

Corrigé de la composition de chimie du CAPES de sciences physiques année 2013

Ce corrigé est proposé par Martin Vérot. Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un # à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Merci à Lucie Hergott qui a vu une erreur de signe à la question B.III.5 qui avait des répercussion sur la question B.III.6

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

A. L'azote dans l'atmosphère

L'azote dans l'atmosphère

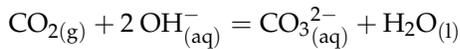
A.I. Historique : la théorie du phlogistique

A.I.1. La dernière phrase permet de déduire que « l'air inflammable » est le dihydrogène et « l'air déphlogistiqué » est le dioxygène. « L'air fixe » est le dioxyde de carbone. « L'air phlogistiqué » est un mélange diazote, dioxyde de carbone.

A.I.2. Les « chaux métalliques » sont les oxydes métalliques.

A.I.3. Le carbone est un réducteur qui permet de passer de l'oxyde au métal pur oxydable.

A.I.4.



A.I.5. En quatrième.

A.I.6. On peut peser un ballon de baudruche à vide, puis on le pèse une fois gonflé. Pour connaître le volume, on regarde le volume d'eau déplacé. On peut alors avoir une estimation de la masse volumique de l'air.

Remarque : pour la mesure du volume, on néglige la poussée d'Archimède ainsi que le volume à vide du ballon de baudruche.

A.I.7. Obtention du « diazote atmosphérique » par passage d'air sur le cuivre incandescent

A.I.7.1.

$$\Delta_r H_1^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (\text{CuO}(\text{s})) = 2 \times -157,3 = -314,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^\circ &= 2 S^\circ (\text{CuO}(\text{s})) - 2 S^\circ (\text{Cu}(\text{s})) - S^\circ (\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 2 \times 42,6 - 205,2 - 2 \times 33,2 = -186,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ = -314,6 + 1200 \times 186,4 \cdot 10^{-3} \\ &= -90,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

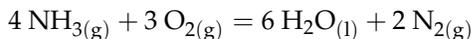
$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-90,9 \cdot 10^3}{8,314 \times 1200}\right) = 9,06 \cdot 10^3$$

A.I.7.2. $K_1^\circ = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}}$ on en déduit $P_{\text{O}_2} = 1,10 \cdot 10^{-4}$ bar.

A.I.7.3. On peut faire passer le gaz à travers un composé desséchant (chlorure de calcium par exemple). **ATTENTION**

A.I.8. Obtention du « diazote chimique » par oxydation de l'ammoniac

A.I.8.1.



A.I.8.2. On peut également avoir des oxydes d'azotes (monoxyde d'azote ou dioxyde d'azote)

A.I.8.3. On peut faire barboter le gaz dans une solution acide pour capter l'ammoniac sous forme d'ion ammonium.

A.I.9.

$$V^* = \frac{RT}{P^\circ} = \frac{8,314 \times 298}{1,00 \cdot 10^5} = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A.I.10.

A.I.10.1. $M_i = \rho_i \times V^*$ On en déduit :

$$M_1 = 1,256 \times 22,42 = 28,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } M_2 = 1,249 \times 22,42 = 28,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A.I.10.2. $\rho_1 = \frac{(1-x)M(\text{N}_2) + xM(\text{O}_2)}{V^*}$

$$x = \frac{\rho_1 V^* - M(\text{N}_2)}{M(\text{O}_2) - M(\text{N}_2)} = \frac{28,16 - 28,00}{32,00 - 28,00} = 4 \%$$

À priori, si l'équilibre est atteint, la proportion de dioxygène restant dans l'air devrait être plus faible. Il se peut que le système ne soit pas à l'équilibre dans le réacteur.

A.I.10.3. Il peut y avoir contamination par les oxydes d'azotes, l'argon et le dioxyde de carbone présents dans l'air peuvent aussi expliquer cette différence.

A.II. L'atome d'azote

A.II.1. L'oxygène est l'élément le plus abondant suivi du silicium dans la croûte terrestre.

A.II.2. L'hydrogène est l'élément le plus abondant suivi de l'hélium dans l'Univers.

A.II.3. Atomistique

A.II.3.1. L'azote correspond à $Z = 7$, la configuration électronique de l'état fondamental est donc (avec la règle de Klechkowsky) : $1s^2 2s^2 2p^3$

A.II.3.2. On cherche les éléments ayant la même couche de valence avec un n différent. On trouve $Z = 15, 33, 51, 83$.

A.II.3.3. Il y a le Phosphore ($Z = 15$), l'arsenic ($Z = 33$), l'antimoine ($Z = 51$) et le bismuth ($Z = 83$).

