($M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$). L'allure du diagramme de cristallisation isobare de ces mélanges est celle du schéma 2.

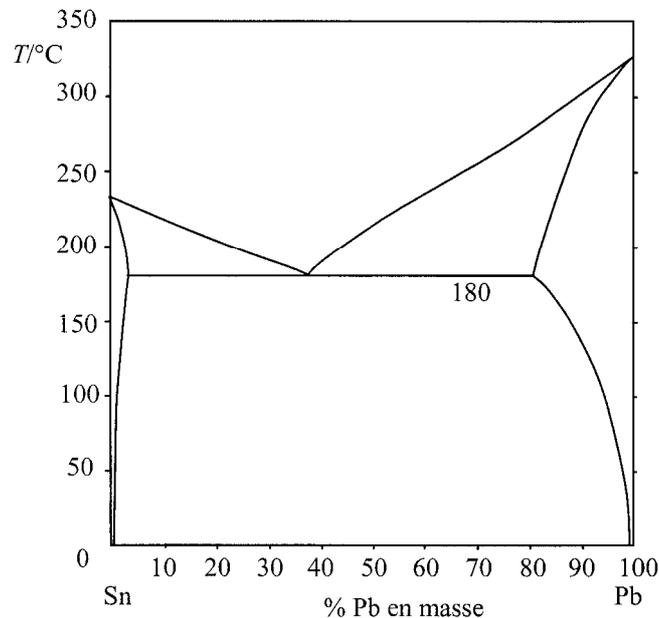
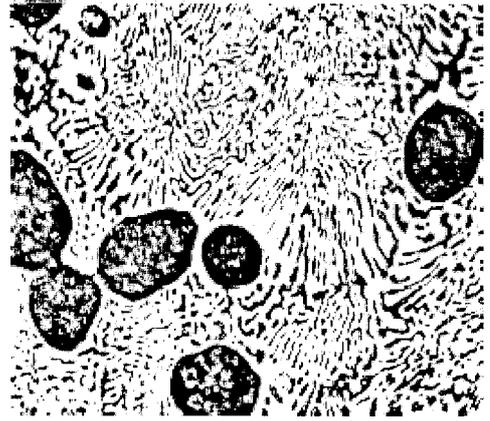


Schéma 2

A.I.3.1.a) On note w la fraction massique en plomb d'un mélange porté initialement à la température $T = 350^\circ\text{C}$. Tracer l'allure des courbes de refroidissement pour des mélanges de compositions $w = 0,2$; $w = 0,6$ et $w = 0,9$. Préciser, dans chaque cas, la nature des phases en présence au cours des refroidissements étudiés.

A.I.3.1.b) En partant d'une masse de 1 kg de mélange liquide de fraction massique en plomb $w = 0,6$, déterminer la composition molaire et la masse des phases en présence pour les deux températures suivantes :
 - $T = 182^\circ\text{C}$ - $T = 178^\circ\text{C}$

A.I.3.1.c) La figure reproduite ci-contre représente la photographie prise à température ambiante sous microscope d'un alliage Sn-Pb de fraction massique en plomb égale à 0,6. Les zones les plus sombres sont plus riches en plomb. Quels cristaux se sont formés initialement? Quelle est la composition des zones dendritiques? Quelle est l'origine des petites zones claires présentes dans les cristaux sombres?



A.I.3.1.d) Représenter l'allure des courbes $G_m = f(w)$ à 150 °C, 180 °C et 200 °C.

A.I.3.2. Diagramme Lanthane-Argent.

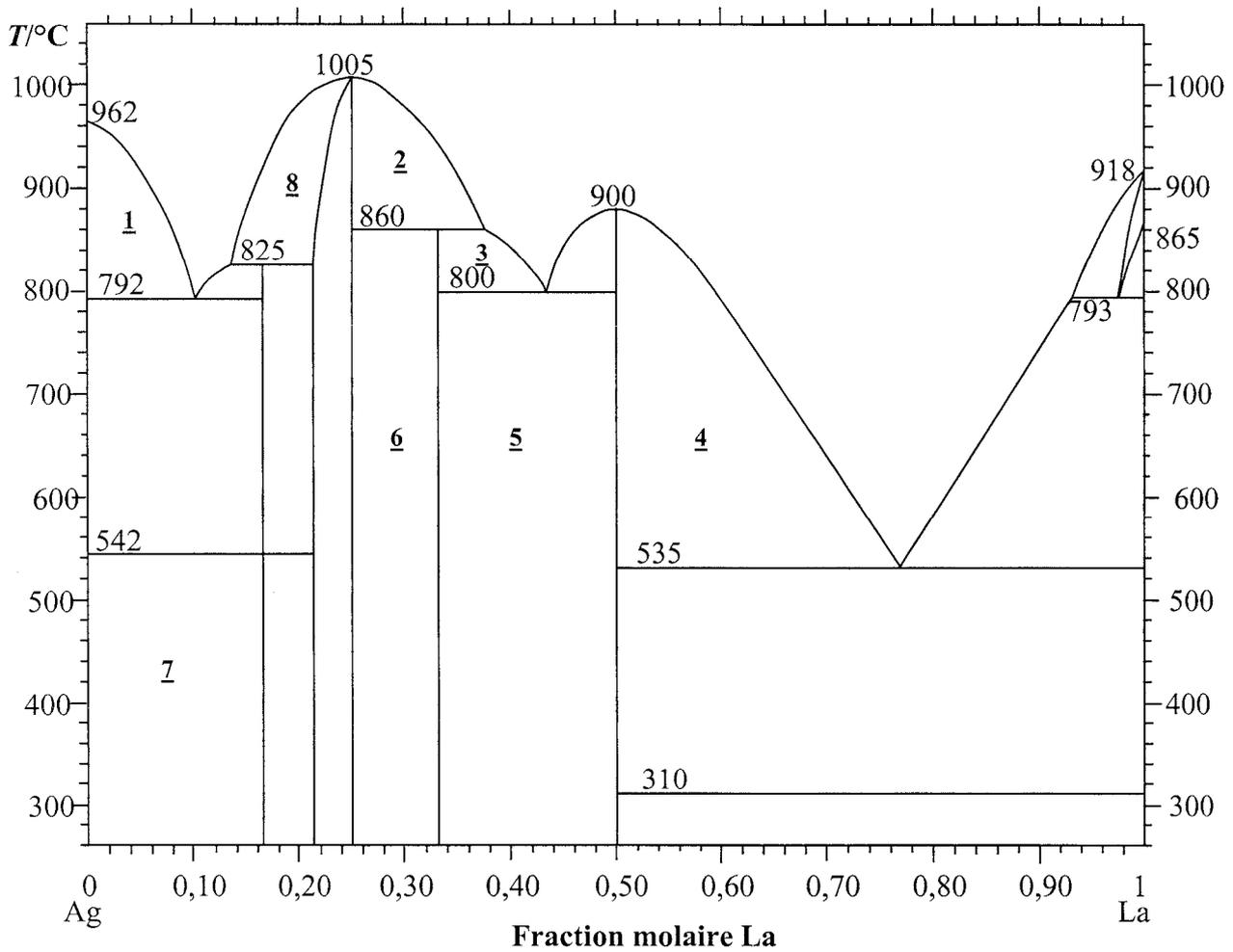


Figure 1. Diagramme de phases lanthane-argent

- A.I.3.2.a) La figure 1 représente l'allure du diagramme de cristallisation sous pression atmosphérique des mélanges Ag-La. Identifier les composés définis formés par La et Ag en indiquant leur formule. Commenter.
- A.I.3.2.b) Identifier la nature des phases en présence dans chacun des domaines numérotés de 1 à 8.
- A.I.3.2.c) Représenter et commenter les courbes de refroidissement relatives aux mélanges de fractions molaires en lanthane égales à : 0,08 ; 0,14 ; 0,20.
- A.I.3.2.d) Un mélange liquide initialement constitué de 6 moles d'argent et 4 moles de lanthane à 1000 °C est progressivement refroidi. Déterminer la nature des phases en présence à 820 °C. Préciser la composition et la quantité de matière présente dans chacune de ces phases.

A.II. DÉNATURATION DES PROTÉINES ÉTUDIÉE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique calorimétrique permettant de mesurer les capacités thermiques et les enthalpies de changement de phase d'une espèce en solution. Nous étudierons ici (A.II.2.) quelques propriétés de protéines en solution aqueuse tamponnée. Auparavant, quelques notions classiques de calorimétrie seront rappelées.

A.II.1. Dosage calorimétrique de l'acide phosphorique par la soude

Pour illustrer le principe des dosages calorimétriques, on réalise une expérience de dosage d'une solution aqueuse d'acide phosphorique par la soude.

- A.II.1.1. Faire un schéma du montage expérimental permettant de réaliser ce dosage.
- A.II.1.2. Comment faut-il choisir les concentrations de l'acide et de la soude pour que l'expérience soit concluante (proposer un ordre de grandeur raisonnable de leurs valeurs) ?
- A.II.1.3. Quelle grandeur mesure-t-on au cours de ce dosage ?
- A.II.1.4. Qu'observe-t-on entre chaque équivalence ?
Quelle est l'allure de la courbe de dosage obtenue ? Justifier brièvement cette allure de courbe.
- A.II.1.5. *Interprétation.*
Ecrire la (ou les) réaction(s) de dosage.
Peut-on utiliser ce dosage pour déterminer la concentration de l'acide phosphorique ?
Quelle fonction d'état U , H , S , F ou G possède une propriété remarquable pour l'interprétation de ce dosage ? Quelle est cette propriété ?
Quelle grandeur de réaction ce dosage permet-il de déterminer : $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ ou $\Delta_r C_p^\circ$?
Expliquer le principe de cette détermination.

A.II.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD est une technique qui permet de déterminer la capacité calorifique de la substance étudiée, ici une protéine.

Le principe d'une expérience d'ATD est le suivant (figure 2) :

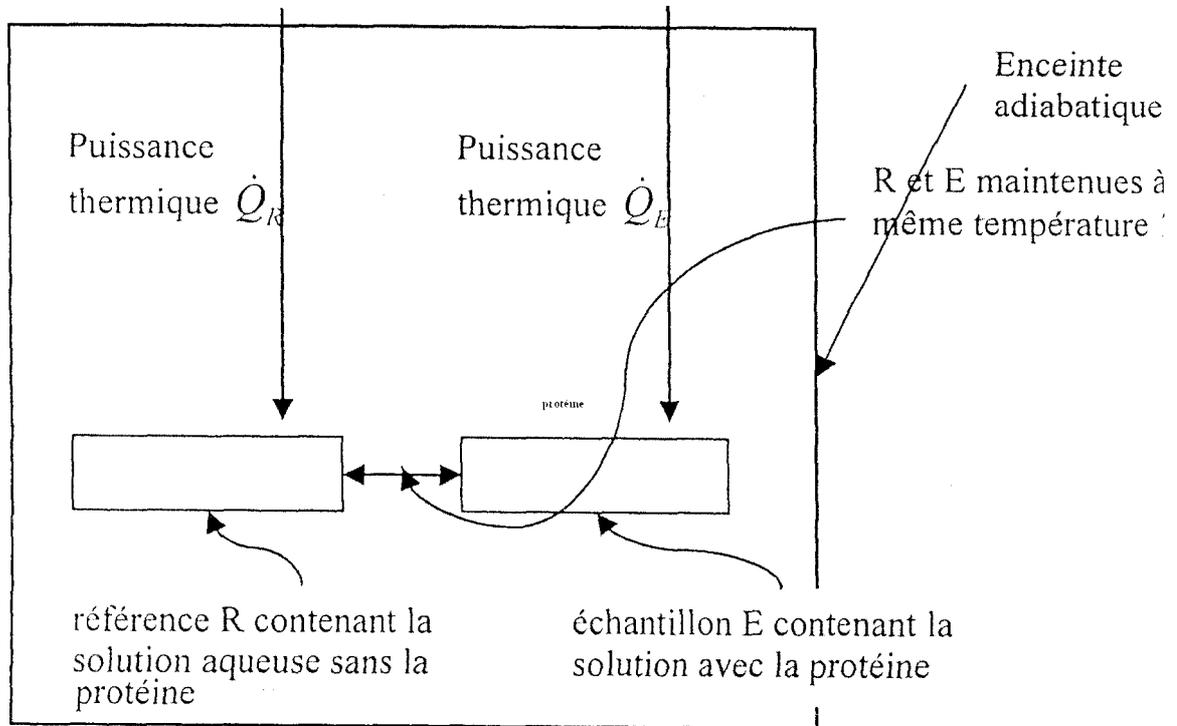


Figure 2

- Deux cuves scellées sont placées dans une enceinte adiabatique.
- La pression est égale à la pression atmosphérique (1 bar) dans chaque cuve.
- La 1^{ère} cuve E contient l'échantillon constitué d'une solution aqueuse tamponnée et d'une protéine P (quantité de matière n) en solution. Cette cuve reçoit par chauffage une puissance thermique \dot{Q}_E ($\dot{Q}_E = \frac{\delta \dot{Q}}{dt}$).
- La 2^{ème} cuve R contient la solution aqueuse seule (même quantité que dans E) et sert de référence. Elle reçoit une puissance thermique \dot{Q}_R .
- La température T est contrôlée pendant l'expérience, de telle façon que les deux cuves soient toujours à la même température T et que : $\dot{T} = \frac{dT}{dt}$ soit constante.
- On mesure la différence $\dot{Q} = \dot{Q}_E - \dot{Q}_R$.

A.II.2.1. En effectuant un bilan thermique pour chaque cuve entre 2 instants t et $t + dt$, montrer que \dot{Q} et C_p , capacité calorifique molaire à pression constante de la protéine P, vérifient :

$$C_p = \frac{\dot{Q}}{n\dot{T}} \quad (1)$$

On précisera les approximations que l'on est amené à faire.

On considérera dans la suite que le résultat d'une expérience d'ATD peut être représenté par le graphe de C_p en fonction de la température T .

A.II.2.2. *Etude de la dénaturation d'une protéine : modèle à deux états.*

L'enregistrement de C_p en fonction de la température a conduit aux résultats présentés figure 3.

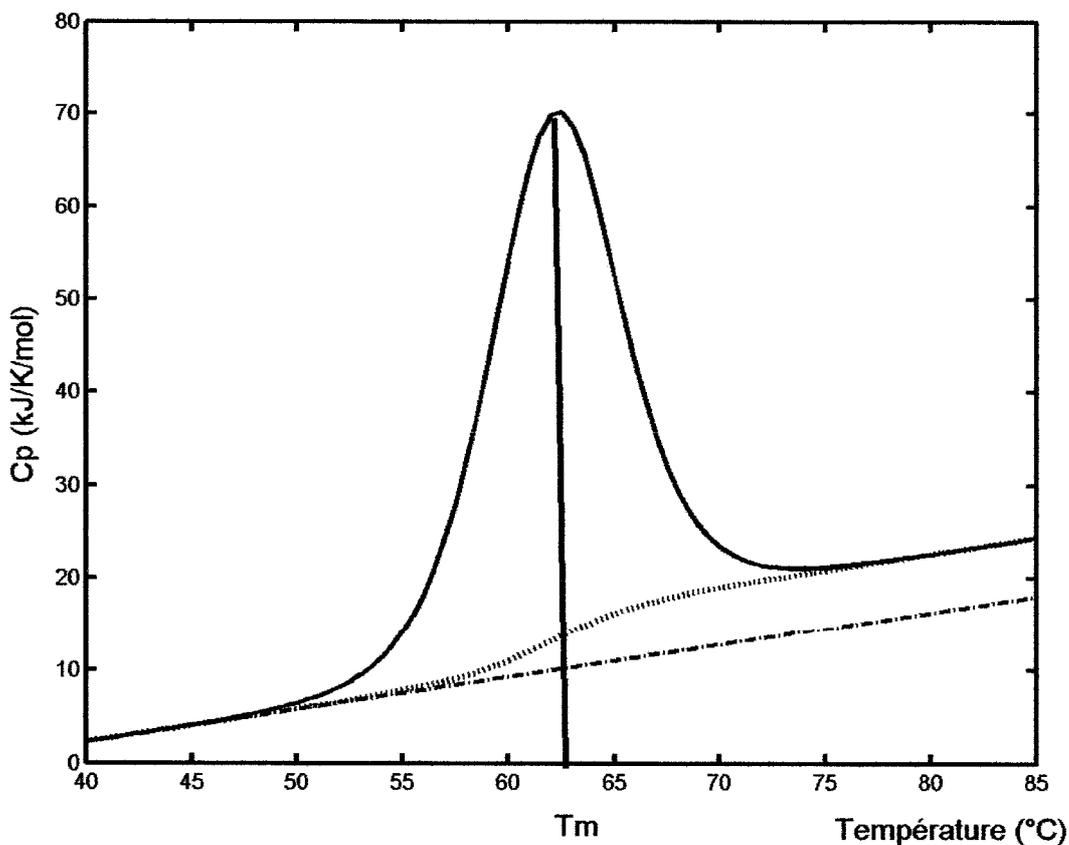


Figure 3

————— C_p - - - - - $C_{p,base}$ $C_{p,N}$

Le graphe obtenu montre l'existence d'un pic autour d'une température T_m . Ce pic correspond à un phénomène de dénaturation de la protéine.

A.II.2.2.a.1. Rappeler ce qu'est une protéine.

A.II.2.2.a.2. Citer un facteur autre que le chauffage pouvant provoquer la dénaturation.

Pour interpréter la courbe de la figure 3, on suppose l'existence, au voisinage de T_m , d'une transition entre une conformation native (N) et une conformation dépliée (D) :



- A.II.2.2.a.3. Comment peut-on expliquer la cohésion de la conformation native ?
Dans quel domaine de température peut-on prévoir que cette conformation est stable ?
- A.II.2.2.b) On appelle x la fraction de protéine sous forme dépliée et on suppose :
- que la solution aqueuse est idéale,
 - que l'équilibre thermodynamique est constamment réalisé.
- Exprimer x en fonction de $K^\circ(T)$.
- A.II.2.2.c.1. Rappeler la définition des grandeurs de réaction $\Delta_r H(T)$ et $\Delta_r C_p(T)$. Quelle relation existe-t-il entre ces deux grandeurs ? Justifier.
- A.II.2.2.c.2. On suppose dans la suite que $\Delta_r C_p$ ne dépend pas de la température.
Exprimer alors $\Delta_r H(T)$ en fonction de $\Delta_r C_p$, T , T_m et $\Delta_r H_m = \Delta_r H(T_m)$.
- A.II.2.2.d.1. Etablir la relation de Van't Hoff existant entre $K^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ(T)$ et T .
- A.II.2.2.d.2. La température T_m est définie de telle façon que 50 % de la protéine soit sous la forme dépliée à T_m . Que vaut $K^\circ(T_m)$?
- A.II.2.2.d.3. Exprimer $K^\circ(T)$ en fonction de $\Delta_r H_m^0$, $\Delta_r C_p^0$, T et T_m (relation (3)).
On supposera que $\Delta_r H_m^0 = \Delta_r H_m$.

A.II.2.2.e. Expression littérale de C_p

- A.II.2.2.e.1. Exprimer la capacité calorifique molaire C_p du système (protéine native N + protéine dépliée D) en fonction de l'enthalpie molaire h_N (respectivement h_D) de N (respectivement D) et de x .
- A.II.2.2.e.2. En déduire l'expression de $C_p(T)$ (définie par la relation (1)) :

$$C_p(T) = \Delta_r H(T) \cdot \frac{dx}{dT} + C_{p,base} \quad (4)$$

$$\text{avec } C_{p,base} = x \cdot \frac{d(\Delta_r H)}{dT} + \frac{dh_N}{dT} \quad (5)$$

- A.II.2.2.e.3. Montrer qu'il est possible de déterminer l'expression littérale de C_p en fonction de la seule variable température (le calcul complet n'est pas demandé).

A.II.2.2.f. Interprétation de la courbe de la figure 3

A.II.2.2.f.1. On a calculé, puis représenté sur la figure 3, les variations en fonction de la température T de :

- $C_p(T)$
- $C_{p,N}$ capacité calorifique molaire de la forme native seule
- $C_{p,base}$ grandeur définie par la relation (5)

Commenter l'allure de ces courbes ainsi que leur signification physique.

A.II.2.2.f.2. Montrer que $\Delta_r C_p$ apparaît simplement sur le graphe de la figure (3).

A.II.2.2.f.3. A quelle grandeur correspond l'aire comprise entre la courbe $C_p(T)$ et la ligne de base ?

A.II.2.2.f.4. A partir de la figure 3, proposer une estimation de $\Delta_r H_m^0$.

A.II.2.3. Dénaturation du plasminogène.

