Préambule

Ce document est une proposition de correction d'épreuve du CAPES externe de physique-chimie. Il ne doit pas être considéré comme un modèle de copie à rendre mais plutôt comme une aide à la correction.

Il est possible que quelques erreurs se soient glissées dans cette version. Si vous pensez en avoir trouvé une, merci de me contacter via l'adresse phy-chim@laposte.net ou en flashant le QR-code suivant ;

Si vous appréciez la qualité de ce document vous pouvez me soutenir en effectuant un don en cliquant ICI ou en flashant le QR-code ci-dessous :

Ce document est mis à disposition gratuitement selon les termes de la Licence Creative Commons : Attribution – Pas d'utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International.

Table des matières

2019 – Composition : Les défenses naturelles

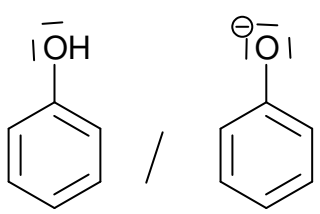
1. Se défendre dans le monde végétal.....3
2. Se défendre dans le monde animal.....5
3. L'homme pour défendre la nature.....9

2019 – Composition :

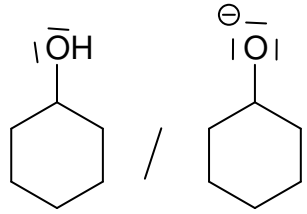
Les défenses naturelles

1. Se défendre dans le monde végétal

1. Les couples acide-base sont :

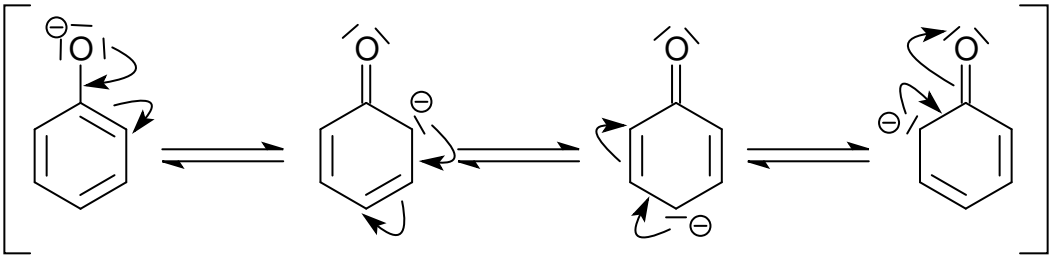


phénol / phénolate



cyclohexanol/cyclohexanolate

Grâce à son système conjugué, l'ion phénolate (base) est stabilisé par mésomérie (ou résonance) au détriment du phénol (acide) ce qui abaisse le pKa du couple.



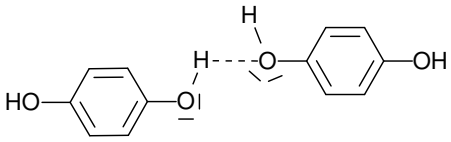
Il n'y a pas de stabilisation par résonance pour le cyclohexanolate.

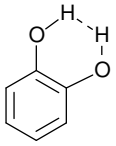
2. Le dérivé A possède 3 doubles liaisons C=C, seules les 2 premières peuvent être de configuration Z ou E la troisième possédant 2 hydrogènes du côté droit. On obtient donc $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration possibles.

3. B est obtenu par hydrogénation de A. Il s'agit d'une réaction d'addition et d'oxydoréduction car les 2 hydrogènes à fixer sur A sont oxydés (leur nombre d'oxydation passe de 0 à +1).
Cette réaction peut se faire en utilisant du dihydrogène comme réactif avec catalyse au palladium sous haute pression et haute température : $A + 3\,H_2 \xrightarrow[Pd]{} B$

4. Le paradiphénol ne peut former que des liaisons hydrogène intermoléculaire (a) ce qui augmente la cohésion des molécules entre elles ainsi que la température de fusion. Le catéchol est susceptible de former, à la place, des liaisons hydrogène intra-moléculaire (b) ce qui abaisse sa température de fusion.

 Sous licence CC-BY-NC-SA

(a) 

(b) 

5. **<u>Méthode n°1 :</u> Par le calcul (moins précis)**

La masse de potassium extrait des 1 kg de terre vaut : $m_k = c_k \times V_{s,tot}$ (a)

Pour les 5 fioles, c_s vaut : $c_s = \frac{n_s}{V_{fioles}} = \frac{c_k \times V_s}{V_{fioles}}$ soit $c_k = \frac{c_s \times V_{fioles}}{V_s}$ (b)

Pour calculer c_s, considérons 2 fioles i et j parmi les 5.

