

**Composition de Chimie, Filière PC
(XEULC)**

Rapport de Mmes. Céline CHIZALLET, Elise PROVOST, et M. Sébastien REYMOND, correcteurs.

L'épreuve de chimie de cette filière comporte deux problèmes indépendants.

Le premier problème traite de l'obtention et des propriétés de TiO_2 , notamment en photocatalyse. La maîtrise des diagrammes binaires, des bilans matière, de l'écriture de constantes d'équilibres et de vitesses de réactions, est nécessaire pour mener à bien la résolution du problème. Le deuxième problème traite de l'utilisation de l'acide Mosher en synthèse organique, en faisant appel à des connaissances en stéréochimie, en RMN du proton et en synthèse organique (synthèse totale de l'amphidinolide T1). Nous soulignons que la partie chimie générale plus conventionnelle, et présentée en premier sujet, a rapporté une quantité substantielle de points aux candidats qui l'ont abordée.

De manière générale, une bonne maîtrise du cours et de ses applications directes est requise avant d'aborder l'épreuve. De trop nombreuses copies présentent des lacunes sur des points fondamentaux. Nous recommandons par ailleurs aux candidats de mener à terme les applications numériques engagées, et non de laisser les opérations posées sans résolution, comme cela est très souvent le cas. Outre le nombre de points importants que ces calculs peuvent rapporter, ils conditionnent généralement le bon traitement des questions suivantes.

Les meilleures copies recueillies traitent ainsi les différentes questions de manière précise et rigoureuse, mais aussi concise. Nul n'est en effet besoin d'apporter des justifications annexes à la réponse demandée, au risque d'une part de perdre beaucoup de temps, et d'autre part d'introduire des erreurs dans le raisonnement, ce qui met en doute la bonne compréhension. Les réponses nécessitant un raisonnement détaillé doivent être rédigées en français correct, en évitant toute notation télégraphique, ou à l'inverse tout développement excessif comprenant de nombreuses redondances et fautes d'orthographe. Le candidat doit démontrer au correcteur sa bonne compréhension en apportant tous les éléments du raisonnement scientifique menant à la conclusion correcte.

Les notes des candidats se répartissent selon les données du tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	52	3,34 %
$4 \leq N < 8$	537	34,45 %
$8 \leq N < 12$	699	44,84 %
$12 \leq N < 16$	237	15,20 %
$16 \leq N \leq 20$	34	2,18 %
Total	1559	100 %
Nombre de copies : 1559		
Note moyenne 9,06		
Écart-type : 3,10		

Nous précisons dans la suite le pourcentage de bonne réponse à chaque question.

Premier problème

Le dioxyde de titane et la photocatalyse

Ce problème est constitué de quatre parties pouvant être traitées dans l'ensemble de manière indépendante, même si des points de connexion entre parties pouvaient valoriser les candidats ayant traité l'ensemble des parties. La première partie concerne la thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur du mélange $\text{TiCl}_4 / \text{SiCl}_4$. La seconde se focalise sur les propriétés de surface de TiO_2 , dans le cadre du modèle de Langmuir. La troisième amène vers le diagramme de bande du matériau, en guidant pas à pas le candidat vers les conditions d'absorption de la lumière par le matériau. Enfin, la quatrième partie traite de la cinétique de dégradation d'un colorant par le matériau du fait de ses propriétés photocatalytiques.

1. Obtention de TiO_2 pur

1.1.-1.2. L'allure du diagramme (avec abscisse et ordonnée) se déduit des données du tableau, la nature du composé le plus volatil également. (63 et 61%)

1.3. Les constantes des équilibres liquide-vapeur s'écrivent de manière évidente en fonction des activités des constituants. (44%)

1.4.-1.5. La relation de Van't Hoff (trop souvent erronée) peut permettre, par intégration, de résoudre le problème, si les activités des constituants en phase gaz et en phase liquide sont correctement exprimées. Chacune des étapes du calcul a posé problème. (38 et 28%)

1.6. Les deux relations établies en 1.5, et la conservation de la matière pour chaque phase, constituent quatre équations à quatre inconnues, permettant ainsi la résolution du système. Cette question calculatoire a été assez peu traitée correctement. (5%)

1.7. Les réponses à ces questions relèvent pour tout ou partie de la bonne lecture du tableau fourni, et à la connaissance du mode de lecture d'un diagramme binaire.