A.III. La molécule de diazote

A.III.1. Formule de Lewis du diazote :



A.III.2. On va considérer que la terre a un rayon de $R_T = 6370$ km, que l'atmosphère a une épaisseur d'environ $R_{\text{atm}} = 15$ km (la densité étant très inhomogène, on « compense » la diminution de la densité avec une sous-estimation de la taille de l'atmosphère), et qu'elle est à température et pression ambiante. Le volume de l'atmosphère est de l'ordre de :

$$V_{\text{atm}} = \frac{4}{3} \pi ((R_T + R_{\text{atm}})^3 - R_T^3) = \frac{4}{3} \pi (6385^3 - 6370^3) = 7,7 \cdot 10^9 \text{ km}^3$$

On suppose que l'air est constitué à 80% de diazote, on a donc une masse de diazote dans l'atmosphère d'environ :

$$m_{\text{N}_2} = \frac{V_{\text{atm}}}{V^*} \times 0,80 \times M_{\text{N}_2} = \frac{7,7 \cdot 10^{18}}{24,8 \cdot 10^{-3}} \times 0,80 \times 28,0 = 6,9 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

Remarque : Une estimation plus réaliste de la masse de l'atmosphère est de l'ordre de $5 \cdot 10^{18}$ kg, soit une masse de diazote de l'ordre de $4 \cdot 10^{18}$ kg. Article pour une estimation réaliste.

B. L'azote dans la biosphère et la lithosphère

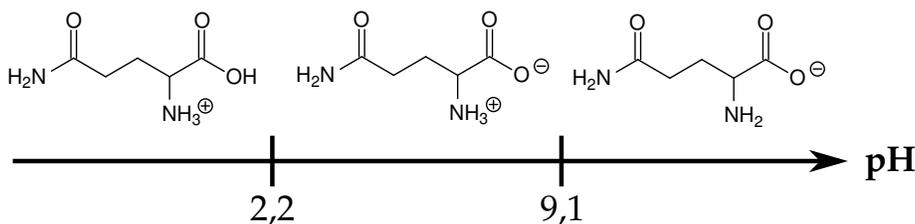
L'azote dans la biosphère et la lithosphère

B.I. Acides aminés et peptides

B.I.1. Il y a 20 acides aminés pour former les protéines humaines (22 acides aminés différents ont été observés à ce jour).

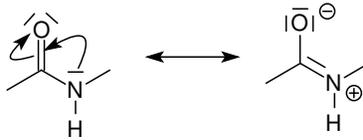
B.I.2. Ce sont les acides aminés que le corps humain ne peut pas produire ou en trop faible quantité, ils doivent donc provenir de notre alimentation.

B.I.3.



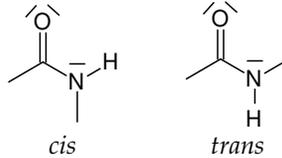
B.I.4. Le point isoélectrique correspond au pH d'une espèce amphotère, on a donc $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{a}2}) = 0,5(2,2 + 9,1) = 5,65$.

B.I.5. La liaison amide a un caractère de double liaison comme le montre cette forme mésomère :



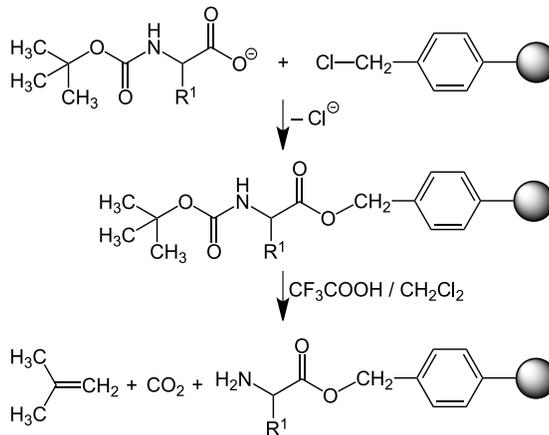
Cette liaison est donc rigide et plane.