On peut écrire : $\begin{cases} r_i = a \times (c_{Ei} + c_s) & (c) \\ r_j = a \times (c_{Ej} + c_s) & (d) \end{cases}$

On ne connaît pas la valeur de la constante a, faisons (a)/(b) : $\frac{r_i}{r_j} = \frac{c_{Ei} + c_s}{c_{Ej} + c_s}$

En transformant cette égalité on obtient : $c_s = \frac{c_{Ej} - c_{Ei}}{r_j / r_i - 1}$ (e)

Prenons i = 0 : $c_{E0} = 0$ mg/L et $r_0 = 45$

Prenons j = 4 : $c_{E4} = \frac{n_{E4}}{V_{tot}} = \frac{V_{E4} \times c_E}{V_{fioles}} = \frac{10.10^{-3} \times 1{,}0}{50.10^{-3}} = 0{,}20$ mg/L et $r_4 = 74$

(e) donne : $c_s = \frac{0{,}20 - 0}{74/45 - 1} = 0{,}31$ mg/L

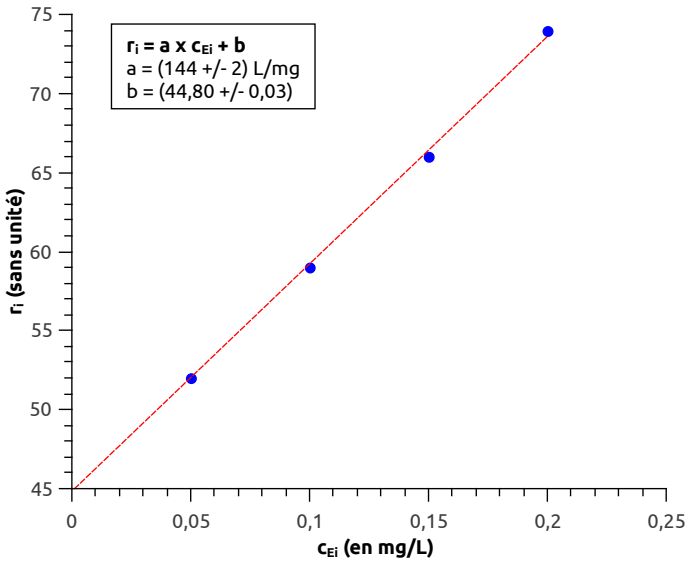
(b) donne : $c_k = \frac{0{,}31 \times 50.10^{-3}}{1{,}0.10^{-3}} = 15$ mg/L

Finalement (a) donne : $m_k = 15 \times 1{,}0 = 15$ mg $= 0{,}015$ g pour 1 kg de terre.

Cette valeur est inférieure à 0,02 g de potassium par kg de terre donc celle-ci est pauvre en élément potassium ce qui est en accord avec la présence de plantes carnivores.

<u>Méthode n°2 :</u> À l'aide d'une régression linéaire (plus précis)

Sur la calculatrice utiliser la fonction tableur pour saisir les valeurs de r_i et c_{Ei} puis faire une régression linéaire $r_i = f(c_{Ei})$.



Le coefficient directeur vaut :

$$a = 144 \text{ L/mg}$$

L'ordonnée à l'origine vaut :

$$b = c_s \times a = 44{,}80$$

 Sous licence CC-BY-NC-SA

On en déduit :

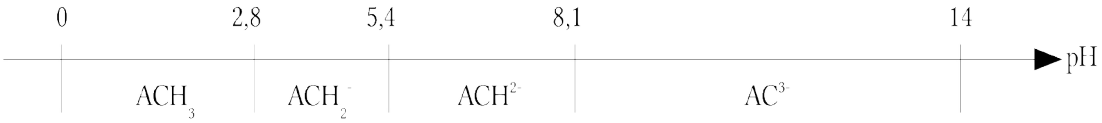
$$c_s = \frac{b}{a} = \frac{44{,}80}{144} = 0{,}31 \text{ mg/L}$$

En appliquant (b) et (a) comme dans la méthode n°1 on aboutit à la même conclusion.

2. Se défendre dans le monde animal

6. Là où il y a de la couleur, il y a de la chimie. Les substances utilisées en teinture et en peinture sont étroitement liés aux avancées scientifiques. Depuis l'antiquité, les touaregs obtiennent le bleu de leur chèche à partir d'indigo. À la renaissance, pour obtenir du bleu, Léonard de Vinci utilisait du lapis lazuli. Enfin au XX^{e} siècle le peintre français Klein, pu utiliser le bleu outremer obtenu par le chimiste français Guimet prés d'un siècle auparavant. Quelles sont les origines de ces différentes matières colorées ?

