

## Correction

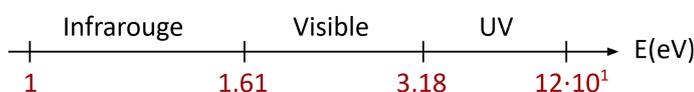
## Sujet C 2024 : problème de chimie

Ceci est une proposition de corrigé du problème de chimie 2024 de l'agrégation de chimie. Si vous trouvez une erreur dans le corrigé, vous pouvez me l'indiquer en me contactant à l'adresse sylvain.betoule@gmail.com avec un @ à la place du #.

## Partie I : Interactions lumière-matière et principes fondamentaux

## A. Le phénomène d'absorption

1.



- $E = \frac{hc}{\lambda}$  avec :
  - ▷  $E$  : énergie (en J);
  - ▷  $h$  : constante de PLANCK (en J·s);
  - ▷  $c$  : célérité de la lumière (en m·s<sup>-1</sup>);
  - ▷  $\lambda$  : longueur d'onde de la lumière (en m).
- Il faut ensuite convertir en eV :  $1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

## Attention :

- ▷ Justification par la formule.
- ▷ Conserver le même nombre de chiffres significatifs que dans l'énoncé.

2. L'absorbance quantifie la capacité d'un milieu à absorber un faisceau lumineux le traversant. L'absorbance se calcule de la manière suivante :  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$

## Extrait du rapport de jury

- ▷ La formule de l'absorbance en fonction de  $I$  et  $I_0$  est souvent fautive, ce qui dénote un manque de recul sachant que l'absorbance est une grandeur positive.
- ▷ Erreur fréquente : écrire une formule et non faire des phrases pour donner une définition.

3. • Loi de **BEER-LAMBERT** :  $A = \sum_{i \text{ espèces}} \varepsilon_i^\lambda \cdot l \cdot C_i$
- ▷  $C_i$  : concentration de l'espèce  $i$  (en mol·L<sup>-1</sup>);
  - ▷  $l$  : distance parcourue par le faisceau (en cm);
  - ▷  $\varepsilon_i^\lambda$  : coefficient d'absorption molaire de l'espèce  $i$  pour une longueur d'onde  $\lambda$  (en L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>).
- $\varepsilon_i^\lambda$  dépend de l'espèce, de la longueur d'onde, de la température, et du solvant.

4. Considérons un volume élémentaire de longueur  $dl$  et de section  $d^2S$ , et contenant  $dN$  molécules (soit  $dn$  moles). La probabilité  $P$  qu'un photon, traversant cet élément de surface, soit absorbé correspond au rapport entre la somme des surfaces effectives des particules présentes dans cet élément de volume et la surface totale  $d^2S$  :

$$P = \frac{\sigma \cdot dN}{d^2S} = \frac{\sigma \cdot dl \cdot dN}{dV} = \frac{\sigma \cdot dl \cdot N_A \cdot dn}{dV} \\ = \sigma \cdot dl \cdot N_A \cdot C$$

La variation d'intensité s'en déduit de la manière suivante :

$$\triangleright I(x) = \frac{dN_{\text{photons}}}{dt \cdot d^2S} \\ \triangleright I(x + dl) = \frac{dN_{\text{photons}}}{dt \cdot d^2S} \times (1 - P). \\ \triangleright \frac{dI}{I} = \frac{I(x + dl) - I(x)}{I(x)} = -P = -\sigma \cdot dl \cdot C \cdot N_A.$$

### Remarque :

On peut retomber sur la formule avec du bon sens (signe  $-$ , influence de la longueur  $dl$ , de  $\sigma$  et de la concentration  $C$  sur la variation d'intensité). Vérifier également l'homogénéité de la relation permet de ne pas oublier la constante d'AVOGADRO.

### Extrait du rapport de jury

Bien que l'énoncé précise que la question 4 s'intéresse à l'absorption d'un point de vue microscopique, la constante d'Avogadro a souvent été omise dans l'expression de la variation du flux de photons incidents (ainsi que le signe  $(-)$ ) écrite en fonction de la concentration en quantité de matière (aspect macroscopique).

5.

$$\int_{x=0}^{x=l} \frac{dI}{I(x)} = \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \\ = \int_{x=0}^{x=l} -\sigma dl CN_A = -\sigma l CN_A$$

Donc,

$$\ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = l \sigma CN_A$$

6.

$$\varepsilon^\lambda \cdot l \cdot C = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{\ln \left( \frac{I_0}{I} \right)}{\ln(10)} = l \sigma CN_A$$

Donc,  $\sigma = \frac{\varepsilon \ln(10)}{N_A}$

Pour l'application numérique, convertissons d'abord  $\varepsilon^\lambda$  :

$$\varepsilon^\lambda = 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ = 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$$

On en déduit,

$$\sigma = 4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$$

**Attention :**

Pas plus d'un chiffre significatif ici au vu de ceux de  $\epsilon$ .

**Extrait du rapport de jury**

Les fonctions mathématiques log et ln sont trop souvent confondues et leur manipulation mal maîtrisée.

7.  $\Sigma = \pi R^2 = 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$

Il reste une différence importante (plus de 3 puissances de 10) car  $\sigma$  est l'équivalent d'une « surface effective », intégrant la probabilité d'absorption d'un photon qui est faible. Elle se retrouve donc logiquement inférieure à la surface réelle.

**Extrait du rapport de jury**

La relation permettant le calcul de la surface d'un cercle à partir de son rayon est parfois non connue.

**B. Le devenir de l'état excité**

8. – S : état singulet ;  
 – T : état triplet ;  
 – Traits horizontaux noirs : état vibrationnel fondamental d'un état électronique ;  
 – Traits horizontaux gris : état vibrationnel excité d'un état électronique.

**Remarque :**

Pour rappel :

- ▷ état singulet : le spin vaut  $S = 0$ , d'où la multiplicité de spin vaut  $2S + 1 = 1$  ;
- ▷ état triplet : le spin vaut  $S = 1$ , d'où la multiplicité de spin vaut  $2S + 1 = 3$ .

**Extrait du rapport de jury**

Erreur fréquente : confondre niveaux électroniques et vibrationnels.

9. • A : absorption ;  
 • B : fluorescence (transition entre deux états singulets) ;  
 • C : phosphorescence (transition entre un état triplet et un état singulet).
10. Lors de tout processus radiatif, **l'état vibrationnel de départ est l'état vibrationnel fondamental de l'état électronique considéré** (la relaxation vibrationnelle est plus rapide que la transition électronique). En revanche, l'état d'arrivée peut être un état vibrationnel excité de l'état électronique d'arrivée :

$$|\Delta E_{\text{abs}}| = E(S^*(v \neq 0)) - E(S_0(v = 0))$$

$$|\Delta E_{\text{ém}}| = E(S^*(v = 0)) - E(S_0(v \neq 0))$$

$$|\Delta E_{\text{abs}}| > |\Delta E_{\text{ém}}|$$

$$|\lambda_{\text{abs}}| < |\lambda_{\text{ém}}|$$

11.