B.I.6. Les deux conformations sont celles-ci :

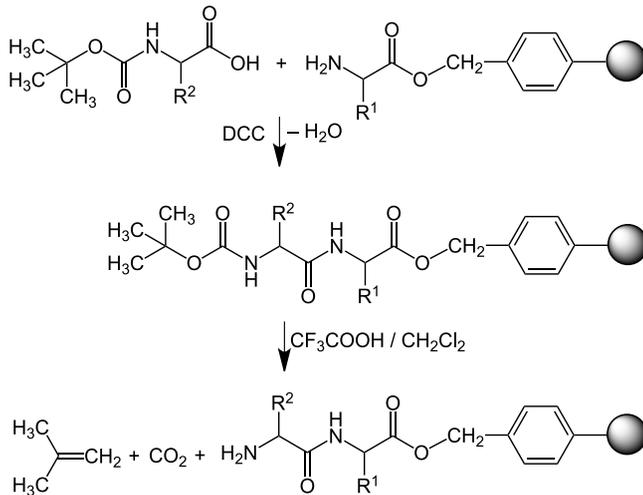


B.I.7. On peut former indifféremment les enchaînements Ala-Gly, Gly-Gly, Ala-Ala et les oligomères correspondant si la réaction n'est pas contrôlée.

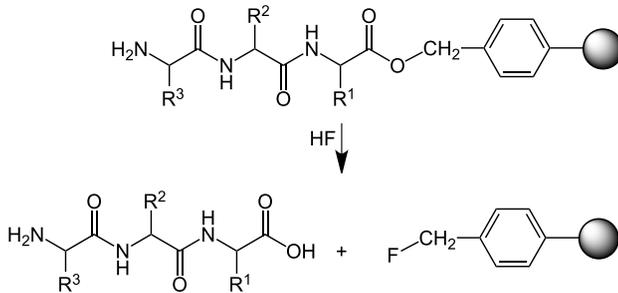
B.I.8. Il faut effectuer une protection ou utiliser une résine de type Merrifield : on attache un des acides aminés sur la résine, on rince le système pour que les acides aminés déjà attachés à la résine soient les seuls réactifs.



puis on forme la liaison peptidique avec le deuxième acide aminé.



Pour finir, on clive la liaison entre la résine et le dipeptide pour récupérer le dipeptide.



B.I.9. Il n'y a qu'à faire une suite de séquence ajout/rinçage pour former progressivement le polypeptide souhaité. Il n'y a pas d'étape de protection et de clivage à effectuer en plus, ce qui permet d'avoir un meilleur rendement.

B.I.10. On peut à priori former $20^{153} \approx 10^{199}$ peptides différents.

B.I.11. Il y a formation d'ARN à partir de l'ADN, puis un ribosome vient décoder les séquences de codons pour former la structure primaire de la protéine.

B.II. L'azote dans les sols : dosage de l'azote organique par la méthode de Kjeldahl

B.II.1. On ajoute de l'eau dans une solution très acide. La formation des protons et la dilution étant très exothermique, il peut y avoir des projections d'acide sulfurique. On doit donc se protéger avec des lunettes et refroidir le milieu.

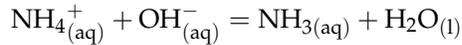
B.II.2. On a introduit environ :

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \cdot 10^{-3} \times 18 + 20 \cdot 10^{-3} \times 0,05 = 1,81 \cdot 10^{-2} \text{ mol d'acide sulfurique.}$$

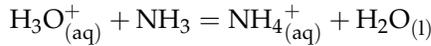
$$\text{Il va donc falloir ajouter environ : } V_{\text{OH}^-} = \frac{2 \times n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{OH}^-}} = 36,2 \text{ mL}$$

Remarque : L'acide sulfurique est un diacide.

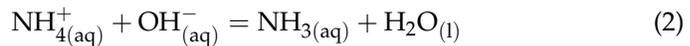
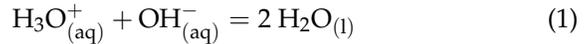
B.II.3. La phénolphtaléine permet de détecter la neutralisation de l'acide et des ions ammoniums.



B.II.4.



Les réaction de dosage sont : (pour simplifier, on considère que l'acide sulfurique se comporte comme un diacide fort)



Après le premier saut de pH, celui-ci sera vers 9,3, le virage de l'indicateur coloré correspond donc au dosage de l'acide sulfurique restant.

B.II.5. On commence par doser simultanément les deux acidités de l'acide sulfurique.

$$n_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} \times V_{\text{eq}} = 12,45 \cdot 10^{-3} \times 0,1220 = 1,519 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité initiale d'ions hydronium introduite était égale à (en considérant l'acide sulfurique complètement dissocié) :

