

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE**  
**ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES**

CONCOURS D'ADMISSION 2001

FILIÈRE **PC**

**COMPOSITION DE CHIMIE**

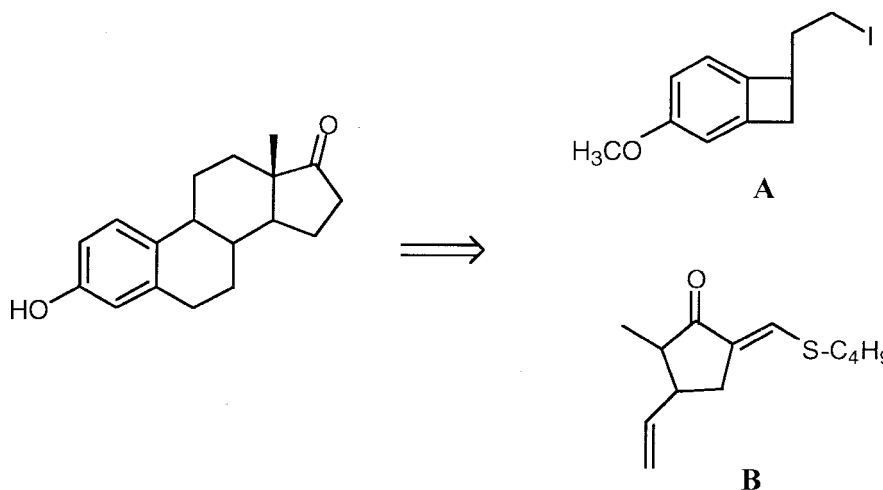
(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée.  
L'épreuve comporte **deux problèmes indépendants**.

\* \* \*

**Premier problème**  
**Synthèse de l'oestrone**

L'oestrone, une hormone stéroïdienne, est à la base de la préparation de nombreux contraceptifs oraux et sa synthèse stériquement contrôlée a été mise au point dans de nombreux travaux. Nous en proposons un exemple réalisé à partir des deux synthons **A** et **B**.



**I - Préparation du synthon A**

1. La nitration du bromobenzène par de l'acide nitrique pur en solution dans le nitrométhane donne naissance à deux régioisomères (**1**) et (**1'**). Par cristallisation fractionnée, on sépare l'isomère *para*. Ce dernier est traité par le 1-bromo-2-cyanoéthane en présence de AlCl<sub>3</sub>. Il se forme alors essentiellement (**2**) dont le traitement en milieu acide chlorhydrique en présence d'étain conduit à (**3**) qui, par passage de la solution en milieu aqueux basique, fournit (**4**) de formule brute C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrN<sub>2</sub>.

a) Quel est le mécanisme réactionnel de la réaction de nitration ? On précisera la nature du réactif et on justifiera la régiosélectivité de la réaction.

b) Quel est le rôle de  $\text{AlCl}_3$  dans la seconde étape? Quel est le réactif créé? Justifier la formule semi-développée du composé (2). Par quel produit aurait-on pu remplacer  $\text{AlCl}_3$ ?

c) Écrire l'équation bilan du passage (2)  $\rightarrow$  (3) sachant que l'étain est oxydé à l'état d'ions hexachlorostannate (II).

d) Préciser la formule semi-développée de (4).

2. On ajoute une solution de nitrite de sodium à une solution acide de (4) maintenue dans un bain de glace fondante. Il y a formation intermédiaire d'une espèce cationique (5) dont la solution aqueuse acide, portée à l'ébullition, donne naissance à (6) de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrNO}$ . Le traitement de (6) en milieu basique dilué en présence d'iodure de méthyle fournit (7).

a) En symbolisant le composé (4) par  $\text{R-NH}_2$ , donner le mécanisme de la réaction conduisant à la formation de (5).

b) Quelle est la formule semi-développée de (6)?

c) Quelle est la nature de la réaction (6)  $\rightarrow$  (7)?

3. Le traitement de (7) en solution dans le tétrahydrofurane (THF) par de l'hydruure de sodium donne naissance à (8) contenant le bicyclic du synthon A.

a) Quels sont les hydrogènes acides de (7)?

b) Proposer un schéma réactionnel mettant en évidence la formation d'un carbanion intermédiaire dont on écrira les formes limites. Expliquer l'attaque de ce carbanion sur le cycle benzénique permettant d'obtenir la réaction de cyclisation observée.

c) Comment pourrait-on qualifier la réaction (7)  $\rightarrow$  (8)?

