

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

**Rapport de Céline CHIZALLET, Béatrice PELOTIER, Elise PROVOST,
Sébastien REYMOND et Anne SERANI, correcteurs.**

Cette épreuve de chimie comporte deux problèmes indépendants. Le premier problème traite des propriétés de photocyclisation d'une molécule absorbante O. Ce problème fait appel à des notions de cristallographie, de thermodynamique, d'absorption de la lumière et de cinétique chimique. Le deuxième problème traite de la fonctionnalisation de molécules par chimie click. Sa résolution nécessite des connaissances concernant le contrôle orbitalaire de réactions, en stéréochimie, en RMN du proton et en synthèse organique.

De manière générale, nous incitons les candidats à rester attentifs aux données de l'énoncé, ce dernier étant conçu pour les guider au cours de l'épreuve. Nous les encourageons aussi à vérifier la cohérence de leurs réponses successives, qui fait souvent défaut comme nous le détaillons dans la suite. Naturellement, une bonne maîtrise du cours est requise avant d'aborder l'épreuve, ce qui n'est pas toujours le cas. Une recrudescence des copies très mal rédigées et présentées de manière confuse (non-respect des notations de l'énoncé, variation de ces notations au long de la copie, nombre de carbones variables selon le mécanisme réactionnel, etc.) a été observée, ce qui nuit à l'impression générale laissée au correcteur. Un langage correct, précis et concis doit de plus être employé, en bannissant toute notation télégraphique. Des développements hors sujets, assortis de lacunes dans la réponse à la question posée, ont assez fréquemment été relevés, et ne rapportent aucun point au candidat.

Les meilleures notes ont ainsi été attribuées aux candidats ayant répondu avec précision et rigueur à un grand nombre de questions de manière cohérente, en essayant d'aller au bout de chaque partie, et en évitant une dispersion trop forte, mais en abordant les deux problèmes néanmoins.

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

$0 \leq N < 4$	16	1,3 %
$4 \leq N < 8$	211	16,7 %
$8 \leq N < 12$	602	47,7 %
$12 \leq N < 16$	376	29,8 %
$16 \leq N \leq 20$	58	4,6 %
Total	1263	100 %
Nombre de copies : 1263		
Note moyenne 10,69		
Écart-type : 3,02		

Nous précisons dans la suite le pourcentage de candidats ayant obtenus le maximum de points à chaque question.

Premier problème

Étude de l'efficacité d'une réaction photochrome

Ce problème est constitué de deux sous-parties pouvant être traitées de manière indépendante. La première sous-partie s'attache aux propriétés cristallographiques et de solubilité des cristaux de la molécule O. Ces questions ont, pour la plupart, fréquemment été abordées. Nous remarquons en particulier une bonne maîtrise de la notion de force de van der Waals. Nous encourageons les candidats à faire preuve de plus de rigueur en thermodynamique, même si le raisonnement global a souvent été réalisé. La seconde s'attache aux propriétés d'absorption de O et du produit de sa photocyclisation, F, et de la cinétique de transformation de l'une en l'autre des molécules. La partie 2.5. en particulier, a donné l'occasion aux candidats les plus brillants d'exposer leur aptitude à résoudre un problème pluridisciplinaire dans son ensemble, sans réticence à effectuer des résolutions d'équations en cohérence avec le sens chimique.

1. Structure cristalline et processus de stabilisation

1.1. Structure cristalline des cristaux de O

1.1.1. Cette question, étant donné les indications de l'énoncé, ne devait pas poser problème. Des cellules de formes diverses et parfois très exotiques (tétraédriques notamment) ont malheureusement été parfois invoquées (74%).

1.1.2. Le positionnement des entités chimiques a généralement été bien matérialisé, lorsque la question 1.1.1. était traitée correctement, traduisant une bonne connaissance de la structure cubique faces centrées. Un respect des dimensions relatives de a, b et c était attendu (38%).

1.1.3. et 1.1.4. Ces questions analogues au cours ont généralement été correctement traitées par les candidats ayant répondu correctement aux deux questions précédentes (53 et 61%).

1.1.5. Cette question a donné lieu à une grande variété de réponses surprenantes, dénotant la perte de contact de nombreux candidats avec le cœur de l'énoncé. L'appel à une notation de O sous forme de sphère a ainsi induit de nombreux candidats à invoquer par erreur des cristaux métalliques. L'analogie avec la structure cubique faces centrées a également amené par erreur à un rapprochement avec NaCl, donc à des cristaux ioniques. Enfin, une confusion fréquente consiste à nommer cristaux covalents des cristaux moléculaires, alors même que de nombreux candidats répondent correctement à la question 1.1.7 qui est reliée à cette notion. Peu de candidats ont été capables de citer deux exemples de cristaux moléculaires (la glace étant bien souvent le seul exemple connu) (20%).