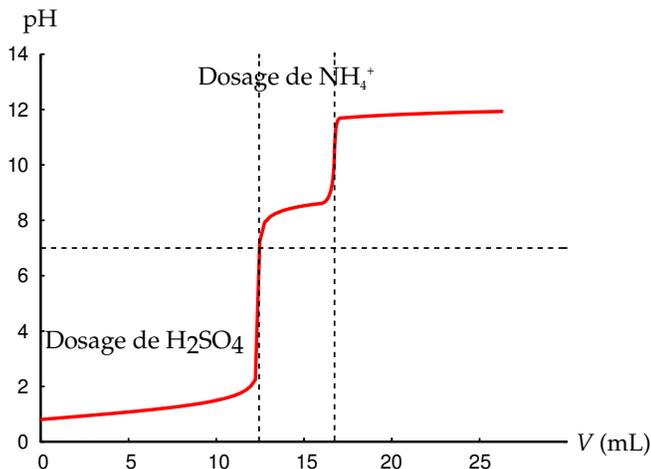
$$n_{\text{H}^+}^0 = 2 \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \times 20,00 \cdot 10^{-3} \times 0,0500 = 2,00 \cdot 10^{-3}$$

Les ions hydroniums restants ont servi à protoner des molécules d'ammoniac. Le dosage en retour permet de déterminer la quantité d'azote introduite : $n_{\text{N}} = n_{\text{H}^+}^0 - n_{\text{H}^+} = 2,00 \cdot 10^{-3} - 1,519 \cdot 10^{-3} = 0,481 \cdot 10^{-3}$ mol d'azote dans l'échantillon prélevé. Cela correspond à une masse d'azote Kjeldahl de :

$$m_{\text{N}} = n_{\text{N}} \times M_{\text{N}} = 0,481 \cdot 10^{-3} \times 14,01 = 6,74 \text{ mg}$$

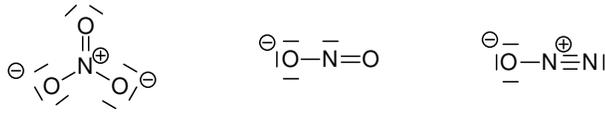
Il y a $6,74/2.556 = 2,64$ g d'azote par kilogramme de sol étudié.

B.II.6.



B.III. Cinétique de la dénitrification

B.III.1.



B.III.2.

$$v_{\text{disp}}(\text{O}_2) = k_1 [\text{O}_2] [\text{E}_1] - k_{-1} [\text{C}_1]$$

B.III.3. On se place dans l'approximation des états quasi-stationnaires :

$$k_1 [\text{O}_2] [\text{E}_1] = k_{-1} [\text{C}_1] + k'_1 [\text{C}_1]$$

On en déduit :

$$[\text{C}_1] = \frac{k_1 [\text{O}_2] [\text{E}_1]}{k_{-1} + k'_1}$$

B.III.4. En utilisant la conservation de la matière il vient :

$$[\text{C}_1] + [\text{E}_1] = [\text{E}_1]_0$$

$$[\text{C}_1] = \frac{k_1 [\text{O}_2] ([\text{E}_1]_0 - [\text{C}_1])}{k_{-1} + k'_1}$$

$$[\text{C}_1] \left(1 + \frac{k_1 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k'_1} \right) = \frac{k_1 [\text{O}_2] [\text{E}_1]_0}{k_{-1} + k'_1}$$

$$[\text{C}_1] = \frac{\frac{k_1 [\text{O}_2] [\text{E}_1]_0}{k_{-1} + k'_1}}{1 + \frac{k_1 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k'_1}} = \frac{[\text{O}_2] [\text{E}_1]_0}{\frac{k_{-1} + k'_1}{k_1} + [\text{O}_2]}$$

On en déduit :

$$K_{M1} = \frac{k_{-1} + k'_1}{k_1}$$

B.III.5.

$$v_{\text{disp}}(\text{O}_2) = k_1 [\text{O}_2] \left([\text{E}_1]_0 - \frac{[\text{O}_2] [\text{E}_1]_0}{K_{M1} + [\text{O}_2]} \right) - k_{-1} \frac{[\text{O}_2] [\text{E}_1]_0}{K_{M1} + [\text{O}_2]}$$

$$= - \frac{[\text{O}_2] [\text{E}_1]_0}{K_{M1} + [\text{O}_2]} (k_1 [\text{O}_2] + k_{-1}) + k_1 [\text{O}_2] [\text{E}_1]_0$$

B.III.6.

$$v_{\text{disp}}(\text{NO}_3^-) = -\frac{[\text{NO}_3^-] [\text{E}_2]_0}{K_{M2} + [\text{NO}_3^-]} (k_2 [\text{NO}_3^-] + k_{-2}) + k_1 [\text{NO}_3^-] [\text{E}_2]_0$$

$$v_{\text{disp}}(\text{NO}_2^-) = -2\frac{[\text{NO}_2^-] [\text{E}_3]_0}{K_{M3} + [\text{NO}_2^-]} (k_3 [\text{NO}_2^-] + k_{-3}) + 2k_3 [\text{NO}_2^-] [\text{E}_3]_0$$