1.7.1. A 20°C , le mélange est liquide. (57%)

1.7.2. La lecture de la température de début d'ébullition est évidente, connaissant la

composition initiale du mélange. Le théorème de l'horizontale donne la composition de la première bulle de vapeur. (46%)

1.7.3. Il s'agit également d'appliquer le théorème de l'horizontale. Le théorème des moments chimiques permet de répondre intégralement à la question posée, il a été cependant peu appliqué. (14%)

1.7.4. La température de fin d'ébullition à la composition indiquée est une donnée du tableau. De nombreux candidats ont par erreur reporté la température d'ébullition de TiCl_4 pur. (42%)

1.8. Toute la vapeur étant condensée, la donnée de x_{AD} suffit à trouver y_{A2} . L'équilibre thermodynamique au plateau 2 et les données du tableau 1 permettent de déduire x_{A2} et T_2 . (22%)

1.9. Ce bilan matière simple a posé de nombreux problèmes. (21%)

1.10.-1.11. Un bilan matière au plateau 2, et le résultat de la question 1.9 permettent d'aboutir aux relations souhaitées. (13 et 13%)

1.12. S'en déduit alors l'égalité entre y_{A1} et x_{A2} . (13%)

1.13. De 1.11., on déduit y_{A1} , puis x_{A1} de la lecture du tableau 1. (8%)

1.14. Un bilan similaire sur le plateau 1 permet de déduire la fraction de A dans la vapeur présente dans le bouilleur. Le tableau 1 donne de nouveau la fraction de A dans le liquide. Cette question n'a été que rarement traitée correctement. (1%)

1.15. Un commentaire pertinent sur les valeurs respectives de la fraction de TiCl_4 dans le liquide du bouilleur et dans le condensat en tête de colonne était attendu. (10%)

2. Détermination de la surface spécifique du matériau

2.1. L'expression de l'activité des sites de surface non occupés s'est avérée le point critique de la question. Les candidats qui se sont laissés guider par l'énoncé ont facilement déduit l'expression attendue. (30%)

2.2. Il s'agit de procéder à la linéarisation de la question précédente. (28%)

2.3. La surface spécifique (qui s'exprime en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, comme indiqué dans l'énoncé, mais de nombreux candidats n'ont pas vérifié l'homogénéité de leur relation) s'en déduit. Le nombre d'Avogadro a souvent été omis dans l'expression. (13%)

2.4. Le terme "gel" a perturbé nombre de candidats. Tout commentaire pertinent sur la comparaison du nombre de sites actifs par unité de surface des deux solides était le bienvenu. (8%)

2.5-2.7. L'intégration de l'équation de Van't Hoff a fréquemment été faite de manière erronée (oubli de la constante d'intégration), ce qui souvent n'a pas compromis l'évaluation de l'enthalpie isostérique d'adsorption en 2.6., mais a parfois rendu impossible la réponse à la question 2.7. (20 et 11%)

2.6. Le sens des termes exothermique et endothermique est inversé dans une proportion significative de copies, ce qui est difficilement acceptable à ce niveau. L'ordre de grandeur calculé pour l'enthalpie isostérique d'adsorption pouvait amener à une comparaison avec des énergies de liaisons covalentes et forces de van der Waals, ce que quelques candidats ont entrepris. (19%)

2.8. Afin de dissocier le diazote pour l'adsorption de chacun des atomes d'azote, il est nécessaire de faire intervenir deux sites. (9%)

2.9. L'activité des sites occupés et libres intervient donc au carré dans l'expression de K' . L'expression de θ s'en déduit, sachant que θ accepte des valeurs comprises entre 0 et 1. (3%)