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -(k_r + k_{nr})[M^*] \quad (\text{loi de Van't Hoff (cinétique)})$$

$$[M^*] = [M_0^*] \exp(-(k_r + k_{nr})t)$$

$$= [M_0^*] \exp(-t/\tau)$$

Avec  $\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$  le **temps caractéristique de relaxation** de  $M^*$ .

12. Le rendement quantique quantifie la proportion de molécules excitées qui se relaxent par voie radiative (fluorescence ou phosphorescence). Il se définit de la manière suivante :

$$\Phi_f = \frac{N_{\text{photon émis}}}{N_{\text{photons absorbés}}} = \frac{N_{\text{molécules relaxées par voie radiative}}}{N_{\text{molécules relaxées}}}$$

Ainsi, pour calculer le rendement quantique, il suffit de déterminer le rapport entre la constante de vitesse de relaxation radiative ( $k_r$ ) et la constante de vitesse totale de relaxation ( $k_r + k_{nr}$ ) soit :

$$\Phi_f = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

- Si  $k_r \gg k_{nr}$ ,  $\Phi_f \rightarrow 1$  ;
- Si  $k_r \ll k_{nr}$ ,  $\Phi_f \rightarrow 0$ .

- 13.

$$\Phi_f = k_r \tau$$

$$k_r = \frac{\Phi_f}{\tau}$$

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau} - k_r = \frac{1 - \Phi_f}{\tau}$$

- 14.

$$k_r = 6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

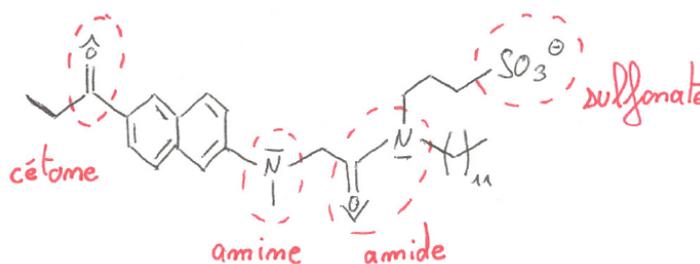
$$k_{nr} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$$

15. Plus  $\varepsilon$  est élevée, plus la molécule a de probabilité d'absorber un photon. Plus  $\Phi_f$  est élevée, plus la molécule excitée a de probabilité de se relaxer en émettant un photon. Un bon fluorophore doit donc avoir à la fois  $\Phi_f$  et  $\varepsilon$  élevés pour émettre un grand nombre de photons par fluorescence. Ainsi, **la brillance est un indicateur qui prend en compte ces deux critères.**

## Partie II : Sondes fluorescentes pour l'imagerie

### A. Sondes de polarité

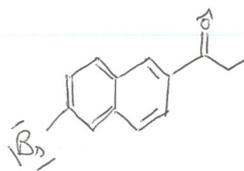
- 16.



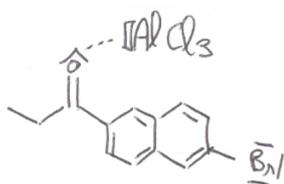
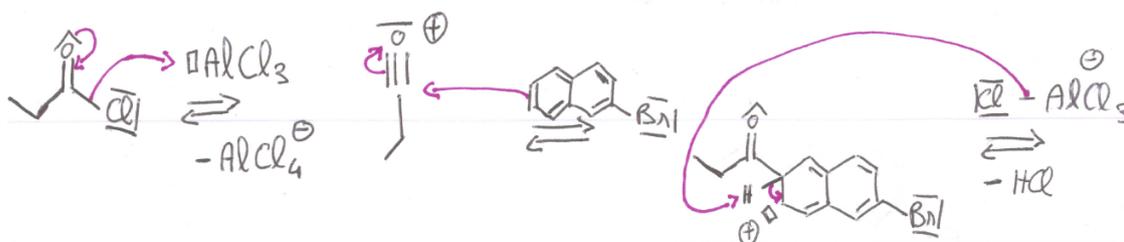
### Extrait du rapport de jury

Erreur fréquente : la méconnaissance de la fonction sulfonate.

17.



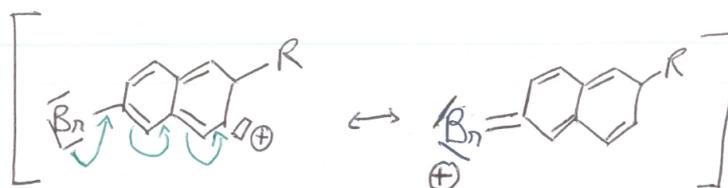
18. La réaction est une **substitution électrophile aromatique**, précisément une réaction d'**acylation de FRIEDEL-CRAFTS**.



### Extrait du rapport de jury

- ▷ Erreur fréquente : la confusion entre addition électrophile et substitution électrophile.
- ▷ Le jury déplore un manque de rigueur dans l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique. Il est par exemple indispensable de faire partir une flèche courbe d'un doublet et non d'une charge. Les mécanismes « tout en un » trop succincts sont à proscrire (additions/éliminations ou déshydratation). Toute écriture de mécanisme doit comprendre les flèches courbes, y compris pour les réactions acide/base.

19.



### Remarque :

Il s'agit d'un intermédiaire de **WHELAND**. Pour rappel, les substituants halogénés sont des cas particuliers car ils sont *ortho-para* orienteurs (car légèrement mésomères donneurs) mais désactivants (car inductifs attracteurs).

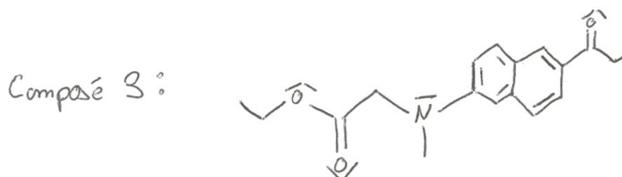
### Extrait du rapport de jury

Le jury rappelle l'importance de bien lire la question posée pour y répondre exactement (question 19 par exemple, la forme mésomère de plus grande délocalisation de l'intermédiaire réactionnel est attendue et non celle du réactif).

20. Le chlorure d'aluminium permet d'**activer l'électrophilie** du chlorure d'acyle. C'est donc un **activateur**. C'est n'est **pas un catalyseur** car il n'est pas régénéré tel quel à la fin de la réaction. En effet, il forme un com-

plexe acide-base de LEWIS avec la cétone formée. **Il ne peut donc pas être utilisé en quantité catalytique.**

21. • Les conditions doivent être **anhydre** pour éviter que toute trace d'eau réagisse avec le chlorure d'aluminium avant que celui-ci n'active la réaction. L'eau est également susceptible de réagir avec le chlorure d'acyle en l'hydrolysant.
- L'**hydrolyse acide** permet de réagir puis d'éliminer le chlorure d'aluminium complexé au produit **1** et d'éliminer le chlorure d'acyle en excès.
22. Il s'agit d'un **couplage pallado-catalysé** (réaction de BUCHWALD-HARTWIG).



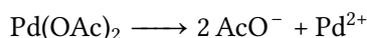
### Remarque :

La structure du composé 4 permettait de se guider pour trouver la structure du composé 3.

### Extrait du rapport de jury

On note une difficulté d'identification des réactions métallo-catalysées.