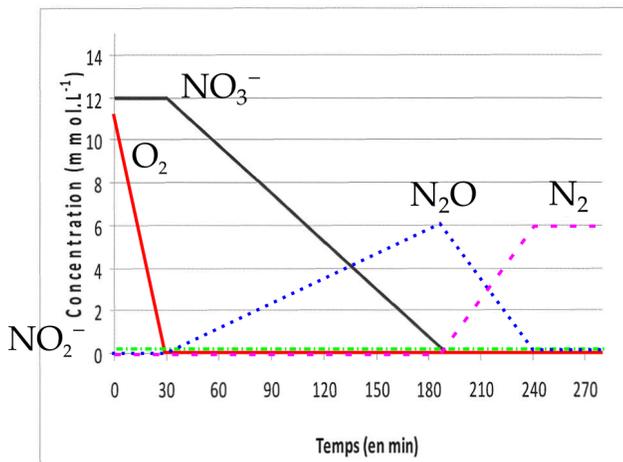
$$-k'_2 \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{E}_2]_0}{K_{M2} + [\text{NO}_3^-]}$$

$$v_{\text{disp}}(\text{N}_2\text{O}) = -\frac{[\text{N}_2\text{O}] [\text{E}_4]_0}{K_{M4} + [\text{N}_2\text{O}]} (k_4 [\text{N}_2\text{O}] + k_{-4}) + k_4 [\text{N}_2\text{O}] [\text{E}_4]_0$$

$$-k'_3 \frac{[\text{NO}_2^-] [\text{E}_2]_0}{K_{M2} + [\text{NO}_2^-]}$$

B.III.7.**B.III.7.1. ATTENTION**

B.III.7.2. On considère que l'enzyme en solution n'est plus présente que sous sa forme complexée.

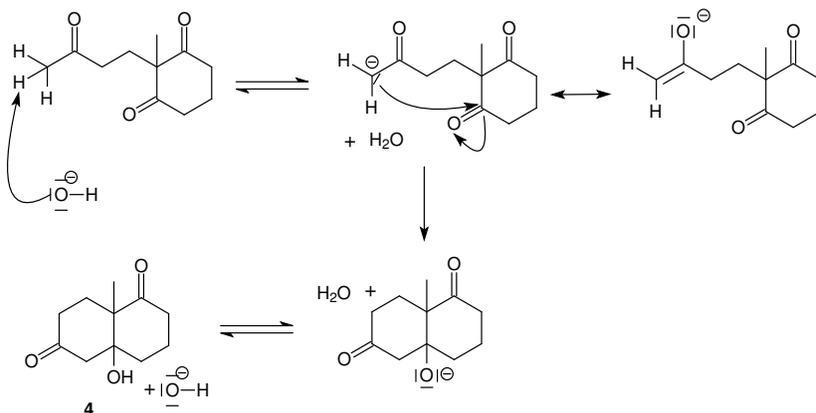
B.III.8.

B.III.8.1. La réduction des ions nitrate commence lorsqu'il n'y a plus d'oxygène.

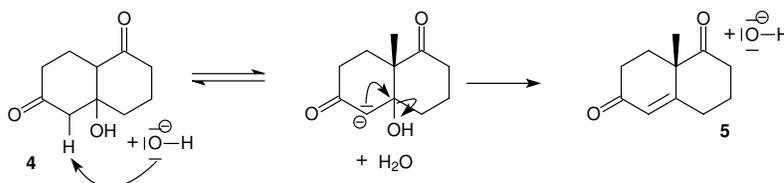
B.III.8.2. La concentration en ion nitrite est tout le temps faible. On produit deux fois moins de N_2O que l'on ne consomme d'ions nitrates et la formation de N_2 commence lorsqu'il n'y a plus d'ions nitrates.

B.IV. Utilisation des acides α -aminés en organocatalyse asymétrique, application à la synthèse de l'acide (-)-acanthoïque

B.IV.1. On effectue une aldolisation.



B.IV.2. C'est une crotonisation. La force motrice de la réaction est la formation de la double liaison.



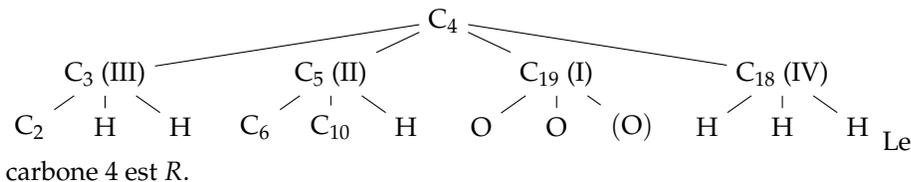
B.IV.3. On aurait un mélange racémique au lieu d'avoir majoritairement l'énantiomère 5.