2.10. Les deux lois présentent une forme analogue mais avec une dépendance en racine de P (au lieu de P) dans le deuxième cas. La saturation de la surface est alors atteinte de manière différente. (1%)

3. Principe simplifié de la photocatalyse

3.1. Question de cours traitée correctement dans l'ensemble. (46%)

3.2. Les deux valeurs limites découlent des variations du cosinus. (41%)

3.3. Le calcul de la limite des énergies lorsque n tend vers l'infini a donné lieu à des erreurs très nombreuses, la plupart du temps une valeur unique de la limite ($\alpha + 2\beta$) étant invoquée, alors que p décrit toutes les valeurs comprises entre 1 et n, et que donc l'argument du cosinus ne tend pas vers 0. (6%)

3.4. Dessiner un diagramme énergétique évite de longs discours. Il fallait noter que β est négatif afin de décrire l'intervalle d'énergie décrit par les niveaux occupés. (1%)

3.5. L'énergie requise étant de 3,2 eV, la longueur d'onde correspondante s'en déduit. (32%)

3.6. Un commentaire pertinent sur la désexcitation, qui peut par exemple être accompagnée d'une radiation, était attendu. (30%)

4. Cinétique de dégradation

4.1. Cette question de cours a réservé quelques (mauvaises) surprises. Rappelons no-

tamment que cette équation ne fait intervenir ni la permittivité du milieu ni le pouvoir rotatoire spécifique du composé. (47%)

4.2. La proportionnalité de A et C rend donc un suivi possible. (30%)

4.3. Le maximum d'absorbance a fréquemment été invoqué, mais nous regrettons que l'éventuelle absorption des produits de réactions dans l'UV n'ait souvent pas été considérée. L'absorption de TiO_2 dans l'UV (calculée à la question 3.5.) n'a qu'exceptionnellement été identifiée comme un facteur limitant au suivi de l'absorbance dans l'UV. (32%)

4.4. Si l'effet photocatalytique observé a rarement été mentionné comme tel, de nombreux candidats se sont prêtés à quelques prévisions météorologiques, indiquant que TiO_2 n'est efficace que s'il y a du soleil. Nous avons apprécié les formulations rigoureuses, mentionnant l'exaltation de la dégradation du composé en présence à la fois de TiO_2 et de lumière solaire. L'interprétation du caractère non nul de la vitesse de dégradation en présence d'un seul des deux facteurs (TiO_2 ou lumière solaire) n'a que très rarement été tentée. (35%)

4.5. L'analogie avec 2.1. mentionnée dans l'énoncé permet d'exprimer K, la vitesse s'en déduit en considérant que l'étape 2 est un acte élémentaire. (26%)

4.6. La proportionnalité de t et $\ln(C_0/C)$ impose $KC \ll 1$. La valeur de la constante de vitesse apparente se déduit graphiquement. (18%)

4.7. La validité de l'hypothèse peut ainsi être vérifiée. (7%)

Deuxième problème

Utilisation de l'acide de Mosher en synthèse organique

Ce problème est divisé en deux parties pouvant être traitées indépendamment. La première partie se focalise sur la synthèse de l'acide de Mosher, puis sur son utilisation pour la détermination de la configuration absolue de centres stéréogènes. La seconde aborde la synthèse de l'amphidinolide T1, décomposée en l'obtention de trois synthons.

De manière générale, nous regrettons une représentation souvent trop approximative des configurations absolues des carbones asymétriques (par exemple : trois groupements dans un même plan). La représentation des conformations chaise des dérivés du cyclohexane est mal maîtrisée, et il y a souvent confusion entre positions axiales et équatoriales. Le pKa des couples acide/base importants sont par ailleurs très largement méconnus.