1.1.6. Les propriétés des cristaux moléculaires n'ont pu être énoncées que des candidats les ayant reconnus (11%).

1.1.7. Malgré les erreurs nombreuses à la question 1.1.5, les interactions de van der Waals ont souvent été invoquées à bon escient, parfois en détail. Les gammes énergétiques

ne sont pas toujours connues, des forces de cohésion supérieures à $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ étant parfois proposées (35%).

1.1.8. Si l'alignement de deux dipôles le long d'une droite a souvent été invoqué, leur anti-alignement lorsqu'ils sont parallèles l'a été plus rarement (19%).

1.2. Étude de la solubilité de O dans le chloroforme

1.2.1. Cette définition élémentaire a posé de très nombreux problèmes. Trop souvent, la température de 0 K est invoquée, ainsi que des états physiques arbitraires (44%).

1.2.2. Une définition rigoureuse du potentiel chimique et de sa dérivée par rapport à la pression était attendue, et n'a pas été systématiquement donnée. De nombreux candidats confondent grandeurs molaires et grandeurs de réaction. Par ailleurs, les grandeurs fixées lors de la dérivation sont souvent méconnues voire omises (34%).

1.2.3. et 1.2.4. Le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée peut être approximé par le potentiel standard correspondant, si l'on néglige l'influence de la pression sur le potentiel chimique. Ceci est valable en particulier pour O à l'état solide (36 et 72%).

1.2.5. et 1.2.6. La définition d'un mélange idéal et l'expression du potentiel chimique d'un constituant d'un tel mélange sont généralement connus. L'expression donnée s'applique à O (40 et 70%).

1.2.7. L'égalité des potentiels chimiques s'applique à l'équilibre de phases (76%).

1.2.8. L'enthalpie libre molaire standard de fusion de O s'exprime comme la différence entre les potentiels chimiques de O dans le mélange liquide et dans le solide. Des erreurs de signe ont été rencontrées assez fréquemment (46%).

1.2.9. La relation de Gibbs-Helmoltz est souvent bien connue. L'appliquer au résultat de la question 1.2.8. donne la loi de variation voulue (40%).

1.2.10. De nombreuses erreurs de signe (parfois d'expression) ont été relevées au cours de l'intégration de la relation précédente (27%).

1.2.11. Les réponses très diverses à cette question révèlent un manque de sens pratique sur les solubilités des composés fréquemment rencontrés, en travaux pratiques par exemple. De nombreux candidats ont également commenté les affinités de la molécule O pour l'eau alors que le solvant discuté est le chloroforme (polaire, comme O) (27%).

2. Détermination des rendements quantiques

2.1. Génération d'une lumière monochromatique

2.1.1. Cette question a posé quelques problèmes de décompte, les couches f sont parfois nommées e et dotées de plus de 14 électrons par erreur (56%).

2.1.2. L'appartenance du Xénon à la famille des gaz rares ou nobles est généralement connue. Il fut cependant surprenant de lire à l'occasion sa supposée appartenance à la famille des lanthanides, des terres rares, des alcalins, des halogènes, des métaux nobles, des gaz parfaits ou au bloc d (83%).

2.1.3. La relation entre différence d'énergie et longueur d'onde doit être connue. L'application numérique donne une longueur d'onde dans le visible (36%).

2.2. Étude de la réaction photochrome

2.2.1. La figure 4 permet une analyse détaillée des propriétés d'adsorption dans le visible de O comme F, par déduction. Souvent, l'analyse des seuls maxima d'absorption a été réalisée, sans analyser les pieds de bandes qui dans ce cas empiètent sur le visible (26%).

2.2.2. De nombreux candidats se sont contentés de mentionner que les propriétés d'absorption des molécules sont différentes. Une comparaison quantitative était attendue, sur la base de la figure 1B, en terme de classement d'énergie et / ou de longueur d'onde d'absorption (33%).

2.2.3. La figure 4 permet l'analyse la plus détaillée des domaines de longueurs d'onde absorbables par O et F, et ainsi des domaines d'irradiation permettant cyclisation et cycloréversion (8%).

2.2.4. L'importance de l'application numérique en 2.1.3. apparait ici : les candidats ayant apporté du soin à sa réalisation ont noté que la longueur d'onde correspondant à cette transition du Hg est trop grande pour permettre l'une ou l'autre des réactions (20%).