4. Le passage de (8) au synthon A est réalisé grâce aux réactions suivantes : l'hydrolyse basique de (8), suivie d'une acidification du milieu conduit à (9) dont le traitement par  $\text{LiAlH}_4$  puis par le chlorure de l'acide paratoluènesulfonique fournit (10) de formule brute  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ . Le composé (10) est traité par le cyanure de sodium, le produit obtenu (11) est ensuite soumis à la même suite de réactions : hydrolyse basique, acidification, traitement par  $\text{LiAlH}_4$ , puis actions du chlorure de l'acide paratoluènesulfonique et de  $\text{NaI}$  dans l'acétone. On obtient ainsi le synthon A.

a) Préciser le mécanisme de l'hydrolyse de la fonction nitrile en milieu basique.

b) Donner les formules semi-développées des composés (9), (10) et (11).

c) À quel type de mécanisme correspondent les actions du cyanure de sodium et de l'iodure de sodium? Justifier la réponse.

## II - Préparation du synthon B

1. Le 4-oxohexanal traité mole à mole par le LDA (diisopropylamide de lithium) vers 10°C dans un solvant aprotique anhydre comme le THF, fournit un composé majoritaire (**12**) de formule brute  $C_6H_9O_2Li$  dont le chauffage en milieu basique donne par cyclisation (**13**) de formule brute  $C_6H_8O$  présentant en infrarouge une forte absorption aux environs de  $\bar{\nu} = 1685 \text{ cm}^{-1}$ .

a) Quels sont les différents produits de formule semi-développée  $C_6H_9O_2Li$  que l'on peut obtenir dans la première réaction? On précisera le mécanisme de leur formation. En fait (**12**) est celui qui se cyclise le plus facilement.

b) Préciser la formule du composé (**13**) ainsi que le mécanisme de sa formation en milieu basique. Commenter l'absorption de ce composé dans l'infrarouge  $\bar{\nu} = 1685 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à celle de la cyclopentanone,  $\bar{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$ .

2. Le produit (**13**) est modélisé par la 3-méthylpent-3-èn-2-one dont les coefficients des orbitales moléculaires sont obtenus par la méthode de Hückel. Chaque substituant méthyle est décrit comme un hétéroatome à deux électrons; seuls les coefficients sur l'oxygène et les atomes de carbone éthyléniques sont fournis; la numérotation des atomes de carbone est celle de la nomenclature. On rappelle que  $\beta$  est une grandeur négative. La dernière colonne représente la charge nette  $Q_i$  des atomes considérés.

Energies	$\alpha + 2,56\beta$	$\alpha + 2,27\beta$	$\alpha + 2,15\beta$	$\alpha + 1,55\beta$	$\alpha + 0,72\beta$	$\alpha - 0,55\beta$	$\alpha - 1,69\beta$	$Q_i$
C <sub>2</sub>	0,411	0,210	-0,065	0,350	0,109	0,560	0,579	0,298
O	0,289	0,182	-0,062	0,699	-0,421	-0,397	-0,237	-0,573
C <sub>3</sub>	0,375	-0,11	0,149	0,155	0,583	0,233	-0,638	-0,078
C <sub>4</sub>	0,222	-0,257	-0,12	0,059	0,531	-0,645	0,411	0,169

*Coefficients et énergies des orbitales moléculaires  $\pi$  de la 3-méthylpent-3-èn-2-one.*

a) Identifier les orbitales frontières de cette molécule.

b) Sur quel atome va se porter l'attaque d'un réactif nucléophile dans le cas d'une réaction sous contrôle orbitalaire? Justifier votre réponse.

c) Même question dans le cas d'une réaction sous contrôle de charges. Conclusion.

d) L'addition de  $(CH_2=CH)_2CuLi$  sur le composé (**13**) donne uniquement le produit (**14**) dont on précisera la formule semi-développée. Quel est le nombre de stéréoisomères de ce dernier composé. Quel est le nombre d'atomes d'hydrogène « acides » du produit (**14**)?

3. La suite de la préparation de l'oestrone nécessite de bloquer deux des atomes d'hydrogène du carbone secondaire en  $\alpha$  du  $C=O$ . Le produit (**14**) est traité par du méthanoate d'éthyle en excès en présence d'hydrure de sodium dans le benzène à température ambiante. On obtient

ainsi le produit (15) de formule brute  $C_9H_{12}O_2$ . La forme tautomère de cette molécule réagit avec le butanethiol  $C_4H_9SH$  en milieu acide en donnant le synthon **B**.

Proposer une suite de réactions explicitant le passage de (14) à (15).

### III - Obtention de l'œstrone

Placé en milieu éthanolique en présence d'éthanolate de sodium, le synthon **B** donne naissance à un sel de sodium de formule brute  $C_{13}H_{19}OSNa$ , qui est opposé au synthon **A**. On obtient un composé intermédiaire (16) qui est isolé puis chauffé dans le toluène à l'ébullition pour donner (17) qui se cyclise rapidement en donnant (18). Ce dernier ne présente plus qu'un seul hydrogène éthylénique.