Remarque : Globalement, on a fait une annellation de Robinson en passant de 1+2 à 5.

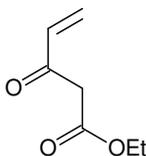
B.IV.4. La molécule est lévogyre, elle fait tourner une lumière polarisée vers la gauche.

B.IV.5. Il y a 5 carbones asymétriques et une liaison double asymétrique. Comme la conformation de la double liaison est fixée, il y a $2^5 = 32$ stéréoisomères de configuration possibles.

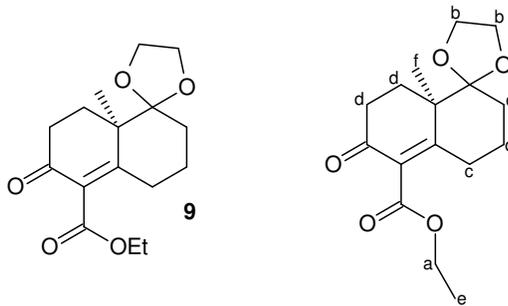
B.IV.6. On applique les règles de Cahn-Ingold et Prélog. On cherche à déterminer le sens de rotation pour suivre l'ordre des groupes prioritaires (en regardant selon l'axe de la liaison entre le carbone asymétrique et le groupe le moins prioritaire). L'ordre de priorité est déterminé par Z puis A en cas d'égalité. En cas d'égalité entre deux atomes liés au carbone asymétrique, on suit la topologie de la molécule à l'atome suivant.



B.IV.7.



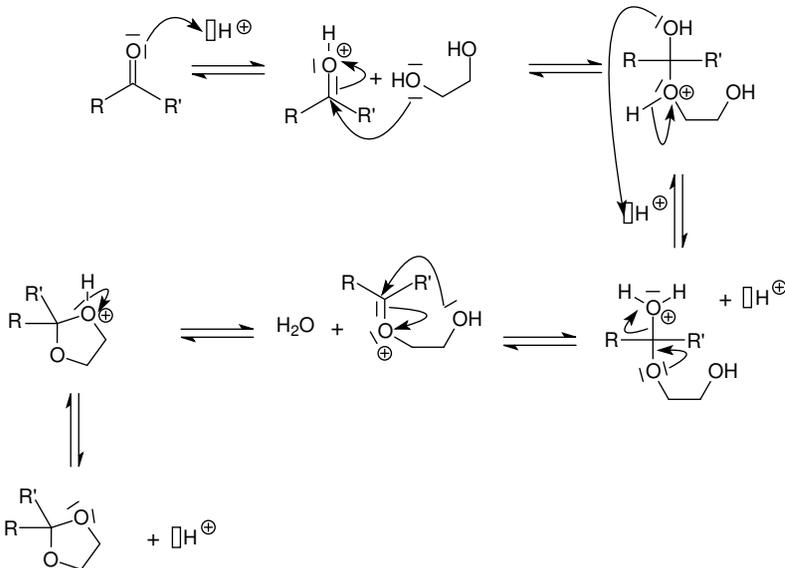
B.IV.8. La fonction carbonyle subissant l'acétalisation est la plus basique des deux.



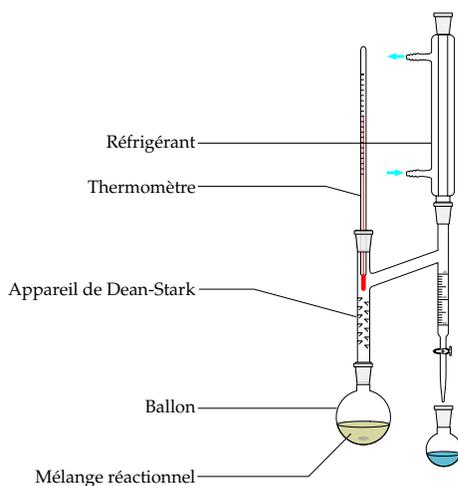
B.IV.9. La bande à 1728 cm^{-1} est celle de l'ester conjugué, celle à 1674 cm^{-1} est celle de la cétone conjuguée.

B.IV.10. Voir schéma ci-dessus. Les protons a et b sont déblindés par des oxygènes adjacents, la multiplicité permet de finir l'attribution. **ATTENTION**

B.IV.11.