2.3. Détermination de l'intensité absorbée par O

2.3.1. Cette question de cours donne régulièrement lieu à des énoncés confus et approximatifs. L'énoncé des conditions de validité a fréquemment été omis (50%).

2.3.2. La définition de l'absorbance est impérativement à connaître, elle ne l'est pas pour de nombreux candidats (définie comme une grandeur négative par erreur, oubli du logarithme, confusion entre intensité transmise et absorbée). Ceci compromet naturellement la réponse aux questions suivantes (44%).

2.3.3. Compte-tenu de la présence de O et F dans le milieu, l'expression de A, puis de $I_t(x)$ s'en déduisent (35%).

2.3.4. La variation d'intensité absorbée par O s'en déduit alors d'après les données de l'énoncé (49%).

2.3.5. L'intégration de l'expression précédente donne l'expression voulue (32%).

2.3.6. La simple maîtrise de la conversion $\ln \leftrightarrow \log$ permet de répondre à la question. $I_{a,F}(l)$ se déduit alors (27%).

2.4. Obtention d'un état photostationnaire

2.4.1. La transposition des données de l'énoncé suffit à répondre à cette question, mais des erreurs fréquentes ont néanmoins été observées (36%).

2.4.2. Dans la mesure où les espèces absorbent, les deux réactions peuvent avoir lieu (35%).

2.4.3. Il s'agit de traduire la disparition de O par cyclisation et sa formation par cycloréversion (32%).

2.4.4. Aux temps longs, l'expression précédente est nulle, ce qui donne la relation souhaitée (23%).

2.4.5. Le taux de conversion de cyclisation s'exprime comme la concentration de F ramenée à la concentration initiale de O, soit $[O]+[F]$ pour un temps quelconque, qui a fréquemment été assimilée par erreur à $[O]$ (20%).

2.4.6. La réponse à la question 2.4.4. permet alors d'exprimer X_F à l'EPS en fonction

des données demandées (19%).

2.4.7. Il fallait comparer les concentrations de F selon les deux valeurs d'irradiation (18%).

2.4.8. On voit sur la figure 4 que les valeurs de ε_O sont quasi égales à 365 et 313 nm. Les réponses aux questions 2.4.6. et 2.4.7. permettent alors de classer les valeurs de ε_F , ce qui a très souvent posé problème (6%).

2.4.9. Il s'agit d'une application numérique relative à 2.4.6 (15%).

2.4.10. Il faut $\varepsilon_F \ll \varepsilon_O$ (16%).

2.5. Étude cinétique de la réaction photochrome O → F

2.5.1. Au point B (point isobestique ou d'isoabsorbance), $\varepsilon_F = \varepsilon_O$ (7%).

2.5.2. L'expression établie en 2.3.6. se simplifie alors du fait que $\varepsilon_F = \varepsilon_O$ en ce point (20%).

2.5.3. et 2.5.4. Si la forme de l'équation différentielle a généralement été retrouvée, l'expression des coefficients K et K' a souvent posé problème (16 et 10%).

2.5.5. La résolution de cette équation différentielle du 1^{er} ordre a rarement été effectuée rigoureusement (8%).

2.5.6. L'expression de X_F s'en déduit alors (exponentielle décroissante), ainsi que sa valeur aux temps longs (constante) (4%).

2.5.7. Une linéarisation de l'expression de X_F , compte-tenu de sa valeur aux temps longs, permet d'extraire $\Phi_O + \Phi_F$ comme la pente d'une droite. Cette question n'a jamais été traitée correctement (0%).

2.5.8. Connaissant $\Phi_O + \Phi_F$ et la valeur de X_F aux temps longs, nous disposons de deux équations à deux inconnues permettant de résoudre le problème (6%).

2.5.9. On déduit simplement les deux grandeurs souhaitées (5%).

Deuxième problème

La Chimie Click : étude et applications de la réaction de Huisgen

Ce problème est divisé en trois sous-parties articulées de manière cohérente, même si certaines questions pouvaient être abordées de manière relativement indépendante. La première sous-partie introduit la réaction de Huisgen en guidant largement les candidats, et en abordant des notions de contrôle frontalier. Cette partie a fréquemment été abordée et a donné l'occasion à une proportion non négligeable de candidats de mettre en évidence leur aptitude à déduire la réactivité relative de composés et la régiosélectivité de réactions. La deuxième sous-partie présente une application de cette réaction, en abordant des notions de stéréochimie et de synthèse organique. La troisième sous-partie se penche sur d'autres applications de la chimie click, avec des connaissances requises en synthèse organique, en RMN ^1H (globalement bien maîtrisée), et se termine par quelques notions de chimie de coordination.