1. Proposer un schéma réactionnel pour la formation du produit (16).

2. La réaction de cyclisation nécessite la formation de (17) présentant quatre doubles liaisons carbone-carbone conjuguées. Préciser la structure de cet intermédiaire.

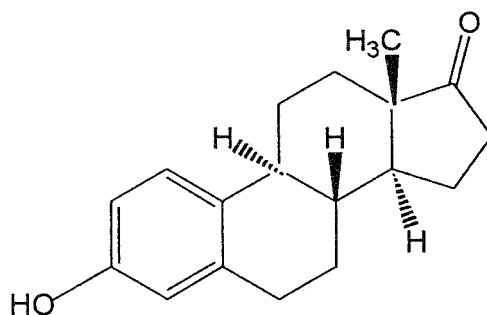
3. Quelle est la nature de la réaction permettant la réaction de cyclisation finale ?

4. Préciser la formule semi-développée du produit (18) obtenu.

Des réactions de déprotection efficaces permettent ensuite d'obtenir l'œstrone.

5. Est-ce que la synthèse proposée est stéréosélective ? Combien de stéréo-isomères de l'œstrone peut-on alors obtenir ?

6. Déterminer les configurations absolues des atomes de carbone asymétrique de l'œstrone naturelle.



### Deuxième problème

#### Des diagrammes d'enthalpie libre aux diagrammes binaires isobares

Nous allons montrer comment la connaissance des diagrammes d'enthalpie libre des mélanges,  $G_m = f(x)$  dans lesquelles  $x$  représente la fraction molaire, établis à différentes températures permettent de retrouver les diagrammes binaires isobares  $T = h(x)$ , avec leurs différentes courbes solidus et liquidus pour les équilibres solide-liquide.

## I - Rappel sur le potentiel chimique du corps pur

1. Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression sur le potentiel chimique  $\mu_B^*(T, p)$  d'un corps pur B ?
2. En déduire la valeur de la différence :  $\mu_B^*(T, p) - \mu_B^*(T_0, p^\circ)$ .
3. Tracer sur un schéma la variation approchée de  $\mu_B^*(T)$  en fonction de la température T à pression constante, en considérant que, dans chaque domaine de température étudié, la variation est linéaire. Préciser la nature de la phase (solide, liquide, gaz) la plus stable du corps pur selon la température. Quel niveau d'approximation a été utilisé pour assimiler les variations de  $\mu_B^*(T)$  à des variations linéaires ?

## II - Enthalpie libre molaire $G_m$ du mélange

Un système contient une mole de matière répartie suivant  $1 - x$  mol de **A** et  $x$  mol de **B**, **A** et **B** étant dans le même état physique à la température T considérée.