23. En utilisant un modèle ionique, le complexe peut se décomposer de la manière suivante :



Le **degré d'oxydation** du palladium est donc égal à **+II** dans le complexe.

$$Z(\text{Pd}) = 46 \implies \text{Pd}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^8$$

$\implies$  8 électrons de valence apportés par Pd;

$\implies$   $2 \times 2$  électrons de valence apportés par les ligands;

$\implies$  **12 électrons de valence** dans le bloc *d* du complexe.

### Attention :

Attention à retirer d'abord les électrons des sous-couches de nombre quantique primaire *n* le plus élevé (ici la 5s) lorsque l'on détermine la configuration électronique des ions.

### Extrait du rapport de jury

Bien que les différentes étapes d'un cycle catalytique soient généralement bien connues, beaucoup de candidats ont eu du mal à décompter les électrons de valence d'un complexe. Un conseil est alors de privilégier le décompte ionique qui est plus simple que le formalisme de GREEN, plus souvent mal maîtrisé.

24. • B  $\rightarrow$  C : **addition oxydante** ;
- E  $\rightarrow$  B : **élimination réductrice** ;



25. Il s'agit de **transitions vibrationnelles** (précisément ro-vibrationnelles).

26. Loi de HOOKE : 
$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- ▷  $k$  : constante de raideur de la liaison ;
- ▷  $\mu$  : masse réduite du système diatomique lié.

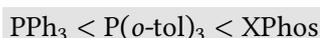
Si la **multiplicité de la liaison augmente**, la force de la liaison, et donc la constante de raideur augmente également, ce qui implique une **augmentation du nombre d'onde**  $\sigma$ .

27. **Plus le ligand L porte une forte densité électronique**, plus le nickel Ni est riche en électrons. Dès lors, la rétrodonation via une interaction  $\pi$  est plus importante entre le nickel et le ligand carbonyle, donc l'orbitale anti-liante du carbonyle est davantage peuplée, affaiblissant la multiplicité de la liaison C-O, et **conduisant à la réduction du nombre d'onde**  $\sigma$ .

28. • D'après l'annexe A3 (et la figure A2), l'encombrement stérique est d'autant plus grand que le déplacement chimique de l'atome de phosphore est élevé dans les complexes *trans*-L<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>. On en déduit le classement suivant en terme d'**encombrement stérique** croissant :



• D'après la question 27 et l'annexe A3, la densité électronique des ligands est inversement proportionnelle au nombre d'onde de la vibration d'élongation de la liaison CO dans le complexe [LNi(CO)<sub>3</sub>]. On en déduit le classement suivant en terme de **densité électronique** croissante :



#### Remarque :

- ▷ Ici, toutes les informations étaient données dans l'annexe A.3. Par ailleurs, cette annexe donne directement la conclusion de la question 27, permettant de vérifier qu'il n'y a pas eu d'erreur.
- ▷ Concernant l'encombrement stérique, elle peut s'anticiper au regard de la structure des complexes, mais la logique de la question et du tableau qui précède veut que la justification attendue est, a priori, celle avec le déplacement chimique de l'atome de phosphore.

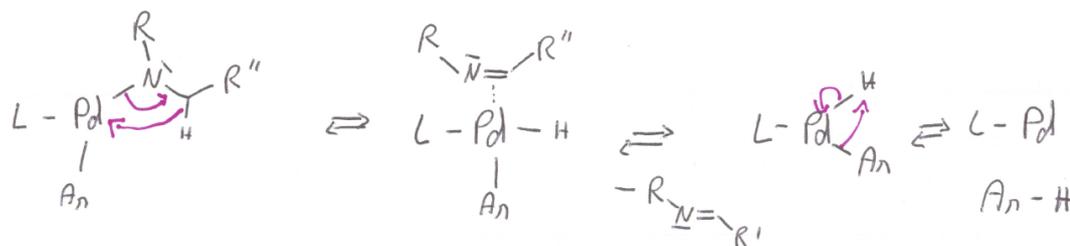
#### Extrait du rapport de jury

Erreur fréquente : le non-respect de l'ordre demandé pour un classement et l'utilisation parfois à mauvais escient des signes < ou > dans les classements.

29. • **Étape B → C** : s'agissant d'une addition oxydante, elle est d'autant plus **rapide**, que le ligand est **faiblement encombré** (du fait de l'addition) et qu'il a une **forte densité électronique** (car favorise l'oxydation).

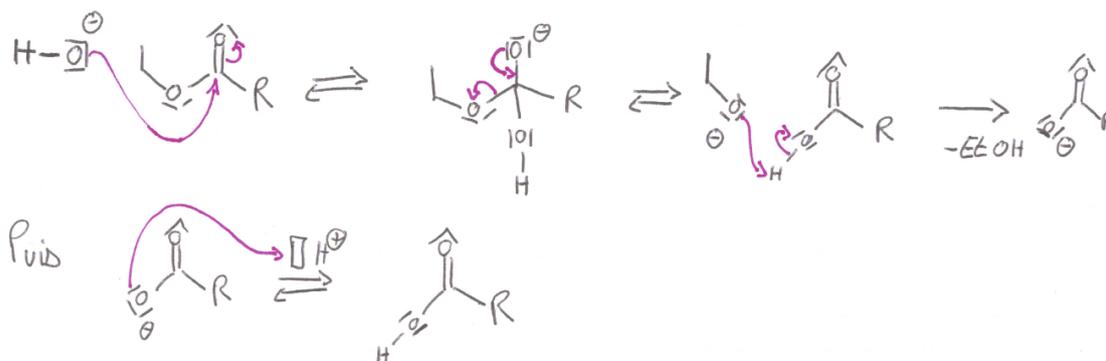
• **Devenir du complexe E** : le complexe E a deux possibilités de transformation :

- ▷ E → B, étant une **élimination réductrice**, elle est d'autant plus **rapide** que le ligand L est **encombré** (du fait de l'élimination) et portant une **faible densité électronique** (car favorise la réduction).
- ▷ E → sous-produit, avec un mécanisme composé de trois étapes : 1)  **$\beta$ -élimination**, 2) dissociation, 3) élimination réductrice (cf schéma ci-dessous). La première de ces étapes, que l'on peut supposer cinétiquement déterminante, est peu affectée cinétiquement par la densité électronique du ligand L (parce que le degré d'oxydation du métal ne change pas) mais **est d'autant plus rapide que les ligands sont peu encombrés** (car un nouveau ligand est ajouté à la sphère de coordination).



En conclusion, **pour favoriser l'efficacité** du cycle catalytique, et donc maximiser le rendement en minimisant la présence de sous-produit, il faut favoriser l'étape  $E \rightarrow B$  par rapport à la  $\beta$ -élimination. Pour cela, le ligand le plus efficace est le ligand le plus encombré, soit **le ligand XPhos**.

30. Il s'agit d'une réaction de **saponification**.



### Attention :

- ▷ Il est essentiel de déprotoner l'acide carboxylique formé par l'alcoolate pour former le carboxylate. Ne pas oublier d'indiquer une flèche simple pour cette étape, qui est quantitative au vu de la différence de  $pK_a$  (force motrice de la réaction).
- ▷ Ne pas oublier de faire mention de l'hydrolyse acide pour obtenir le produit 4.

