

**Modalités Oraux CCINP**

**Attention : à lire attentivement :**

1- Le temps de préparation du candidat sera de **30 minutes** comme pour les sessions précédentes. Le candidat est libre de gérer comme bon lui semble son temps de préparation. De plus, le candidat a la possibilité de commencer, comme bon lui semble, ou par **la question ouverte** ou par **l'exercice**.

La durée de passage de l'oral sera également de 30 minutes

2- Le sujet comportera deux parties indépendantes :

a) **10 minutes seront consacrées à la question ouverte** qui sera notée sur **8 points**.

b) **20 minutes seront réservées à l'exercice** qui sera noté sur **12 points**.

3- Une calculatrice est à disposition **uniquement** pendant la préparation ; **la calculatrice personnelle est autorisée uniquement pendant l'exposé au tableau et est indispensable pour certains exercices calculatoires**.

Grille possible d'évaluation par compétence

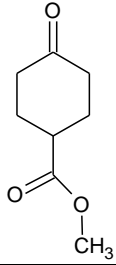
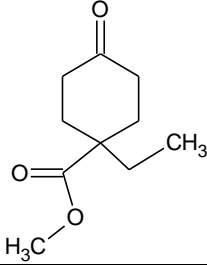
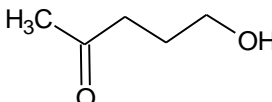
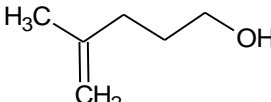
S'approprier le problème.	Faire un schéma modèle. Identifier les grandeurs physico-chimiques pertinentes, leur attribuer un symbole. Évaluer quantitativement les grandeurs physiques inconnues et non précisées. Relier le problème à une situation modèle connue.
Établir une stratégie de résolution (analyser).	Décomposer le problème en des problèmes plus simples. Commencer par une version simplifiée. Expliciter la modélisation choisie (définition du système, ...). Déterminer et énoncer les lois physiques qui seront utilisées.
Mettre en œuvre la stratégie (réaliser).	Mener la démarche jusqu'au bout afin de répondre explicitement à la question posée. Savoir mener efficacement les calculs analytiques et la traduction numérique. Utiliser l'analyse dimensionnelle.
Avoir un regard critique sur les résultats obtenus (valider).	S'assurer que l'on a répondu à la question posée. Vérifier la pertinence du résultat trouvé, notamment en comparant avec des estimations ou ordres de grandeurs connus. Comparer le résultat obtenu avec le résultat d'une autre approche (mesure expérimentale donnée ou déduite d'un document joint, simulation numérique, ...). Étudier des cas limites plus simples dont la solution est plus facilement vérifiable ou bien déjà connue.
Communiquer.	Présenter la solution ou la rédiger en expliquant le raisonnement et les résultats.

**QO 1**

1) Proposez une méthode de synthèse de la molécule X à partir de A et B (EtBr).

2) Proposez une méthode de synthèse de Y à partir de C.

Tout autre composé organique ou inorganique classique pourra être utilisé.

			
<b>A</b>	<b>X</b>	<b>C</b>	<b>Y</b>

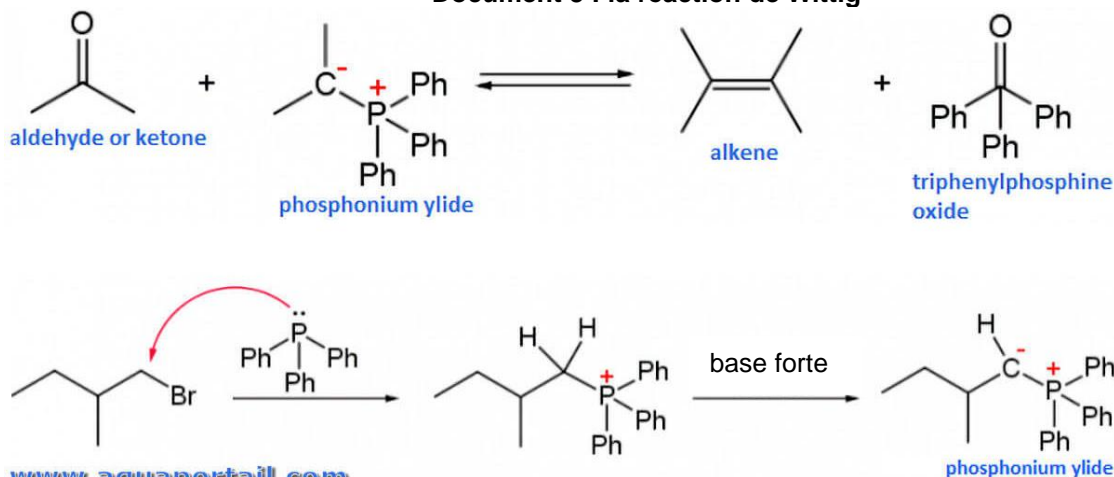
**Document 1 : pKa à 298K de couples acide/base :**