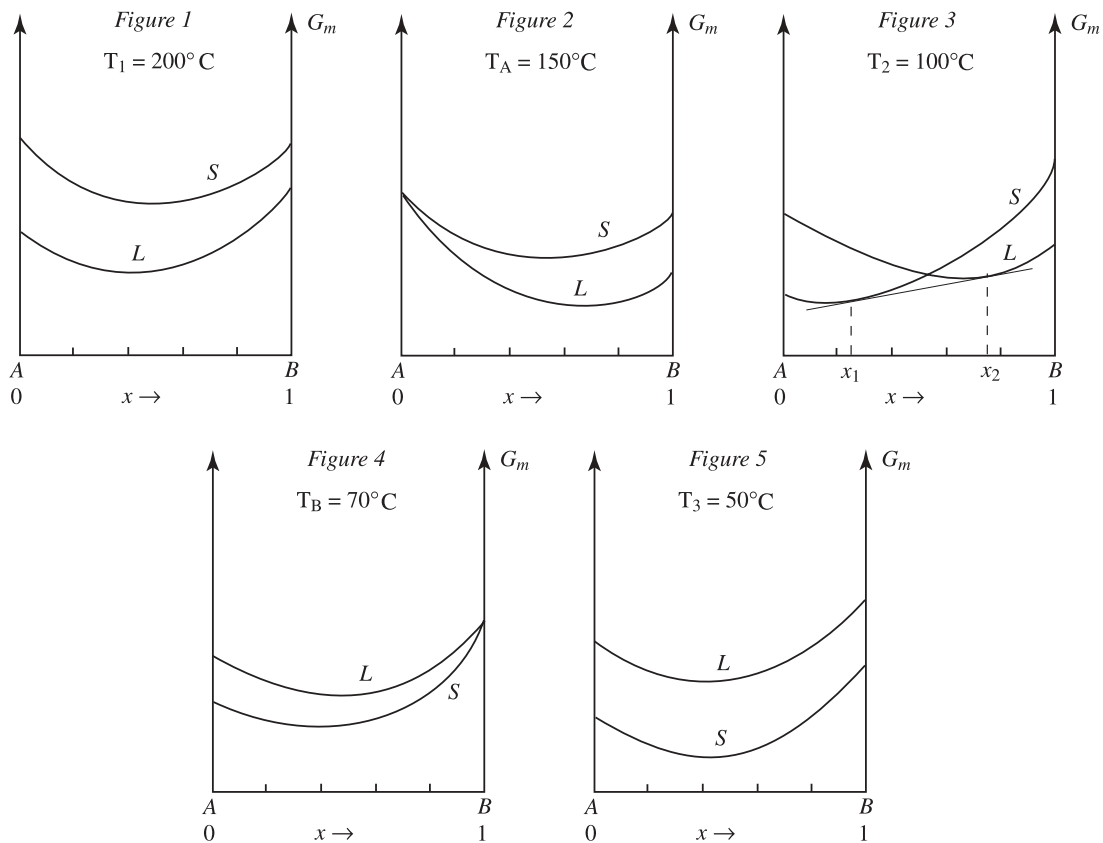
1. Exprimer l'enthalpie libre molaire  $G_{m,1}$  du mélange en fonction de  $\mu_A^*$ ,  $\mu_B^*$  et de la fraction molaire  $x$  du composé **B** dans le mélange, dans le cas où **A** et **B** sont non miscibles dans leur état physique commun.
2. Exprimer l'enthalpie libre molaire  $G_{m,2}$  du mélange en fonction de  $\mu_A^*$ ,  $\mu_B^*$  et de  $x$  dans le cas où **A** et **B** sont miscibles dans leur état physique commun et forment une solution idéale.
3. Tracer les graphes des deux fonctions  $G_{m,1}(x)$  et  $G_{m,2}(x)$  sur la même figure. Quelles sont les valeurs de la dérivée de la fonction  $G_{m,2}(x)$  lorsque  $x \rightarrow 0$  et  $x \rightarrow 1$  ?
4. Montrer que l'intersection avec l'axe  $x = 0$  (respectivement  $x = 1$ ) de la tangente en un point d'abscisse  $x = x_0$  de la courbe  $G_{m,2}(x)$  correspond au potentiel chimique  $\mu_A$  (respectivement  $\mu_B$ ).

Exprimer alors la valeur de  $\mu_A$  en fonction de  $G_{m,2}(x_0)$ , de  $x_0$  et de  $\left(\frac{\partial G_{m,2}(x)}{\partial x}\right)_{x=x_0}$ .

## III - Les diagrammes $G_m(x)$ et les diagrammes isobares

On envisage des mélanges à l'état solide et à l'état liquide. Les températures de fusion des corps purs **A** et **B** sont notées  $T_A$  et  $T_B$ .

1. On étudie un premier mélange binaire dont la miscibilité des constituants est totale dans les deux phases liquide et solide. Les diagrammes des enthalpies libres du mélange à l'état liquide  $G_{m,L}(x)$  et du mélange à l'état solide  $G_{m,S}(x)$  à différentes températures sont donnés sur les figures (1) à (5).



Valeurs numériques :  $x_1 = 0,24$  ;  $x_2 = 0,76$

Ces schémas représentent l'enthalpie libre du mélange  $(1-x)A + xB$  pour  $0 \leq x \leq 1$  à différentes températures :  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  ;  $T_A = 150^\circ\text{C}$  ;  $T_2 = 100^\circ\text{C}$  ;  $T_B = 70^\circ\text{C}$  ;  $T_3 = 50^\circ\text{C}$ .

a) Quelles sont les phases les plus stables aux différentes températures correspondant aux diagrammes (1), (2), (4) et (5) ? Justifier votre réponse.

b) On étudie maintenant le diagramme (3) correspondant à la température  $T_2 = 100^\circ\text{C}$ .

(i) Montrer que construire la tangente commune aux deux courbes  $G_{m,L}(x)$  et  $G_{m,S}(x)$  est équivalent à établir l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les phases dont les compositions  $x_1$  et  $x_2$  sont données par les points de contact de la tangente commune ?