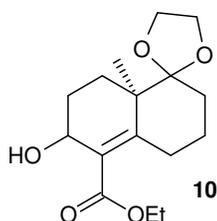


B.IV.12. On forme un hétéroazéotrope qui se condense dans la partie droite de l'appareillage de Dean-Stark. En se recondensant, il y a démixion entre l'eau et le benzène. L'eau étant plus dense, elle peut être récoltée et extraite du milieu grâce au robinet situé à droite. On déplace donc l'équilibre en enlevant l'eau du mélange réactionnel.



B.IV.13. On protège la cétone pour la suite de la synthèse.

B.IV.14.



B.IV.15. La bande infrarouge à 1674 cm^{-1} devrait disparaître et il devrait y avoir apparition d'un massif large vers 3000 cm^{-1} .

B.IV.16. LiAlH_4 est un réducteur trop puissant qui pourrait également réduire l'ester.

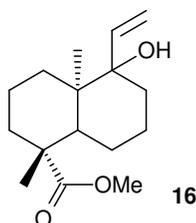
B.IV.17. Au lieu d'utiliser la (-)-proline, il faudrait utiliser la (+)-proline.

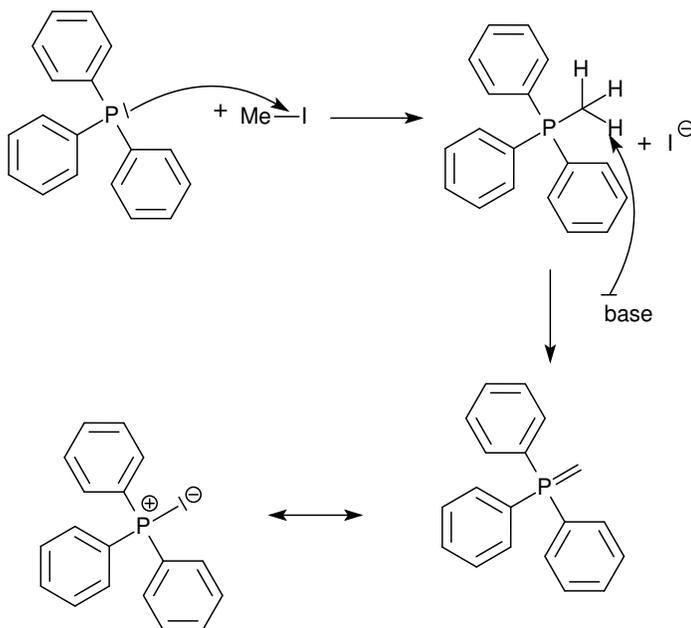
B.IV.18. Il pourrait y avoir une trans-estérification si l'acide est présent en trop grande quantité. Pour faire un ajout goutte à goutte, on peut utiliser une ampoule de coulée.

B.IV.19. Au cours de la réaction, on fait une suite de CCM pour voir progressivement l'apparition de la tâche correspondant au produit et la disparition de celle correspondant au réactif.

B.IV.20. On peut utiliser le bromure d'acétylénemagnésium ou l'acétylide de lithium. Dans les deux cas, il faut faire l'addition en milieu anhydre dans un solvant qui est une base de Lewis (comme le THF ou l'éther).

B.IV.21.





B.IV.31. Il faut faire une saponification en milieu basique (soude) puis réacidifier le milieu.

Remarque : En pratique, le groupe de Theodorakis a utilisé LiBr.

C. L'azote dans l'hydrosphère

L'azote dans l'hydrosphère

C.I. Dosage des ions nitrate par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

C.I.1. On s'est placé au maximum d'absorbance afin de réduire les incertitudes.

C.I.2. La masse molaire de nitrate de potassium est :

$$M_{\text{KNO}_3} = 39,10 + 14,01 + 16,00 \times 3 = 101,11 \text{ g.mol}^{-1}$$

Il faut prélever :

$$m_{\text{KNO}_3} = C_0 \times V \frac{M_{\text{KNO}_3}}{M_{\text{NO}_3^-}} = 20,00 \cdot 10^{-3} \times 200,0 \cdot 10^{-3} \frac{101,11}{62,01} = 6,52 \text{ mg}$$

Dans une fiole jaugée à un trait, à l'aide d'un entonnoir à solide on introduit la masse de nitrate de potassium prélevée dans un sabot de pesée. On rince le sabot et l'entonnoir plusieurs fois à l'eau distillée. Avant d'arriver au trait de jauge, on effectue une première agitation pour prédissoudre le composé puis on complète au trait de jauge à l'aide d'une pipette. Il faut ensuite finir d'homogénéiser la solution.