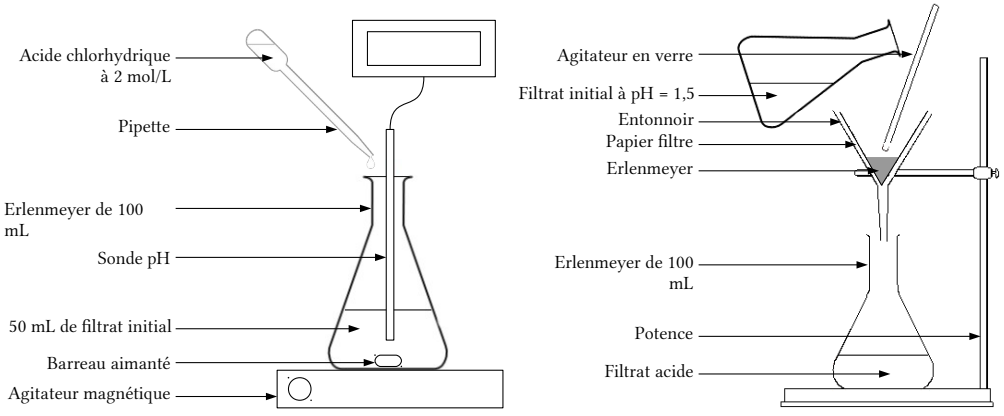
7. L'acide carminique ACH_3 peut être déprotoné de 1 à 3 fois selon le pH.



Pour pH = 6 on obtient de l'acide carminique sous la forme ACH^{2-} soluble dans l'eau. Pour le faire précipiter il faut le transformer sous la forme ACH_3 en baissant le pH en dessous de 2,8.

Protocole :

- Dans un erlenmeyer de 100 mL verser environ 50 mL de la solution aqueuse obtenue après la filtration initiale. Ajouter un turbulent, placer sur un agitateur magnétique et plonger un pH-mètre précédemment étalonné.
- Sous agitation, à l'aide d'une pipette, ajouter goutte une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/L jusqu'à obtenir un pH voisin de 1,5. L'acide carminique doit précipiter.
- Filtrer le contenu de l'erlenmeyer, l'acide carminique solide est récupéré dans le papier filtre.



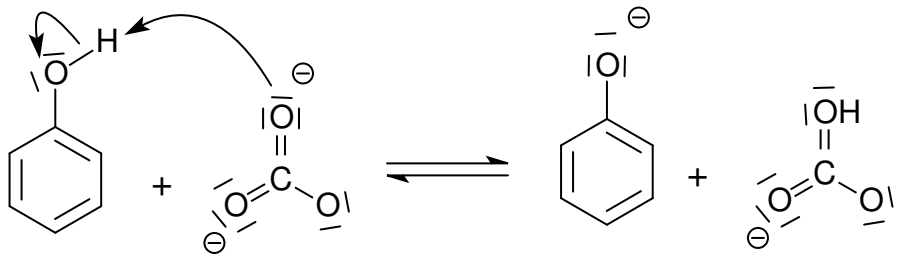
 Sous licence CC-BY-NC-SA

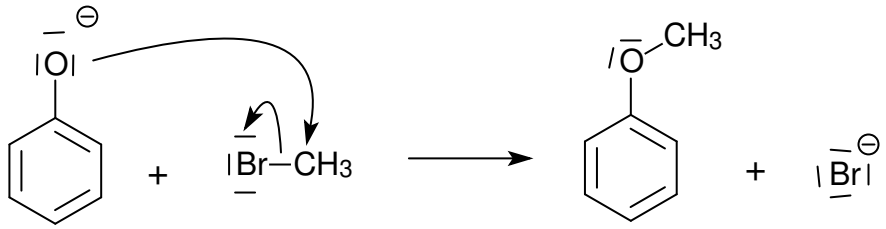
8. La solution de carbonate de potassium ($2K^+,CO_3^{2-}$) permet d'augmenter le pH de la solution au-dessus de 10 pour déprotoner les 4 fonctions phénol.

Le bromométhane CH_3Br permet de faire une méthylation des 4 phénolates obtenus.

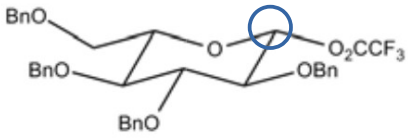
La propanone CH_3OCH_3 constitue le solvant.