### Extrait du rapport de jury

Les flèches simples ou doubles entre les réactifs et les produits n'ont pas la même signification et doivent être utilisées à bon escient. Dans ce contexte, la réaction de saponification a rarement été écrite avec la rigueur attendue considérant que l'étape acido-basique entre l'alcoolate et l'acide carboxylique est quantitative.

31. En utilisant un solvant protoné, les **pics liés aux protons du solvant seraient apparents** et d'intensité beaucoup plus élevée que les pics des protons des solutés (du fait de la différence de concentration) qui ne seraient dès lors plus distinguables du bruit. On privilégie donc un solvant deutéré car le deutérium est actif dans une autre gamme de fréquence que le proton.

- $\delta = 4,80$  ppm : protons liés à l'**eau résiduelle** ;
- $\delta = 3,35$  ppm : protons liés au **méthanol résiduel**.

### Extrait du rapport de jury

Le deutérium est actif en RMN mais pas dans la même gamme de fréquence que le proton d'où son utilisation en RMN 1H.

$$32. \quad \nu = \frac{B_0 \times \gamma_H}{2\pi} \implies B_0 = 9,39 \text{ T}$$

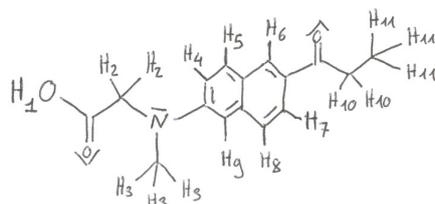
Le dispositif utilisé pour créer un champ  $B_0$  est composé d'**électroaimants** (spires dans lesquelles passent du courant induisant un champ magnétique) supraconducteurs et refroidis à l'azote et à l'hélium liquide.

### Extrait du rapport de jury

Erreur fréquente : la méconnaissance de la notion d'aimant supraconducteur pour l'appareil de RMN.

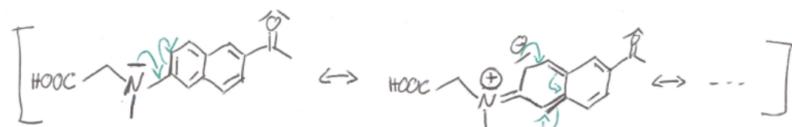
33. • Fréquence du noyau  $^{13}\text{C}$  :  $\nu = B_0 \times \gamma \cdot \frac{1}{2\pi} = 101 \text{ MHz}$  .
- Le noyau  $^{12}\text{C}$  n'est pas observable en RMN car il porte un **spin nul**, il ne peut donc y avoir de dégénérescence d'états électroniques en présence d'un champ magnétique.

34.

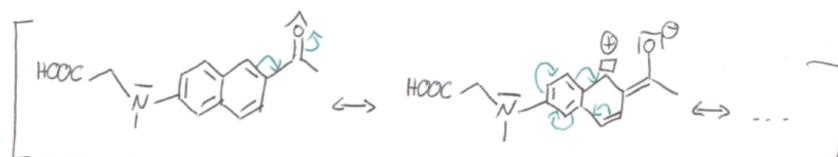


Le proton  $\text{H}_1$  carboxylique peut s'échanger avec un deutérium du solvant et peut disparaître sur le spectre RMN. Par ailleurs, lorsqu'il apparaît, il a un déplacement généralement compris entre 9,5 et 12 ppm. Le spectre s'arrêtant à 8,5 ppm, il ne serait pas visible.

massif	attribution	justification
j	$\text{H}_{11}$	3 protons blindés portés par un alcane couplant avec $\text{H}_{10}$
i	$\text{H}_{10}$	2 protons couplant avec $\text{H}_{11}$
h	$\text{H}_3$	3 protons sans couplage
g	$\text{H}_2$	2 protons sans couplage
f	$\text{H}_9$	1 proton aromatique couplant avec $\text{H}_4$
e	$\text{H}_4$	1 proton aromatique couplant avec $\text{H}_9$ et $\text{H}_5$
d	$\text{H}_8$	1 proton aromatique couplant avec $\text{H}_7$
c	$\text{H}_5$	1 proton aromatique couplant avec $\text{H}_4$
b	$\text{H}_7$	1 proton aromatique couplant avec $\text{H}_8$ et $\text{H}_6$
a	$\text{H}_6$	1 proton aromatique couplant avec $\text{H}_7$



$\implies$  protons  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_9$  légèrement blindés par effet  $+M$