1. Acide de Mosher et détermination de configurations absolues

1.1.1. et 1.1.2. Questions traitées correctement par la majorité des candidats ayant abordé le problème. (58 et 56%)

1.1.3. Une large proportion des candidats a remarqué qu'un mélange racémique est obtenu. (39%)

1.1.4.-1.1.5. La formation d'un amide a souvent été invoquée, alors que les valeurs des pKa des couples auxquels appartiennent les deux réactifs indiquent, dans les conditions opératoires proposées, la formation d'un sel carboxylate d'ammonium. (41 et 21%)

1.1.6. Un dédoublement est ainsi réalisé. Bien que le terme "résolution" constitue un anglicisme, cette réponse a été acceptée. (11%)

1.1.7. La représentation de Cram a trop souvent été confondue avec celle de Newman. (39%)

1.2.1. Cette question d'application directe du cours a été dans l'ensemble bien traitée. (57%)

1.2.2. Le chlorure d'acyle est obtenu. (54%)

1.2.3.-1.2.4. Lors de l'estérification, un nombre important de candidats a invoqué une déprotonation du menthol en première étape. La relation de stéréoisomérisation n'a pas toujours été reconnue. (57 et 55%)

1.2.5.a. Une représentation en perspective cavalière du menthol dans sa conformation chaise est la plus adaptée pour répondre à cette question. Il est regrettable que la désignation et la représentation des substituants axiaux et équatoriaux soient assez confuses dans l'ensemble. (37%)

1.2.5.b. Nombreux sont les candidats qui ne se sont pas laissés guider par l'énoncé. En effet, sa lecture attentive aurait évité des écritures des représentations de Newman en conformation décalée, ce qui compromet par la suite l'interprétation des résultats de RMN. (23%)

1.2.6. En analysant les représentations de Newman, on peut justifier qu'il n'existe pas d'effet (ou le même effet) du cône d'anisotropie sur certains protons. Il fallait également observer que H₃ et H₆ correspondent chacun à deux protons non magnétiquement équivalents. (27%)

1.2.7. La discussion de δ^{SR} s'est souvent réduite à celle d'un déplacement chimique dans une structure unique, alors qu'il s'agit de comparer l'évolution des déplacements chimiques d'une espèce à l'autre. L'analyse des projections de Newman permettait de répondre à la question. (3%)

1.2.8. La conversion des Hz en ppm n'a été effectuée que rarement. Le résultat commenté s'appuie de nouveau sur les représentations de Newman de 8 et 9 (isopropyle perpendiculaire au plan du phényle dans 9, ie dans le cône de blindage). (9%)

1.2.9. La présence d'un hydrogène acide a parfois été remarquée, la racémisation qui en résulte n'a été mentionnée qu'exceptionnellement. (5%)

1.2.10. L'ensemble du raisonnement précédent peut être reproduit dans le cas de cette molécule plus complexe. Nous avons apprécié la démarche de quelques candidats ayant procédé avec rigueur, en remarquant *in fine* le changement d'ordre de priorité des substituants par rapport aux questions précédentes. (1%)

2. Synthèse totale de l'amphidinolide T1

2.1.1. Pour cette étape de tosylation, on pouvait raisonner par analogie avec l'estérification *via* un chlorure d'acyle (addition-élimination). L'obtention d'un chlorure (et non d'un tosylate) a souvent été invoquée par des mécanismes multi-étapes peu cohérents. Ici encore, la déprotonation préalable de l'alcool par la triéthylamine a été avancée par erreur par un grand nombre de candidats. (33%)

2.1.2. Acide carboxylique et ester ont fréquemment été proposés. Le recoupement des deux techniques spectroscopiques permet de trancher sans ambiguïté en faveur d'un aldéhyde. (29%)

2.1.3. Il s'agit de l'addition d'un organomagnésien sur un aldéhyde. De nombreuses propositions de sous-produits (autre stéréoisomère, substitution du tosylate, couplage de Würtz, etc.) ont été validées. (33%)

2.1.4. Le tosylate est un meilleur groupe partant que l'hydroxyle, la fonction nitrile formée est donc terminale. (15%)

2.1.5. La renversabilité de la réaction d'hémiacétalisation intramoléculaire a fréquemment été omise. La protonation de l'hydroxyle a par erreur été régulièrement invoquée. (4%)