Le plasminogène est une protéine de masse molaire élevée ($M = 90000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'analyse par ATD de sa dénaturation a conduit aux résultats de la figure 4.

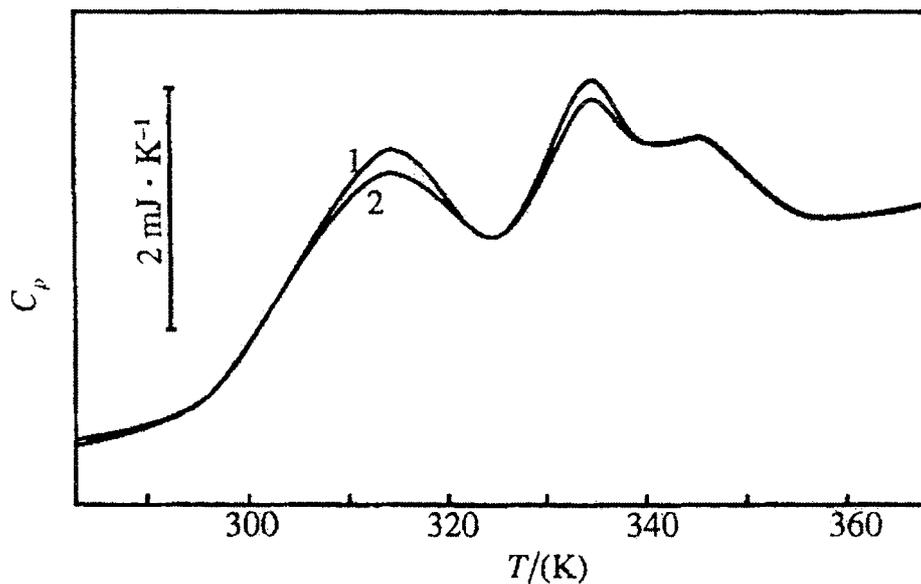


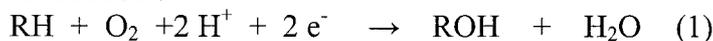
Figure 4. Dénaturation du plasminogène

A.II.2.3.a) Comparer cette courbe avec celle d'une protéine de plus petite masse molaire (figure 3).

A.II.2.3.b) Quelles relations peut-on faire entre la structure tridimensionnelle de cette protéine et le fait que sa dénaturation a lieu en plusieurs étapes ?

B. ETUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DE L'ÉTHANOL CATALYSÉE PAR LES ENZYMES P450.

Les cytochromes P450 sont nommés d'après leur maximum d'absorption UV-Visible situé à 450 nm. Ils constituent une famille d'enzymes monooxygénases qui catalysent l'hydroxylation d'un grand nombre de substrats R-H (qui peut être tout composé organique, pas uniquement un hydrocarbure) selon la réaction :



Le cycle catalytique simplifié est représenté figure 5.

Le site actif de ces cytochromes comprend notamment un atome de fer et un cycle porphyrine non représenté sur la figure 5.

Le but de cette partie est d'examiner si cette enzyme suit le modèle de Michaëlis et, le cas échéant de relier les paramètres cinétiques (K_m et k_{cat}) aux constantes de vitesse des différentes étapes (figure 5).

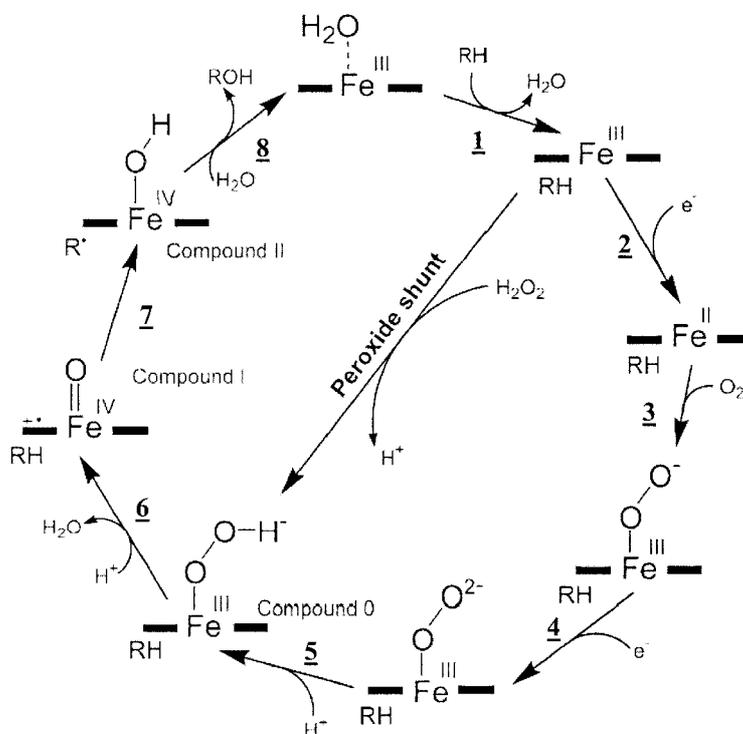
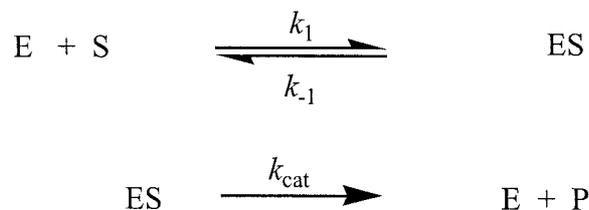


Figure 5. Cycle catalytique des cytochromes P450

B.I. Catalyse enzymatique : modèle de Michaëlis.

On envisage tout d'abord le modèle suivant en deux étapes :



E, S et P désignent respectivement l'enzyme, le substrat et le produit de la réaction.
On pose :

$$K_m = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]}$$

- B.I.1. Comment appelle-t-on ES ?
- B.I.2. Quel nom et quelle signification physique attache-t-on usuellement à K_m ?
- B.I.3. Etablir l'expression de la vitesse volumique v de la réaction $\text{S} \rightarrow \text{P}$ en fonction de $[\text{S}]$, $[\text{E}]_0$, k_{cat} et de K_m .
- B.I.4. Définir la vitesse limite V_s et donner son interprétation physique.
- B.I.5. Tracer l'allure de v en fonction de $[\text{S}]$. Faire apparaître K_m et V_s sur le graphe.
- B.I.6. On étudie le cas : $[\text{S}] \ll K_m$. Montrer que la constante $k = k_{\text{cat}}/K_m$ joue alors le rôle d'une constante apparente pour la réaction.
- B.I.7. On a représenté figure 6 les graphes de $[\text{E}]_0[\text{S}]/v$ en fonction de $[\text{S}]$ obtenus en conditions aérobiques à 37°C pour l'oxydation de :
- l'éthanol non marqué $[\text{H}]$ (▲)
 - l'éthanol marqué $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$: 1,1- $[\text{H}]$ -éthanol (■)

La concentration initiale en enzyme est : $[\text{E}]_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

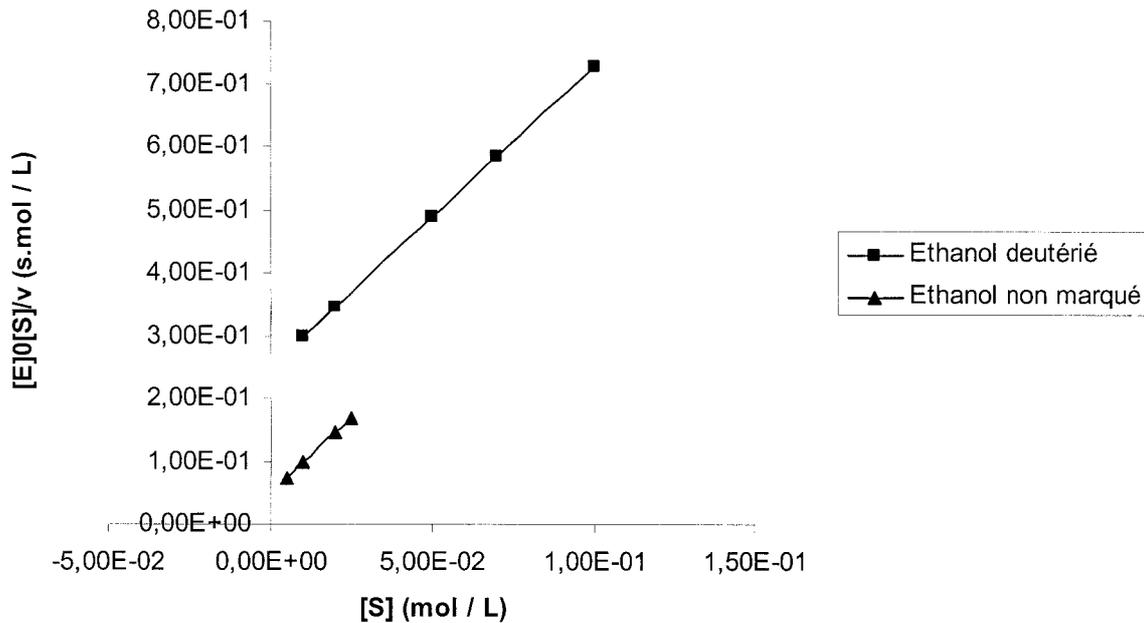


Figure 6. Oxydation de l'éthanol non marqué (▲) ou marqué au deutérium (■). [S] est en mol.L⁻¹ ; [E]₀[S]/v en s.mol.L⁻¹. Les mélanges réactionnels à 37°C, tamponnés à pH 7,4 renferment initialement 1,0 μmol.L⁻¹ d'enzyme.

B.I.7.1. Montrer que le modèle de Michaëlis est en accord avec les résultats expérimentaux.

B.1.7.2. Déterminer les valeurs de K_m et de k_{cat} pour chacune des 2 expériences.

B.II. Effet cinétique isotopique

B.II.1.1. Rappeler les définitions suivantes :

- élément chimique
- isotope

B.II.1.2. Donner les structures du deutérium et du tritium.

B.II.1.3. Dans quelles circonstances l'utilisation du deutérium a-t-elle été développée ?

B.II.1.4. Citer deux techniques de séparation des isotopes.

B.II.1.5. Citer une technique de détection des composés marqués au :

- deutérium
- tritium

B.II.2.1. Donner une définition, en cinétique chimique, de l'effet isotopique.

B.II.2.2. Quelle est son origine physique ?

B.II.3.1. Calculer pour l'oxydation de l'éthanol (figure 6), les rapports isotopiques suivants :

- $D_V = \frac{k_{cat}(H)}{k_{cat}(D)}$
- $\frac{K_m(D)}{K_m(H)}$
- $D_{(V/K)} = \frac{k_{cat}(H).K_m(D)}{K_m(H).k_{cat}(D)}$

B.II.3.2. Quelle conclusion peut-on tirer des valeurs obtenues à la question B.II.3.1. ?

B.II.4. Dans le cas de l'oxydation de l'éthanol, quel est le composé ROH formé lors de l'étape **8** du cycle catalytique ? Comment évolue-t-il ensuite ? Peut-il constituer un substrat pour un 2^{ème} cycle catalytique ?

B.II.5. Pour l'oxydation de l'éthanal en acide éthanoïque on obtient, dans les mêmes conditions :

- $k_{cat} = 0,13 \text{ s}^{-1}$
- $K_m = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Commenter.

B.III. Phase rapide de la cinétique.

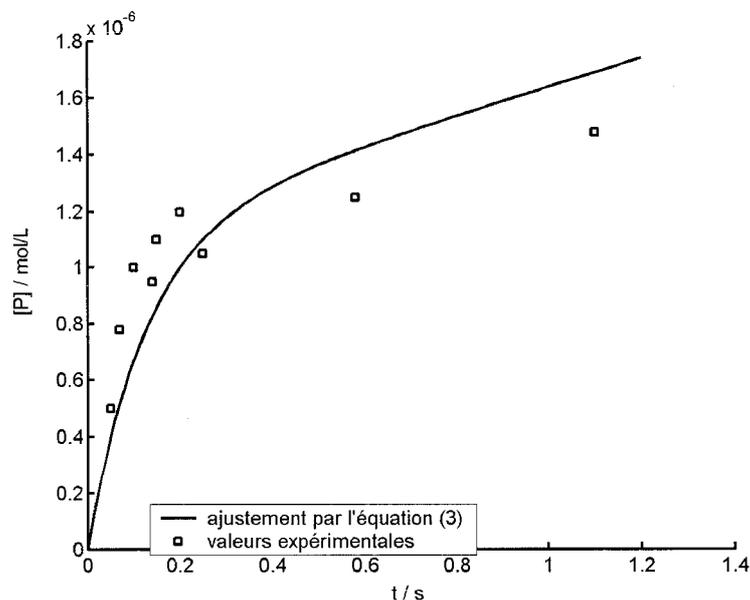


Figure 7. Oxydation de l'éthanol ($[S] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) par les cytochromes P450. $[E]_0 = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

On s'intéresse maintenant à la phase rapide de la cinétique (figure 7).

A temps court (inférieur à 0,2 s environ), on observe une croissance très rapide de la

concentration en produit P.

A temps long (supérieur à 0,2 s), on observe une phase plus lente de la réaction.

Un ajustement des résultats expérimentaux de la figure 7 est obtenu par l'équation (3) ci-dessous :

$$[P](t) = A.(1 - \exp(-k_{p,ss}.t) + k_{ss}.t) \quad (3)$$

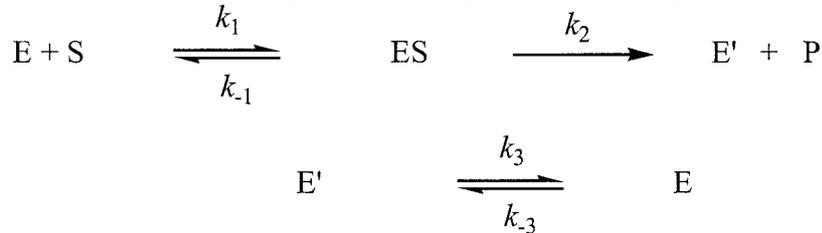
avec $k_{p,ss} = 7,9 \text{ s}^{-1}$.

B.III.1. Quelle(s) technique(s) expérimentale(s) permet(tent) de suivre les temps courts de cette cinétique. On décrira une de ces techniques.

B.III.2. Déterminer les valeurs de A et de k_{ss} .

B.III.3. L'examen qualitatif de la figure 7 permet-il de savoir si l'étape cinétiquement déterminante de la réaction est antérieure ou postérieure à la libération du produit P ? Ce résultat est-il en accord avec la valeur du rapport isotopique $^D V$ obtenu plus haut, question B.II.3.1 ?

On envisage le modèle simplifié suivant pour rendre compte de ces résultats :



On donne :

- $k_1 = 1,0.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- $[\text{S}] = 4,2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{E}]_0 = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

et on fait les hypothèses suivantes :

- $k_2 \ll k_{-1}$
- $k_3 = k_{-3}$
- la concentration en complexe ES est quasi stationnaire.

B.III.4. Relier K_m , k_1 et k_{-1} . En déduire la valeur de k_{-1} en considérant que le résultat obtenu en B.I.7.2. demeure valable pour l'éthanol non marqué.

B.III.5. Exprimer $\frac{d[\text{E}]}{dt}$ en fonction de $[\text{E}]_0$, $[\text{E}]$, k_3 et $k = k_3 + k_{-3} + \frac{k_1(k_2 + k_3)[\text{S}]}{k_2 + k_{-1}}$

En déduire l'expression de $[\text{E}](t)$, puis, par intégration, celle de $[\text{P}](t)$.

B.III.6. Quelle est l'allure du graphe représentant $[\text{P}](t)$ en fonction de t ? Retrouve-t-on l'allure de la courbe expérimentale de la figure 7 ?

B.III.7. Relier les grandeurs mesurées : A , $k_{p,ss}$ et k_{ss} aux constantes de vitesse du modèle et aux concentrations $[E]_0$ et $[S]$.

B.III.8. Déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_3 et k_2 .

B.IV. Conclusion.

B.IV.1. Dans le cycle représenté figure 5, quelle est l'étape la plus susceptible de présenter un effet isotopique notable ? Justifier.

B.IV.2. Les résultats de la partie B.III. ci-dessus sont-ils compatibles avec l'effet isotopique (ou son absence) observé sur :

- k_{cat} ?
- K_m ?

B.IV.3. Quelles remarques peut-on faire sur la compatibilité du cycle catalytique de l'enzyme (figure 5) et le modèle cinétique de la question B.III.3. ?

C. ÉTUDE STRUCTURALE DE QUELQUES INTERMÉDIAIRES D'UN CYCLE CATALYTIQUE

Les cytochromes P450 sont l'une des familles d'enzymes les plus polyvalentes existant dans la nature. On a dit plus haut qu'ils permettent un grand nombre de réactions d'insertion d'oxygène dans des composés organiques, processus d'importance vitale dans diverses biosynthèses et dans la destruction par les organismes vivants de composés toxiques.

Nous nous proposons d'étudier dans cette partie différents intermédiaires du cycle catalytique le plus couramment admis pour interpréter le rôle des cytochromes P450 dans ces processus. Les numérotations des intermédiaires étudiés dans la suite sont indiquées sur la figure 8 ci-contre qui est une approche complémentaire à la figure 5 rencontrée précédemment.

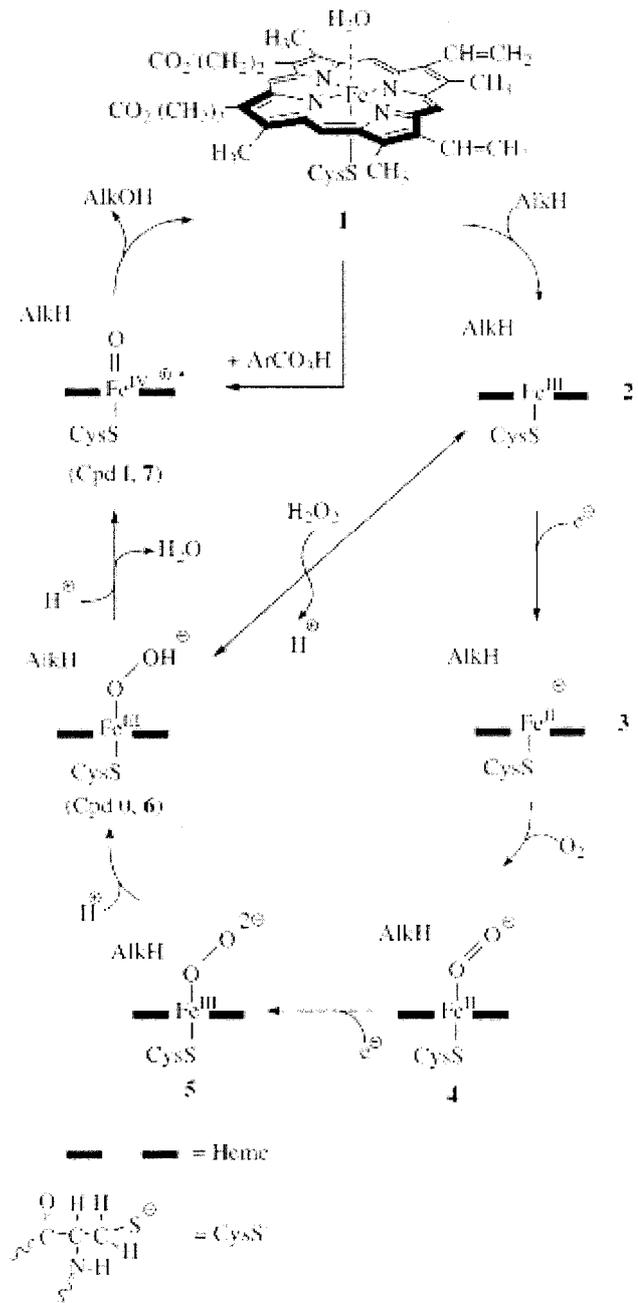


Figure 8. Cycle catalytique des P450

C.I. Préliminaires.

Il existe deux types principaux de complexes tétracoordinés : les tétraédriques et les plans-carrés.

C.I.1.1. On considère le diamminedichloroplatine (II). Expérimentalement, on observe qu'il

existe deux diastéréoisomères de ce complexe.