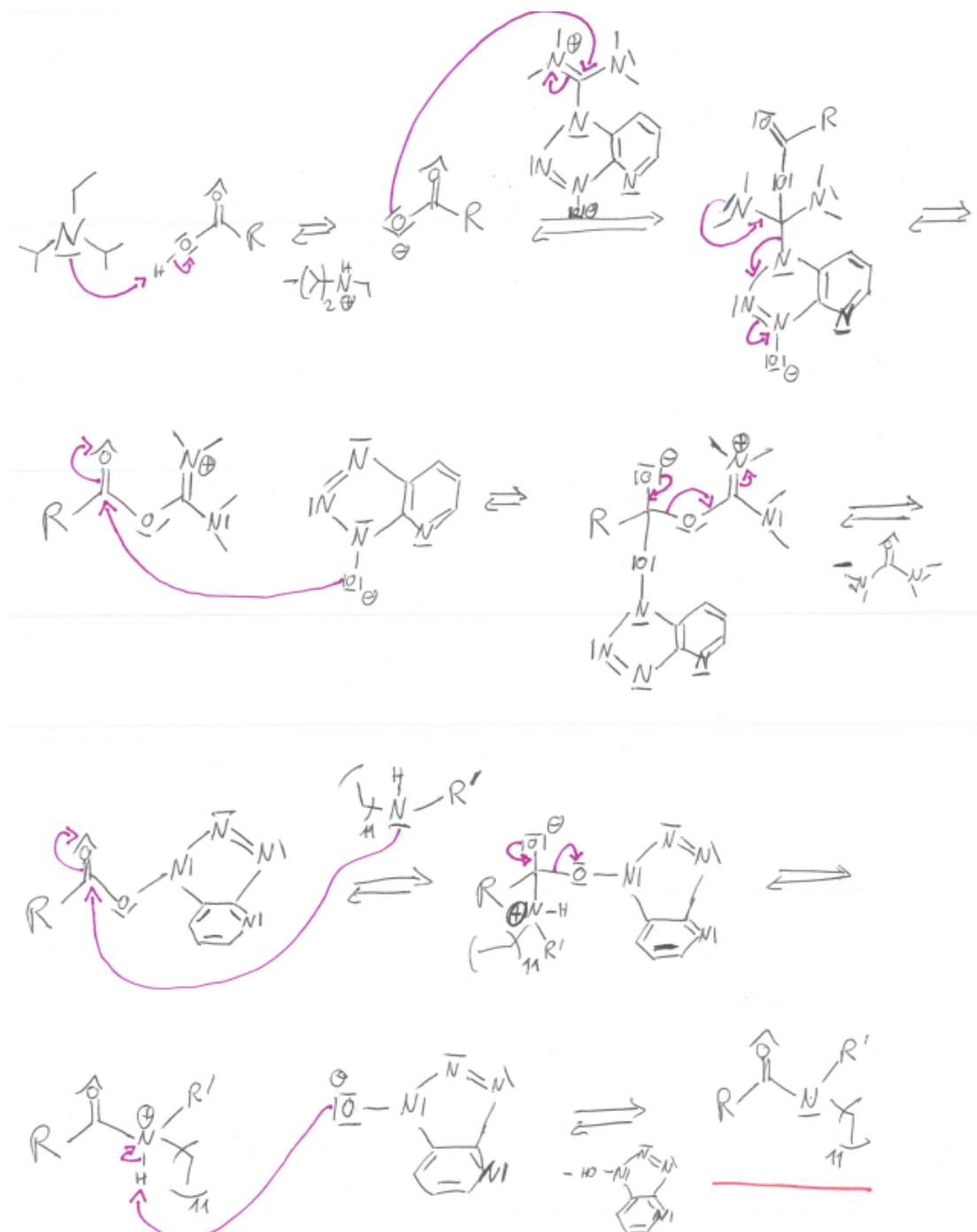


$\implies$  protons  $\text{H}_6$  et  $\text{H}_7$  légèrement déblindés par effet  $-M$

### Extrait du rapport de jury

Concernant l'analyse RMN  $^1\text{H}$  de l'intermédiaire de synthèse, l'attribution des signaux des H non aromatiques est très souvent correcte. A l'inverse, celle relative aux 6 H aromatiques a souvent été mal réalisée. Il est ainsi rappelé que l'exploitation d'un spectre RMN nécessite la prise en compte des constantes des couplages et des déplacements chimiques.

35.



#### Remarque :

Il fallait prendre le temps de décortiquer l'annexe A5 pour comprendre la logique du mécanisme.

### Extrait du rapport de jury

La notion de couplage peptidique et d'activation d'un acide carboxylique n'est pas suffisamment maîtrisée. Il est trop souvent oublié qu'un acide carboxylique en présence d'une amine primaire ou secondaire donne lieu à une réaction acide-base.

36. 
$$E_T(30) = \frac{hc}{\lambda} \cdot N_A$$

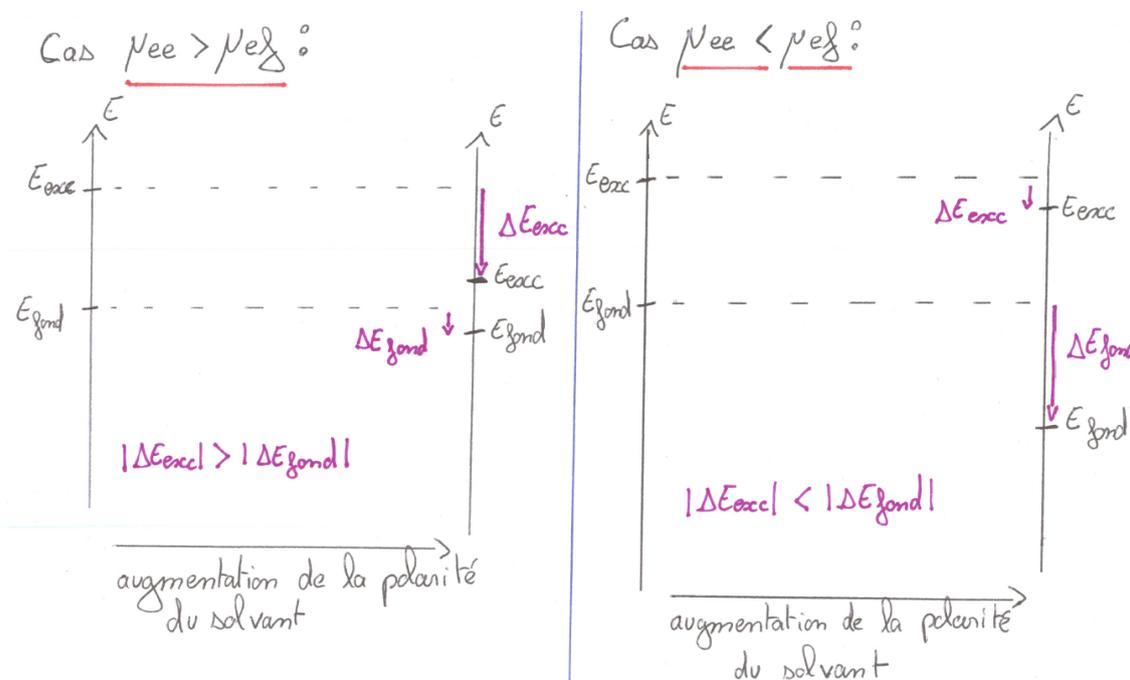
Utiliser les conversions : 1 cal = 4,184 J et 1 nm = 10<sup>9</sup> m.

- $E_T(30)_{\text{acétate d'éthyle}} = 38,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- $E_T(30)_{\text{acétonitrile}} = 45,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Extrait du rapport de jury

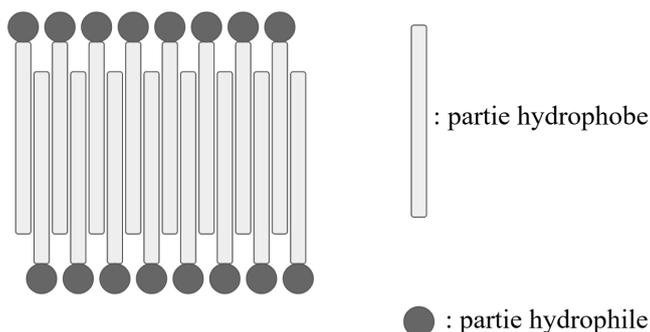
La réponse ne nécessitait pas de modélisation des données par une courbe de tendance mais, lorsque celle-ci est réalisée, la démarche scientifique requiert une analyse de la validité du modèle sur la base d'un coefficient de corrélation ou de l'analyse de résidus.

37. Il s'agit d'un **effet bathochrome** (augmentation de la longueur d'onde maximale).
38. Entre l'état fondamental et excité, la **population des orbitales moléculaires change**, donc la densité électronique est modifiée. Cela **influence donc la distribution de charge et la polarité de la molécule**.
- 39.



40. La longueur d'onde augmente avec la polarité du solvant, donc l'écart énergétique entre le niveau excité et le niveau fondamental diminue avec la polarité du solvant. Au regard des schémas présentés dans la question précédente, cela implique que  $\mu(\text{ee}) > \mu(\text{ef})$ .
41. Les **interactions de π-stacking** entre les groupements phényles sont également probablement modifiées lors de l'excitation du Prodan. Cela est d'autant plus probable que l'excitation HO → BV correspond a priori à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

42. Les photoglycérides sont des molécules **amphiphiles** qui possèdent une **queue hydrophile et une tête hydrophobe**. Elles peuvent donc s'agencer en bicouche lipidique :

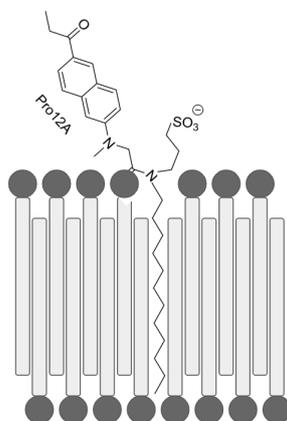


43.   
 ▷ Lorsque **la longueur de la chaîne carbonée augmente, les interactions hydrophiles intermoléculaires augmentent**, ce qui augmente la température de fusion.   
 ▷ Lorsqu'une **insaturation est ajoutée** (composé 16 : 1) par une double liaison, cela impose un angle de liaison de  $120^\circ$  pour la liaison C-C=C contre  $109,5^\circ$  pour une liaison C-C-C. Cela perturbe l'agencement cristallin des parties hydrophiles, **augmentant la distance intermoléculaire et diminuant les interactions intermoléculaires**, et donc la température de fusion.