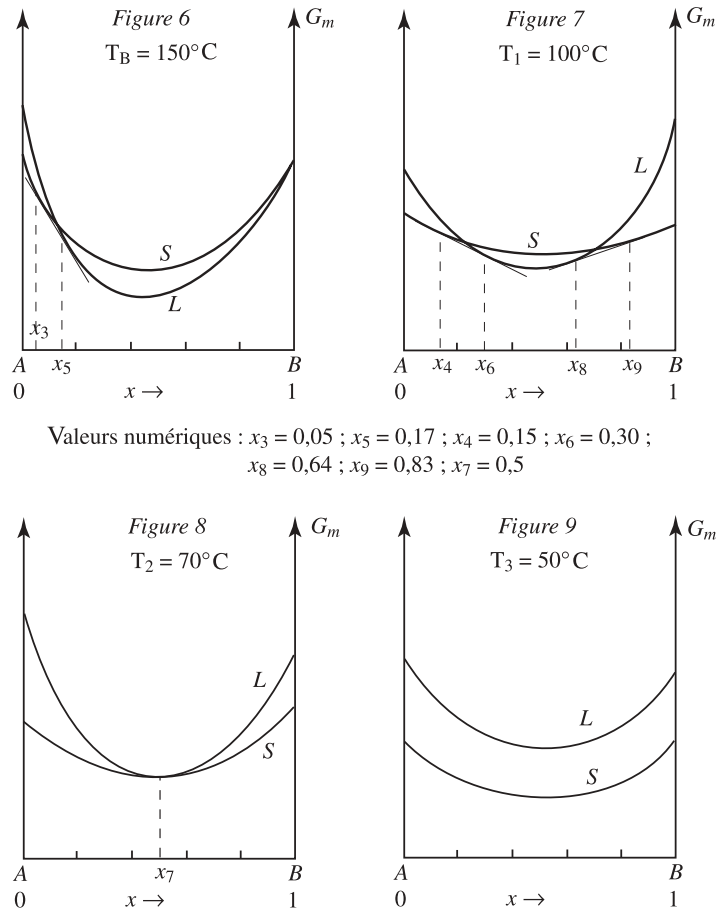
(ii) Quelles sont les phases en présence selon les valeurs de  $x$  ? Justifier votre réponse.

(iii) Quelle est l'expression de  $G_m(x_0, x_1, x_2)$ , enthalpie libre d'un mélange hétérogène de fraction molaire initiale  $x_0$  telle que  $x_1 < x_0 < x_2$  ?

c) En déduire l'allure du diagramme  $T = f(x)$  pour ce binaire solide-liquide.

2. On étudie un deuxième mélange binaire dont la miscibilité des constituants est totale dans les deux phases liquide et solide. Les diagrammes des enthalpies libres du mélange à l'état liquide  $G_{m,L}(x)$  et du mélange à l'état solide  $G_{m,S}(x)$  à différentes températures sont don-

nés sur les figures (6) à (9). Les fractions molaires  $x_i$  indiquées sur les figures sont telles que  $x_3 < x_4 < x_5 < x_6 < x_7 < x_8 < x_9$ .



a) Quelles sont les phases stables selon la température, sachant que celles-ci varient suivant l'ordre :  $T_A = 200^\circ\text{C}$  ;  $T_B = 150^\circ\text{C}$  ;  $T_1 = 100^\circ\text{C}$  ;  $T_2 = 70^\circ\text{C}$  ;  $T_3 = 50^\circ\text{C}$  ?

Les différentes fractions molaires remarquables seront indiquées  $x_i$  avec  $i > 3$  sur les figures.

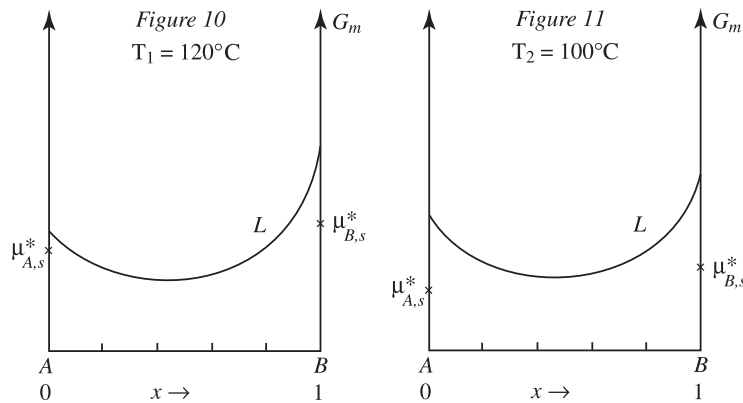
b) En déduire l'allure du diagramme  $T = g(x)$ .

3. On étudie un troisième mélange binaire dont la miscibilité des constituants est totale à l'état liquide et nulle à l'état solide. Les diagrammes des enthalpies libres du mélange à l'état liquide  $G_{m,L}(x)$  à différentes températures sont donnés sur les figures (10) et (11).

a) Préciser les phases stables et leurs limites de composition éventuelle suivant la température. Pour ce binaire, les températures d'étude ont pour valeurs :

$$T_A = 150^\circ\text{C} ; T_B = 180^\circ\text{C} ; T_1 = 120^\circ\text{C} ; T_2 = 100^\circ\text{C} .$$

b) Quelle est l'allure du diagramme des enthalpies libres du mélange pour les phases solide et liquide à la température de  $90^\circ\text{C}$  ?



c) En déduire l'allure du diagramme isobare  $T = j(x)$ .

d) (i) Quelle est la variance du système à la température  $T_2$  ?

