

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

2017 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : CRÉER ET INNOVER EN CHIMIE

Partie 1 : Pierre Potier et la recherche contre le cancer.....	1
Partie 2 : Dans les pas de Potier.....	3
Partie 3 : Des bicarbonates innovants.....	6
Partie 4 : L'innovation en marche.....	9

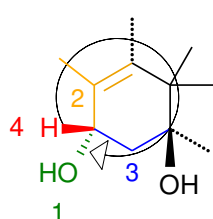
2017 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE :

CRÉER ET INNOVER EN CHIMIE

Partie 1 : Pierre Potier et la recherche contre le cancer

1. Une hémisynthèse est une synthèse chimique qui consiste à utiliser un réactif complexe présent dans la nature et possédant déjà une partie de la structure chimique du produit désiré.

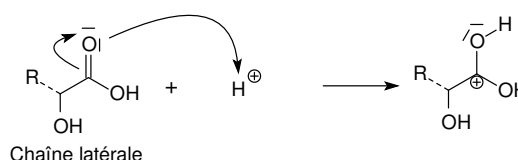
2. Il s'agit d'un groupe hydroxyle -OH (fonction alcool).



Ordre de priorités (règles CIP) : 1 > 2 > 3 > 4

Le carbone est donc de configuration S.

3. C'est une réaction d'estérification sous catalyse acide (mécanisme ci-contre).

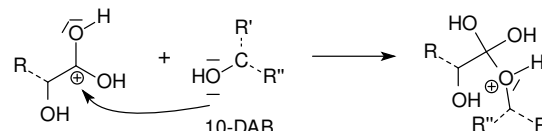


4. I – Eau liquide + eugénol liquide

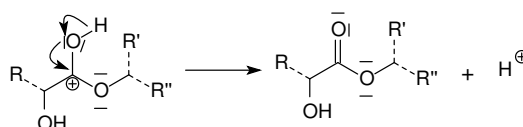
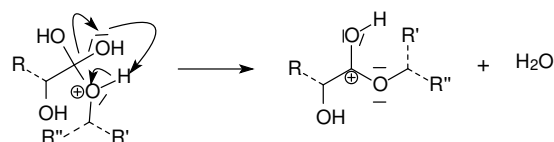
II – Eau liquide + vapeur (eau + eugénol)

III – Eugénol liquide + vapeur (eau + eugénol)

IV – Vapeur (eau + eugénol)



5. Le point H correspond à l'ébullition d'un mélange dans les proportions hétéroazéotropiques et AHB est la courbe de rosée.



6.
 - a – Début de l'ébullition des liquides (eau + eugénol) dans les proportions hétéro-azéotropiques, à température constante et jusqu'à vaporisation complète de l'eugénol.
 - b – Début de l'ébullition de l'eau liquide restante avec augmentation de la température.
 - c – Fin de l'ébullition de l'eau liquide restant avec augmentation de la température.

La portion de la courbe d'analyse thermique entre les points a et b correspondent à la droite horizontale passant par H (courbe d'ébullition).

Calcul de la variance avec la règle des phases ou théorème de Gibbs : $v = c + 2^* - \varphi$

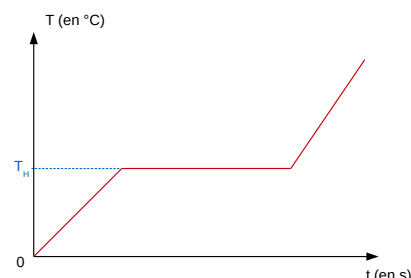
- c est le nombre de constituants indépendants : $c = 2$ (eau + eugénol)

- 2^* est le nombre de facteurs d'équilibre libres : $2^* = 1$ ($T, P = \text{Constante}$)

- φ est le nombre de phases : $\varphi = 3$ (2 liquides + 1 gaz)

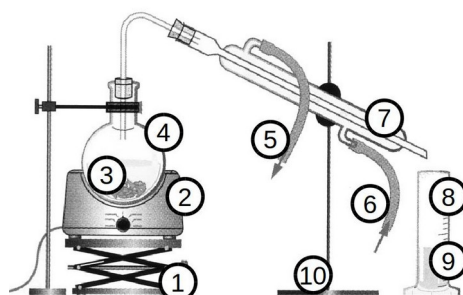
La variance du système vaut donc $v = 2 + 1 - 3 = 0$.

7. Si $x_{\text{eugénol}} = x_H$ alors le mélange est hétéroazéotrope et se comporte comme un corps pur. On observera alors sa vaporisation à température constante qui se matérialisera par un palier à la température T_H sur la courbe d'analyse thermique.



8.