### Extrait du rapport de jury

L'évolution d'une température de changement d'état doit être justifiée par l'étude des interactions intermoléculaires et non pas par l'évocation d'un critère de stabilité.

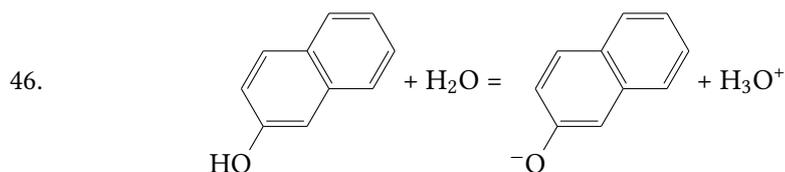
44. Le Pro12A étant également une **molécule amphiphile**, il peut remplacer une molécule de phosphoglycéride dans la bicouche de la manière suivante :



Dès lors, le Pro12A étant une **sonde fluorescente solvatochrome**, le spectre d'émission de cette molécule varie en fonction de la quantité de molécules d'eau présentes dans la bicouche (ce qui influe sur la polarité de l'intérieur de la bicouche).

45. La zone bleue (GP négatif) correspond à une émission plus importante pour la longueur d'onde 490 nm que 435 nm. En supposant que le Pro12A suit la même tendance que le Prodan (cf. figure 6), cela signifie que la zone bleue sur l'image correspond à un milieu plus polaire. La **zone bleue correspond donc à la phase perméable  $L_d$  et la zone jaune à la phase imperméable  $L_o$** .

## B. Sondes de pH



### Extrait du rapport de jury

Il faut privilégier les formules semi-développées aux formules brutes lors de l'écriture d'équations de réaction en chimie organique.

47.  $\triangleright$   $pK_a(2\text{-naphthol}/2\text{-naphtolate}) \approx 10$   
 $\triangleright$   $pK_a(\text{cyclohexanol}/\text{cyclohexanolate}) \approx 15$

Pour expliquer la différence, il faut **comparer la stabilité de la base conjugué (qui est chargée) des couples étudiés**. Le cyclohexanolate n'est pas stabilisé par effet mésomère car le cycle n'est pas conjugué. En revanche, le **2-naphtolate est conjugué, la charge négative est alors stabilisée, ce qui stabilise la base et abaisse le  $pK_a$** .

### Extrait du rapport de jury

Point de vigilance : connaître les ordres de grandeur des  $pK_a$  usuels en chimie organique en fonction de la nature du composé (alcool, phénol, ...)

48.  $\Delta H^\circ + h\nu_{A^-} \cdot N_A = \Delta H^{*\circ} + h\nu_{AH} \cdot N_A$

Donc,  $\Delta H^{*\circ} - \Delta H^\circ = N_A (h\nu_{A^-} - h\nu_{AH})$

### Extrait du rapport de jury

Une analyse dimensionnelle permet de se rendre compte de la nécessité de faire intervenir la constante d'Avogadro dans la formule.

49. On a d'abord  $h\nu = hc\bar{\nu}$ , avec  $c$  la célérité de la lumière dans le vide.

$$\begin{aligned} \Delta rG &= -RT \ln K \\ &= -RT \ln(10) \log K \\ &= RT \ln(10) pK \end{aligned}$$

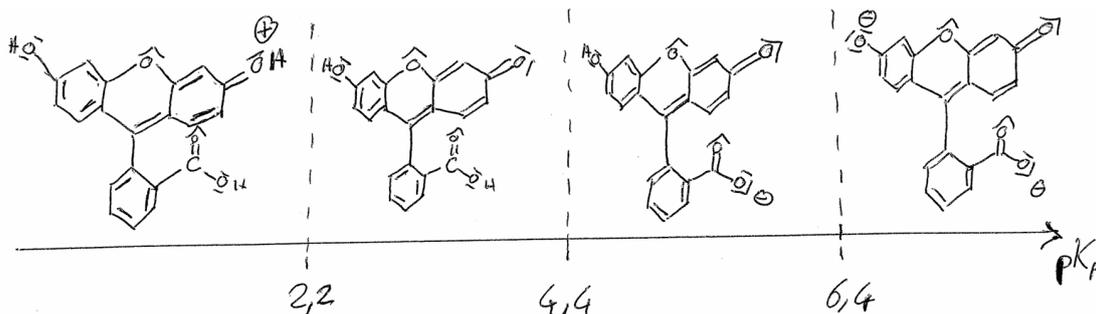
Appliqué dans le cadre de l'exercice, en utilisant les résultats de la question précédente, et en supposant l'égalité des entropies d'ionisation, on en déduit :

$$pK_a^* - pK_a = \frac{\Delta H^{*\circ} - \Delta H^\circ - T(\Delta S^{*\circ} - \Delta S^\circ)}{RT \ln(10)} = \frac{N_A (hc\bar{\nu}_{A^-} - hc\bar{\nu}_{AH})}{RT \ln(10)}$$

50. On utilise la relation  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  et, n'ayant pas d'information sur le  $pK_a$  du 2-naphtol, nous l'approximons à celui du phénol (10). L'application numérique du résultat obtenu plus haut permet alors d'obtenir :

$$pK_a^* = 10 + \frac{6,022 \cdot 10^{23} \times 6,626 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8 \left( \frac{1}{370 \cdot 10^{-9}} - \frac{1}{335 \cdot 10^{-9}} \right)}{8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10)} = 4,1$$

51.



52. Lors de l'excitation du 2-naphthol, un électron passe de la HO à la BV. La modélisation permet de montrer que **la BV est moins développée sur l'atome d'oxygène que la HO**. Ainsi, **la charge négative de la base conjuguée est davantage délocalisée dans la forme excitée**, ayant un effet stabilisant, ce qui abaisse le  $pK_a$ .

53. • Groupes **acides** : carboxyle  $\text{RCO}_2\text{H}$ , alcool  $\text{ROH}$ .  
• Groupe **basique** : cétone  $\text{RCO}$ .

54. En plus des groupements aromatiques qui stabilisent la charge négative de l'alcoolate par un effet mésomère attracteur, l'Oregon Green 488 possède des **fluors qui ont un effet inductif attracteur**, stabilisant d'autant plus la charge négative de la base conjuguée. Le  $pK_{a3}$  de cette dernière espèce (4,7) est donc abaissée par rapport à celui de la fluorescéine (6,4).