- C.I.1.1.a) En déduire à quel type de géométrie appartient ce complexe.
C.I.1.1.b) Les solutions aqueuses de ces complexes présentent une conductivité faible mais supérieure à la conductivité de l'eau ayant servi à préparer la solution. Justifier cette propriété.
C.I.1.1.c) Indiquer une propriété physique susceptible de différencier ces deux diastéréoisomères.
C.I.1.1.d) Chacun des deux diastéréoisomères est soumis aux opérations suivantes :
- réaction avec de l'oxyde d'argent en milieu légèrement basique, on observe un précipité de chlorure d'argent, dans les deux cas.
- élimination du solide.
- réaction avec l'anion oxalate. Avec un stéréoisomère, l'anion oxalate réagit mole à mole ; avec l'autre, il faut deux moles d'anions par mole de complexe.
Interpréter ces observations.
- C.I.1.2. A quel groupe de symétrie appartient l'anion tétrachloroplatinate (II), complexe plan-carré ?

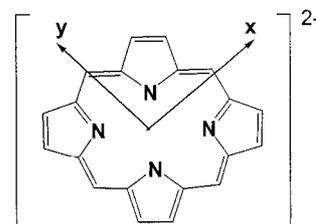
C.I.2. *Diagramme énergétique des orbitales à fort caractère métallique dans un complexe plan carré simple.*

Considérons, un complexe plan carré d'un métal de transition. Les ligands sont supposés ponctuels et purement σ donneurs.

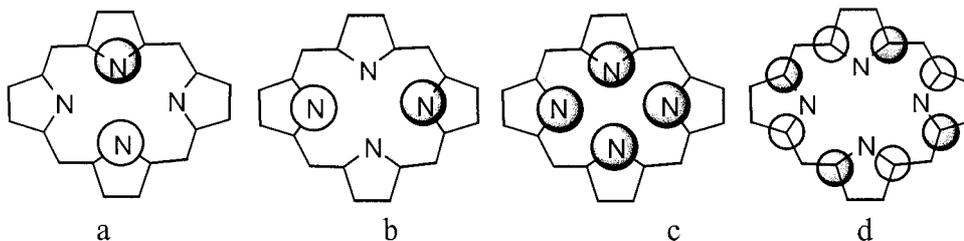
- C.I.2.1. Définir le terme " ligand σ donneur " .
C.I.2.2. En justifiant votre proposition par un raisonnement détaillé, proposer un diagramme énergétique plausible pour les orbitales à fort caractère métallique de ce complexe. On optera pour la convention suivante : l'axe des z est normal au plan contenant le complexe, les axes des x et des y pointent entre les quatre ligands.

C.II. Structure d'un complexe porphyrique.

Tous les intermédiaires apparaissant dans le cycle catalytique étudié font intervenir un atome de fer complexé par un cycle porphyrique noté P dans la suite. Les conventions adoptées dans le schéma ci-contre pour les directions des axes x et y devront être respectées. On admettra que le composé FeP est plan.



- C.II.1. Combien d'orbitales moléculaires " π " comporte le fragment porphyrine représenté ci-dessus ? Combien sont occupées dans l'état fondamental ?
- C.II.2. Le schéma reproduit ci-dessous représente partiellement les orbitales " π " occupées de plus haute énergie (par énergie croissante de gauche à droite) de ce fragment dans son état fondamental. Seuls les coefficients affectés aux orbitales atomiques $2p_z$ des atomes de C et N susceptibles d'interagir fortement avec les orbitales du cation métallique central sont représentés.
- C.II.2.1. Quel groupe de symétrie est associé au cycle porphyrique (et aux complexes FeP) ?
C.II.2.2. Attribuer à chacune d'entre elle son étiquette de symétrie.



C.II.2.3. Montrer que seules les orbitales a et b interagissent avec les orbitales d du cation métallique central.

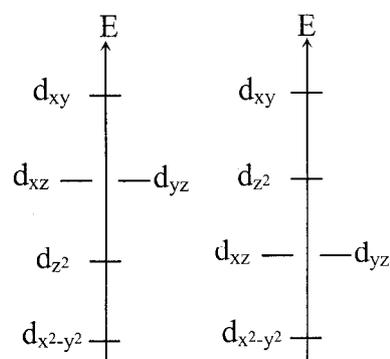
C.II.2.4. Lors de ces interactions, P se comporte-t-il comme un ligand π donneur ou π accepteur ?

C.II.3. Les orbitales moléculaires du complexe FeP essentiellement développées sur le métal peuvent être classées par énergie croissante selon l'un des deux schémas présentés ci-dessous. Ces orbitales correspondent aux niveaux d'énergie les plus élevés susceptibles d'être occupés dans ce complexe dans son état fondamental.

C.II.3.1. En prenant comme référence le diagramme énergétique des orbitales d'un complexe plan-carré, interpréter ces diagrammes en justifiant l'ordre relatif des orbitales.

C.II.3.2. Indiquer si ces orbitales ont un caractère non liant ou antiliant en justifiant votre réponse.

C.II.3.3. Indiquer combien d'électrons occupent ces niveaux énergétiques dans l'état fondamental de FeP. Le numéro atomique du fer est 26 et son nombre d'oxydation vaut II.



C.II.4. Sachant que l'état fondamental de la porphyrine FeP est un état triplet, préciser la configuration électronique de cet état et indiquer lequel des deux schémas énergétiques précédents correspond à la réalité.

C.II.5. Les porphyrines absorbent très fortement dans le spectre visible. L'une des bandes d'absorption les plus caractéristiques de ces molécules est appelée bande de Soret. A quel type de transition cette bande est-elle due ?

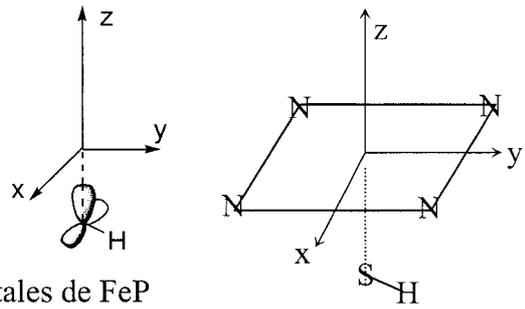
Dans la suite de ce problème, compte tenu des modifications de distances interatomiques liées à la présence des autres ligands, il est demandé de prendre comme point de départ pour les raisonnements le diagramme énergétique qui n'est pas retenu dans la question C.II.4.

C.III Structure des intermédiaires (2) et (3). Conséquences.

Nous nous proposons, dans cette question, d'envisager une explication au phénomène suivant : alors que le complexe initial (état 1) n'est pas réduit par la réductase, le complexe correspondant à l'état intermédiaire 2 est facilement réduit par cette même enzyme. Nous supposons, dans la suite de cette question, que les diagrammes énergétiques des orbitales des

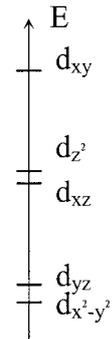
intermédiaires 2 et 3 sont comparables.

C.III.1. L'intermédiaire (2) diffère essentiellement de la porphyrine de fer FeP étudiée à la question précédente par la présence de la cystéine en position axiale et par le degré d'oxydation du fer. Pour simplifier l'étude suivante, nous schématiserons l'ion Cys^- par un ion HS^- . Nous adopterons dans la suite le repère ci-contre (la liaison SH étant comprise dans le plan Oyz):



Nous admettons que l'ion HS^- interagit avec les orbitales de FeP par une orbitale $3p_x$ et une orbitale de symétrie σ portée par l'axe Oz, ces deux orbitales étant, au départ, occupées chacune par deux électrons.

C.III.1.1. Dans le complexe obtenu (intermédiaire 2), les orbitales frontières gardent un caractère métallique fort. L'allure du diagramme d'énergie associé à ces orbitales est indiquée ci-contre. Expliquer l'ordre relatif observé en explicitant les perturbations apportées par la présence de HS^- au système d'orbitales du complexe FeP. Préciser quelles orbitales sont liantes, non liantes et antiliantes.



C.III.1.2. Dans son état fondamental, l'intermédiaire 3 est un quintet. Décrire la configuration électronique correspondante.

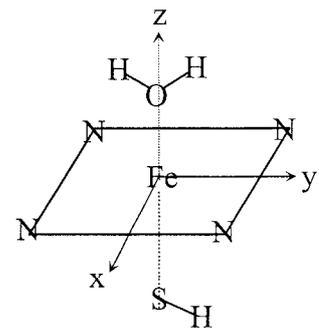
C.III.1.3. Un état énergétiquement très proche du précédent est un singulet. Décrire la représentation électronique correspondante. Expliquer pourquoi le passage de l'état quintet à l'état singulet s'accompagne d'une modification de la longueur de la liaison Fe-S.

C.III.1.4. Des mesures électrochimiques démontrent que la réduction de l'intermédiaire (2) en intermédiaire (3) est rendue beaucoup plus difficile par la présence du ligand axial symbolisé ci-dessus par HS^- . Proposer deux explications à ce phénomène.

C.III.2. Etat initial (1)

Le complexe initial (1) diffère de l'intermédiaire (2) par la présence d'une molécule d'eau en position axiale. Les liaisons O-H sont contenues dans le plan Oyz.

C.III.2.1. Sachant que l'eau interagit avec le cation métallique essentiellement par une orbitale $2p_x$, indiquer quelles perturbations apporte cette molécule d'eau au diagramme énergétique des orbitales frontières envisagé à la question précédente? Proposer une allure plausible pour ce diagramme. Décrire la configuration électronique fondamentale sachant qu'il s'agit d'un état doublet.



C.III.2.2. La réduction de l'état initial (1) est encore plus difficile que celle de l'intermédiaire (2). Proposer une interprétation.

C.IV. Formation du composé I.

Le passage de l'intermédiaire (6) à l'intermédiaire complexe (7) (appelé également composé I) est une étape cruciale du cycle catalytique envisagé. L'étude expérimentale du composé I est très délicate à réaliser dans la mesure où ce composé ne s'accumule jamais dans le milieu réactionnel car il se situe en aval de l'étape cinétiquement déterminante du cycle catalytique étudié ici. Néanmoins, L'expérience prouve que la présence du ligand axial (cystéine) joue un rôle déterminant dans cette étape. Une transformation comparable se produisant dans d'autres cycles catalytiques (peroxydases par exemple) dans lesquels les intermédiaires (6) et (7) diffèrent par la nature du ligand axial, il est intéressant d'étudier l'influence de ce ligand sur cette étape du cycle catalytique.

C.IV.1. Approche thermodynamique

La transformation (6) → (7), notée transformation (1) dans les cycles décrits ci-dessus, peut être formellement décomposée suivant les cycles représentés ci-dessous, les composés étant supposés en phase gazeuse. Le cycle a) diffère du cycle b) par la présence du ligand axial qui est ici symbolisé par HS⁻.

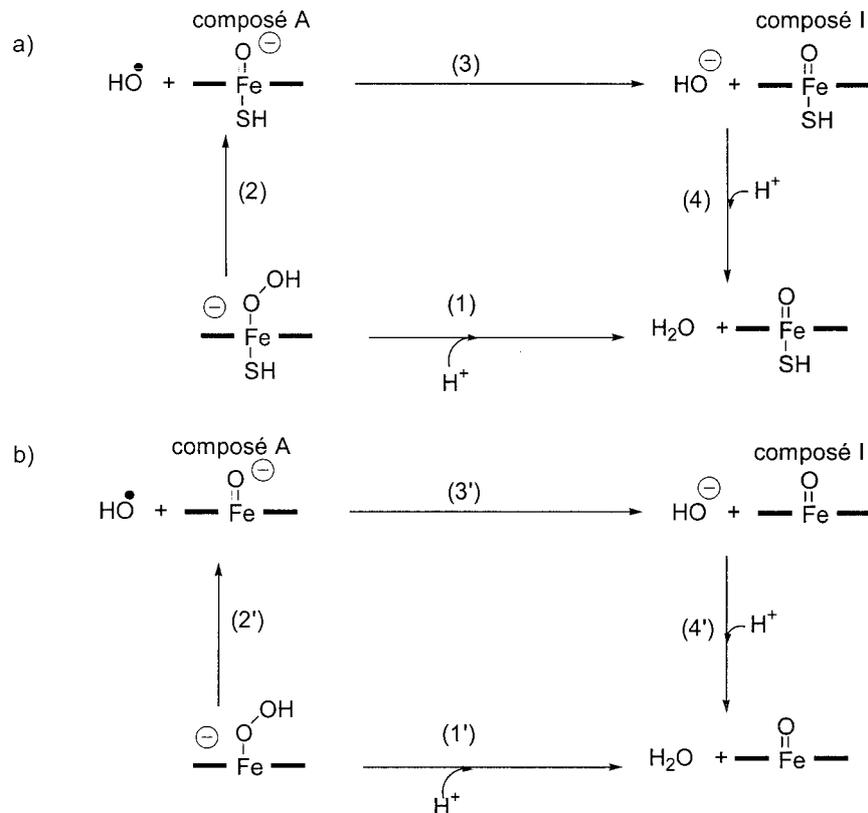
On note :

D_{O-O} , l'énergie de dissociation d'une liaison O-O,

PI_{cpA} , l'énergie d'ionisation du composé A

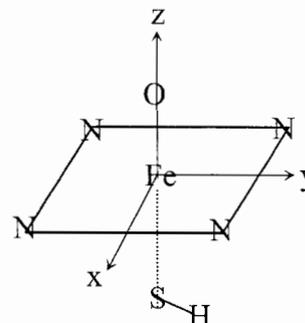
AE_{OH} , l'affinité électronique du radical OH

$\Delta E_{(i)}$, l'énergie de la réaction (i)



- C.IV.1.1. Pour chacun de ces cycles, exprimer $\Delta E_{(1)}$ et $\Delta E_{(1')}$ en fonction de D_{O-O} , PI_{cpA} , AE_{OH-} , $\Delta E_{(4)}$ et $\Delta E_{(4')}$.
- C.IV.1.2. Montrer que, dans l'hypothèse où D_{O-O} ne dépend que faiblement de la présence du ligand axial, $\Delta E_{(1)}$ ne diffère de $\Delta E_{(1')}$ que par PI_{cpA} dans les cycles a) et b).
- C.IV.1.3. En déduire que la formation du composé I est déterminée par le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée du composé A.

C.IV.2. Structure électronique simplifiée du composé A
 Pour l'étude suivante, nous utiliserons à nouveau le système d'axes défini ci-contre :



C.IV.2.1. *Orbitales à fort caractère métallique.*

En supposant que l'atome d'oxygène en position axiale interagit avec l'atome de fer essentiellement par ses orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$, proposer, en justifiant votre proposition, un diagramme énergétique pour les orbitales à fort caractère métallique du composé I. Préciser si les orbitales correspondantes ont un caractère liant, non liant ou antiliant.

- C.IV.2.2. Selon certains auteurs, la H.O. du composé A n'est pas, pour le complexe étudié ici, une orbitale à fort caractère métallique. Montrer que, parmi les orbitales du fragment porphyrine représentées à la question C.II.2.2. et n'interagissant pas avec les orbitales du cation métallique central, l'une interagit avec l'orbitale de symétrie locale σ du ligand HS^- . Décrire le diagramme d'interaction. Montrer que l'une des orbitales envisagées dans cette question peut être l'orbitale moléculaire la plus haute occupée du composé A.
- C.IV.2.3. Quelle influence aurait, sur les niveaux d'énergie des orbitales envisagées à la question précédente, le remplacement du ligand HS^- par un ligand histidine lié au fer par un atome d'azote ?
- C.IV.2.4. En prenant en compte les différents facteurs évoqués dans les questions précédentes, montrer que l'énergie d'ionisation du composé A est fortement influencée par la nature du ligand axial.
- C.IV.2.5. Quelle conclusion peut-on déduire de l'étude précédente quant à l'influence de la nature du ligand axial sur la transformation (6) \rightarrow (7) ?
- C.IV.2.6. Il semble probable que, dans son état fondamental, le composé I comporte 3 électrons célibataires dont deux occupent des orbitales à fort caractère métallique. En utilisant le diagramme énergétique étudié à la question précédente, proposer une configuration électronique et commenter en conséquence la représentation du composé I (intermédiaire 7) donnée dans la figure 8.

Données : Tables des caractères C_{4v} , C_{4h} , D_{3d} et D_{4h} :

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	I	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$(x^2 - y^2, xy)$
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	(x, y)	
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$		

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)	

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

SESSION DE 2007

**Concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

Section : sciences physiques

Option : chimie

Composition de physique

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n°99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit..

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

NB : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Données :

Vitesse de la lumière	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Charge de l'électron	$e = 1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}$
Unité de masse atomique (masse de l'atome de ^{12}C) / 12	$1 \text{ u} = 931,494 \text{ MeV}/c^2$
Masse de l'électron	$m_e = 0,511 \text{ MeV}/c^2 = 5,486 \times 10^{-4} \text{ u}$
Masse du proton	$m_p = 938,272 \text{ MeV}/c^2 = 1,007276 \text{ u}$
Masse du neutron	$m_n = 939,565 \text{ MeV}/c^2 = 1,008665 \text{ u}$
Masse de l'atome d'Hydrogène	$m_H = 1,673536 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse volumique de l'Uranium naturel	$\rho_U = 18,95 \text{ } 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Masse molaire de l'Uranium naturel	$M_U = 238,03 \text{ g.mol}^{-1}$
Unité de distance usuelle en physique nucléaire	$1 \text{ Fermi} = 1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$
Unité de surface usuelle en physique nucléaire	$1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$
Constante de couplage électromagnétique	$e^2/4\pi\epsilon_0 = 1,43996 \text{ MeV.fm}$
Perméabilité du vide	$\mu_0 = 4\pi \text{ } 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$

Ce problème étudie quelques aspects liés au fonctionnement des centrales nucléaires à fission de type réacteur à eau pressurisée (REP), qui représentent environ 80% de la production d'électricité en France. Les connaissances de physique nucléaire nécessaires pour aborder ce problème se situent au niveau des classes de terminale scientifique. Les différentes parties du problème sont largement indépendantes les unes des autres : les résultats établis à la partie III sont utilisés dans certaines questions des parties IV et V.

La partie VI (étude du fonctionnement de l'alternateur) est totalement indépendante des précédentes.

Le comportement d'un réacteur nucléaire est contrôlé par la population des neutrons qu'il renferme. Dans l'approximation continue, celle-ci est décrite comme un « gaz parfait de neutrons » de densité volumique (nombre de neutrons par unité de volume) n . On montre en particulier que la puissance produite par unité de volume du combustible nucléaire est proportionnelle à n . L'ordre de grandeur de n est 10^{13} m^{-3} : la densité de neutrons est très faible par rapport à celle de la matière ordinaire du cœur, et les propriétés physiques de cette dernière ne sont pas modifiées par la présence des neutrons.

Un neutron « père », produit par fission d'un noyau lourd avec une énergie cinétique de l'ordre de 2 MeV, est diffusé et ralenti par des noyaux « modérateurs » présents dans le réacteur. Il peut éventuellement sortir du réacteur ou être absorbé par des noyaux non fissiles présents. A l'issue du ralentissement, l'énergie cinétique du neutron est de l'ordre de

0,025 eV. Il peut alors être absorbé par un noyau de carburant fissile (Uranium 235 ou Plutonium 239) c'est-à-dire capable de fissionner en produisant 2 ou 3 nouveaux neutrons « fils » ($\nu = 2,45$ neutrons en moyenne pour ^{235}U) en produisant de l'énergie. Ce mécanisme constitue « le cycle des neutrons » et son contrôle permet le pilotage du réacteur. La durée d'un tel cycle est de l'ordre de 1 milliseconde.

La température maximale au centre des crayons de combustible (oxyde d'uranium et de plutonium dans une gaine d'acier) est d'environ 2000 °C, et chute vers 500 °C à la périphérie des crayons. L'énergie produite par les réactions de fission est transférée au fluide caloporteur du circuit primaire. Dans la filière REP, ce fluide est constitué par de l'eau sous pression qui circule dans le cœur, et qui joue aussi le rôle de modérateur. La température du caloporteur dans le cœur est de l'ordre de 300 °C. Le fluide caloporteur transfère alors l'énergie thermique au circuit secondaire, qui met en mouvement la turbine à vapeur produisant l'électricité, comme dans tous les autres types de centrales thermiques.

I. Le noyau atomique. La fission nucléaire.

I.1. Terminologie

I.1.1 a) Rappeler les définitions du nombre de masse A et du numéro atomique Z d'un noyau. Par la suite, on notera $N = A - Z$. Que représente N ?

b) Donner un exemple de noyau atomique ainsi que sa composition et la nomenclature usuelle associée.

I.1.2 Qu'appelle-t-on des noyaux isotopes, des noyaux isobares ? Donner des exemples pour chacun de ces termes.

I.1.3 Que désigne-t-on par fission nucléaire, fission spontanée, fission induite (ou provoquée) ?

I.1.4 Qu'appelle-t-on noyaux fissiles ? Noyaux fertiles ?