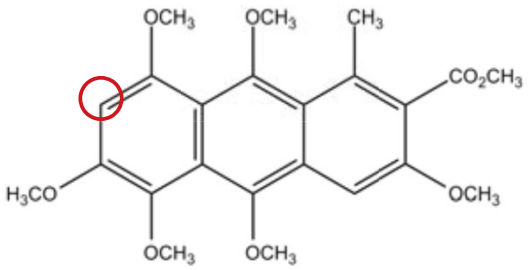
9.

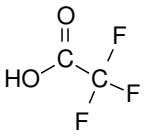




10. Il s'agit d'une substitution électrophile. Le substituant est le dérivé du glucose avec un site électrophile (a), le substrat est la molécule G avec un site nucléophile (b) aromatique et le groupe partant est un hydrogène aromatique de G.







(a) (b) (c)

Le solvant est l'acétonitrile CH_3CN, le catalyseur est l'étherate diéthylique de trifluorure de bore BF_3Et_2O et le sous-produit est représenté en (c).

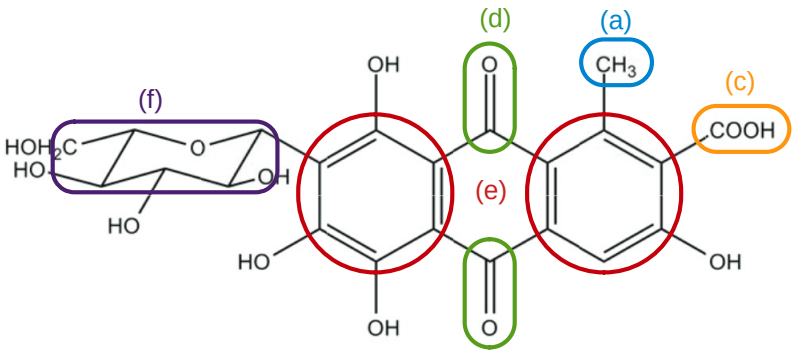
11. Le pic (a) à 20 ppm est dû au carbone du groupe méthyl R-CH3.

Le pic (b) intense à 40 ppm est associé aux 2 carbones équivalents du solvant $(CH_3)_2SO$.

Le pic (c) à 168 ppm est dû au carbone de la fonction carboxyle RCO_2H.

Enfin, le pic (d) à 187 ppm est dû aux 2 carbones des 2 groupes carbonyles RCOR'.

 Sous licence CC-BY-NC-SA



Remarque : Les 12 pics (e) entre 110 et 160 ppm (dont 2 confondus à 111 ppm) correspondent aux 12 carbones des 2 cycles aromatiques de l'anthraquinone. Les 6 pics (f) entre 60 et 85 ppm (dont 2 confondus à 70 ppm) sont ceux des carbones du pyranose et du carbone fixé dessus.

12. Le DMSO-d_6 est du diméthylsulfoxyde hexadeutéré. Les 6 hydrogènes 1 ${}^{1}_{1}H$ ont été remplacés par de l'hydrogène 2 ${}^{2}_{1}H$ (= deutérium D).

L'isotope le plus abondant est le carbone 12 (99%) de spin nul. Le carbone 13 de spin non nul a une abondance de 1 % environ. La probabilité que deux atomes de carbone 13 soient voisins donc couplés est extrêmement faible (~ 1/10 000) d'où la présence de singulets en RMN ^{13}C.

13. Lors d'une synthèse peptidique une fonction amine réagit avec une fonction carboxyle. Il est souvent nécessaire de protéger les autres fonctions (carbonyle, alcool ...) de ces molécules pour éviter qu'elles n'interviennent dans des réactions parasites. La protection de fonctions est nécessaire dans de nombreuses autres réactions.

Application : On cherche à fixer une molécule de glucose sur un substrat E pour obtenir un pigment rouge appelé acide carminique (donner les 3 formules topologiques). Cela se fait selon l'enchaînement suivant (donner la suite de réactions E⟶F⟶G⟶H).

Questions :

- Sur la molécule E, entoure en vert le site sur lequel le glucose doit être fixé.
- Entoure en rouge les fonctions de E protégées lors du passage de E à F puis à G.
- En analysant la structure du réactif utilisé lors du passage de G à H, entoure en bleu les fonctions du glucose qui auraient pu intervenir dans des réactions parasites.