55.

$$10^{\text{pH}-\text{p}K_a} = \frac{R - R_{\min}}{R_{\max} - R}$$

$$\text{pH} - \text{p}K_a = \log \left( \frac{R - R_{\min}}{R_{\max} - R} \right)$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \left( \frac{R - R_{\min}}{R_{\max} - R} \right)$$

56. Lorsque  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , cela signifie, d'après l'expression précédente, que  $\frac{R - R_{\min}}{R_{\max} - R} = 1$ , soit  $R = \frac{R_{\max} + R_{\min}}{2}$ .

Dans le cas de la 5,6 carboxyfluorescéine, nous cherchons la valeur du pH pour une ordonnée  $R = 1,53$ . Nous déterminons alors graphiquement  $\text{p}K_a = 5,9$ .

57. La gamme de pH sondable se situe entre le plus petit pH pour lequel  $R \neq R_{\min}$  et le plus grand pH pour lequel  $R \neq R_{\max}$ . D'après la figure 12, on en déduit graphiquement que cet intervalle correspond, pour la 5,6-carboxyfluorescéine, à  $\text{pH} \in [4,7 ; 7,0]$ .

58. En utilisant l'équation de la question 55 et la valeur du  $\text{p}K_a$  trouvée en question 56, nous pouvons réaliser l'application numérique suivante :

- $\text{pH}_{\text{tissus sains}} = 7,0$
- $\text{pH}_{\text{tissus tumoraux}} = 6,2$

59. Le pH pour les tissus tumoraux est identique quel que soit la méthode utilisée. Le pH du tissu sain varie d'un dixième de pH entre les deux méthodes, soit un écart relatif de 1,4 %. Au regard de l'incertitude élevée de la détermination graphique du  $\text{p}K_a$  du fluorophore, un tel écart semble acceptable et la **méthode d'excitation duale pertinente**. Un avantage de cette dernière méthode est qu'elle est **moins invasive** que l'utilisation de micro-électrodes, en évitant tout contact mécanique avec les tissus.

### Partie III : Photochromes

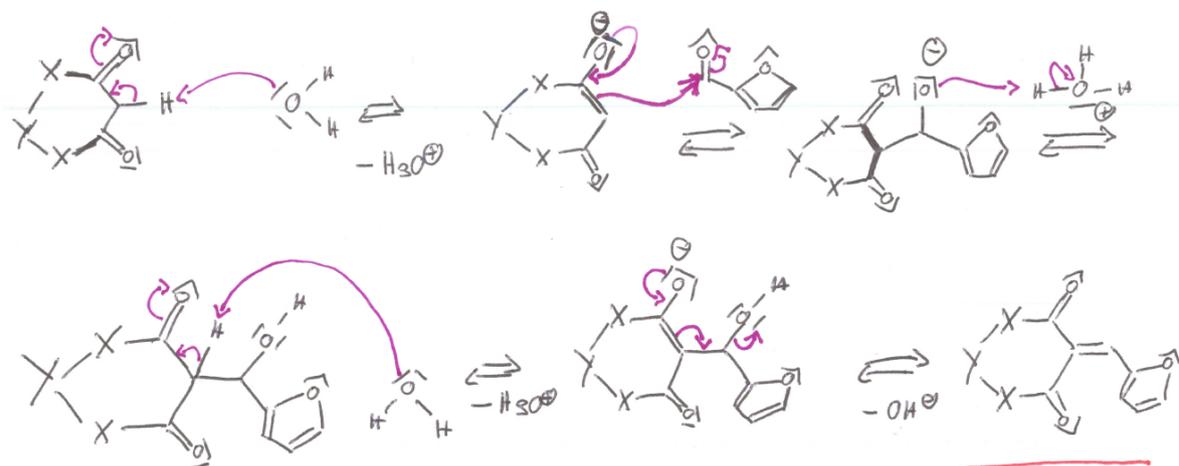
60. Le photochromisme est une **transformation réversible** entre deux formes d'une molécule, ayant des **spectres d'absorption distincts** et dont au moins un sens de transformation est **induit par l'absorption d'un photon**.

#### Extrait du rapport de jury

Erreur fréquente : La notion de photochromisme est souvent floue et peu clairement expliquée (seuls quelques candidats citent la notion de réversibilité du phénomène).

61. En prenant l'exemple de la figure 13, une couche de molécule A sur les lunettes n'absorbe pas dans le visible. Les lunettes sont donc totalement transparentes. Lorsque les rayons UV sont importants (au soleil), cela induit une transformation  $A \rightarrow B$  qui absorbe dans le visible, faisant ainsi office de lunettes de soleil. Lorsque les lunettes ne sont plus exposées à un environnement lumineux, la molécule B se transforme en A (sens thermodynamiquement favorable).

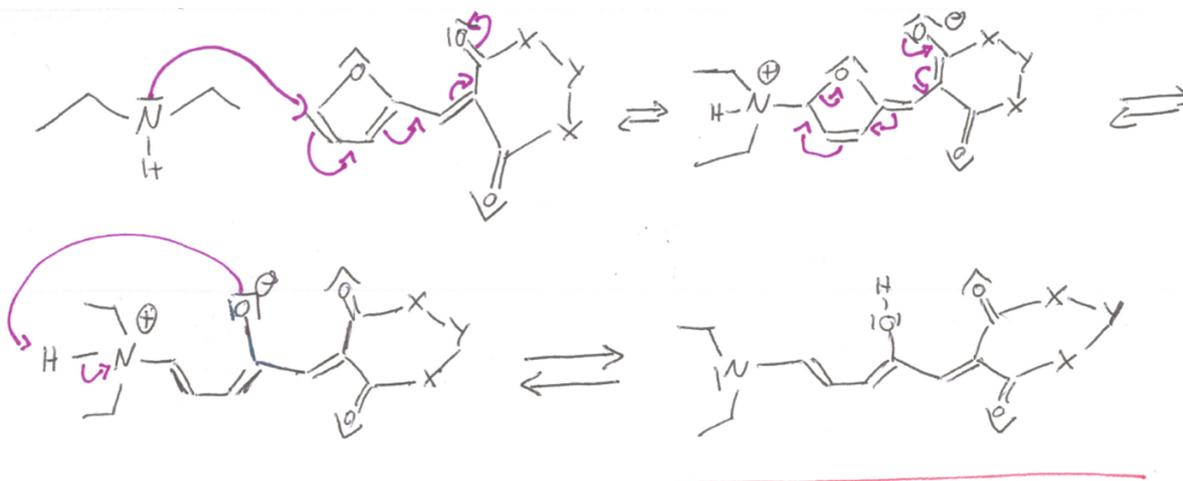
62. Mécanisme d'**aldolisation-crotonisation** :



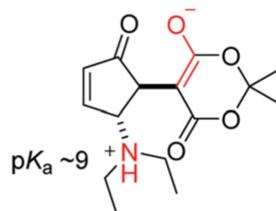
#### Remarque :

Le milieu étant à priori neutre ( $H_2O$ ), il peut être difficile de trancher entre une  $E_1$  (milieu acide) et  $E_{1CB}$  (milieu basique).

- 63.