I.2. Energie nucléaire.

I.2.1 a) Rappeler la relation d'équivalence masse-énergie d'Einstein. Que signifie cette relation ?

b) En physique nucléaire, les énergies sont exprimées en millions d'électrons-volts (MeV), et les masses en MeV/c^2 . Donner la correspondance numérique entre les unités kg et MeV/c^2 .

c) A.N. Donner en MeV/c^2 la masse de l'atome d'hydrogène. Comparer à $(m_p + m_e)$. Commenter.

I.2.2 On appelle *défaut de masse* d'un noyau la quantité :

$$B_1(A, Z) = Z m_p + N m_n - m(A, Z),$$

où $m(A, Z)$ désigne la masse du noyau (A, Z) .

a) Que représente cette quantité ? Quel est son signe ?

b) Dans la pratique, on définit $B(A, Z)$ à partir des masses atomiques :

$$B(A, Z) = Z m_H + N m_n - M(A, Z),$$

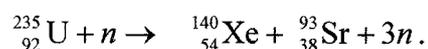
où $M(A, Z)$ désigne la masse de l'atome (A, Z) . Quelle est l'origine physique et l'ordre de grandeur de la différence entre B et B_1 ? Cette différence est-elle significative en physique nucléaire ?

I.2.3 On considère une réaction de fission d'un noyau, symbolisée par $X \rightarrow X' + X''$, et on note B, B' et B'' les défauts de masse respectifs des noyaux X, X' et X'' .

a) Quelles sont les relations entre les valeurs des nombres de masse A, A' et A'' , et les numéros atomiques Z, Z' et Z'' pour les noyaux ci-dessus ?

b) A quelle condition sur B, B' et B'' la fission précédente peut-elle se produire de façon spontanée ? Exprimer l'énergie Q dégagée par cette réaction en fonction de B, B' et B'' . Sous quelle(s) forme(s) cette énergie est-elle dégagée ?

c) A.N. On considère la réaction de fission induite typique



On donne $M_{^{235}\text{U}} = 235,044 \text{ u}$, $M_{^{140}\text{Xe}} = 139,919 \text{ u}$, $M_{^{93}\text{Sr}} = 92,915 \text{ u}$

- Calculer le défaut de masse du noyau d'uranium ^{235}U .
- Calculer l'énergie Q dégagée par une telle fission en MeV.
- Calculer en joules l'énergie dégagée pour une mole. Commenter ce résultat.

I.2.4 a) On note $W(A, Z) = B(A, Z) / A$. Que représente cette quantité?

b) Comment s'appelle la courbe de $W(A, Z)$ en fonction de A , pour les noyaux stables. Tracer le graphe de cette courbe de façon schématique.

c) Dans quel domaine de cette courbe la fission est-elle possible ?

I.3. Modèle de la goutte du noyau atomique. Formule de Bethe-Weissäcker.

En première approximation, le noyau se comporte comme un empilement sphérique de A nucléons semblables à des sphères dures. Ce modèle conduit à représenter le défaut de masse $B(A, Z)$ du noyau comme une somme de contributions dues à différents effets.

I.3.1 Le volume V du noyau varie en fonction du nombre de nucléons comme $V = V_0 A$. On notera $r_0 = \left(\frac{3V_0}{4\pi}\right)^{1/3} = 1.3 \text{ fm}$.

a) Que représentent r_0 et V_0 ? Quel est l'ordre de grandeur de V_0 ?

b) Exprimer le rayon R et la surface S d'un noyau de A nucléons en fonction de r_0 et de A .

I.3.2 Chaque nucléon est lié dans le noyau à ses plus proches voisins par des forces nucléaires « fortes », avec une énergie de liaison par nucléon notée a_V . En déduire l'expression du «terme de volume» du défaut de masse $B(A, Z)$.

I.3.3 Les nucléons à la surface du noyau sont moins liés. Pourquoi ? En déduire, dans l'expression de $B(A, Z)$, l'existence d'un terme proportionnel à la surface du noyau, $-a_S A^\alpha$. Donner la valeur de l'exposant α . Commenter le signe de ce «terme de surface».

I.3.4 Donner l'expression de l'énergie électrostatique d'une boule uniformément chargée, de rayon R et de charge Ze . En déduire, dans l'expression de $B(A, Z)$, l'existence d'un «terme de Coulomb» $-a_C Z^\beta / A^\gamma$. Donner la valeur des exposants β et γ . Commenter le signe de ce terme de Coulomb.

I.3.5 On constate, sur la table des noyaux stables (figure 1) la symétrie protons-neutrons, visible en particulier pour les noyaux légers ($A < 40$). Celle-ci provient d'un «terme de symétrie» de $B(A, Z)$, d'origine quantique, et de la forme

$$-a_{\text{Sy}} \frac{(A - 2Z)^2}{A} .$$

Montrer que ce terme favorise les noyaux symétriques $Z = N$.

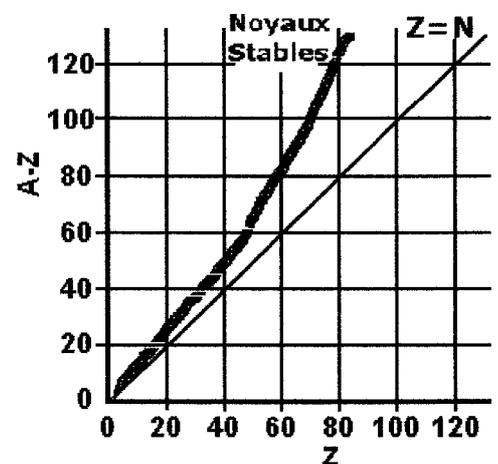


Figure 1

I.3.6 a) Donner l'expression finale de $B(A, Z)$ résultant des 4 termes ci-dessus.

b) Les valeurs couramment admises pour les constantes introduites dans les différents termes sont :

$$\begin{aligned} a_V &= 15,85 \text{ MeV}/c^2 \\ a_S &= 18,34 \text{ MeV}/c^2 \\ a_C &= 0,71 \text{ MeV}/c^2 \\ a_{Sy} &= 23,22 \text{ MeV}/c^2 \end{aligned}$$

Calculer la masse de ${}_{92}^{235}\text{U}$ obtenue dans ce modèle, et comparer la valeur de B à celle obtenue au I.2.3 c). Quel est l'ordre de grandeur de la précision du modèle de la goutte ?

I.4 Stabilité des noyaux vis-à-vis de la fission.

I.4.1 Un noyau (A, Z) instable peut facilement se transformer en un noyau $(A, Z \pm 1)$ par émission d'électrons ou de positrons (émission β). Dans ces conditions, l'isobare stable pour une valeur de A donnée, correspond à la valeur de Z qui maximise $B(A, Z)$.

a) tracer l'allure de la courbe $B(A, Z)$ en fonction de Z pour A fixé.

b) Montrer que la valeur de Z correspondant au maximum de cette courbe s'écrit :

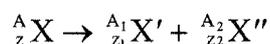
$$Z_{\text{stable}} = \frac{A}{2 \left(1 + \frac{a_C A^{2/3}}{4a_{Sy}} \right)}$$

c) Montrer que ce dernier résultat permet de retrouver l'allure de la courbe de stabilité de la figure 1. Quel est le terme de la formule de Bethe-Weissäcker responsable de l'excès de neutrons des noyaux lourds ? Pourquoi ?

d) A.N. Calculer la valeur de Z de l'isobare stable pour $A = 235$, et conclure sur la précision du modèle de la goutte.

Dans toute la suite de cette question, on utilisera l'approximation de symétrie $N = Z$, pour tous les noyaux discutés.

I.4.2 On considère la réaction de fission spontanée en deux fragments X' et X'' :



a) Calculer l'énergie Q dégagée par la réaction en fonction de A , A_1 et des constantes a_S et a_C .

b) Montrer que Q est extremum pour des fragments égaux $A_1 = A_2 = A/2$. Exprimez dans ce cas la charge Z_1 , le rayon R_1 et la surface S_1 de ces fragments en fonction de Z de A et r_0 . Montrer que l'énergie libérée par la fission vaut alors

$$Q = a_S A^{2/3} (1 - 2^{1/3}) + a_C Z^2 / A^{1/3} (1 - 2^{-2/3}).$$

Commenter le signe de ces deux contributions.

c) On estime de façon grossière que la fission se produit de façon spontanée lorsque l'énergie Q libérée par la réaction de fission permet de surmonter la barrière de potentiel d'énergie coulombienne entre les deux fragments X' et X'' .

i) Exprimer l'énergie potentielle coulombienne E_c entre les deux fragments sphériques, assimilés à des points de charges Z_1e et séparés par une distance $r \geq 2 R_1$. Tracer l'allure de cette fonction en fonction de r . Que se passe-t-il pour $r \leq 2 R_1$?

ii) Estimer la hauteur maximale de cette barrière en calculant l'énergie de Coulomb E_c lorsque les deux fragments sphériques se touchent juste.

iii) En déduire que la condition pour que la fission se produise de façon spontanée

s'écrit
$$\frac{Z^2}{A} > K$$

iv) A.N. Calculer la valeur numérique de K , et en déduire la valeur limite de stabilité des noyaux par fission spontanée, A_{fission} . Comparer la valeur obtenue ici avec celle observée dans la réalité. Que peut-on penser de ce résultat ?

II. Cinétique de la « pile ponctuelle ».

Une première approche très simplifiée du comportement du réacteur est obtenue en supposant le réacteur homogène, c'est-à-dire que la densité neutronique ne dépend que du temps, et est notée $n(t)$. Dans cette partie, on établit des équations pour $n(t)$ qui décrivent ce que l'on appelle la « cinétique de la pile ponctuelle ».

II.1. Milieu multiplicateur simple.

On note

- τ_0 la durée moyenne d'un cycle neutronique, c'est-à-dire la durée séparant l'émission d'un neutron père de l'émission des neutrons « fils »,
- w_1 la probabilité qu'un neutron issu de fission soit absorbé par un noyau fissile,
- w_2 la probabilité qu'un neutron absorbé par un noyau fissile produise une fission,
- ν le nombre moyen de neutrons produits par la fission d'un noyau fissile,
- k_∞ le facteur de multiplication, c'est-à-dire le nombre moyen de neutrons fils engendrés par un neutron père, à l'issue d'un cycle.

II.1.1 Exprimer le facteur multiplicateur k_∞ en fonction de w_1 , w_2 et ν . Quel facteur peut on contrôler en pratique pour modifier la valeur de k_∞ ?

II.1.2 Donner l'expression $n(t + \tau_0)$ de la densité neutronique à l'instant $t + \tau_0$, en fonction de $n(t)$ et de k_∞ .

II.1.3 Sachant que pendant la durée τ_0 , $n(t)$ varie peu, exprimer la dérivée $\frac{dn}{dt}$ en fonction de $n(t)$, k_∞ et τ_0 .

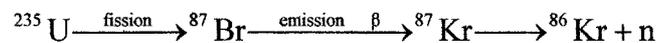
II.1.4 a) Donner la solution de l'équation précédente avec la condition initiale $n(0) = n_i$. On notera $T_0 = \tau_0 / (k_\infty - 1)$. Que représente T_0 ?

b) Tracer la solution $n(t)$ pour $k_\infty > 1$ et $k_\infty < 1$, et interpréter ces courbes.

II.1.5 A.N. $k_\infty - 1 = 5 \times 10^{-4}$, $\tau_0 = 10^{-3}$ s. Calculer T_0 ; l'hypothèse du II.1.3 est-elle vérifiée ? Calculer $n(t) / n(0)$ pour $t = 5$ s. Que peut-on en conclure sur la possibilité de piloter un tel milieu multiplicateur ?

II.2. Prise en compte des neutrons retardés. Equation de Nordheim.

Un très petit nombre de fissions ne produisent pas les neutrons de façon immédiate. En effet, certains produits de fissions, dits « précurseurs », émettent un neutron au bout d'un certain temps, à la suite de désintégrations plus lentes. Un exemple type est constitué par la chaîne :



De tels neutrons sont dit « retardés ».

Pour simplifier l'étude, on supposera ici une seule espèce de noyau précurseur. On note :

- $C(t)$ la densité volumique en noyaux précurseurs,
- $\lambda_1 = 1/\tau_1$ la constante de désintégration radioactive du précurseur,
- β la fraction de neutrons retardés produits.

II.2.1 En l'absence de fission, donner l'équation donnant l'évolution de $C(t)$ au cours du temps, ainsi que sa solution pour une densité volumique initiale $C(0) = C_i$.

II.2.2 a) En supposant dans un premier temps que le précurseur ne se désintègre pas ($\lambda_1 = 0$), donner l'expression de la densité neutronique $n(t + \tau_0)$ en fonction de $n(t)$, de k_∞ et de β . En déduire dans ce cas les expressions de $\frac{dn}{dt}$ et $\frac{dC}{dt}$.

b) Montrer que dans le cas où le précurseur se désintègre, on obtient les équations d'évolution suivantes :

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = \frac{k_\infty(1-\beta)-1}{\tau_0} n(t) + \frac{C(t)}{\tau_1} \\ \frac{dC}{dt} = \frac{k_\infty\beta}{\tau_0} n(t) - \frac{C(t)}{\tau_1} \end{cases}$$

II.2.3 A quelle condition sur k_∞ une solution stationnaire non nulle est elle possible ?

II.2.4 On cherche maintenant, dans le cas où $k_\infty > 1$, une solution non stationnaire non nulle des équations précédentes, de la forme

$$\begin{cases} n(t) = n_0 \exp(\omega t) \\ C(t) = C_0 \exp(\omega t) \end{cases}$$

a) Montrer que la relation donnant ω peut s'écrire (équation de Nordheim) :

$$(k_{\infty} - 1) = \omega \tau_0 + \frac{k_{\infty} \beta \omega \tau_1}{1 + \omega \tau_1}$$

b) On définit les quantités θ et δ par :

$$2\theta = \frac{\tau_0 + \tau_1(1 - k_{\infty}(1 - \beta))}{k_{\infty} - 1} \quad \text{et} \quad \delta^2 = \frac{\tau_0 \tau_1}{k_{\infty} - 1}$$

Dans quelles unités s'expriment θ et δ ?

Montrer qu'avec ces notations, l'équation de Nordheim peut se réécrire $\delta^2 \omega^2 + 2\theta \omega - 1 = 0$.

c) En déduire l'existence d'une solution croissante du système d'évolution associé à une valeur $\omega_1 > 0$, dont on calculera le temps caractéristique d'évolution $T_1 = 1/\omega_1$.

d) On suppose dans la suite que $\delta^2 \ll \theta^2$; que vaut T_1 (on distinguera les deux cas $\theta > 0$ et $\theta < 0$) ? Exprimer ces résultats en fonction de τ_0 , τ_1 , k_{∞} et β .

e) Pourquoi faut-il toujours s'assurer que la condition $k_{\infty}(1 - \beta) < 1 + \tau_0 / \tau_1$ (≈ 1) est bien remplie au cours des évolutions du réacteur nucléaire. Donner une interprétation physique à cette condition.

f) A.N. $k_{\infty} - 1 = 5 \times 10^{-4}$, $\tau_0 = 10^{-3}$ s, $\tau_1 = 80$ s, $\beta = 1,2 \times 10^{-3}$. Vérifier que la condition $\delta^2 \ll \theta^2$ est bien remplie, et calculer T_1 . Conclure sur la possibilité de piloter un tel réacteur.

III. Sections efficaces et taux de réaction.

Dans cette section, on établit des résultats classiques de la neutronique. Ces résultats sont utilisés dans la suite du problème. On considérera les neutrons comme des particules ponctuelles classiques non relativistes.

On considère dans toute cette question une population de neutrons monocinétiques, de vitesse $\vec{v} = v \vec{e}_x$ fixée. On admettra que tous les résultats établis ici s'étendent sans modification en dimension trois. On note n le nombre de neutrons par unité de volume, encore appelée densité neutronique. On définit le *flux neutronique* comme la quantité *scalaire* $\phi = n v$. Cette dernière quantité remplace traditionnellement n dans les études de neutronique, et ne doit pas être confondue avec le *courant neutronique* de diffusion \vec{J} . La relation (loi de Fick) reliant ϕ et ce courant \vec{J} sera établie dans la partie V.

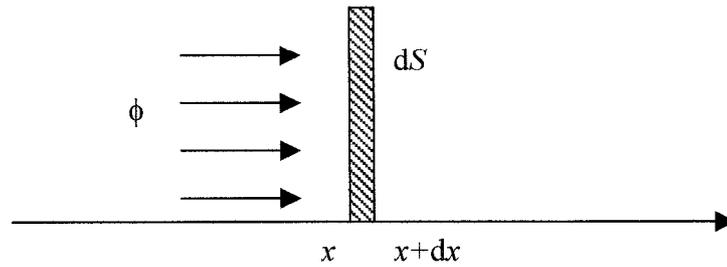


Figure 2

III.1 Section efficace.

III.1.1 Calculer dN_{inc} , le nombre de neutrons incidents sur une surface dS orthogonale à l'axe Ox , pendant l'intervalle de temps dt , en fonction de ϕ , dS et dt .

III.1.2 On considère une tranche de matériau d'épaisseur dx , contenant des noyaux cibles, c'est-à-dire capable d'interagir avec les neutrons (cf. figure 2). La concentration en noyaux cibles (le nombre de noyaux par unité de volume) est notée C . La *section efficace* de diffusion des neutrons sur les noyaux cibles σ est définie comme le produit de la *surface du noyau cible* par la *probabilité d'interaction* neutron-cible.

a) Calculer dN_{diff} , le nombre des neutrons qui sont diffusés dans la tranche de section dS et d'épaisseur dx pendant dt . En déduire que le taux de réaction τ_R , c'est-à-dire le nombre de réactions des neutrons par unité de volume et de temps, vaut

$$\tau_R = \phi \sigma C$$

b) Vérifier l'homogénéité de la formule ci-dessus.

III.1.3 A.N. Les noyaux cibles sont les noyaux de ^{235}U d'une cible d'uranium naturel. La proportion de ^{235}U dans l'uranium naturel, de masse volumique $\rho_U = 18,95 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et de masse molaire $M_U = 238,03 \text{ g.mol}^{-1}$, est de 0,7%. La section efficace d'absorption des neutrons thermiques sur ^{235}U vaut $\sigma_a = 680,8 \text{ barn}$. Enfin, la densité neutronique des neutrons thermiques, d'énergie cinétique $E_{\text{th}} = 0,025 \text{ eV}$, sera prise égale à $n = 10^{13} \text{ m}^{-3}$. Calculer le taux d'absorption des neutrons thermique par l'uranium fissile ^{235}U .

III.2 Section macroscopique.

On définit la *section macroscopique* Σ du matériau par $\Sigma = \sigma C$. Dans un premier temps, on supposera un seul type de noyaux cibles et un seul type de réactions dans le matériau.

III.2.1 Quelle est l'unité de Σ dans le système SI ?

A.N. Calculer la valeur numérique de la section macroscopique d'absorption Σ_a des neutrons par les noyaux ^{235}U de l'uranium naturel.

III.2.2 On considère un flux de neutrons $\phi(x)$ incident à l'abscisse x . Exprimer la diminution $d\phi$ de ce flux par les réactions ayant lieu dans la tranche d'épaisseur dx , en fonction de $\phi(x)$, Σ et dx .

III.2.3 a) En déduire que le flux neutronique traversant le matériau s'atténue suivant la loi :

$$\phi(x) = \phi(0) \exp(-\Sigma x)$$

b) Que représente la quantité $1/\Sigma$?

c) A.N. Calculer $1/\Sigma$ pour le milieu considéré au III.1.3 .

III.2.4 Indiquer sans calculs comment les résultats de cette question doivent être modifiés lorsque plusieurs types de noyaux cibles et différentes réactions (absorption, diffusion...) sont présents dans le matériau.

III.3 Diffusion isotrope.

Pour étudier la diffusion élastique des neutrons sur les noyaux modérateurs, on considère un modèle de collision très simple : dans le référentiel de centre de masse (RCM), le mouvement relatif du neutron par rapport au noyau diffuseur est décrit par un choc élastique sur une sphère fixe de rayon $R = r_n + r_{diffuseur}$ (cf. figure 3). La réflexion à la surface de la sphère suit la loi de Descartes $i = i'$.