14. (a) $QH_{2(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow Q_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$

(b) $2\,H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2\,H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

15. On considère que la concentration des solutions est suffisamment faible pour pouvoir assimiler leur densité à celle de l'eau. Le volume de solutions réactives vaut :

$$V = \frac{m}{\rho_{eau}} = \frac{1{,}0.10^{-3}\ \text{g}}{1\,000\ \text{g/L}} = 1{,}0.10^{-6}\ \text{L}$$

 Sous licence CC-BY-NC-SA

On en déduit les quantités de matière initiales :

- $n_i(H_2O_2) = c(H_2O_2) \times V = 2{,}0 \times 1{,}0.10^{-6} = 2{,}0$ µmol
- $n_i(QH_2) = c(QH_2) \times V = 1{,}0 \times 1{,}0.10^{-6} = 1{,}0$ µmol

On considère que l'hydroquinone est entièrement consommée par la réaction (a)

Équation de la réaction	$QH_{2(aq)}$ +	$H_2O_{2(aq)}$ →	$Q_{(aq)}$ +	$2\,H_2O_{(l)}$
État initial (x = 0 µmol)	1,0 µmol	2,0 µmol	0 µmol	0 µmol
État final (x = x_{max} = 1,0 µmol)	0 µmol	1,0 µmol	1,0 µmol	2,0 µmol

On considère que le surplus de peroxyde d'hydrogène réagit entièrement selon (b) :

Équation de la réaction	$2\,H_2O_{2(aq)}$ →	$2\,H_2O_{(l)}$ +	$O_{2(g)}$
État initial (x = 0 µmol)	1,0 µmol	0 µmol	0 µmol
État final (x = x_{max} = 0,50 µmol)	0 µmol	1,0 µmol	0,5 µmol

Calculons les enthalpies standard de ces 2 réactions à l'aide des données :

$QH_2 = Q + H_2$	$\Delta_rH°_1$		
$H_2O_2 = H_2 + O_2$	$-\Delta_rH°_2$	$2H_2O_2 = 2H_2 + 2O_2$	$-2\Delta_rH°_2$
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	$2\Delta_rH°_3$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	$2\Delta_rH°_3$
$QH_2 + H_2O_2 = Q + H_2 + H_2 + O_2$	$\Delta_rH°_a$	$2H_2O_2 = H_2O + O_2$	$\Delta_rH°_b$

On en déduit : $\Delta_rH°_a = \Delta_rH°_1 - \Delta_rH°_2 + 2\Delta_rH°_3 = 178 - (-191) + 2 \times (-285) = -201$ kJ/mol

Et : $\Delta_rH°_b = -2\Delta_rH°_2 + 2\Delta_rH°_3 = -2 \times (-191) + 2 \times (-285) = -188$ kJ/mol

Remarque : Les enthalpies des 2 réactions sont négatives, elles sont exothermiques.

Calculons les énergies libérées par ces deux réactions :

$$Q_a = x_{max,a} \times |\Delta_r H°_a| = 1{,}0.10^{-6} \times 201.10^3 = 0{,}201 \text{ J}$$

$$Q_b = x_{max,b} \times |\Delta_r H°_b| = 0{,}50.10^{-6} \times 188.10^3 = 0{,}094 \text{ J}$$

Au total l'énergie libérée vaut : $Q = Q_a + Q_b = 0{,}201 + 0{,}094 = 0{,}295$ J

Finalement on peut évaluer l'augmentation de température de la solution aqueuse en considérant qu'elle est initialement à température ambiante (20°C) et que sa capacité thermique est équivalente à celle de l'eau :

$$Q = m \times c_{m,eau} \times (T_f - T_i) \text{ soit } T_f = T_i + \frac{Q}{m \times c_{m,eau}} = 20 + \frac{0{,}295}{1{,}0.10^{-3} \times 4{,}18} = 91°C$$

16. Problématique : En chimie quel est le rôle d'un catalyseur ?

Expérience : Faire réaliser aux élèves la synthèse de l'éthanoate d'éthyle par estérification de l'éthanol avec l'acide éthanoïque. La moitié des groupes rajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Répartir le mélange réactionnel dans 8 tubes à essais placés au bain marie à 70 °C.

 Sous licence CC-BY-NC-SA

Prélever régulièrement 1 des 8 tubes et le placer dans un bain de glace. Effectuer un dosage à la soude en présence de phénolphtaléine pour suivre l'avancement. Tracer le graphique du rendement en fonction du temps.

Résultats : Les élèves constateront que le rendement tend vers 2/3 mais l'état final est plus rapidement atteint pour les groupes qui ont ajouté l'acide sulfurique (catalyseur). Le catalyseur n'influe pas sur le rendement mais seulement sur la cinétique.