Remarque : Ici, l'énoncé est un peu flou, on considère que les $20,00 \text{ mg.L}^{-1}$ ne concerne que la concentration en ions nitrates et pas la concentration en nitrate de potassium.

C.I.3.

C.I.3.1. L'absorbance est définie par la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

où I est l'intensité lumineuse à la sortie de l'échantillon et I_0 est l'intensité lumineuse incidente.

C.I.3.2. Il faut tracer l'absorbance en fonction de la concentration et vérifier que la relation est linéaire (pas affine). Si la relation de proportionnalité est vérifiée alors la loi de Beer-Lambert est vérifiée. C'est le cas ici.

C.I.4. L'introduction de $5,00 \text{ mL}$ de solution inconnue correspond à l'absorbance qu'aurait une solution préparée à partir de $5,06 \text{ mL}$ de solution étalon. Vu que la loi de Beer-Lambert est vérifiée. La solution inconnue est $\mu = \frac{5,06}{5,00} = 1,012$ fois plus concentrée que la solution étalon. La concentration en ion nitrate est donc :

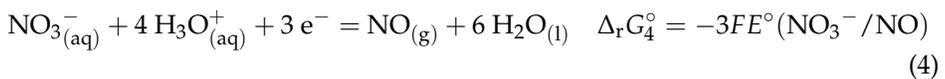
$$C_m = \mu \times C_0 = 1,012 \times 20,00 = 20,24 \text{ mg.L}^{-1}$$

Cette eau est potable mais ne convient pas pour des nourrissons.

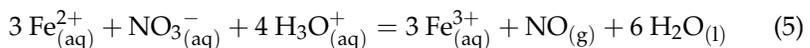
C.II. Titrage des ions nitrate par potentiométrie à courant imposée

C.II.1.

C.II.1.1. Les deux couples sont $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et NO_3^-/NO , les demi-couples correspondants sont :



La réaction de dosage est donc :



$$\begin{aligned} \Delta_r G_5^\circ &= -3FE^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) + 3FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \\ &= -3 \times 96500 \times (0,96 - 0,77) = -55,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit :

$$K_5^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_5^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-55,0 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 4,3 \cdot 10^9$$

La réaction est quantitative.

C.II.1.2. $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{m_{\text{Mohr}}}{M \times V} = \frac{5,4702}{392,13 \times 200,0 \cdot 10^{-3}} = 6,977 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

À l'équivalence :

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}] \times V_{eq}}{3} = C_{\text{NO}_3^-} \times V_0$$

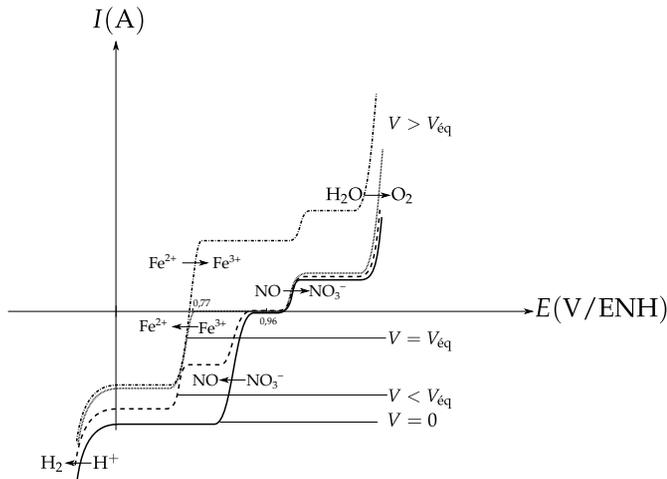
On en déduit :

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times V_{eq}}{3V_0} = \frac{6,977 \cdot 10^{-2} \times 4,95}{3 \times 5,00} = 2,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

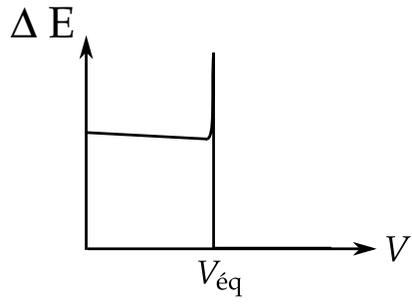
C.II.2.

C.II.2.1. Les système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est rapide et le système NO_3^-/NO est lent.

C.II.2.2. On suppose que la concentration en monoxyde d'azote est à saturation.



C.II.3. Il faut regarder l'écart de potentiel nécessaire pour avoir un courant cathodique et anodique égal. (voir ci-dessus)



Il se peut qu'en allant trop vite, on ne voit pas expérimentalement le pic très fin à l'équivalence.

FIN DE L'ÉPREUVE