(ii) Donner la courbe d'analyse thermique réalisée à partir de la température de  $160^\circ\text{C}$  jusqu'à  $90^\circ\text{C}$  pour un système de fraction molaire initiale égale à 0,2.

4. On étudie maintenant la formation d'un composé défini  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$ , dont on admettra que la miscibilité en phase solide est nulle avec les phases solides de  $\mathbf{A}$  et de  $\mathbf{B}$ .

a) Donner l'allure du diagramme isobare  $T = k(x)$ , en précisant les phases en présence dans chaque domaine, pour le binaire solide-liquide formant le composé défini  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$ , caractérisé par les températures suivantes :

$$T_A = 180^\circ\text{C} ; T_B = 140^\circ\text{C} ; T_{A_2B_3} = 160^\circ\text{C} ; T_{E_1} = 100^\circ\text{C} \text{ pour } x_1 = 0,3 \\ \text{et } T_{E_2} = 120^\circ\text{C} \text{ pour } x_2 = 0,75 .$$

$T_{E_1}$  et  $T_{E_2}$  correspondent aux températures des eutectiques intermédiaires.

b) Déduire du diagramme précédent l'allure des diagrammes  $G_m(x)$  pour la température de  $162^\circ\text{C}$ .

c) En supposant que la solution liquide a un comportement idéal, on cherche à déterminer l'enthalpie de formation du solide  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$  selon l'équation bilan :  $2\mathbf{A}(l) + 3\mathbf{B}(l) = \mathbf{A}_2\mathbf{B}_3(s)$ .

(i) Etablir l'expression de l'enthalpie libre de la réaction de formation du solide  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$  à la température  $T$  en fonction de  $x$ , fraction molaire de  $\mathbf{B}$  dans le mélange.

(ii) En déduire l'expression de l'enthalpie de la réaction de formation du solide  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$  au voisinage de la température de fusion de  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$ .

Pour effectuer ce calcul, on pourra utiliser la variable  $u$  définie par  $x = 0,6 + u$  et on envisagera de faibles variations de  $u$  au voisinage de la température de fusion de  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3(s)$ .

(iii) Comment peut-on déduire de l'expression précédente l'enthalpie de fusion de  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$  ?

\* \*  
\*

## Rapport de MM. Franck ARTZNER et Jacques MESPLEDE, correcteurs.

L'épreuve de chimie comportait deux parties : l'une proposant la synthèse de l'œstrone, l'autre relative à l'obtention des diagrammes de phases binaires isobares à partir des diagrammes d'enthalpie libre de mélange.

La première partie faisait appel à la connaissance d'une grande variété de réactions chimiques, ainsi qu'à des notions d'électrochimie et de chimie théorique. Des connaissances solides des mécanismes et des bases de la chimie organique étaient nécessaires pour réussir ce problème.

La deuxième partie nécessitait des connaissances de base de thermodynamique chimique pour comprendre l'esprit de ce problème et en assurer la solution.

Une dizaine de candidats ont obtenu la note maximale dans chaque partie, et chaque problème a été abordé avec plus ou moins de réussite dans pratiquement toutes les copies. Il faut noter que la différence entre les copies s'est le plus souvent faite sur des questions de base, montrant qu'un grand nombre de candidats connaissent le cours sans toutefois l'avoir compris. Cette lacune rencontrée même dans certaines des meilleures copies, a donné lieu à des réponses allant à l'encontre du bon sens. Seuls 8 candidats ayant traité plus de 80 % de l'épreuve ont obtenu la note maximale de 20/20 et il faut noter que 9 des copies ont été sanctionnées d'une note éliminatoire.

La répartition des notes est la suivante :

$0 \leq N < 4$	7%
$4 \leq N < 8$	25%
$8 \leq N < 12$	38%
$12 \leq N < 16$	25%
$16 \leq N < 20$	5%

Cela correspond à une moyenne de 10,9/20 avec un écart type de 3,9.

### Premier problème Synthèse de l'œstrone

La synthèse convergente de l'œstrone proposée dans ce problème nécessite la synthèse de deux synthons A et B décrite dans les deux premières parties et est suivie d'une réaction de cyclisation permettant la formation des deux cycles centraux de l'œstrone.

#### I. Préparation du synthon A

**1.a)** Le mécanisme de nitration et la formation d'un intermédiaire très réactif est connu, mais la moitié des candidats n'a pas justifié correctement la régiosélectivité de cette réaction en utilisant seulement de vagues connaissances sur l'orientation des halogènes.