3. L'homme pour défendre la nature

17. Le nombre de chiffres significatifs des valeurs n'est pas en accord avec celui des incertitudes. Par exemple, il faudrait écrire : (10,00 ± 0,02) mL.

18. L'équation support de titrage conductimétrique est : $Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow BaSO_{4(s)}$

L'intersection des 2 tangentes donne le volume équivalent du dosage : $V_{éq} = 12$ mL

À l'équivalence les réactifs ont été versés dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{versé}(Ba^{2+}) = n_{prélevé}(SO_4^{2-})$$

Soit $[Ba^{2+}] \times V_{éq} = [SO_4^{2-}] \times V_0$ *ie* $[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] \times \frac{V_{éq}}{V_0} = 1{,}00.10^{-2} \times \frac{12{,}0}{20{,}0} = 6{,}00.10^{-3}$ mol/L

On en déduit la concentration massique en ions sulfate :

$$t(SO_4^{2-}) = [SO_4^{2-}] \times M(SO_4^{2-}) = 6{,}00.10^{-3} \times (32 + 16 \times 4) = 0{,}576 \text{ g/L} = 576 \text{ mg/L}$$

L'incertitude sur cette valeur vaut :

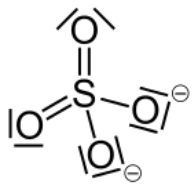
$$U(t_{SO_4^{2-}}) = t_{SO_4^{2-}} \times \sqrt{\left(\frac{U(V_{éq})}{V_{éq}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{U[Ba^{2+}]}{[Ba^{2+}]}\right)^2}$$

$$= 576 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}05}{12{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{20{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{1{,}00}\right)^2} = 576 \times 2{,}0\,\% = 12 \text{ mg/L}$$

Finalement on obtient : $t(SO_4^{2-}) = (576 \pm 12)$ mg/L .

Ce résultat, en tenant compte des incertitudes, est supérieur au seuil de 500 mg/L, on peut dire avec certitude que l'effluent nécessite un traitement.

19. Structure de Lewis probable pour l'ion sulfate :



20. Problématique : L'usine à papier « Mach & Kraft » vient de mettre en place une nouvelle chaîne de production utilisant un procédé au sulfate. Le responsable a choisi de sous-traiter le contrôle mensuel de conformité des effluents au laboratoire « Qualit'o » dans lequel tu travailles en tant que technicien.

 Sous licence CC-BY-NC-SA

Questionnement : À partir du dernier échantillon reçu et des documents rédige un compte rendu d'analyse décrivant la méthode utilisée et ses résultats quant à la conformité en taux de sulfate des effluents de l'usine à papier.

Compétences évaluées:

- RÉALISER un dosage par conductimétrie. Évalué par observation en cours de séance.
- ANALYSER l'allure de la courbe de titrage et les données pour obtenir la concentration en ions sulfate. Évalué sur le compte rendu.
- COMMUNIQUER en rédigeant un compte rendu. Évalué sur le compte rendu.

Documents à disposition :

- Extrait de la réglementation sur les rejets en ions sulfate.
- Schéma et principe du dosage des ions sulfate avec la réaction support.
- Liste du matériel et des solutions disponibles.

21. L'ion fer III possède un nombre d'électrons : $N_e = Z - 3 = 26 - 3 = 23$ électrons.

Sa structure électronique fondamentale est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$

La sous-couche 3d à demi remplie confère sa stabilité à l'ion fer III.

22.

III - Questions

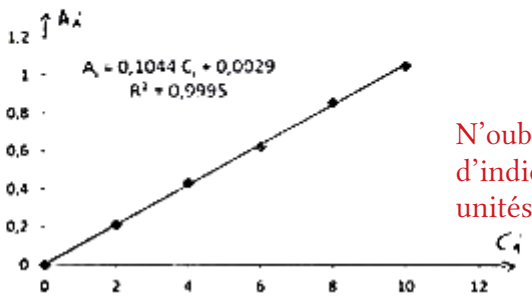
1. $C_i = C \times \frac{V_i}{V_F}$

Exemple : $C_2 = C \times \frac{V_2}{V_F} = 100 \times \frac{2,0}{50,0} = 4,00\ mg \cdot L^{-1}$