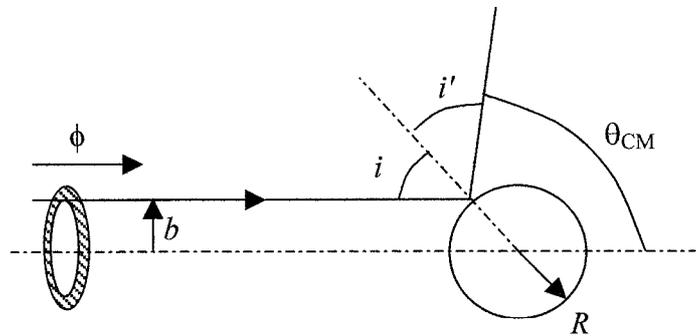


Figure 3

III.3.1 Donner la relation entre l'angle d'incidence i et l'angle de diffusion θ_{CM} dans le RCM. En déduire que la relation entre le paramètre d'impact b , défini sur la figure 3, et θ_{CM} s'écrit

$$R \cos(\theta_{CM}/2) = b$$

III.3.2 On considère un flux de neutrons incidents ϕ . Exprimer le nombre dN de neutrons incidents par seconde dans la couronne comprise entre les paramètres d'impact b et $b+db$.

III.3.3 Les neutrons définis au III.3.2 diffusent entre les angles θ_{CM} et $\theta_{CM} - d\theta_{CM}$ donnés par la question III.3.1. En déduire que le nombre de neutrons qui diffusent par seconde entre θ_{CM} et $\theta_{CM} - d\theta_{CM}$ vaut :

$$dN = \phi \frac{\pi R^2}{2} \sin(\theta_{CM}) d\theta_{CM}$$

III.3.4 Quel est le nombre total N de neutrons diffusés par seconde par ce diffuseur ? Ce résultat était-il prévisible ? Pourquoi ?

III.3.5 On note $\alpha = \cos(\theta_{CM})$. Montrer que $\frac{dN}{d\alpha}$ est indépendante de α , c'est-à-dire ne dépend

pas de l'angle θ_{CM} . Pourquoi dit on dans ce cas que la diffusion est *isotrope* dans le référentiel du centre de masse ?

IV. Ralentissement des neutrons.

Dans la filière REP, le ralentissement (ou modération) des neutrons est une étape indispensable : en effet la probabilité d'absorption des neutrons par ^{235}U augmente comme $1/v$, où v est la vitesse des neutrons. La modération privilégie l'absorption par ^{235}U par rapport à celle par ^{238}U , et augmente ainsi le taux de fission, ce qui permet d'atteindre des valeurs du facteur de multiplication k_∞ suffisantes. La modération est assurée par des collisions élastiques avec les noyaux de modérateur (dans le cas des REP, essentiellement les noyaux d'hydrogène de la molécule d'eau).

IV.1. Collisions élastiques des neutrons.

On étudie la collision élastique d'un neutron de masse $m_n \approx 1$ u, et de vitesse initiale \vec{v} dans le référentiel «du laboratoire» (en abrégé RL), avec un noyau diffuseur de masse $m_A \approx A$ u.

IV.1.1. a) Montrer que pendant pratiquement toute la durée du ralentissement du neutron, on peut considérer que les noyaux diffuseurs sont non liés, et au repos dans le RL avant la collision. On se placera par la suite dans cette hypothèse.

b) Définir le référentiel, ici galiléen, du centre de masse du système {neutron, noyau diffuseur}, (en abrégé RCM), et calculer sa vitesse \vec{V}_{CM} par rapport au RL.

c) Donner la relation reliant la vitesse \vec{v} d'une particule dans le RL à sa vitesse \vec{u} dans le RCM.

d) En déduire l'expression des vitesses \vec{u} du neutron et \vec{U} du diffuseur dans le RCM, avant collision, en fonction de A et \vec{v} .

IV.1.2. On note \vec{p} et \vec{P} les impulsions du neutron et du diffuseur avant collision dans le RCM, et \vec{p}' et \vec{P}' les grandeurs correspondantes après collision. On note de même E_n et E_A les énergies cinétiques du neutron et du diffuseur avant collision, et E'_n et E'_A les énergies correspondantes après collision, dans le RCM.

a) Donner la relation reliant E et \vec{p} pour une particule libre non relativiste de masse m , dans un référentiel donné.

b) Que vaut l'impulsion totale $\vec{p} + \vec{P}$ dans le RCM avant la collision ? En déduire la valeur de $\vec{p}' + \vec{P}'$ après collision, puis les relations existant entre les normes p , P , p' et P' de ces impulsions.

c) En utilisant l'hypothèse de collision élastique et les résultats démontrés aux a) et b), montrer que $p = P = p' = P'$. Faire le schéma correspondant des impulsions avant et après collision dans le RCM.

IV.1.3. On note θ_{CM} l'angle de diffusion du neutron dans le RCM, c'est-à-dire l'angle (\vec{p}, \vec{p}') , et \vec{n} et \vec{u}' les vecteurs unitaires \vec{p}/p et \vec{p}'/p' repérant les directions d'entrée et de sortie du neutron dans le RCM.

a) Exprimer \vec{u}' et \vec{U}' , vitesses du neutron et du diffuseur dans le RCM après collision, en fonction de A , \vec{u} , et $v = \|\vec{v}\|$ norme de la vitesse initiale du neutron dans le RL.

b) En déduire que les vitesses \vec{v}' et \vec{V}' du neutron et du diffuseur après collision, dans le RL, s'expriment par les relations :

$$\begin{cases} \vec{v}' = \frac{v}{(1+A)}(\vec{n} + A\vec{n}') \\ \vec{V}' = \frac{v}{(1+A)}(\vec{n} - \vec{n}') \end{cases}$$

c) On note θ_L la valeur de l'angle de diffusion dans le RL. Exprimer $\cos(\theta_L)$ en fonction de $\cos(\theta_{CM})$ et de A .

IV.2 Ralentissement des neutrons.

IV.2.1 Montrer que l'énergie cinétique du neutron dans le RL après collision s'exprime en fonction de celle avant collision par :

$$E' = E \frac{(1+A^2 + 2A \cos(\theta_{CM}))}{(1+A)^2}$$

Quelles sont les valeurs maximale E'_{max} et minimale E'_{min} de E' ? A quels types de diffusions ces énergies correspondent-elles ?

IV.2.2 Calculer la perte relative d'énergie cinétique du neutron $\zeta = (E-E')/E$ au cours d'une collision.

IV.2.3 On suppose la collision isotrope dans le RCM, c'est-à-dire que toutes les valeurs de $\cos(\theta_{CM})$ sont équiprobables (voir III.3.5). Calculer l'énergie moyenne \bar{E}' des neutrons après la collision.

IV.2.4 Calculer la perte relative moyenne d'énergie du neutron $\bar{\zeta}$ au cours des collisions avec le modérateur. En déduire que le modérateur doit être un noyau léger.

IV.3 Notion de léthargie

IV.3.1 On définit la léthargie des neutrons d'énergie cinétique E comme $\xi = \ln(E_0/E)$, où $E_0 = 10$ MeV.

Calculer le gain en léthargie au cours d'une collision en fonction de A et de $\cos(\theta_{CM})$.

IV.3.2 On montre alors que le gain moyen en léthargie au cours d'une collision vaut

$$\bar{\Delta\xi} = 1 + \frac{(1-A)^2}{2A} \ln\left(\frac{1-A}{1+A}\right)$$

Que vaut le gain moyen en léthargie après n collisions ? En déduire le nombre de collisions nécessaires pour assurer le ralentissement des neutrons entre l'énergie $E_{fission}$ d'émission des neutrons au cours de la fission et l'énergie thermique E_{therm} .

IV.3.3 A.N. On donne $E_{fission} = 2$ MeV, $E_{therm} = 0,025$ eV. Calculer le nombre moyen de collisions nécessaires pour thermaliser les neutrons lorsque le modérateur est constitué par les protons de l'eau.

IV.4 Courant de ralentissement.

On considère la population des neutrons d'énergies comprises entre E et $E+dE$. Après une collision, cette population se retrouve en moyenne dans l'intervalle d'énergie $[E', E'+dE]$ donné par le résultat du IV.2.3. On suppose que les neutrons sont uniquement diffusés au cours du ralentissement, (pas d'absorption) et on note $\Sigma_s(E)$ la section efficace macroscopique de diffusion des neutrons sur le modérateur (voir parties III.1 et III.2).

IV.4.1 Montrer que l'on a la relation $\frac{dE}{E} = \frac{dE'}{E'}$.

IV.4.2 La densité énergétique de flux neutronique est notée $\phi_c(E)$, c'est-à-dire que $\phi_c(E)dE$ désigne le flux des neutrons d'énergie comprise dans l'intervalle $[E, E + dE]$. Quel est le taux de disparition des neutrons de l'intervalle $[E, E + dE]$?

IV.4.3 Montrer qu'en régime stationnaire, on a $\Sigma_s(E) \phi_c(E) dE = \Sigma_s(E') \phi_c(E') dE'$.

IV.4.4 a) Dédurre de ce qui précède la conservation en régime stationnaire du «courant de ralentissement» des neutrons $K = \Sigma_s(E) \phi_c(E) E$, au cours du ralentissement.

b) On suppose la section efficace de diffusion Σ_s indépendante de E . Indiquer dans ces conditions comment varie la densité neutronique énergétique $n_c(E)$ en fonction de l'énergie au cours du ralentissement.

V. Diffusion des neutrons thermiques. Taille critique.

Dans cette partie, on s'intéresse à la population des neutrons thermiques. En première approximation, on suppose que les vecteurs-vitesse de ces neutrons dans le référentiel du laboratoire ont tous une même norme constante, notée v . Cette population « monocinétique » est décrite de façon simplifiée par une équation de la diffusion, qu'on se propose d'établir.

On se restreint de plus à un modèle à une dimension, ce qui se produit par exemple lorsque le milieu est constitué de couches homogènes, très étendues dans les directions Oy et Oz .

On pourra utiliser sans justification les résultats établis aux questions III.1.2.a) et III.2.3.

V.1 Loi de Fick.

Afin d'établir la loi de Fick, et obtenir une estimation du coefficient de diffusion D , on se placera dans le cas où les diffuseurs ont une masse suffisante pour pouvoir négliger leur recul. A la suite d'une diffusion, la moitié des neutrons diffusés est donc émise avec un vecteur-vitesse $\vec{v}_1 = v\vec{e}_x$, l'autre moitié avec un vecteur-vitesse $\vec{v}_2 = -v\vec{e}_x$. En outre, les processus de diffusion élastique seront supposés très dominants ($\Sigma_s \gg \Sigma_a$). Enfin, on supposera dans cette question V.1 le régime stationnaire.

Pour établir la loi de Fick, on calcule le courant J_x des neutrons dans la direction x en $x = 0$. Le courant J_x se décompose en deux parties : J_+ dû aux neutrons provenant de la région $x < 0$, et J_- dû aux neutrons provenant de la région $x > 0$ (Cf. figure 4).

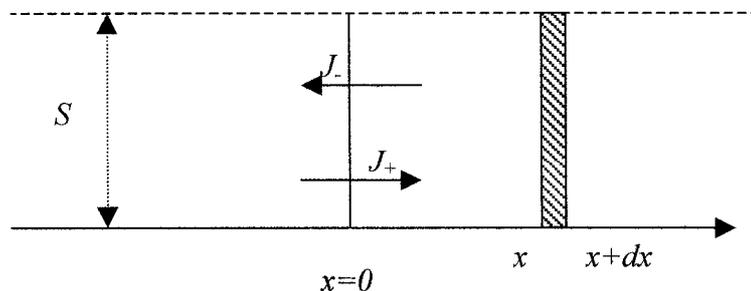


Figure 4

V.1.1 Donner l'expression de J_x en fonction de J_+ et J_- .

V.1.2 Les neutrons contribuant à J_- sont ceux qui ont été préalablement diffusés vers la gauche dans la partie $x > 0$, et qui ne sont pas absorbés ou à nouveau diffusés entre x et 0 .

a) Donner le nombre de neutrons $dN_{\text{diff}}(x)$, diffusés vers la gauche dans la tranche $[x, x + dx]$ ($x > 0$) de section S , pendant le temps dt , en fonction du flux neutronique $\phi(x)$ et de la section macroscopique de diffusion Σ_s .

b) En régime stationnaire, exprimer le nombre $dN_{\text{reçus}}$ de neutrons arrivant effectivement pendant dt en $x = 0$, en provenance de la tranche $[x, x + dx]$, en fonction de $dN_{\text{diff}}(x)$ et de la section efficace totale Σ_t .

c) En déduire l'expression suivante du courant $J_- = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \Sigma_s \phi(x) e^{-\Sigma_t x} dx$.

d) Etablir une expression analogue pour le courant J_+ .

V.1.3 On suppose que le flux neutronique varie lentement sur la distance $1 / \Sigma_t$. On peut donc utiliser un développement limité de $\phi(x)$ au voisinage de $x = 0$.

a) Montrer que dans ces conditions, le courant J_- s'exprime comme

$$J_- = \frac{\Sigma_s}{2\Sigma_t} \left(\phi(0) + \frac{1}{\Sigma_t} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=0} \right)$$

b) Etablir l'équation analogue pour J_+ .

c) En déduire la loi de Fick reliant le flux et le courant neutronique, ainsi que la valeur du coefficient de diffusion D .

d) Dans les situations réelles et dans la suite du problème, on utilisera la valeur $D = \frac{\Sigma_s}{3\Sigma_t^2}$.

Justifier sans détails les modifications par rapport au résultat établi au c).

e) Comment s'écrit la loi de Fick dans l'espace à trois dimensions ?

Pour la suite du problème, et dans le cadre de cette étude, on admettra que la loi de Fick ainsi établie reste valable en régime non stationnaire.

V.2 Equation bilan des neutrons.

On considère la population de neutrons monocinétique, décrite dans ce modèle à une dimension par le flux neutronique $\phi(x, t) = n(x, t) v$. Ces neutrons peuvent :

- être transportés, avec le courant $J(x, t)$ (Cf. étude du V.1),
- être absorbés, avec la section efficace macroscopique d'absorption Σ_a ,
- être créés par des réactions de fission, avec un nombre de créations par seconde et par unité de volume, ou taux de création, encore appelé *terme de source* :

$$R(x, t) = \frac{d^2 N_{\text{créés}}}{dV dt}.$$

V.2.1 On considère une tranche de matériau de section S et d'épaisseur dx . Exprimer la variation du nombre de neutrons dN/dt contenus dans ce volume par seconde, en fonction de ϕ , v , S et dx .

V.2.2 Exprimer le nombre de neutrons dN_1/dt entrant ou sortant algébriquement par seconde dans ce volume, en fonction de J , S et dx .

V.2.3 Exprimer le nombre de neutrons dN_2/dt disparaissant par seconde de ce volume par absorption, en fonction de ϕ , Σ_a , S et dx .

V.2.4 En déduire que l'équation bilan décrivant l'évolution de la population neutronique s'écrit

$$\frac{1}{v} \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} - \Sigma_a \phi(x, t) + R(x, t)$$

V.3 Equation d'un milieu multiplicateur simple.

Afin d'obtenir une expression simple du terme de source, on ne tient pas compte de l'étape de ralentissement des neutrons, et on suppose que toute fission crée « instantanément » ν neutrons thermiques. On note Σ_f la section efficace de fission du matériau multiplicateur, et on définit l'aire de diffusion par $M^2 = D/\Sigma_a$.

V.3.1 Le facteur de multiplication en milieu infini k_∞ (déjà rencontré à la question II), est défini ici de façon plus précise comme le rapport entre le nombre de neutrons créés par fissions et le nombre de neutrons absorbés. Montrer que ce facteur vaut

$$k_\infty = \frac{\nu \Sigma_f}{\Sigma_a}$$

V.3.2 Exprimer le terme de source $R(x, t)$ en fonction de ϕ , Σ_f et ν .

V.3.3 En supposant la loi de Fick établie au V.1 valide, montrer que l'équation bilan décrivant l'évolution des neutrons d'un tel milieu s'écrit

$$\frac{1}{\Sigma_a v} \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} = M^2 \frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} + (k_\infty - 1) \phi(x, t)$$

V.4 Conditions au bord.

A l'interface entre le matériau multiplicateur et le vide, le courant de neutrons se dirigeant vers l'intérieur du matériau doit être nul. Dans la géométrie de la figure 5, cela s'exprime par la condition suivante :

$$J_-(x_b) = 0$$

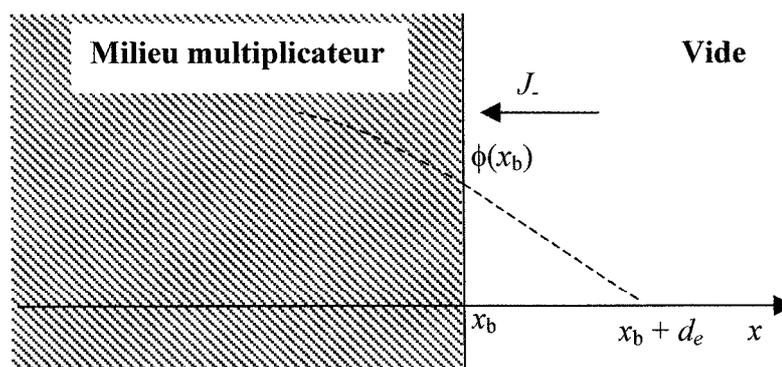


Figure 5

V.4.1 On peut montrer que la condition au bord précédente conduit à une relation entre les valeurs de ϕ et de sa dérivée en x_b , dite *condition mixte*, qui s'écrit :

$$\phi(x_b) + \frac{1}{\Sigma_t} \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{x=x_b} = 0 .$$

Peut-on relier de façon simple cette relation à celle établie au V.1.3 ?

V.4.2 Cette condition est difficile à utiliser, et on la remplace en pratique par une *condition de bord extrapolé* : pour $x > x_b$, on modélise le flux par une fonction affine de x . La condition du V.4.1 est alors équivalente à dire que le flux s'annule au point $x_b + d_e$, dit « bord extrapolé » : $\phi(x_b + d_e) = 0$.

a) Exprimer la valeur de d_e en fonction de Σ_t .

b) En utilisant pour Σ_t la valeur numérique de Σ obtenue à la question III.2.1, montrer que l'on peut confondre le bord extrapolé avec le bord réel du matériau (on supposera que l'épaisseur du milieu multiplicateur est de l'ordre du mètre).

Dans ce cas, on peut écrire simplement la condition au bord comme :

$$\phi(x_b) = 0,$$

forme que l'on utilisera dans la suite de cette partie.

V.5 Taille critique.

On souhaite obtenir une répartition *stationnaire* de neutrons dans un milieu multiplicateur unidimensionnel d'épaisseur L .

V.5.1 Montrer que la solution de l'équation de la diffusion stationnaire établie en V.3.3 s'écrit

$$\phi(x) = F \sin(\mu x) + G \cos(\mu x)$$

où F et G sont des constantes. Quelle condition doit vérifier la constante μ ?

V.5.2 Cette solution doit de plus satisfaire les conditions aux bords du type de celle établie à la question V.4.2.b, en $x=0$ et $x=L$.

a) Quelle valeur prend la constante G ?

b) Montrer que la constante μ ne peut prendre que des valeurs discrètes μ_n , dont on précisera les valeurs.

c) Le flux neutronique est par définition une quantité positive. Quelle valeur unique doit prendre la constante μ ?

V.5.3 a) Dédire de ce qui précède l'existence d'une épaisseur critique de matériau L_c , permettant l'existence d'une distribution stationnaire de neutrons. Exprimer la valeur de L_c en fonction de M et de k_∞ .

b) A.N. $k_\infty - 1 = 1 \times 10^{-2}$, $M = 1$ cm. Calculer l'épaisseur critique du matériau.

V.5.4. On donne la valeur maximale du flux de neutrons thermiques $\phi_0 = 3 \times 10^{16} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Par ailleurs, chaque réaction de fission dégage en moyenne une énergie de fission récupérable E_f .

a) Tracer la forme du flux $\phi(x)$ dans l'intervalle $0 < x < L$.

b) Montrer que la puissance produite par unité de volume de matériau peut s'écrire :

$$P(x) = \phi(x) \Sigma_f E_f$$

c) En déduire l'expression de la puissance totale P_t produite par une telle tranche de matériau par unité de surface, en régime critique.

d) A.N. On donne $E_f = 180$ MeV, $\Sigma_f = 40 \text{m}^{-1}$, calculer P_t .

V.6. Régime non stationnaire.

Lorsque $L \neq L_c$, il n'est plus possible d'établir un régime stationnaire. Dans ce cas, la résolution de l'équation de la diffusion s'effectue comme celle de l'équation de Schrödinger non stationnaire : on recherche la solution de l'équation avec les conditions au bord du V.5.2 sous la forme suivante :

$$\phi(x, t) = \sum_n A_n \sin(\mu_n x) f_n(t)$$

où les valeurs de μ_n sont celles déterminées en V.5.2.b.