1.b)  $\text{AlCl}_3$  est un acide de Lewis, qui catalyse les réactions de Friedel et Craft.

1.c) Ce simple exercice d'électrochimie a posé des problèmes à 72 % des candidats qui n'ont pas réussi à équilibrer l'équation bilan de cette réaction en milieu acide.

1.d) La formation d'une amine à partir d'un sel d'ammonium en milieu basique n'a posé aucun problème.

2.a) Le mécanisme de formation d'un sel de diazonium est connu par 68 % des candidats.

2.b) Un phénol est formé par hydrolyse.

2.c) La réaction de Williamson est une substitution nucléophile bimoléculaire.

3.a) L'hydrogène acide correspond à la base conjuguée stabilisée par mésomérie.

3.b) La moitié des candidats a trouvé que le carbanion réagit avec le cycle aromatique qui est appauvri en électron pour former un cycle à 4 carbones.

3.c) Cette réaction peut être qualifiée de  $\text{S}_{\text{N}}_{\text{Ar}}$  intramoléculaire.

4.a) Le mécanisme d'hydrolyse de la fonction nitrile en acide carboxylique est peu connu (51 % des réponses).

4.b) La réduction de l'acide en alcool suivie de la formation d'un tosylate permet d'obtenir l'homologue supérieur du nitrile de départ.

4.c) Les réactions sont des substitutions nucléophiles bimoléculaires

## II. Préparation de synthon B

1.a) Trois énolates peuvent être obtenus par arrachement d'un proton par l'amidure. Ils peuvent donner des cycles à trois carbones ou à cinq carbones (majoritaire) par aldolisation intramoléculaire.

1.b) L'absorption dans l'infrarouge indique un affaiblissement de la double liaison de la fonction carbonyle, par formation d'une énone cyclique.

2.a) Les orbitales frontières ont été trouvées par 66 % des candidats.

2.b) Les mêmes candidats ont identifié le produit sous contrôle orbitalaire.

2.c) Le réactif nucléophile réagit avec le carbone présentant la plus grande charge positive, et non pas absolue, comme l'indiquait la majorité des copies.

2.d) L'addition sous contrôle orbitalaire donne une cétone dont les protons en position 2 sont acides et ayant quatre diastéréoisomères.

3. Une  $\beta$ -dicétone est obtenue par une réaction de type aldolisation. La forme énol de cette  $\beta$ -dicétone peut réagir pour donner le synthon B.

### III. Obtention de l'œstrone

1. Une substitution nucléophile de l'énolate sur l'iodure d'alkyle crée une liaison carbone-carbone.

2. 4 % des candidats ont imaginé le réarrangement du cycle à quatre chaînons en diène intermédiaire qui donnait alors la formation de deux cycles à six carbones.

3. C'est la réaction de Diels-Alder.

4. Un quart des candidats ont trouvé la structure de (18) qui présentait le même squelette carboné que l'œstrone.

5. La synthèse non stéréosélective donnait  $2^4$  stéréoisomères, soit 16 molécules et non 32 comme assez souvent proposé.

6. La configuration absolue des quatre carbones a été trouvée correctement par 30 % des candidats.

### Deuxième problème

#### Des diagrammes d'enthalpie libre aux diagrammes binaires isobares

Analyse des différentes questions :

#### I. Rappel sur le potentiel chimique

1. Un retour à la définition du potentiel chimique du corps pur, comme une enthalpie libre molaire partielle, pouvait être nécessaire pour obtenir les influences respectives de  $p$  et de  $T$  sur  $\mu_B^*$ . L'absence du signe moins devant l'entropie molaire est relevée dans 13 % des copies.

2. Seule une somme de deux intégrales constituait une réponse correcte, en l'absence de la connaissance de l'état physique du corps pur **B**.

3. Le diagramme simplifié comportant trois segments de droite a été tracé dans 65 % des copies.

#### II. Enthalpie libre molaire $G_m$ du mélange

1. **A** et **B** étant non miscibles, leurs potentiels chimiques se réduisaient à leurs potentiels chimiques standard.

2. Dans le cas de la solution idéale, il fallait ajouter le terme  $RT \ln a_B$  avec comme expression de l'activité de l'espèce **B** dans la phase envisagée :  $a_B = x_B$ .

3. Si le graphe de  $G_{m,1}(x)$  se réduisait à un segment de droite, la représentation graphique de  $G_{m,2}(x)$  correspondait à une courbe d'allure voisine de celles présentées sur les figures 1 à 9 avec des pentes infinies pour  $x = 0$  et pour  $x = 1$ .