Il ne faut garder que 2 chiffres significatifs car V_2 n'en compte que 2

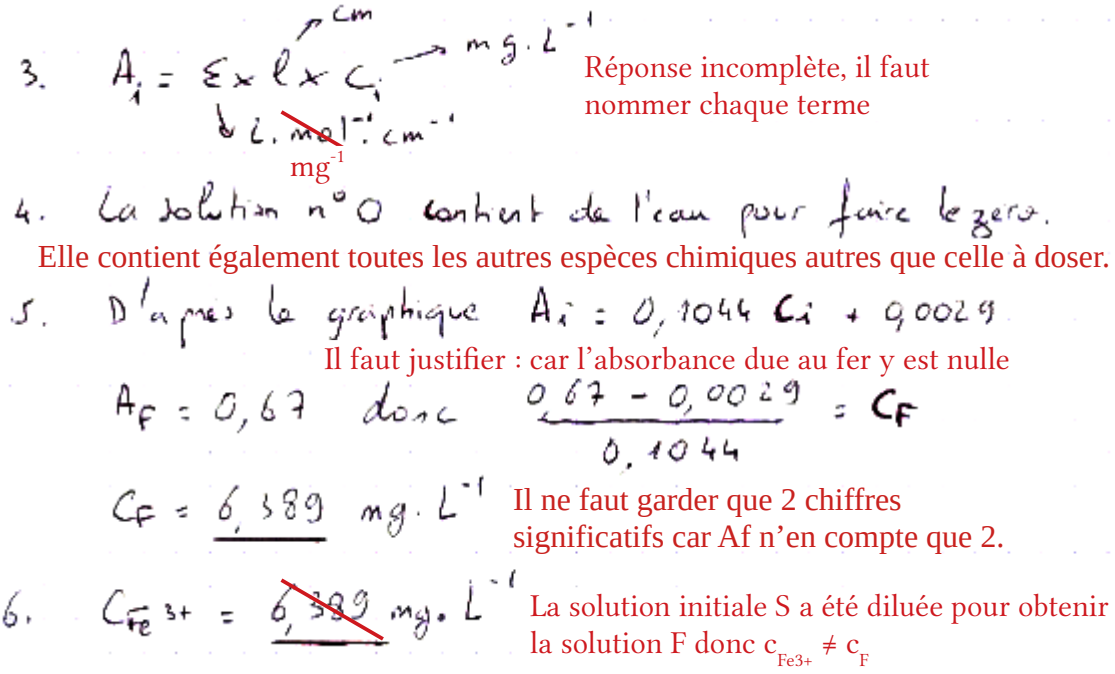
2.

Fiole n°	0	1	2	3	4	5
V_i (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
C_i ($mg\,L^{-1}$)	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
A_i	0	0,21	0,43	0,61	0,85	1,04



N'oublie pas d'indiquer les unités sur les axes.

 Sous licence CC-BY-NC-SA



23. L'équation de formation du complexe thiocyanofer III est :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + SCN^-_{(aq)} \longrightarrow Fe(SCN)^{2+}_{(aq)}$$

La constante d'équilibre associée est :

$$\frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}]\times[SCN^-]} = \beta_1 = 10^{3,1}$$

En prenant le logarithme et en posant $pSCN^- = -\log[SCN^-]$ on obtient :

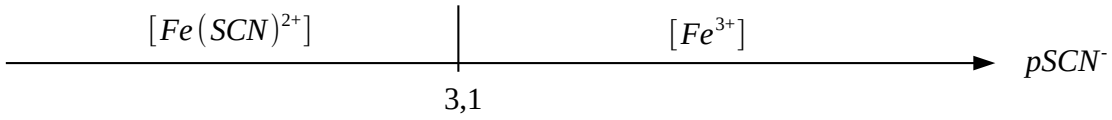
$$\log\left(\frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) + pSCN^- = 3,1$$

Si $pSCN^- > 3,1$ alors $\log\left([Fe(SCN)^{2+}]/[Fe^{3+}]\right) < 0$ et $[Fe(SCN)^{2+}]/[Fe^{3+}] < 1$.

$\longrightarrow$ C'est l'espèce $[Fe^{3+}]$ qui prédomine.

Inversement si $pSCN^- < 3,1$ alors c'est $[Fe(SCN)^{2+}]$ qui prédomine.