V.6.1 On note $\omega_0 = (k_\infty - 1) v \Sigma_a$. Quelle est l'unité de ω_0 ?

V.6.2 Etablir les équations que doivent satisfaire les fonctions $f_n(t)$.

V.6.3 Montrer que les $f_n(t)$ sont de la forme $f_n(t) = \exp(\omega_n t)$. Exprimer les valeurs des constantes ω_n en fonction de ω_0 , L , L_c et n .

V.6.4 En déduire que pour $L < L_c$, le flux à l'intérieur du matériau décroît forcément au cours du temps, alors que pour $L > L_c$, il croit.

V.6.5 Indiquer, dans le cas $L > L_c$, le comportement temporel du flux pour de grandes valeurs de t (on supposera A_1 non nul). Peut-on rapprocher ces résultats de ceux obtenus à la partie II ?

VI. Génération du courant. Machine synchrone.

A l'issue de la chaîne de production de l'énergie d'une centrale nucléaire se trouve un *turboalternateur* : une turbine tournant à grande vitesse (3000 tours/minute) entraîne un *rotor* constitué d'un électroaimant bipolaire dont le flux magnétique est canalisé vers trois enroulements statoriques fixes dans le référentiel du laboratoire, orientés à 120° l'un de l'autre (voir figure 6). La variation de flux dans chaque enroulement statorique induit une force électromotrice de pulsation égale à la vitesse angulaire de rotation du rotor.

Dans toute la partie VI, on supposera le régime sinusoïdal permanent atteint, et la vitesse de rotation du rotor, constante, sera notée Ω .

VI.1 Champ magnétique créé par le rotor (champ exciteur).

On modélise le rotor par un solénoïde infini, c'est-à-dire de rayon a très inférieur à sa longueur L : $a/L \ll 1$. Celui-ci comporte n_r spires par unité de longueur, et est parcouru par un courant constant I_r . Il est rempli d'un noyau constitué d'un matériau magnétique linéaire de perméabilité relative μ_r . On se place dans cette question dans le référentiel tournant du rotor, dans lequel le champ magnétique créé par le rotor est indépendant du temps. On notera OX l'axe de symétrie du solénoïde, orienté de façon cohérente avec l'orientation des spires, et r la distance à l'axe OX .

VI.1.1 En justifiant soigneusement les arguments utilisés, montrer que ce champ magnétique est de la forme $\vec{B}(\vec{r}) = B(r)\vec{e}_X$, où \vec{e}_X désigne le vecteur unitaire colinéaire à OX .

VI.1.2 En déduire l'expression de $B(r)$ en tout point de l'espace. On admettra que $B(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$.

Dans la suite de la partie VI, ce champ exciteur, canalisé par les pièces polaires de la machine, sera supposé uniforme et permanent dans le référentiel du rotor, et sa valeur \vec{B}_0 sera prise égale à sa valeur sur l'axe OX : $\vec{B}_0 = B(r=0)\vec{e}_X$.

VI.2 Tensions statoriques induites à vide.

Chaque enroulement statorique est constitué de N_s boucles de conducteur, de surface S . Les enroulements (2) et (3) sont identiques à l'enroulement (1). On notera $0xyz$ le système d'axes orthogonal direct lié au référentiel du laboratoire, tel que le vecteur unitaire normal orienté de

l'enroulement (1) soit égal à $\overline{e_y}$. Les axes des trois enroulements sont dans le plan xOy de la figure 6, et sont orientés à 120° l'un de l'autre.

A l'instant $t = 0$, le champ excitateur est dirigé suivant l'axe Ox ; $\overline{e_x}$ et $\overline{e_y}$ sont alors confondus. Par la suite, le vecteur $\overline{e_x}$ reste constamment dans le plan de figure xOy , et tourne à la vitesse angulaire Ω dans le sens trigonométrique (voir figure 6).

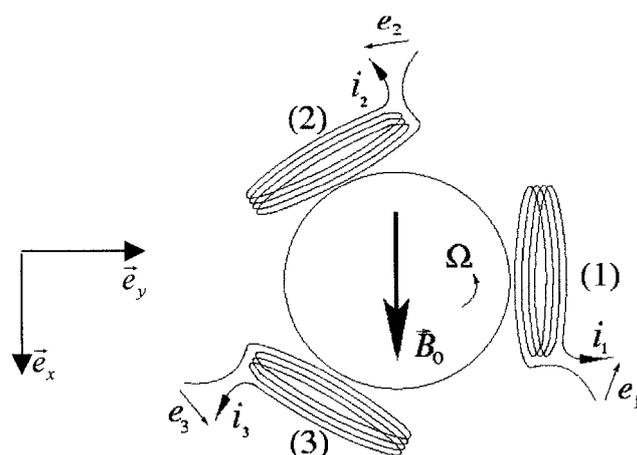


Figure 6 : conventions d'orientation, et valeur du champ excitateur à $t = 0$

VI.2.1 a) Donner la valeur $\psi_x(t)$ de l'angle que forme à l'instant t le champ excitateur avec l'axe Ox fixe dans le référentiel du laboratoire, puis $\psi_y(t)$ avec l'axe Oy .

b) Exprimer les flux du champ excitateur $\Phi_1^r, \Phi_2^r, \Phi_3^r$ dans les enroulements (1) (2) et (3) en fonction de t .

VI.2.2 a) Rappeler la loi de l'induction de Lenz-Faraday.

b) En déduire les tensions aux bornes des enroulements statoriques, e_1, e_2 et e_3 , appelées tensions simples à vide.

c) Dans la notation complexe, ces tensions s'écrivent

$$\underline{e}_1 = E_0 \exp(j(\Omega t + \psi_1)), \quad \underline{e}_2 = E_0 \exp(j(\Omega t + \psi_2)), \quad \underline{e}_3 = E_0 \exp(j(\Omega t + \psi_3))$$

Donner les expressions de l'amplitude E_0 et des phases ψ_1, ψ_2 et ψ_3 . Tracer les trois tensions e_1, e_2 et e_3 dans le plan complexe à $t=0$ (diagramme de Fresnel).

VI.2.3 Les trois enroulements sont connectés en étoile à un point neutre commun noté n , pris comme référence des potentiels (cf. figure 7).

De plus dans cette question VI.2.3, la machine fonctionne à vide, c'est-à-dire qu'elle ne débite aucun courant : on a donc $e_{1n} = e_1, e_{2n} = e_2$ et $e_{3n} = e_3$, et $i_1 = i_2 = i_3 = 0$.

- a) Exprimer les tensions entre les trois bornes libres de (1) (2) et (3) , e_{12} , e_{23} et e_{31} , dites *tensions composées*, en fonction de e_1 , e_2 et e_3 .
- b) Tracer les représentations de ces tensions, e_{12} , e_{23} et e_{31} dans le diagramme de Fresnel.
- c) On donne $1 - e^{-2j\pi/3} = \sqrt{3} e^{j\pi/6}$. Montrer que l'amplitude des tensions composées vaut $E_l = \sqrt{3}E_0$, et donner le déphasage de la tension composée e_{12} par rapport à la tension simple e_1 . Retrouver ces deux résultats grâce à la représentation de Fresnel.

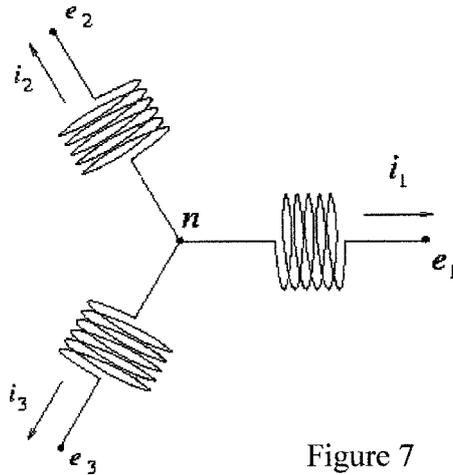


Figure 7

d) A.N. Dans un modèle plus réaliste que celui développé à la question VI.1, le champ excitateur B_0 est obtenu en utilisant dans les résultats du VI.1 les valeurs $\mu_r = 1$ et $n_r = N_r / \varepsilon$, où N_r désigne le nombre total de spires du rotor et ε l'épaisseur de l'entrefer (on admettra ce résultat sans justification). On donne $N_r = 70$, $\varepsilon = 12$ cm, $I_r = 1970$ A, $N_s = 40$, $S = 1,08$ m², la fréquence de rotation de la turbine vaut $f = 3000$ tours/minute. Donner la valeur du champ excitateur B_0 , et les valeurs des amplitudes des tensions simples E_0 et composées E_l , à vide.

VI.3 Modèle équivalent de Behn-Eschenburg

La machine synchrone reliée en étoile est maintenant supposée débiter des courants i_1 , i_2 et i_3 orientés avec la convention générateur (voir figure 7).

Dans toute cette question VI.3, on admettra que le point neutre se comporte comme un nœud isolé de la terre.

En plus du flux Φ_1^r induit par le rotor, l'enroulement statorique (1) est soumis à son flux propre Φ_1^s , et aux flux $\Phi_1^2 = M_s i_2$ et $\Phi_1^3 = M_s i_3$ créés par les enroulements (2) et (3), où M_s est le coefficient d'inductance mutuelle entre deux enroulements statoriques. On notera L_s l'inductance propre de chaque enroulement statorique, et la quantité positive $A_s = (L_s - M_s)$ sera appelée *inductance cyclique* de l'enroulement. Enfin la résistance équivalente des conducteurs de chaque enroulement sera notée R_s .

VI.3.1 a) Exprimer le flux total Φ'_1 à travers l'enroulement (1).

b) Quelle relation relie les courants i_1 , i_2 et i_3 ? En déduire l'expression de Φ'_1 en fonction de Φ'_1 , A_s et du courant i_1 .

VI.3.2 a) Donner l'expression de la tension u_1 à la sortie de l'enroulement statorique (1) en fonction de la tension simple à vide e_1 , de i_1 , de A_s et R_s .

b) Que vaut l'impédance interne complexe Z_s de l'enroulement ? Tracer le schéma électrique équivalent de ce dernier. Que peut on dire pour les enroulements (2) et (3) ?

c) Tracer le diagramme de Fresnel permettant de relier les représentations complexes de e_1 , u_1 et i_1 (il est conseillé de prendre le courant i_1 comme origine des phases).

VI.4 Etude du régime nominal.

En régime de fonctionnement permanent en charge, dit *régime nominal*, les enroulements (1) (2) et (3) sont reliés à trois charges inductives identiques, d'impédances complexes $Z_c = R_c + j L_c \Omega$. L'ensemble formé d'un enroulement et de sa charge constitue *une ligne* (cf. figure 8). Les trois lignes ont donc un fonctionnement symétrique (on dit que les lignes sont équilibrées). On admet que, dans ces conditions, la relation entre les courants établie au VI.3.1.b) reste valide.

VI.4.1 a) Tracer le schéma électrique équivalent de la ligne (1).

b) Quelle est la relation entre les représentations complexes du courant \underline{i}_1 et de la tension \underline{u}_1 ?

c) En déduire la relation entre les amplitudes U_{1n} et I_{1n} de u_1 et de i_1 en régime nominal, ainsi que la valeur du déphasage φ_c de u_1 par rapport à i_1 . Que peut-on dire pour les lignes (2) et (3) ?

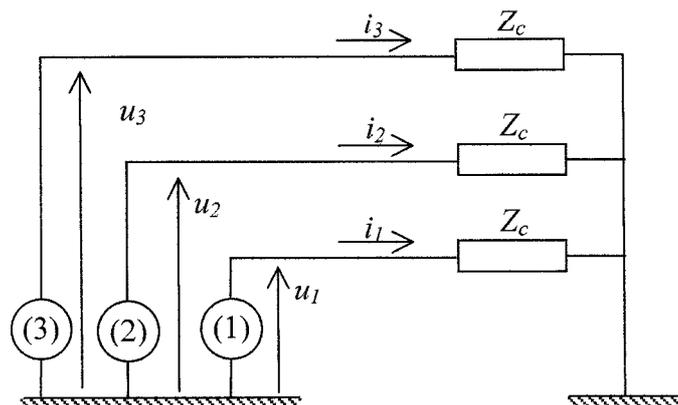


Figure 8

d) A.N. $U_{In} = 19,6 \text{ kV}$, $R_c = 0,52 \text{ } \Omega$, $L_c = 0,8 \text{ mH}$, $f = 3000 \text{ tours/minute}$. Donner les valeurs de I_{In} et de φ_c .

VI.4.2 a) Donner la relation entre l'amplitude de la tension simple à vide nominale E_{0n} et I_{In} , puis la relation entre E_{0n} et U_{In} .

b) On souhaite pouvoir faire varier l'impédance complexe Z_c de la charge en maintenant constamment l'amplitude de la tension nominale à la valeur $U_{In} = 19,6 \text{ kV}$. Qu'en déduit-on pour l'amplitude de la tension simple à vide nominale E_{0n} ? Quel paramètre physique peut-on faire varier pour réaliser un tel ajustement?

c) A.N. $R_s = 10^{-3} \text{ } \Omega$, $L_s = 4,7 \text{ mH}$, les autres valeurs étant celles définies aux VI.2.3.d) et VI.4.1.d) ci-dessus. Calculer la valeur de E_{0n} , puis la valeur du champ excitateur nominal B_{0n} , ainsi que la valeur du courant rotorique nominal I_{rn} .

VI.4.3 a) Exprimer la puissance instantanée $P_n(t)$ débitée en régime nominal par l'ensemble de la machine synchrone à un instant t . Montrer que cette puissance est indépendante de t , et donner sa valeur en fonction des amplitudes nominales I_{In} et U_{In} du courant et de la tension, et de la valeur du déphasage φ_c .

b) Exprimer la puissance moyenne dissipée par effet Joule P_J dans l'ensemble des bobinages statoriques, ainsi que l'énergie moyenne E_M stockée sous forme magnétique dans ces bobinages en fonction de I_{In} , L_s et R_s .

c) A.N. Pour les valeurs définies aux questions VI.2.3.d), VI.4.1 d) et VI.4.2 c), donner les valeurs de la puissance nominale P_n de ce turboalternateur, de la puissance dissipée P_J , et enfin de l'énergie magnétique E_M .

SESSION DE 2007**Concours externe
de recrutement de professeurs agrégés****Section : sciences physiques**

Option : chimie

Problème de chimie

Durée : 6 heures

Calculatrice électronique de poche – y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n°99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit..

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

NB : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

PREMIÈRE PARTIE

Addition nucléophile sur la fonction carbonyle : influence d'un centre chiral en α

L'influence d'un centre chiral sur un centre réactionnel prochiral au sein d'une même molécule est l'un des problèmes majeurs de la synthèse organique. Depuis 1952 et les travaux de D. J. Cram proposant une rationalisation de la stéréosélectivité observée lors des additions nucléophiles sur les composés carbonylés porteurs d'un centre chiral en α , connue sous le nom de « règle de Cram », de nombreuses études ont été menées pour comprendre, prévoir et contrôler la diastéréosélectivité induite par un centre chiral éloigné du centre réactionnel. Nous nous intéresserons ici à la stéréosélectivité d'attaques nucléophiles sur une fonction carbonyle en α d'un centre chiral.

I Réactivité de la fonction carbonyle.

La fonction carbonyle présente deux sites réactionnels, un centre nucléophile et un centre électrophile. La réactivité de ces centres est modulée par leur environnement, selon que la fonction carbonyle est rencontrée dans un aldéhyde, une cétone ou un ester.

I.1.a En appliquant la méthode de calcul de Hückel simple, déterminer les énergies des orbitales moléculaires du système π du méthanal ainsi que les valeurs des coefficients c_i ; on prendra les paramètres $\alpha_o = \alpha + \beta$ et $\beta_{CO} = \beta$ pour l'atome d'oxygène. Quelle est la signification physique des paramètres α et β de la méthode Hückel ?

I.1.b Construire le diagramme des orbitales frontières du méthanal. À l'aide de ce diagramme, prévoir la réactivité du méthanal vis-à-vis d'un nucléophile et vis-à-vis d'un électrophile.

I.1.c En utilisant la méthode de perturbation des orbitales moléculaires, construire qualitativement le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du système π de l'éthanal. On prendra pour le groupement méthyle le paramètre $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$.

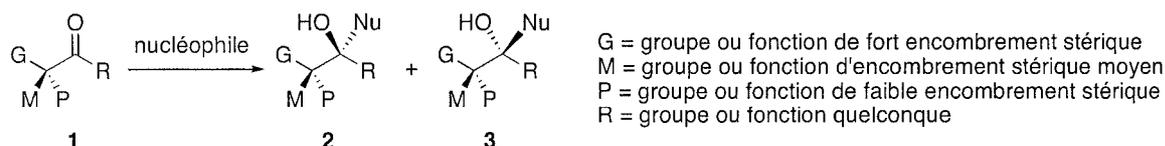
I.1.d Comparer la réactivité du méthanal et de l'éthanal vis-à-vis d'un nucléophile.

I.1.e Selon le même raisonnement, comparer la réactivité de la propanone et de l'éthanal vis-à-vis d'un nucléophile.

II Attaque nucléophile sur un carbonyle α -chiral.

1) Modèle simple.

L'attaque d'un nucléophile sur un dérivé carbonyle chiral de type **1** peut donner deux stéréoisomères **2** et **3**.



II.1.a Qu'appelle-t-on encombrement stérique ?

II.1.b Représenter le composé **1** en projection de Newman dans ses deux conformations les plus stables.

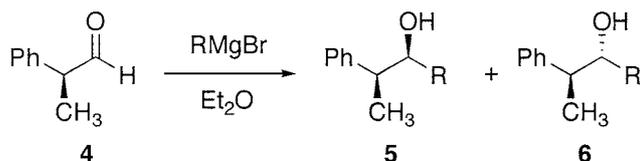
II.1.c Dessiner les composés **2** et **3** en projection de Newman. De quelle nature est la relation stéréochimique entre **2** et **3** ?

II.1.d Montrer que les deux faces du système π de la fonction carbonyle ne sont pas équivalentes vis-à-vis de l'attaque d'un nucléophile.

II.1.e Donner la valeur de l'angle d'attaque du nucléophile sur la double liaison C=O. En prenant en compte cet angle d'attaque du nucléophile sur la double liaison C=O, dessiner les états de transition des réactions menant aux composés **2** et **3** en projection de Newman.

Les différents paramètres susceptibles d'influer sur la stéréosélectivité de la réaction ont été étudiés.

Dans un premier temps, l'addition de différents réactifs de Grignard sur le (*S*)-2-phényléthanal (**4**) a été étudiée. Les rapports des deux stéréoisomères obtenus **5** et **6** ont été mesurés. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.



Entrée	R	5	6
1	CH ₃	72	28
2	C ₂ H ₅	80	20
3	<i>n</i> -C ₄ H ₉	87	13
4	C ₆ H ₅	72	28
5	<i>t</i> -C ₄ H ₉	98	2

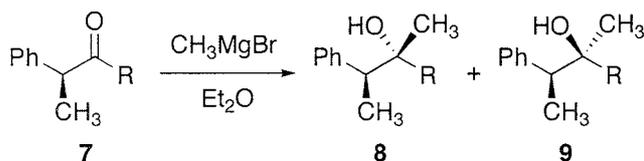
Tableau 1

II.1.f Quel est le facteur étudié dans ces réactions ?

II.1.g Quelle information ces résultats nous apportent-ils ?

II.1.h Proposer une représentation de l'état de transition pouvant conduire au produit majoritaire **5**.

Dans un deuxième temps, l'addition du bromure de méthylmagnésium sur différentes cétones a été étudiée et a conduit à l'obtention de deux stéréoisomères **8** et **9**. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.



Entrée	R	8	9
1	C ₂ H ₅	86	14
2	<i>i</i> -C ₃ H ₇	90	10
3	C ₆ H ₅	87	13
4	<i>t</i> -C ₄ H ₉	96	4

Tableau 2

II.1.i Quel est le facteur étudié dans ces réactions ?

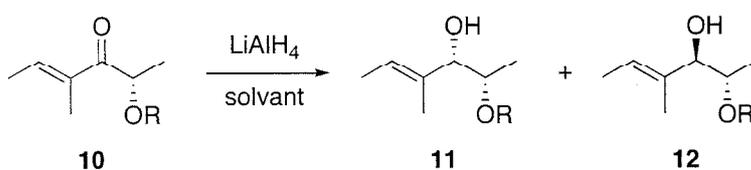
II.1.j Quelle information ces résultats nous apportent-ils ?

II.1.k Proposer un modèle d'attaque rationalisant les résultats des tableaux 1 et 2.