4. Question importante pour la suite du problème, car après avoir écrit l'équation de la tangente à la courbe, dont la pente était égale à la dérivée de la fonction  $G_{m,2}(x)$  en  $x = x_0$ , on montrait facilement que son intersection avec les axes fournissait respectivement  $\mu_A$  pour  $x = 0$  et  $\mu_B$  pour  $x = 1$ . La bonne réponse a été donnée dans 57 % des copies.

### III. Les diagrammes $G_m(x)$ et les diagrammes isobares

1.a) Principe de base : une phase est d'autant plus stable que son enthalpie libre est faible.

1.b) La réponse à la question (i) était une conséquence de la question II.4. Les candidats n'ayant pas démontré la question précédente ont cependant utilisé ses conséquences pour continuer le problème : 72 % de bonnes réponses.

Pour la question (ii), il fallait clairement distinguer les différents domaines de fractions molaires : pour  $0 \leq x \leq x_1$ , la phase solide est la plus stable, puis pour  $x_1 \leq x \leq x_2$ , les deux phases liquide et solide sont en équilibre et enfin pour  $x_2 \leq x \leq 1$ , seule la phase liquide est présente dans le système.

La question (iii) donnait l'occasion d'utiliser la règle des moments pour estimer les quantités de matière des différentes phases présentes dans le système puis calculer l'enthalpie libre molaire du système.

1.c) On obtenait le diagramme classique avec un fuseau limité par les courbes du solidus et du liquidus.

2.a) Là encore, une étude claire et détaillée permettait de distinguer les phases en présence suivant la fraction molaire. A  $T = 100^\circ \text{C}$ , il fallait distinguer les cinq domaines de fraction molaire où l'on trouvait successivement : le solide, l'équilibre liquide-solide, le liquide, l'équilibre liquide-solide et le solide.

2.b) On obtenait ainsi un diagramme avec un point indifférent, comportant deux fuseaux.

3. L'énoncé précisait que les deux constituants étaient miscibles en toutes proportions à l'état liquide et non miscibles à l'état solide. On devait donc s'attendre à obtenir un diagramme présentant un eutectique.

3.a) Pour obtenir la composition du liquide en équilibre avec le solide  $A$  pur à la température de  $120^\circ \text{C}$ , il suffisait de tracer la tangente à la courbe ( $L$ ) passant par le point ( $x = 0; G_m = \mu_{A,s}^*$ ). De même, cette construction donnait la composition du liquide en équilibre avec le solide  $B$  pur.

3.b) A  $90^\circ \text{C}$ , les deux solides non miscibles constituent la phase solide : segment  $G_{m,1}(x)$  allant de  $\mu_{A,s}^*$  à  $\mu_{B,s}^*$ , la courbe  $G_{m,2}(x)$  donnant l'enthalpie libre molaire du mélange liquide est au dessus de ce segment.

3.c) Le diagramme solide-liquide présentait un point eutectique pour  $T_2 = 100^\circ \text{C}$  et  $x_{B,E} = 0,5$ . Cette valeur est obtenue sur la figure 11 en traçant le segment allant de  $\mu_{A,s}^*$  à

$\mu_{B,s}^*$ , il est tangent à la courbe ( $L$ ) en  $x_{B,E} = 0,5$ . Pour cette valeur de la fraction molaire et pour cette température, on a en présence : les deux solides purs et un liquide, il s'agit donc du point eutectique.

**3.d)** Le calcul de la variance et la courbe d'analyse thermique ont trouvé de bonnes réponses dans 45 % des copies.

**4.a)** Ce diagramme isobare classique a été tracé correctement dans 38 % des copies, il fallait juste noter  $x_B(A_2B_3) = 0,6$ .

**4.b)** L'isotherme  $T = 162^\circ \text{C}$  coupait la courbe du liquidus pour  $x_B \sim 0,15$ . Il fallait donc tracer une courbe ( $L$ ), l'intersection de la tangente en  $x_B \sim 0,15$  avec l'axe vertical  $x_B = 0$  fournissait  $\mu_{A,s}^*$ .

**4.c)** Cette dernière partie a été abordée dans un nombre restreint de copies et jamais traitée correctement sûrement par faute de temps.

(i) L'écriture de l'égalité des potentiels chimiques des réactants et des produits à l'équilibre fournissait la relation souhaitée.

(ii) En dérivant par rapport à la température l'expression de  $\frac{\Delta_R G^0(T)}{T}$ , on faisait apparaître l'enthalpie standard de réaction qui n'était autre que l'enthalpie de fusion du composé défini  $A_2B_3$ .

Le changement de variable proposé permettait ensuite d'intégrer la relation précédente entre les bornes ( $u = 0, T = T_{\text{fus}}^*(A_2B_3)$ ) et ( $u, T$ ).

(iii) De l'équation intégrée, on obtenait sans difficulté l'expression littérale de  $\Delta_{\text{fus}}^0(A_2B_3, s)$ .