Nous notons toutefois une confusion fréquente entre relation de régioisomérisie et de diastéréoisomérisie. Le terme diastéréoisomère est par ailleurs utilisé sans analyse suffisante, souvent dès que la relation d'énantiomérisie est inexistante. De plus, certains mécanismes du cours gagneraient à être davantage maîtrisés (notamment la trans-estérification).

1. La réaction de Huisgen

1.1. Étude du mécanisme

1.1.1. L'écriture de formes de Lewis pour l'azidométhane, l'identification des charges portées par chaque atome et la position des doublets non liants ont posé de fréquents problèmes. Des formes mésomères exotiques ont trop souvent été proposées (49%).

1.1.2. La relation de régioisomérisie entre les deux produits n'a été que rarement mentionnée. Notons une part non négligeable de réponses fondées sur la réactivité du but-2-ène et non du propène, ce qui traduit une lecture beaucoup trop superficielle de l'énoncé (16%).

1.1.3. Par analogie avec le mécanisme de la réaction de Diels-Alder, un mécanisme concerté de cycloaddition utilisant l'une des formes précédemment écrites, permet d'expliquer les produits obtenus. Fréquemment, des erreurs sur le sens des flèches sont commises (25%).

1.2. Étude de la réaction

1.2.1. L'écriture du déterminant séculaire a pu poser problème, en particulier en ce qui concerne l'écriture des termes diagonaux (67%).

1.2.2. Le développement du déterminant a très souvent été mené de manière erronée. Passer par la variable $x=(\alpha-E)/\beta$ permet d'éviter certaines de ces erreurs (29%).

1.2.3. Si le remplissage des orbitales a généralement été traité, le signe des fonctions d'onde n'a souvent pas été abordé (49%).

1.2.4. L'approximation des orbitales frontières n'est parfois connue que de manière approximative. Les orbitales frontières ont généralement été bien identifiées pour le propène (56%).

1.2.5. Le calcul des deux différences HO-BV permet de conclure sur l'interaction principale (65%).

1.2.6. Le principe du recouvrement maximal (souvent appelée par les candidats « la règle des gros lobes » voire « la règle du gros-gros » de manière assez inélégante) permet d'identifier le produit majoritaire. Si les atomes se liant sont souvent identifiés au début de la question, l'écriture du produit final est souvent erronée, de manière surprenante (45%).

1.2.7. De nombreux candidats ont considéré a priori comme seule envisageable l'interaction faisant intervenir la BV de l'alcène. Nous avons particulièrement apprécié les copies produisant un raisonnement exhaustif (calcul de toutes les différences HO-BV possibles) et un raisonnement critique sur les régiosélectivités relatives. En revanche, de trop nombreux candidats ayant effectué un raisonnement correct dans la question précédente en ce qui concerne la régiosélectivité, raisonnent lors de la présente question sur la base de la gêne stérique seulement (13%).

1.3. Extension à d'autres dipolarophiles

Il suffisait de lire correctement l'énoncé pour répondre à la question (63%).

2. Synthèse d'un composé polycyclique par Chimie Click

2.1. Synthèse stéréosélective du composé 4a

2.1.1. Deux régioisomères, le 2,5-dibromocyclohexane-1,4-diol et le 2,4-dibromocyclohexane-1,5-diol, peuvent être formés. L'addition de Br₂ seule sur chaque double liaison du cyclohexa-1,4-diène a parfois été proposée, sans prendre en compte la présence d'eau dans le milieu, ni la signature IR des groupements OH mentionnée dans l'énoncé (18%).

2.1.2. Des écritures non ioniques, voire anioniques ont souvent été proposées à la place des deux di-bromoniums diastéréoisomères (47%).

2.1.3. De nombreux candidats ont proposé des structures identiques comme étant des produits différents. Quasi-systématiquement, certains produits ont été oubliés. L'identification des isomères chiraux a également posé de nombreux problèmes (6%).

2.1.4. La représentation du stéréoisomère (1R, 2R, 4R, 5R) n'a pas posé de problème. La majeure partie des candidats ayant traité la question ont proposé un mécanisme cohérent pour l'ouverture du di-bromonium correspondant (44%).

2.1.5. La formation de 4a par deux S_N2 intramoléculaires n'a pas posé de problème aux candidats ayant traité la question. Néanmoins, peu de candidats ont tenté de justifier les caractères stéréosélectif et stéréospécifique de la réaction (9%).