Sans cette information, le seul moyen de déterminer le sens de la liaison est de déterminer si le mécanisme d'électrocyclisation a un sens conrotatoire ou disrotatoire (question 67). En l'occurrence, le processus étant conrotatoire, nous en déduisons, au regard de la conformation de la molécule **10b**, que les deux substituants se trouvent de part et d'autre du plan du cycle.

65. Le pouvoir rotatoire de la solution contenant **12** est **égal à 0** car le **mélange racémique** est obtenu. En effet tous les réactifs sont achiraux donc il n'est pas possible d'induire un enrichissement énantiomérique : la réaction n'est pas stéréosélective.

66. Il s'agit d'une **réaction électrocyclique** :

- formation d'une liaison  $\sigma$  entre les terminaisons d'un système  $\pi$  conjugué ;
- diminution d'une unité du nombre de liaisons  $\pi$ .

#### Extrait du rapport de jury

L'électrocyclisation est très rarement identifiée et trop souvent confondue avec la réaction de cycloaddition de DIELS-ALDER.

67. Il y a 4 électrons  $\pi$  dans le système  $\pi$  carboné conjugué. Le processus étant thermique, aucun électron n'est excité et la HO est l'orbitale  $\pi_2$ . Selon les règles de **WOODWARD-HOFFMAN**, la symétrie de la HO permet de déterminer le processus de cyclisation. Ici, pour avoir un recouvrement positif entre les deux orbitales extrêmes, un processus conrotatoire est nécessaire (cf. figure ci-dessous).



#### Remarque :

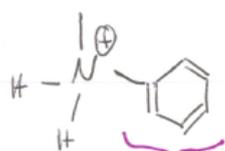
*Dans le cas d'un processus photochimique, il faut penser au fait qu'un électron a été excité dans la BV (qui devient alors la HO de l'état excité). Dans un tel cas, le processus aurait été disrotatoire. L'information concernant le processus thermique était donné dans l'énoncé dans un texte au dessus de la figure 15. Attention à bien lire ce texte car si le passage de **9** à **10a** est bien activé photochimiquement, les autres réactions qui suivent sont bien thermiques.*

68. La forme la plus stable thermodynamiquement (**9**) est **plus conjuguée** que la forme obtenue par voie photochimique (**12**). Le composé **9** absorbe donc pour des longueurs d'ondes plus élevées que le composé **12**. Cela est donc opposé au photochromisme positif présenté en figure 13 de l'énoncé : le photochromisme est donc appelé **inverse**.

69. • **Nucléophilie : raisonnement cinétique.** La *N*-méthylaniline, du fait de l'effet -M du groupement phényle, a un doublet non liant de l'azote moins disponible que celui de la diéthylamine (qui n'est pas délocalisée par mésomérie). Ainsi, **la diéthylamine est plus nucléophile**.

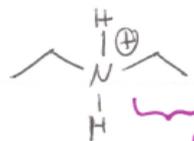
- **Basicité : raisonnement thermodynamique.** Pour l'acido-basicité, on raisonne sur la stabilité de la forme conjuguée chargée :

Acides conjugués :



→ pas d'effets mésomères possibles

→ effet -I du groupement phényle



→ effet +I par hyperconjugaison

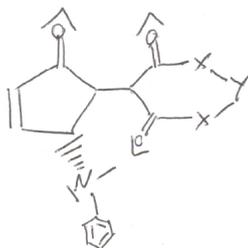
forme plus stabilisée

↳ HNEt<sub>2</sub> est la meilleure base

### Attention :

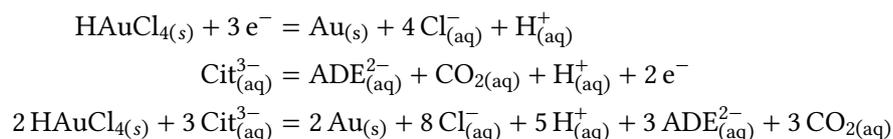
- ▷ la nucléophilie est un aspect cinétique : on raisonne sur le réactif en étudiant la disponibilité du doublet, la charge, l'encombrement stérique, etc.
- ▷ la basicité est un aspect thermodynamique : il faut étudier la stabilité du partenaire du couple acide/base qui est chargé.

70. La *N*-méthylaniline étant moins basique que la diéthylamine, il y a plus facilement reprotonation de l'énolate par prototropie. Dès lors, la forme céto est plus stable (équilibre céto-énolique) formant la forme cyclique suivante :



71. La forme zwitterionique obtenue pour les **DASA de première génération** est beaucoup **plus stable en solvant polaire** que apolaire du fait des **interactions ion/dipôle**. En solvant polaire, le retour est donc thermodynamiquement peu favorable. Pour les DASA de seconde génération, les atomes étant non chargés, le cycle formé est moins stabilisé par le solvant polaire et le retour est thermodynamique plus favorable que pour les DASA de première génération.

72.



73. Les ions citrates s'adsorbent en surface, **chargeant la surface négativement** et évitant que les nanoparticules d'or s'agglomèrent entre elles du fait des **répulsions électrostatiques**.

- 74.
- **Avant irradiation**, les nanoparticules forment de petits agglomérats de taille dispersée.
  - **Juste après l'irradiation**, les nanoparticules s'agglomèrent de façon plus beaucoup plus importante.
  - **Après relaxation**, les nanoparticules se séparent, redevenant de petite taille (bien que légèrement plus grosses qu'avant irradiation).
- 75.
- **Avant irradiation**, les nanoparticules s'agglomèrent peu du fait des répulsions stériques liées au substituants greffés en surface.
  - **Juste après l'irradiation**, la forme zwitterionique du DASA de première génération est formée, créant ainsi des dipôles en bout de chaîne de la 18-thio-N-DASA. Les nanoparticules s'agglomèrent de façon plus beaucoup plus importante du fait des interactions dipôle permanent / dipôle permanent.
  - **Après relaxation**, les DASA reviennent à leur état non cyclique non chargé, les interactions entre dipôles sont supprimées, les nanoparticules se repoussent alors. Comme toutes les DASA ne reviennent pas forcément à leur état fondamental, les nanoparticules sont légèrement plus grosses qu'avant irradiation.
- 76.
- Avant irradiation (et après relaxation), les nanoparticules font environ 5 nm de diamètre, ce qui est cent fois plus faible que les longueurs d'onde du visible. Cela ne correspond donc pas à des conditions permettant la diffusion de Mie. Le milieu est donc transparent car il y a peu de lumière diffusée.
  - Juste après irradiation, l'agglomérat a un diamètre d'environ 500 nm, de l'ordre de grandeur de la lumière visible. Il y a donc un phénomène de **diffusion de Mie**, conduisant à **troubler la solution** d'un point de vue macroscopique.

Autre réponse possible : la modification de la taille des nanoparticules est susceptible de **modifier la bande de résonance plasmon, et donc la couleur de la nanoparticule** (pour davantage de détail, cf. *Piard, J. Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or. BUP vol.107, mars 2013*).

### Extrait du rapport de jury

La partie relative aux nanoparticules d'or fonctionnalisées par des DASA a été rarement traitée par les candidats mais, dans quelques excellentes copies, la notion de déplacement de la bande plasmon est abordée à juste titre.