Dessiner ce modèle en projection de Newman.

2) Exemple de réaction de réduction.

Le modèle ainsi proposé a été affiné en augmentant la complexité de la réaction, la palette des nucléophiles a été étendue et des substrats fonctionnalisés ont été utilisés. Ainsi la réaction de réduction de cétone chirale par le tétrahydroaluminate de lithium a été étudiée. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.



Entrée	R	solvant	11	12
1	CH ₂ OCH ₂ Ph	THF	30	70
2	CH ₂ OCH ₂ Ph	Et ₂ O	2	98
3	SiPh ₂ <i>t</i> -Bu	THF	95	5

Tableau 3

II.2.a Quel composé **11** ou **12** obtient-on en appliquant le modèle proposé à la question précédente (**II.1.k**) ? Justifier. Ce modèle reste-t-il valide pour cette réaction ?

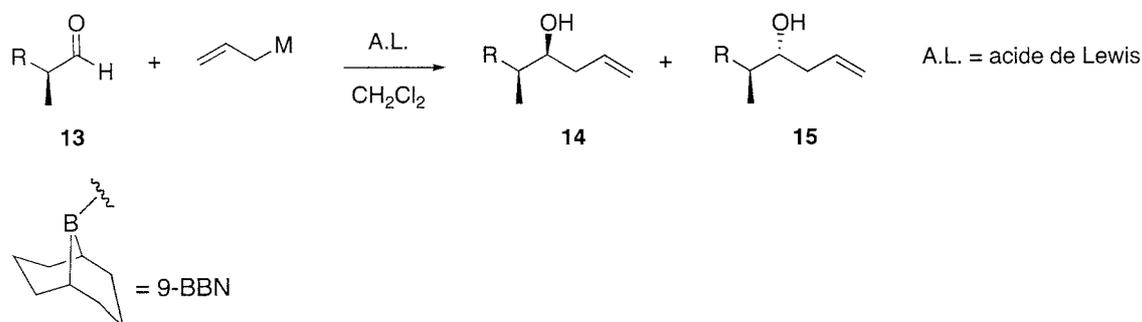
II.2.b Proposer un nouveau modèle d'attaque permettant d'expliquer les résultats observés pour les entrées 1 et 2 du tableau 3.

II.2.c Expliquer et justifier la différence des résultats observés en fonction du solvant pour les entrées 1 et 2 du tableau 3.

II.2.d En quoi le groupement *tert*-butyldiphénylsilyle favorise-t-il la formation du stéréoisomère **11** ?

3) Exemple de réaction d'addition d'allylmétaux.

La réaction d'addition d'allylmétaux sur un aldéhyde α -chiral a été étudiée en faisant varier la nature du métal et la nature de l'acide de Lewis. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.



Entrée	R	M	A.L.	14	15
1	Ph	Si(CH ₃) ₃	TiCl ₄	70	30
2	Ph	Si(CH ₃) ₃	SnCl ₄	73	27
3	Ph	Sn(CH ₃) ₃	TiCl ₄	69	31
4	Ph	Sn(CH ₃) ₃	SnCl ₄	73	27
5	Ph	9-BBN	-	55	45
6	OCH ₂ OCH ₃	Sn(CH ₃) ₃	TiCl ₄	0	100
7	OCH ₂ OCH ₃	Sn(CH ₃) ₃	-	61	39

Tableau 4

II.3.a Comparer les résultats des entrées 1, 2, 3, 4 et 5 et commenter le rôle du métal et le rôle de l'acide de Lewis.

II.3.b Proposer un modèle expliquant la formation du stéréoisomère **14**.

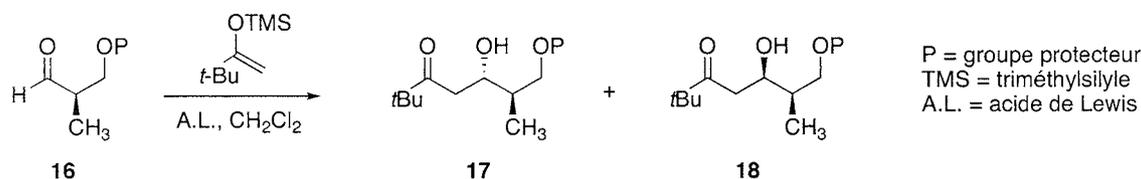
II.3.c L'utilisation du bore ne donne ici qu'un résultat très médiocre (entrée 5), ce métal possède néanmoins un avantage que ne possèdent pas les autres métaux. Quel est cet avantage ?

II.3.d Comparer les résultats des entrées 6 et 7.

II.3.e Proposer un modèle expliquant la formation du stéréoisomère **15** avec R = OCH₂OCH₃ et A.L. = TiCl₄ (entrée 6).

4) Exemple de réaction d'aldolisation.

La réaction d'addition d'un éther d'énol silylé sur un β-hydroxyaldéhyde protégé **16** a été étudiée en faisant varier la nature de l'acide de Lewis utilisé ; les résultats sont présentés dans le tableau 5.



Entrée	P	A.L.	17	18
1	CH ₂ Ph	BF ₃ .OEt ₂	26	74
2	CH ₂ Ph	TiCl ₄	97	3
3	CH ₂ Ph	(CH ₃) ₂ AlCl	90	10
4	Si(CH ₃) ₂ <i>t</i> -Bu	BF ₃ .OEt ₂	9	91
5	Si(CH ₃) ₂ <i>t</i> -Bu	TiCl ₄	7	93
6	Si(CH ₃) ₂ <i>t</i> -Bu	(CH ₃) ₂ AlCl	97	3

Tableau 5

II.4.a Proposer un modèle expliquant la formation du stéréoisomère **17**.

II.4.b Proposer un modèle expliquant la formation du stéréoisomère **18**.

II.4.c Comparer les résultats des entrées 1, 2 et 3. Justifier la formation majoritaire du stéréoisomère **18** (entrée 1).

II.4.d Comparer les résultats des entrées 4, 5 et 6. Justifier la formation majoritaire du stéréoisomère **17** (entrée 6).

III Application.

La *trans*-kumausyne est un métabolite isolé de l'algue *Laurencia nipponica* récoltée au large de la côte d'Hokkaido au Japon (Figure A). Sa structure apparemment simple mais avec trois centres stéréogènes *cis* sur le cœur tétrahydrofuranique en a fait une cible de synthèse pour de nombreux groupes. En 1991, L. Overman et son groupe ont proposé la première synthèse asymétrique de la *trans*-kumausyne.

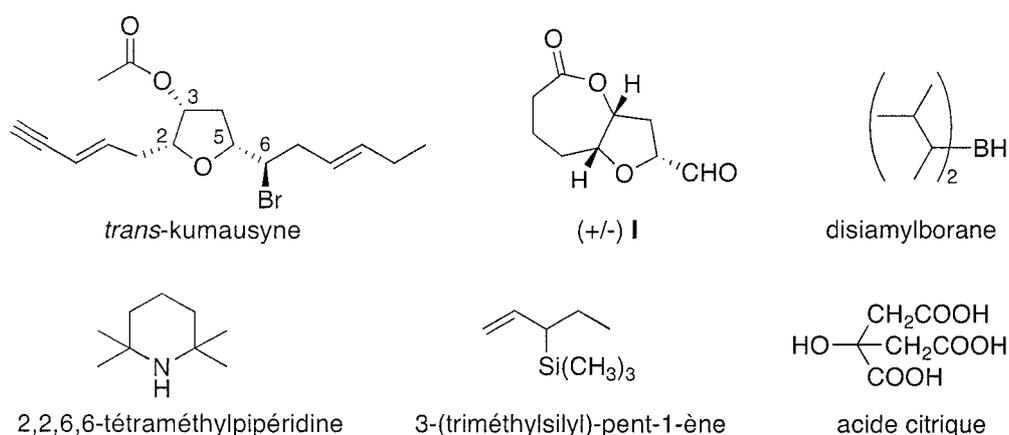


Figure A

La lactone bicyclique **I** est un intermédiaire clé dans la voie de synthèse, les centres stéréogènes du cycle tétrahydrofuranique étant déjà en place. Cette lactone a permis l'accès à de nombreux dérivés de la même famille.

1) Synthèse de **I**.

Une solution de cyclopentane-1,2-dione dans le tétrahydrofurane (THF) anhydre est ajoutée goutte à goutte à une solution refroidie à 0 °C de bromure de vinylmagnésium dans le THF (1M, 2 équivalents). Après traitement de la réaction, le produit brut est purifié par distillation sous pression réduite pour donner le composé **19** avec un rendement de 53%. À une solution de triacétatehydruroborate de sodium (2,5 équivalents) dans l'acétonitrile à -20 °C, est ajoutée une solution du composé **19** dans l'acétonitrile. Après agitation pendant 16 heures à température ambiante, traitement de la réaction et purification, le composé **20** est obtenu de manière totalement diastéréosélective avec un rendement de 91%. Son spectre infra-rouge présente une bande d'absorption large à 3376 cm⁻¹. Le composé **20** est ensuite engagé dans l'étape clé de la synthèse : à un mélange de **20** et de MgSO₄ dans le dichlorométhane, est additionné goutte à goutte du 2-benzyloxyéthanal (1 équivalent). De

l'acide *para*-toluènesulfonique monohydraté (0,3 équivalent) est ensuite ajouté et le mélange réactionnel est agité 1h30 à température ambiante. Après traitement et purification du brut réactionnel, le composé **21** de formule brute $C_{16}H_{20}O_3$ est obtenu avec un rendement de 69%. La bande d'absorption du spectre infra-rouge à 3376 cm^{-1} a disparu et une nouvelle bande d'absorption intense est apparue à 1716 cm^{-1} .

III.1.a Définir précisément la tautomérie. Donner l'équation de réaction de l'équilibre tautomérique de la cyclopentane-1,2-dione. Vers quel tautomère cet équilibre est-il déplacé ? Justifier. Quelle méthode physico-chimique permettrait de mettre en évidence un tel équilibre ?

III.1.b Donner la structure du composé **19**. Pourquoi utiliser deux équivalents de réactif de Grignard ? Pourquoi est-il important de travailler en milieu anhydre ?

III.1.c Donner la structure du composé **20** en précisant sa stéréochimie. À quelle vibration de valence correspond le signal IR observé ?

III.1.d Quel est l'intérêt de l'emploi du triacétatehydruroborate de sodium par rapport au tétrahydruroborate de sodium ? Proposer un modèle d'attaque expliquant la stéréosélectivité observée lors de la réaction du composé **19** avec le triacétatehydruroborate de sodium.

III.1.e Donner la structure du composé **21** en précisant sa stéréochimie et le mécanisme de sa formation. À quelle vibration de valence correspond le signal IR observé ?

De l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (3,2 équivalents) est additionné à une solution de composé **21** dans le dichlorométhane. Le mélange réactionnel est agité trois jours à température ambiante puis précautionneusement versé sur une solution de diméthylsulfure (8 équivalents) dans le dichlorométhane. Après traitement et purification, le composé **22** est obtenu avec un rendement de 58% accompagné d'un régioisomère **22'** avec un rendement de 14%. Le spectre infra-rouge du composé **22** présente une bande d'absorption intense à 1751 cm^{-1} . L'isomère majoritaire **22** est solubilisé dans de l'acétate d'éthyle et du palladium sur charbon (10% massique) est ajouté ; le milieu réactionnel est agité sous atmosphère de dihydrogène pendant six heures. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le résidu est purifié pour conduire au composé **23** avec un rendement de 88%. Du diméthylsulfoxyde (2,4 équivalents) est additionné lentement à une solution de chlorure d'oxalyle (2 équivalents) dans le dichlorométhane à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La solution est agitée 20 minutes à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis une solution

du composé **23** dans le dichlorométhane est ajoutée. Le mélange réactionnel est agité une heure à -78 °C, de la triéthylamine (4 équivalents) est ensuite ajoutée et la réaction est agitée 30 minutes en laissant la température remonter à température ambiante. Après traitement de la réaction, l'intermédiaire **I** est obtenu avec un rendement quantitatif.

III.1.f Donner les structures des composés **22** et **22'**. À quelle vibration de valence correspond le signal IR observé ?

III.1.g Donner le mécanisme de formation du composé **22**.

III.1.h Quel est le rôle du diméthylsulfure lors du traitement de la réaction de formation des composés **22** et **22'** ? Donner l'équation de réaction de la transformation impliquant le diméthylsulfure.

III.1.i Donner la structure du composé **23**.

III.1.j Donner le mécanisme de formation de l'intermédiaire **I** à partir du composé **23**.

2) Synthèse du 3-(triméthylsilyl)-pent-1-ène.

Du pent-1-yne (1,1 équivalent) est ajouté à une solution de disiamylborane (1 équivalent) dans le THF à 0 °C. Après 30 minutes à température ambiante, la solution obtenue est additionnée à un mélange de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (1 équivalent) et de *n*-butyllithium (1 équivalent) dans l'hexane à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à 0 °C, du chlorure de triméthylsilyle (1,5 équivalent) est ajouté et l'agitation est continuée 30 minutes. De l'acide acétique glacial (large excès) est ensuite ajouté et le milieu réactionnel est chauffé deux heures à 60 °C. Après refroidissement et traitement de la réaction, le résidu est purifié pour conduire au 3-(triméthylsilyl)-pent-1-ène avec un rendement de 28%.

III.2.a Proposer une voie de synthèse du disiamylborane à partir de borane et d'un réactif de votre choix.

III.2.b Donner la structure du composé obtenu par addition du disiamylborane sur le pent-1-yne.

III.2.c Donner le mécanisme de formation du 3-(triméthylsilyl)-pent-1-ène à partir du composé d'addition du disiamylborane sur le pent-1-yne.

3) Synthèse de la *trans*-kumausyne.

À une solution d'aldéhyde **I** et de trifluoroborane (1,5 équivalent) dans le THF à -78 °C, est ajoutée goutte à goutte une solution de 3-(triméthylsilyl)-pent-1-ène (1,5 équivalent) dans le dichlorométhane. La solution est agitée une heure en laissant la température remonter à température ambiante. Après traitement et purification, le composé **24** est obtenu sous forme d'un seul stéréoisomère avec un rendement de 73%. À une solution du composé **24** et de 2,6-diméthylpyridine (4 équivalents) dans le dichlorométhane à 0 °C, est ajouté goutte à goutte du chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (2 équivalents). Après agitation une heure à 0 °C, la réaction est traitée et le résidu est purifié pour conduire au composé **25** avec un rendement de 90%.

III.3.a Donner la structure du composé **24** en précisant sa stéréochimie.

III.3.b Proposer un modèle d'addition du 3-(triméthylsilyl)-pent-1-ène sur le composé **I**.

III.3.c Donner la structure du composé **25** et le mécanisme de sa formation.

Le composé **25** est ensuite soumis à l'action d'hydrurobis(2-méthylpropyl)aluminium (ou hydrure de diisobutylaluminium, DIBAL-H) (1,5 équivalent) dans le toluène à -78 °C pour conduire au composé instable **26** avec un rendement de 97%. Le spectre infra-rouge du composé **26** présente une bande d'absorption large à 3420 cm⁻¹ et une bande intense à 1730 cm⁻¹. Le composé **26** est protégé par réaction avec du trifluorométhanesulfonate de triméthylsilyle (TMSOTf, 5 équivalents) en présence de diisopropyléthylamine (5 équivalents) pour conduire au composé **27** de formule brute C₂₆H₃₄O₄Si₃ sous forme de deux stéréoisomères *E* : *Z* dans un rapport 3 : 1. Le spectre infra-rouge du composé **27** ne présente plus les deux bandes d'absorption à 3420 et 1730 cm⁻¹ ; une nouvelle bande est apparue à 1670 cm⁻¹. Le composé **27** est ensuite solubilisé dans de l'acétonitrile et du diacétate de palladium (1,5 équivalent) est additionné. Le mélange réactionnel est agité 1h30 à température ambiante, filtré et le solvant est évaporé pour donner un résidu qui, après purification, conduit au composé **28** avec un rendement de 53% sur les deux étapes. L'analyse de **28** en spectroscopie en RMN ¹H a permis d'obtenir les données suivantes ; seuls les pics de déplacement chimique supérieur à 5 ppm sont reportés.

RMN ^1H , 500 MHz, CDCl_3 :

5,38-5,44 (m, 1H)	6,94 (ddd, $J = 7,0 ; 7,0 ; 15,6$ Hz, 1H)
5,49 (ddd, $J = 6,1 ; 6,1 ; 15,3$ Hz, 1H)	9,52 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H)
6,18 (dd, $J = 8,0 ; 15,6$ Hz, 1H)	

III.3.d Donner la structure du composé **26**.

III.3.e À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés ?

III.3.f En quel composé (de même formule brute) le composé **26** peut-il se transformer ?

III.3.g Donner la structure du composé **27**. À quelle vibration de valence correspond le signal IR observé ?

III.3.h Donner la structure du composé **28** et le mécanisme de sa formation.

III.3.i Attribuer les signaux observés en RMN ^1H pour le composé **28**.

Une solution de *n*-butyllithium (2,5 M, 1 équivalent) dans l'hexane est ajoutée à une solution de phosphonate de diéthyltrichlorométhane (1,1 équivalent) dans le THF à -100 °C. Après 15 minutes d'agitation à -100 °C, le composé **28** solubilisé dans le THF est ajouté et le mélange réactionnel est agité en laissant la température remonter jusqu'à 0 °C. Après traitement et purification, le composé **29** est obtenu avec un rendement de 88%. Une solution du composé **29** dans le THF est ajoutée à une solution de *n*-butyllithium (2,5 M, 2 équivalents) dans l'hexane à -78 °C. La réaction est agitée 10 minutes à -78 °C puis 10 minutes à -20 °C avant d'être traitée par l'addition d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction et purification, le composé **30** est obtenu avec un rendement de 98%. De l'acide citrique (4,8 équivalents) est ajouté à une solution du composé **30** dans le méthanol anhydre. Après traitement le composé **31** de formule brute $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Si}$ est obtenu avec un rendement de 94%. Une solution de composé **31**, d'anhydride acétique (large excès), de pyridine (large excès) et de 4-(diméthylamino)pyridine (quantité catalytique) dans le dichlorométhane, est agitée une heure à température ambiante. Après traitement et purification, le composé **32** est obtenu avec un rendement de 85%. Une solution de fluorure de pyridinium (excès) et de composé **32** dans l'acétonitrile anhydre est maintenue à température ambiante pendant une heure. Après traitement et purification, le composé **33** est obtenu avec un rendement quantitatif. La *trans*-kumausyne est obtenue par traitement d'une solution du composé **33** dans le benzène à 40 °C par de la 2,6-*di*-*tert*-butylpyridine (4,8 équivalents), de la triphénylphosphine (4,8 équivalents) et du tétrabromométhane (4,8

équivalents). Après filtration du milieu réactionnel, évaporation des solvants et purification, la *trans*-kumausyne est obtenue avec un rendement de 40%. Un second produit de formule brute $C_{17}H_{22}O_3$ est obtenu avec un rendement de 20%.

III.3.j Donner la structure du composé **29** et le mécanisme de sa formation.

III.3.k Donner la structure du composé **30** et le mécanisme de sa formation.

III.3.l Donner la structure du composé **31**.

III.3.m Donner la structure du composé **32** et le mécanisme de sa formation.

III.3.n Donner la structure du composé **33**.

III.3.o Donner le mécanisme de formation de la *trans*-kumausyne à partir du composé **33**.

III.3.p Donner la structure du composé minoritaire obtenu lors de la formation de la *trans*-kumausyne à partir du composé **33**.

III.3.q Déterminer la configuration absolue des centres stéréogènes de la *trans*-kumausyne. Justifier les attributions en utilisant la numérotation donnée.

III.3.r La *trans*-kumausyne obtenue par cette synthèse est-elle optiquement active ?

DEUXIEME PARTIE

Synthèse énantiosélective de la manzamine A

Les manzamines constituent une famille d'alcaloïdes indoliques isolés d'éponges marines collectées sur la côte d'Okinawa au Japon. La manzamine A présente une activité antitumorale puissante. Sa structure est très complexe : elle possède cinq cycles principaux dont un macrocycle à 13 chaînons (Figure B). S. Martin et son équipe ont proposé une synthèse totale énantiosélective de ce composé faisant appel à la réaction de métathèse. Nous allons détailler ici cette synthèse.