2.1.6. Afin de réaliser une telle époxydation directement, on pouvait par exemple proposer l'utilisation du mCPBA utilisé à hauteur d'au moins deux équivalents dans CH₂Cl₂ (18%).

2.2. Synthèse du composé 7

2.2.1. La représentation de la molécule 5 a en général été bien réalisée (75%).

2.2.2. Une activation initiale par H⁺ a fréquemment été évoquée alors que le milieu n'est pas fortement acide. Un régioisomère de 5 peut également être obtenu (29%).

2.2.3. Le produit de la réaction de Huisgen se déduit des questions précédentes (71%).

2.2.4. Un conformère présentant deux substituants sur 4 en position axiale s'impose, il a souvent été bien écrit. Il s'agit néanmoins du conformère le plus stable du fait de la stéréochimie imposée des 4 centres stéréogènes, ce qui a moins souvent été constaté (20%).

2.2.5. Le caractère renversable de la réaction de trans-estérification intramoléculaire (lactonisation) a souvent été omis, ainsi que la première étape d'activation électrophile. Celle-ci a parfois été écrite par erreur comme une protonation du groupe hydroxyle et non de l'ester. Seuls les deux substituants situés en position équatoriale sont suffisamment proches pour réagir de la sorte (9%).

3. Utilisations de diazides

3.1. Synthèse de polymère par Chimie Click

3.1.1. Une synthèse magnésienne réalisée sur le chlorobutane, suivie d'une réaction acido-basique avec l'acétylène, permet d'aboutir au produit souhaité. Nous avons apprécié les quelques copies énonçant les conditions expérimentales avec précision (13%).

3.1.2. Un équivalent de 11 réagissant seulement, une seule des fonctions azides pouvait

réagir. La structure du produit 12 s'écrivait en s'inspirant du schéma 2. L'attribution des signaux de RMN ^1H a été correctement effectuée par la majeure partie des candidats ayant traité la question (37%).

3.1.3. L'usage d'un di-alcyne permet d'envisager une polymérisation (9%).

3.2. Synthèse de macrocycles par Chimie Click

3.2.1. Après déprotonation des fonctions phénol par le carbonate de potassium (les pKa des couples étaient donnés mais ont rarement été discutés), une éthérisation de Williamson se produit sur la fonction chlorée (23%).

3.2.2. a. Une substitution électrophile aromatique donne lieu à une bromation en méta du benzaldéhyde. Le mécanisme est généralement connu. (24%) b. L'effet mésomère attracteur de la fonction carbonyle pouvait être invoqué pour justifier la régiosélectivité de la réaction. (43%) c. Deux effets se combinent pour justifier l'impossibilité de l'obtention du 3,5-dibromobenzaldéhyde : le caractère désactivant des deux substituants déjà présents et les orientations contradictoires qu'ils induisent en termes de régiosélectivité. Souvent, les candidats ont invoqué l'un ou l'autre des arguments (12%).

3.2.3. Le diol A et la forme protégée du 3,5-dibromobenzaldéhyde B ont été proposés par la majeure partie des candidats ayant traité la question (45%).

3.2.4. Le caractère renversable de la réaction d'acétalisation est souvent omis. L'orthographe du terme « acétalisation » a par ailleurs fréquemment été écorchée (24%).

3.2.5. Une double réaction de Huisgen se produit. Fréquemment, de petites erreurs sur la structure (atomes de C manquants, etc.) ont été commises (29%).

3.2.6. Les atomes d'azote, d'oxygène voire les triples liaisons CC peuvent servir de sites de coordination (19%).

3.2.7. Les questions qui suivent ont été rarement traitées. Peu de candidats ont noté l'usage de deux équivalents de ligands pour un équivalent de complexe au cuivre : on pouvait donc invoquer un critère entropique (remplacement de 4 ligands monodentates par deux ligands bidentates) pour expliquer le caractère favorable de la formation de ce complexe (1%).

3.2.8. En raison de la géométrie du ligand, la seule structure envisageable est un complexe tétraédrique achiral du cuivre (2%).

3.2.9. La dernière étape a pour objectif de décomplexer le cuivre, d'autres réactifs auraient pu être employés (NH_3 , pyridine, etc.) (2%).

3.2.10. Des anneaux entrelacés sont alors obtenus (10%).

Malgré l'ensemble de ces remarques, les correcteurs tiennent tout particulièrement à féliciter les candidats qui ont traité un grand nombre de questions avec rigueur, en particulier ceux ayant obtenu la note maximale de 20/20.