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Support élévateur | 5. Sortie d'eau |
| 2. Chauffe-ballon | 6. Entrée d'eau |
| 3. Clous de girofle
+ eau distillée | 7. Réfrigérant droit |
| 4. Ballon | 8. Éprouvette graduée |
| | 9. Distillat |



9. Le distillat est composé de gouttelettes d'eugénol en suspension dans l'eau. Cette émulsion explique la turbidité observée.

10. On considère que :

- Le distillat obtenu est très majoritairement constitué d'eau et qu'il en a toutes les caractéristiques (masse volumique, masse molaire, volume).
- La vapeur produite lors de l'hydrodistillation a une composition hétéroazéotrope en eugénol : $x_{\text{eugénol}} = x_H = 0,002$.

La masse de distillat obtenue vaut : $m_{\text{distillat}} = V_{\text{eau}} \times \rho_{\text{eau}} = 50 \times 1,0 = 50 \text{ g}$

La quantité de matière de distillat vaut : $n_{\text{distillat}} = m_{\text{distillat}} / M_{\text{eau}} = 50 / 18 = 2,8 \text{ mol}$

La quantité d'eugénol obtenue vaut : $n_{\text{eugénol}} = n_{\text{distillat}} \times x_H = 2,8 \times 0,002 = 0,0056 \text{ mol}$

Soit une quantité d'eugénol : $m_{\text{eugénol}} = n_{\text{eugénol}} \times M_{\text{eugénol}} = 0,0056 \times 164 = 0,91 \text{ g}$

Soit un volume d'eugénol : $V_{\text{eugénol}} = m_{\text{eugénol}} / \rho_{\text{eugénol}} = 0,91 / 1,07 = 0,85 \text{ ml}$ par poste.

Remarque : Un calcul plus précis du volume d'eugénol est donné ci-dessous :

La volume de distillat vaut $V_{\text{distillat}} = V_E + V_{H_2O}$ (a)

La composition hétéroazéotrope vaut : $x_H = \frac{n_E}{n_E + n_{H_2O}}$ (b)

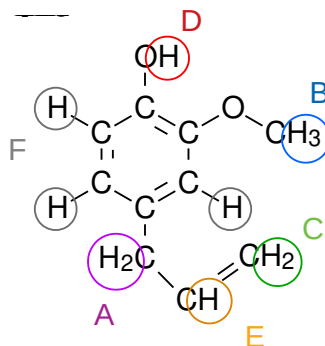
On en déduit : $V_{H_2O} = V_{distillat} - V_E$ (a')

Et : $\frac{\rho_E \times V_E}{M_E} = \frac{x_H}{1-x_H} \times \frac{\rho_{H_2O} \times V_{H_2O}}{M_{H_2O}}$ (b') avec $\frac{x_H}{1-x_H} \approx x_H$ car $x_H \ll 1$

Finalement en injectant (a') dans (b') et en simplifiant on obtient :

$$V_E = V_{distillat} \times \frac{1}{\frac{\rho_E \times M_{H_2O}}{M_E \times x_H \times \rho_{H_2O}} + 1} = V_E = 50 \times \frac{1}{\frac{1,07 \times 18}{164 \times 0,002 \times 1,00} + 1} = 0,84 \text{ mL}$$

11. $f_{RMN} = 400 \text{ MHz} \approx 10^8 \text{ Hz}$. Il s'agit d'ondes radio.
12. L'intégration d'un signal est égale au nombre de protons équivalent qui en sont à l'origine.
La multiplicité d'un signal est égal au nombre de protons voisins des protons responsables du signal incrémenté de 1.



13. En phase liquide pure les molécules d'eugénol forment des liaisons hydrogène entre elles (via les groupes hydroxyles) ce qui explique le large pic à 3500 cm^{-1} . En solution dans le tétrachlorométhane (CCl_4), ces liaisons n'existent plus et ce pic est plus fin.
14. Type d'activité : Étude documentaire
Problématique : Un chimiste souhaite synthétiser de l'acétyl-eugénol. Après synthèse il obtient les deux spectres suivants. A-t-il réussi sa synthèse ?

Documents à disposition de l'élève :

- Les 2 spectres IR et RMN et les tables de données (document 2.2 de l'annexe 2)
- Les formules topologiques de l'eugénol et de l'acétyl-eugénol

Prérequis :

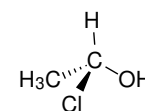
- Principe de la spectroscopie IR et RMN
- Analyse d'un spectre RMN (multiplicité d'un signal et intégration)

Partie 2 : Dans les pas de Potier

15. Notion : « Représentation spatiale des molécules » en Terminale S

Documents :

- Extrait du document 2.4 (molécule d'artémisinime)
- Définition d'un carbone asymétrique + 1 exemple avec



Objectif :

- Identifie les 2 nouveaux carbones asymétriques créés lors de la synthèse de la molécule d'artémisinine à partir de l'acide artémisinique (sans donner leur configuration).