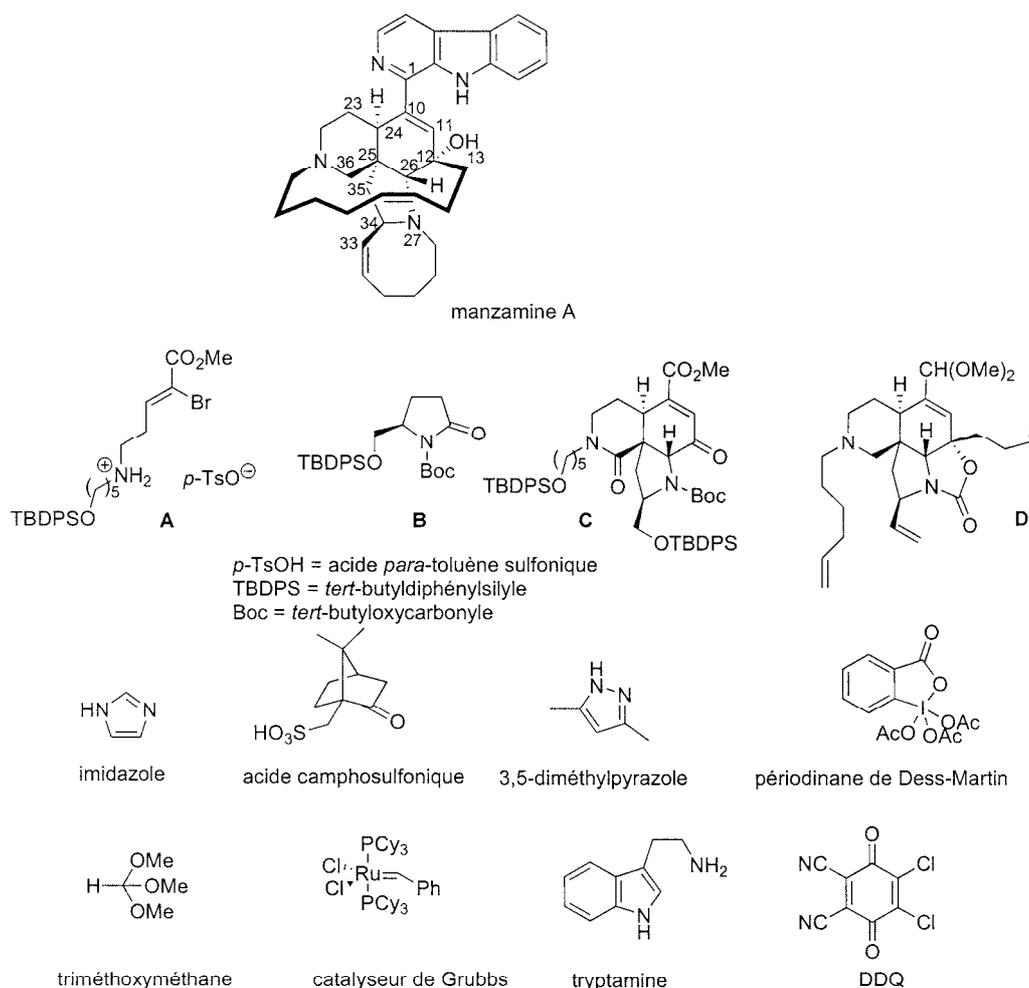


Figure B

I Synthèse de A.

Le 5-aminopentan-1-ol est solubilisé dans l'eau en présence d'anhydride de *tert*-butyloxycarbonyl (1,1 équivalent) et de carbonate de sodium (1,1 équivalent) pour conduire après 12 heures d'agitation à température ambiante et traitement au composé **1** engagé sans purification dans l'étape suivante. Sur le composé **1**, solubilisé dans le diméthylformamide anhydre en présence d'imidazole (1,3 équivalent), est additionné lentement du chlorure de *tert*-butyldiphénylesilyl (1 équivalent). Après 14 heures d'agitation à température ambiante et traitement de la réaction, le composé **2** obtenu est engagé sans purification dans l'étape suivante. Le composé **2** est mis en réaction avec du prop-2-énal fraîchement distillé (10 équivalents) en présence d'acide camphosulfonique (0,2 équivalent) dans le dichlorométhane à 0 °C pendant 15 minutes puis à température ambiante pendant 30 minutes. Le composé **3**, dont le spectre infra-rouge présente deux bandes intenses à 1724 et 1686 cm⁻¹, est obtenu après purification avec un rendement de 69% sur les trois étapes.

I.1.a Donner la définition d'un alcaloïde. Donner la structure d'un indole.

I.1.b Donner la configuration absolue des atomes de carbones stéréogènes de la manzamine A. Justifier les attributions en utilisant la numérotation indiquée.

I.1.c Donner la structure du composé **1** et le mécanisme de sa formation.

I.1.d Donner la structure du composé **2** et le mécanisme de sa formation.

I.1.e Pourquoi doit-on utiliser du prop-2-énal fraîchement distillé ? Donner l'équation de réaction de la transformation parasite du prop-2-énal.

I.1.f Donner la structure du composé **3** et le mécanisme de sa formation. Quel autre composé aurait-on pu former ? Justifier la chimiosélectivité observée. Quel est le rôle de l'acide camphosulfonique ? À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés pour le composé **3** ?

Le composé **3** est mis en présence de l'ylure de 2-bromo-2-triphénylphosphonium éthanoate de méthyle (1,2 équivalent) dans le dichlorométhane pour conduire au composé **4** de stéréochimie *Z* majoritaire (le produit brut contient 7% du stéréoisomère *E*) avec un rendement de 91% après purification. La réaction du composé **4** avec le trifluorométhanesulfonate de triméthylesilyl (1,2 équivalent) en présence de 2,6-lutidine (2,6-diméthylpyridine, 3 équivalents) dans le dichlorométhane conduit à l'intermédiaire **5** de formule brute C₃₁H₄₆NO₅Si₂Br non isolé. Le composé **A** est obtenu sous forme de cristaux par

réaction avec de l'acide *para*-toluène sulfonique (1,1 équivalent) dans le méthanol avec un rendement de 85% à partir du composé **4**.

I.2.a Proposer une synthèse de l'ylure de 2-bromo-2-triphénylphosphonium éthanoate de méthyle à partir de la triphénylphosphine et du 2,2-dibromoéthanoate de méthyle.

I.2.b Donner la structure du composé **4** et le mécanisme de sa formation.

I.2.c Donner la structure de l'intermédiaire **5** et l'équation de réaction de la transformation de **4** en **5**. Quelle autre réaction pourrait avoir lieu si l'acide trifluoroacétique avait été employé ?

I.2.d Donner l'équation de réaction de la transformation de **5** en **A**.

II Synthèse de C.

Le composé **B** présente en RMN ¹H les signaux suivants (dans CDCl₃, 300 MHz) :

7,35-7,65 (m, 10H)	2,43 (ddd, $J = 17,6 ; 8,2 ; 3,6$ Hz, 1H)
4,19-4,22 (m, 1H)	2,06-2,22 (m, 2H)
3,70 (dd, $J = 10,3 ; 1,8$ Hz, 1H)	1,43 (s, 9H)
3,89 (dd, $J = 10,3 ; 4,5$ Hz, 1H)	1,04 (s, 9H)
2,79 (dt, $J = 17,6 ; 10,4$ Hz, 1H)	

II.1.a Donner la configuration absolue de l'atome de carbone stéréogène du composé **B**. Justifier.

II.1.b Les protons situés sur le carbone en alpha de l'oxygène dans le composé **B** sont-ils magnétiquement équivalents, énantiotopiques ou diastéréotopiques ? Justifier.

II.1.c Attribuer les signaux de RMN ¹H du composé **B**.

Le composé **B** est mis en présence de bis(triméthylsilyl)amidure de lithium (LiHMDS, 2 équivalents) dans le THF à -78 °C puis de dioxyde de carbone sec gazeux. L'intermédiaire **6** obtenu (sous la forme de deux diastéréomères dans des proportions non déterminées) est directement additionné sur une solution de tétrahydroborate de sodium (4 équivalents) dans l'éthanol à 0°C pour conduire après neutralisation au composé **7** instable, sous la forme de

quatre diastéréomères dans des proportions non déterminées. Il est donc immédiatement traité par une solution aqueuse de carbonate de sodium pour conduire au sel **8** de formule brute $C_{27}H_{36}NO_6SiNa$ avec un rendement de 95% sur les trois étapes.

II.2.a Donner la structure de l'intermédiaire **6** sans préciser de stéréochimie et donner le mécanisme de sa formation.

II.2.b Donner la structure du composé **7** sans préciser de stéréochimie et donner le mécanisme de sa formation.

II.2.c Donner la structure du composé **8** sans préciser de stéréochimie et donner l'équation de réaction de la transformation de **7** en **8**. Donner une valeur approchée des pK_A des couples acido-basiques mis en jeu lors de cette transformation.

Le composé **8** est mis en réaction avec du chlorure d'oxalyle (2,5 équivalents) dans du benzène pour conduire au composé **9** après évaporation (quatre diastéréomères dans des proportions non déterminées). Parallèlement, le composé **A** (1,2 équivalent par rapport au composé **8**) est agité vigoureusement pendant 20 minutes dans un mélange composé d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et de dichlorométhane. Après décantation et récupération de la phase organique, celle-ci est additionnée sur le composé **9** en solution dans du dichlorométhane. L'ajout de triéthylamine (4 équivalents) est alors immédiatement effectué et le composé **10** de formule brute $C_{54}H_{71}N_2O_7BrSi_2$ est isolé avec un rendement de 79% après purification. Le spectre RMN 1H (DMSO- d_6 , 100 °C, 500 MHz) du composé **10** présente entre 1 et 3,5 ppm divers massifs représentant au total 41 protons. Les signaux dont le déplacement chimique est supérieur sont donnés ci-dessous :

7,62-7,34 (m, 20H)	3,91 (dd, $J = 5,3 ; 10,1$ Hz, 1H)
7,25 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H)	3,77 (dd, $J = 3,1 ; 10,1$ Hz, 1H)
6,85 (s, 1H)	3,74 (s, 3H)
4,25 (m, 1H)	3,67 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H)

II.3.a Donner la structure du composé **9** sans préciser de stéréochimie et donner l'équation de réaction de la transformation de **8** en **9**.

II.3.b Quel est le rôle de l'ajout préalable d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium sur le composé **A** ?

II.3.c Donner la structure du composé **10** et l'équation de réaction de la transformation de **9** en **10**.

II.3.d Attribuer les signaux de RMN ^1H du composé **10**.

Une des étapes clés de cette synthèse est alors réalisée : deux réactions successives sont réalisées en une seule étape. Le composé **10** est mis en réaction avec du tétrakis(triphénylphosphine)palladium (4% molaire) et de l'acide vinylboronique [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{B}(\text{OH})_2$, 1,1 équivalent] en présence de carbonate de potassium aqueux (2 équivalents). La solution est portée au reflux du toluène pendant 30 heures. Il y a d'abord formation d'un intermédiaire **11** puis cyclisation de cet intermédiaire pour conduire après traitement et purification au composé tricyclique **12**, de même formule brute que l'intermédiaire **11**, sous la forme d'un seul stéréoisomère avec 68% de rendement. La transformation de **12** en **C** est réalisée en présence d'un large excès de trioxyde de chrome (20 équivalents) et de 3,5-diméthylpyrazole (30 équivalents) avec un rendement de 63%.

II.4.a Donner le nombre d'électrons de valence et le degré d'oxydation du palladium ($Z = 46$) dans le tétrakis(triphénylphosphine)palladium.

II.4.b Donner la structure de l'intermédiaire **11** et l'équation de réaction de la transformation de **10** en **11**.

II.4.c Donner la structure du composé **12** en précisant sa stéréochimie et le mécanisme de sa formation.

II.4.d Représenter l'état de transition de la réaction conduisant de **11** à **12** et permettant d'expliquer la stéréosélectivité observée.

II.4.e Quelle est la principale modification que l'on doit observer lors de la transformation de **12** en **C** sur les spectres RMN ^{13}C découplés des protons et sur les spectres RMN ^{13}C non découplés des protons?

III Synthèse de D.

Le composé **C** est laissé 18 heures à $-18\text{ }^\circ\text{C}$ dans une solution méthanolique d'acide chlorhydrique 0,5 M. Après neutralisation et purification, le composé **13** est obtenu avec un rendement de 84%. Du diméthylsulfoxyde (6 équivalents) est additionné goutte à goutte à une solution de chlorure d'oxalyle (4 équivalents) dans le dichlorométhane à $-78\text{ }^\circ\text{C}$; après 10

minutes, une solution du composé **13** dans le dichlorométhane est ajoutée et la température maintenue à -40 °C pendant 2 heures ; de la triéthylamine (10 équivalents) est alors additionnée et la température laissée remonter à température ambiante. Après traitement et purification, le composé **14** est obtenu pur avec un rendement de 89%. Le spectre RMN ¹H du composé **14** présente deux signaux dont le déplacement chimique est supérieur à 7 ppm (dans DMSO-d⁶, 500 MHz) :

9,67 (t, *J* = 1,8 Hz, 1H) et 9,56 (d, *J* = 1,4 Hz, 1H).

Le composé **14** est mis en réaction avec du méthylure de triphénylphosphonium (2,2 équivalents) dans le tétrahydrofurane à -78 °C pour conduire après purification au composé **15** avec un rendement de 63%.

III.1.a Donner la structure du composé **13**.

III.1.b Donner la structure du composé **14** et l'équation de réaction de la transformation de **13** en **14**. Justifier l'excès employé pour tous les réactifs de cette étape.

III.1.c Attribuer de façon précise les deux signaux observés en RMN ¹H pour le composé **14**. Justifier par un schéma clair du champ magnétique et du courant de cycle la valeur du déplacement chimique observé.

III.1.d Donner la structure du composé **15** et justifier la quantité de méthylure de triphénylphosphonium employée.

Le composé **15** réagit avec de l'hydrurobis(2-méthylpropyl)aluminium (ou hydrure de diisobutylaluminium, DIBAL-H) (8 équivalents) dans le dichlorométhane pour conduire au composé **16** (sous la forme de deux diastéréomères dans des proportions non déterminées) après traitement. Le spectre RMN ¹H du composé **16** présente deux signaux élargis, intégrant chacun pour un proton, qui disparaissent lors de l'ajout de D₂O. Le composé **16** est ensuite mis en présence de périodinane de Dess-Martin (3 équivalents) et d'acide acétique (1 équivalent) dans le dichlorométhane pour conduire au composé **17** de formule brute C₂₅H₃₆N₂O₄ avec un rendement de 53% sur les deux étapes. Le spectre RMN ¹H du composé **17** présente un signal dont le déplacement chimique est supérieur à 7 ppm. Le composé **17** est laissé 18 heures à -18 °C dans une solution méthanolique d'acide chlorhydrique 0,5 M en présence d'un large excès de triméthoxyméthane. Après neutralisation et purification, le composé **18** est obtenu avec un rendement de 84%. Le spectre RMN ¹H du composé **18** ne présente plus de signal dont le déplacement chimique est supérieur à 7 ppm. Le passage du

composé **18** au composé **D** est effectué en présence de but-3-ényl-1-lithium (1,1 équivalent) dans l'éther de -78 °C à -20 °C. Le composé **D** est ainsi obtenu sous la forme d'un seul stéréoisomère après traitement et purification avec un rendement de 65%.

III.2.a Donner la structure du composé **16**. À quels protons correspondent les signaux élargis qui disparaissent lors de l'ajout de D₂O ?

III.2.b Donner la structure du composé **17** et l'équation de réaction de la transformation de **16** en **17**.

III.2.c Donner la structure du composé **18** et l'équation de réaction de la transformation de **17** en **18**.

III.2.d Donner le mécanisme de la transformation de **18** en **D**. Donner la configuration absolue du nouveau centre stéréogène formé. Justifier la réponse. Justifier la stéréosélectivité observée.

IV Obtention de la manzamine A.

Les étapes clés de cette dernière partie sont des réactions de métathèse. Cette réaction a valu le prix Nobel à Mrs. Grubbs, Chauvin et Shrock en 2005. Elle utilise la plupart de temps un catalyseur au ruthénium, le catalyseur de Grubbs.

IV.1.a Donner le nombre d'électrons de valence du ruthénium ($Z = 44$) dans le catalyseur de Grubbs.

IV.1.b Donner l'équation de réaction de la métathèse cyclisante de l'octa-1,7-diène en présence du catalyseur de Grubbs.

IV.1.c Quelle est en général la stéréochimie majoritaire de la double liaison formée par métathèse ? La réaction de métathèse des oléfines est-elle renversable ? Sous quel contrôle se déroule cette réaction ?

IV.1.d Donner le mécanisme général de la réaction de métathèse des oléfines en utilisant comme exemple la métathèse cyclisante de l'octa-1,7-diène en présence du catalyseur de Grubbs.

Le composé **D** est ensuite mis en solution dans du dichlorométhane dégazé en présence de catalyseur de Grubbs (1,3 équivalent) et la réaction portée au reflux pendant 7

heures. Après traitement, un mélange des composés **Z-19** et **E-19** (dans des proportions 8 : 1), possédant un macrocycle à 13 chaînons est isolé et purifié pour conduire au seul isomère **Z-19** avec un rendement de 67%. Le composé **Z-19** ainsi obtenu est mis au reflux pendant 30 minutes dans une solution de potasse alcoolique à 40%. Après traitement, l'intermédiaire **20** obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane en présence de 2,6-lutidine (2,6-diméthylpyridine, 4 équivalents) et de chlorure de hex-5-énoyle (1,2 équivalent). Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est traité puis purifié pour conduire au composé **21** avec un rendement de 75%.

IV.2.a Donner la structure du composé **Z-19** et l'équation de réaction de la transformation de **D** en **Z-19**.

IV.2.b Quel(s) autre(s) produit(s) de métathèse cyclisante des oléfines aurait-on pu obtenir ? Justifier la régiosélectivité observée.

IV.2.c Quel est l'inconvénient économique majeur de la réaction de métathèse réalisée dans ces conditions ?

IV.2.d Donner la structure du composé **20** et l'équation de réaction de la transformation de **Z-19** en **20**.

IV.2.e Donner la structure du composé **21** et le mécanisme de sa formation.

Le composé **21** est ensuite mis dans du benzène dégazé en présence du catalyseur de Grubbs (1 équivalent) et la réaction portée au reflux pendant 30 minutes. Cette réaction permet la fermeture du dernier cycle principal de la manzamine A. Après traitement et purification, le composé **22** isolé est directement solubilisé dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'acide chlorhydrique aqueux (1 M). Après 5 minutes d'agitation, les phases sont séparées et la phase organique est extraite trois fois avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,1 M). Les phases aqueuses rassemblées sont amenées à pH basique par addition de soude concentrée (10 M). La phase aqueuse est extraite trois fois à l'acétate d'éthyle. Après séchage et évaporation de la phase organique, le composé **23** est obtenu avec un rendement de 26%. Le spectre RMN ¹H du composé **23** présente un signal dont le déplacement chimique est supérieur à 7 ppm : un singulet intégrant pour un proton à 9,49 ppm. La réaction du composé **23** avec un excès d'hydrurobis(2-méthylpropyl)aluminium (DIBAL-H) (10 équivalents) dans le dichlorométhane conduit, après purification, au composé **24** avec un rendement de 63%. Le composé **24** réagit ensuite avec le périodine de Dess-Martin (3 équivalents) dans le dichlorométhane pour conduire après purification au composé

25 avec un rendement de 89%. Le spectre infra-rouge du composé **25** présente un signal d'absorption intense à 1680 cm^{-1} et une bande large à 3420 cm^{-1} . Le composé **25** est mis en réaction avec de la tryptamine (5,5 équivalents) en présence d'acide trifluoroacétique (15 équivalents) et de tamis moléculaire 4 \AA . Le composé **26** est obtenu, après évaporation du solvant et purification par chromatographie éclair sur gel de silice, sous la forme d'un mélange de sels diastéréomères 1 : 1. Il est directement engagé dans la dernière étape : la réaction avec du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, 5,9 équivalents) dans un mélange chloroforme/éthanol conduit à la manzamine A avec un rendement de 52% sur les deux dernières étapes.

IV.3.a Donner la structure de l'intermédiaire **22**.

IV.3.b Donner la structure du composé **23** et le mécanisme de sa formation. Justifier les traitements acido-basiques réalisés. À quel proton correspond le signal observé en RMN ^1H pour le composé **23** ?

IV.3.c Donner la structure du composé **24** et le mécanisme de sa formation.

IV.3.d Donner la structure du composé **25**. À quelles vibrations de valence correspondent les signaux IR observés ?

IV.3.e Donner la structure du composé **26** et le mécanisme de sa formation. Quel est le rôle du tamis moléculaire 4 \AA ?

IV.3.f Donner l'équation de réaction de la transformation de **26** en manzamine A.