Acide	Base	pK <sub>A</sub>
RCOOH	RCOO <sup>-</sup>	4-5
R-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	RNH <sub>2</sub>	9-10
CH <sub>2</sub> (COOEt) <sub>2</sub>	<sup>-</sup> CH(COOEt) <sub>2</sub>	13
ROH	RO <sup>-</sup>	16-17
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	<sup>-</sup> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	19-20
(iPr) <sub>2</sub> NH : LDAH	(iPr) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	35
H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	40
RCH <sub>3</sub>	RCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	45-55

**Document 2 – Groupes protecteurs des alcools**

Agents de protection	Conditions de protection	Conditions de déprotection
DHP	THP, APTS, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH, APTS
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> Cl	iPr <sub>2</sub> NEt, CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HCl, H <sub>2</sub> O
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br, NaH, nBu <sub>4</sub> NI, THF	H <sub>2</sub> , Pd/C, EtOAc
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	pyridine, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HCl, H <sub>2</sub> O
tBu(Ph) <sub>2</sub> SiCl	Imidazole, tBu(Ph) <sub>2</sub> SiCl, THF	nBu <sub>4</sub> NF ou HF
CH <sub>3</sub> COCl	pyridine, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KOH, EtOH

**Document 3 : la réaction de Wittig**



[www.aquaportail.com](http://www.aquaportail.com)

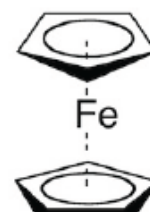
La réaction de Wittig avec un ylure est globale. Selon l'ylure utilisé, on peut obtenir des produits stéréospécifiques. La réaction de Wittig peut être utilisée pour convertir une grande variété de cétones et d'aldéhydes en alcènes.

Les bases fortes possibles : NaH, n-BuLi, LDA, NaNH<sub>2</sub>...

**QO 2**

En essayant de faire réagir le cyclopentadiène sur lui-même en présence de fer (Z(Fe)=26), Pauson et Kealy ont, en 1951, découvert par hasard le ferrocène (figure ci-contre).

La structure étonnante de ce composé orange, d'une stabilité remarquable, a été élucidée plus tard par R. B. Woodward et G. Wilkinson, qui ont prouvé qu'il s'agissait d'un composé de type sandwich.



### Oral Rev 1 : Question ouverte

Le ferrocène peut être considéré comme un complexe formé d'un centre métallique ferreux et de deux ligands anioniques cyclopentadiényle dont la formation peut s'effectuer suivant le protocole résumé ci-dessous :

- distiller du dicyclopentadiène
- mélanger le cyclopentadiène obtenu à une solution concentrée d'hydroxyde de potassium dans le 1,2-diméthoxyéthane,
- couler, sous atmosphère inerte, une solution de chlorure ferreux dans le DMSO.

**Expliquer chaque étape de cette synthèse, ainsi que la stabilité du produit obtenu.**

### QO 3

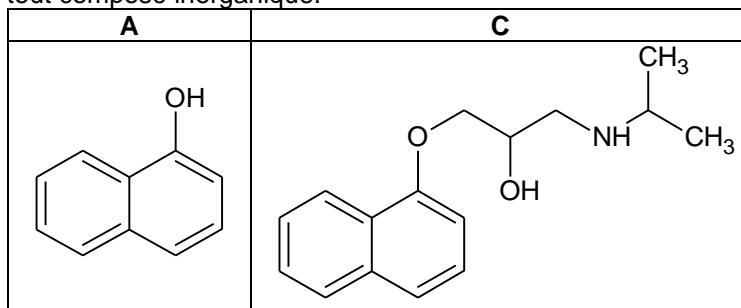
« Le méthane est éliminé de la troposphère en réagissant avec les radicaux HO•. C'est une réaction élémentaire du second ordre. Dans la troposphère, les radicaux HO• sont constamment produits et éliminés,  $[HO•]_0 \approx 1 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$ . La durée de vie  $\tau$  des molécules de méthane dans la troposphère est le temps moyen entre l'émission d'une molécule et son élimination par HO•. A partir de cette définition,  $\tau$  est égal au temps nécessaire pour que la concentration initiale  $[CH_4]_0$  chute jusqu'à  $[CH_4]_0/e$ . Dans la troposphère  $k = 3.9 \cdot 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  »

(tiré de Chimie3, Burrows et al., De Boeck 2012)

Estimer la durée de vie du méthane dans la troposphère.