D'où le diagramme de prédominance :



Dans l'activité étudiée, la quantité de matière initiale d'ions thiocyanate SCN^- est très supérieure à celle en ions fer III Fe^{3+} initiale. En effet :

- $n_{i,max}(Fe^{3+}) = \frac{t(Fe^{3+})\times V_{i,max}}{M(Fe)} = \frac{100.10^{-3}\times 5,0.10^{-3}}{56} = 8,9.10^{-6}\,mol$
- $n_i(SCN^-) = c(KSCN)\times V = 2,0\times 50.10^{-3} = 0,10\,mol$

On peut donc considérer que $[SCN^-] = [SCN^-]_i$ puis :

 Sous licence CC-BY-NC-SA

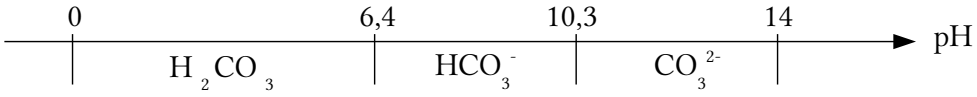
$$pSCN^- = -\log[SCN^-] = -\log[SCN^-]_i = -\log\left(\frac{2\times1.10^{-3}}{50.10^{-3}}\right) = 1{,}4$$

Cette valeur est inférieure à 3,1 donc c'est l'espèce $[Fe(SCN)^{2+}]$ qui prédomine largement.

24. Propositions d'indicateurs de réussite :

- ANALYSER le texte pour faire le lien entre les quantités de matière d'ion hydroxyde OH^-, d'électrons e^- et de carbonate de calcium $CaCO_3$.
- ANALYSER le texte pour extraire les données utiles au calcul du temps d'électrolyse.
- RÉALISER le calcul de la quantité de matière de $CaCO_3$ contenue dans 1 g.
- RÉALISER le calcul de la masse de $CaCO_3$ à déposer.
- VALIDER la démarche en portant un regard critique sur la masse de $CaCO_3$ à obtenir.
- VALIDER le résultat en portant un regard critique sur le temps d'électrolyse.

25. Le diagramme de prédominance des espèces carbonatées est le suivant :



Le pH moyen de la mer de Bali est de 7,6 donc c'est l'espèce HCO_3^- qui prédomine largement.

On peut donc écrire : $[CO_3^{2-}]_i = [H_2CO_3]_i = 0$ mol/L et $[HCO_3^-] = 2{,}2.10^{-3}$ mol/L .

Les ions hydroxyde produits par électrolyse sont susceptibles de réagir avec :

- Les ions oxonium H_3O^+ : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $k_a = 1/k_e = 10^{14}$
- les ions HCO_3^- : $HCO^{2-}_{3(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CO^{2-}_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$ $k_b = k_{A2}/k_e = 10^{-5,4}.10^{14} = 10^{8,6}$

Ces deux réactions sont quasi-totales mais $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7,6} \ll [HCO_3^-]$ donc seule la réaction b sera prise en compte.

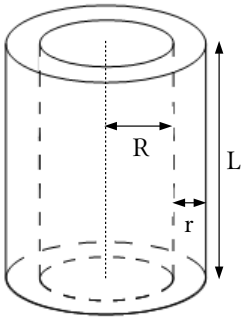
Il faut atteindre $[CO_3^{2-}]_f = 5\% \times [HCO_3^-]_i = 0{,}05 \times 2{,}2.10^{-3} = 1{,}1.10^{-4}$ mol/L

Il faut donc obtenir une concentration en ions hydroxyde égale à :

$$[OH^-]_{produite} = [CO_3^{2-}]_f = 1{,}1.10^{-4} \text{ mol/L}$$

Le volume du cylindre influencé par l'augmentation de pH due à l'électrolyse est :

$$V = L \times \pi \times \left((R+r)^2 - R^2\right) \approx L \times 2\pi \times R \times r$$
$$= 1{,}0 \times 2 \times \pi \times 2{,}5.10^{-2} \times 1{,}0.10^{-3} = 1{,}6.10^{-4} \text{ m}^3 = 0{,}16 \text{ L}$$



La quantité de matière d'ions hydroxyde à produire vaut :

$$n[OH^-]_{produite} = [OH^-]_{produite} \times V = 1{,}1.10^{-4} \times 0{,}16 = 1{,}8.10^{-5} \text{ mol}$$

La réaction d'électrolyse est : $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

Il faut donc faire circuler une quantité de matière d'électron :

 Sous licence CC-BY-NC-SA

$$n(e^-) = n(OH^-) = 1{,}8.10^{-5} \text{ mol}$$

On sait que $Q = n(e^-) \times F$ et $Q = I \times \Delta t$. On en déduit :

$$\Delta t = \frac{n(e^-) \times F}{I} = \frac{1{,}8.10^{-5} \times 96500}{0{,}01} = 174\, s \approx 3\, min$$

Il faut attendre environ 3 minutes d'électrolyse pour que la précipitation de $CaCO_3$ commence.

 Sous licence CC-BY-NC-SA