2.2.1.a. Cette question en apparence simple s'est avérée très révélatrice d'une large méconnaissance de la définition de l'acidité de Lewis, trop fréquemment confondue avec celle de l'acidité de Brønsted voire de la basicité de Lewis ou de Brønsted. (37%)

2.2.1.b.-2.2.1.c. Des énolates isomères de position non pertinents ont fréquemment été inventés, au lieu des diastéréoisomères E / Z. (23 et 20%)

2.2.2. Le rôle de la triéthylamine n'a pas toujours été perçu. (49%)

2.2.3.a. L'énoncé guide vers l'écriture de la conformation chaise, la méthacroléïne intervient dans le cycle à 6 chaînons par son groupe carbonyle, il suffit donc de placer le substituant (-C(CH₃)=CH₂) en position équatoriale. (23%)

2.2.3.b. Les énolates E et Z conduisent à deux types d'états de transition chaise. Les produits se déduisent d'une écriture soignée des liaisons ainsi formées. (12%)

- 2.2.3.c.** On en déduit que l'énolate Z a été formé. (6%)
- 2.2.4.** La déprotonation de la fonction alcool prévaut sur celle de de l'hydrogène en alpha de la fonction amide, donnant lieu à sa protection par conversion en éther de MOM. (15%)
- 2.2.5.** Si la protection de la fonction alcool a été généralement comprise, l'étape d'ozonolyse réductrice a souvent été oubliée avant d'établir la structure de 21. (6%)
- 2.2.6.** Cette question a été très peu correctement traitée. Des séquences inutilement complexes ont parfois été proposées, les candidats étant trompés par le "sens de visualisation" de la molécule. En effet, le groupe TBS de la molécule 21 (à gauche, selon la représentation proposée auparavant) est celui situé à droite sur la représentation du synthon B proposée dans l'énoncé. L'action d'une base forte encombrée (ex : LDA) associée à TBS-Cl était un exemple d'étape simple pouvant conduire à B. (1%)
- 2.3.1.a.** La considération des pKa des couples impliqués montre que la réaction acide-base se produit de manière quantitative, justifiant ainsi le choix du LDA. (2%)
- 2.3.1.b.** L'écriture d'un chélate (comme suggéré dans l'énoncé) montre qu'une face de l'énolate (opposée aux groupes phényle et méthyle) est moins encombrée que l'autre. (9%)
- 2.3.1.c.** La structure de 23 et la configuration absolue du centre stéréogène pouvaient être déduites de la structure du produit donné dans l'énoncé. (19)
- 2.3.1.d.** La considération de la face d'approche privilégiée et de la configuration absolue du centre stéréogène de 23 amène à l'énolate Z. (2%)
- 2.3.2.** L'acide carboxylique a fréquemment été reconnu par les candidats ayant traité la question. (20%)
- 2.3.3.** L'estérification n'a que rarement été traitée. (5%)
- 2.4.1.** La différenciation de deux stéréoisomères n'est pas leur séparation. La RMN ^1H permet par exemple, via l'étude des couplages, de les différencier en attribuant chaque signal. (30%)
- 2.4.2.** L'hydrogénation catalytique des alcènes conduit au même produit quel que soit le stéréoisomère de départ. (35%)
- 2.4.3.** La réaction de Wittig ne se produira que sur la fonction cétone de la molécule. (37%)
- 2.4.4.** La difficulté de la question résidait dans l'identification de l'ordre des étapes et dans la proposition d'agents de déprotection sélectifs (par exemple, des fluorures) afin de

n'oxyder qu'une seule fonction alcool. Nous félicitons les quelques candidats ayant proposé une séquence complète étayée des réactifs adaptés. (1%)

Malgré l'ensemble de ces remarques, le jury tient tout particulièrement à féliciter les candidats qui ont traité un grand nombre de questions de manière claire et concise, en particulier ceux ayant obtenus la note maximale de 20/20.