### QO 4

Comment obtenir **C** à partir du naphтол **A** en utilisant : le 1-chloroprop-2-ène **B**, le 2-iodopropane, tout autre composé organique et tout composé inorganique.



On donne quelques pKa : naphтол : 9,3 ;  $HCO_3^-$  : 10,3 ;  $NH_4^+$  : 9,2

### QO 5

La photographie, ci-contre, est celle d'une « égoïste ». Il s'agit d'une théière de salon, pour une seule personne, datant du début du XIXème siècle. Elle est en laiton (alliage de cuivre et de zinc) et, à l'origine, elle était recouverte d'argent métallique qui a disparu au fil des années.

Pour redonner à ce type de pièce leur éclat d'antan, les orfèvres savent déposer une mince couche adhérente d'argent extérieurement et intérieurement par électrolyse. Outre l'embellissement de l'objet traité, cette opération permet de le protéger de l'attaque de l'air et des aliments acides et lui confère des propriétés germicide et bactéricide.



**Combien de temps doit durer l'électrolyse ?**

Donnée :

masse molaire atomique de l'argent :  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### QO 6

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule  $Al_xNi_yTi_z$ . Le titane y est présent sous la forme  $\beta$  : son système cristallographique est cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques et ceux de nickel occupent tous les sites tétraédriques. Le paramètre de la maille ainsi formée vaut  $a = 0,589 \text{ nm}$ .

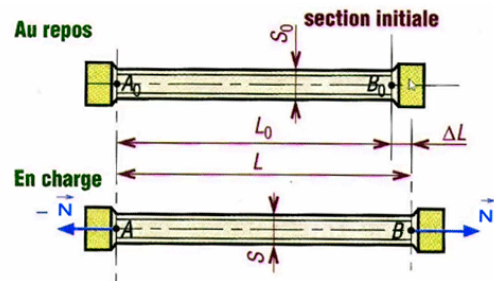
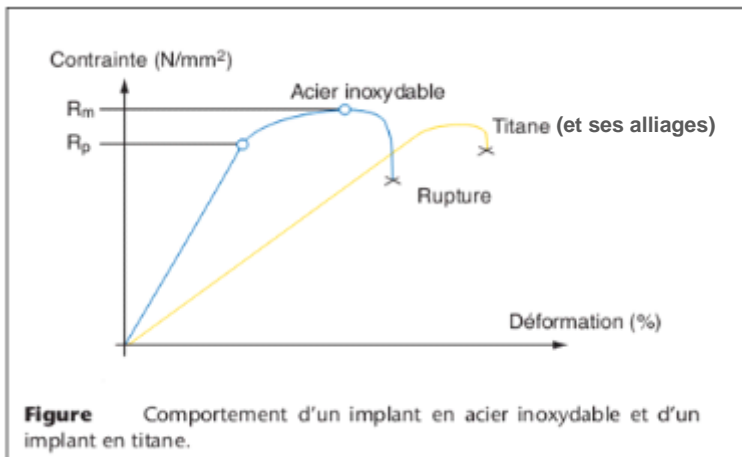
Comparer les propriétés de cet alliage avec celui d'un acier classique et expliquer son intérêt dans le secteur de l'aéronautique.

Atome	Rayon atomique (nm)	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
-------	---------------------	--

Oral Rev 1 : Question ouverte

Ti	0.147	47.90
Al	0.143	26.98
Ni	0.124	58.70

Acier : d=7.8 et compacité=0.70



**La contrainte ( $\sigma$ )** peut être assimilée à la charge par unité de surface ou à la force (N) appliquée par section transversale (S) perpendiculaire à la force :  $\text{contrainte} = N/S$ .

La déformation correspond au quotient de l'élongation par la longueur initiale  $(L_0 - L)/L_0 = \Delta L/L_0$

<https://www.memoireonline.com/07/15/9206/Biomateriaux-pour-la-reconstruction-osseuse.html>

<http://tonepi.com/resistance-des-materiaux-rdm/sollicitation-simple-traction-et-compression-cours.html>

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$