Organisation :

- Recherche des carbones asymétriques par groupe de 2 en autonomie avec aide du professeur si besoin.
- Correction au tableau par 2 groupes

Notion : « Synthèse et environnement » en 1^{ère} STL-SPCL

Documents :

- Documents 2.3 et 2.4 en entier

Problématique :

- En quoi le procédé utilisé par l'entreprise Sanofi et les améliorations apportées permettent de minimiser l'impact environnemental de la synthèse de l'artémisinine ?

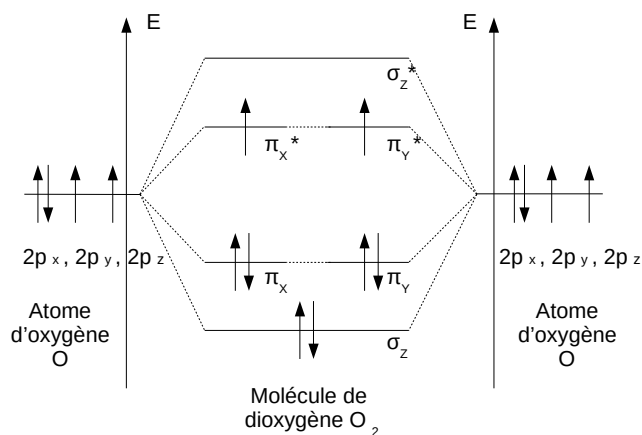
Organisation :

- Rédaction d'un paragraphe argumenté de 10-20 lignes par groupe de 3 (3 écritures différentes exigées sur le travail final).

16. Au sein des levures, la transformation du glucose en acide artémisinique se fait sous catalyse enzymatique. L'hydrogénation de l'acide artémisinique sur ruthénium se fait sous catalyse hétérogène.

17. Configuration électronique de l'oxygène : ${}_8\text{O} : (1s)^2(2s)^2(2p)^4$

Diagramme des OM du dioxygène →
Les électrons des couches (1s) et (2s) forment des liaisons σ_z et σ_z^* et ne sont pas représentés.



18. Le spin total S du dioxygène vaut $S=1/2+1/2=1$. La multiplicité de spin vaut : $m=2\times S+1=2\times 1+1=3$. Le moment cinétique de spin M_s peut donc prendre 3 valeurs possibles : $M_s=-1$, 0 , $+1$. Il s'agit bien d'un état triplet.

19. La recristallisation consiste à purifier un produit brut en exploitant la différence de solubilité entre l'espèce chimique à isoler et celle des impuretés qu'il contient. Le solide brut est dissout dans un minimum de solvant chaud. L'espèce à isoler étant généralement moins soluble à froid, la diminution de la température du solvant la fait précipiter. Les cristaux obtenus sont quasiment purs et les impuretés restent dissoutes dans le solvant.

Protocole pour réaliser une recristallisation :

- Placer le produit brut, un turbulent et un peu de solvant dans un ballon bicol.
- Ajouter un réfrigérant à eau et une ampoule de coulée remplie de solvant.
- Chauffer au bain marie et sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Avec l'ampoule de coulée, verser du solvant jusqu'à observer la dissolution complète du produit brut dans le solvant bouillant.
- Remplacer le bain marie par un bain d'eau glacée pour précipiter le produit recristallisé.
- Récupérer les cristaux de solide recristallisé en effectuant une filtration.

20. La chromatographie sur colonne permet de séparer les différents constituants du brut réactionnel pour vérifier si une purification est nécessaire.

Cette méthode est basée sur la différence d'affinité entre les composés à séparer et la phase mobile (solvant) d'une part et la phase stationnaire (silice) d'autre part. Plus les composés ont une affinité élevée avec le solvant et faible avec la silice et plus ils migreront vite dans la colonne. Le mélange à séparer et le solvant sont versés en haut d'une colonne remplie de silice et les différents composés sont récupérés successivement en bas de colonne.

21. Les signaux obtenus avec l'artémisinine extraite des plantes (iv à viii) présentent un pic noté A qui trahit la présence d'une impureté. Ce n'est pas le cas pour le signal obtenu avec l'artémisinine issue de l'hémi-synthèse et purifiée (iii). Cette dernière est donc plus pure.

22. 1) L'AUC moyenne par voie orale est donnée par le tableau du document A :

$$AUC(O)=3,36.10^2 \text{ ng/mL.h}$$

2) Il reste à calculer l'AUC par intraveineuse pour la même dose d'artémisinine (94,5 mg).

- Expression de l'AUC : La dégradation du médicament dans le sang est d'ordre 1 et s'écrit $B \rightarrow C$ (document D). La vitesse de cette réaction vaut :

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = -k \cdot [B] \text{ où } k \text{ est la constante de réaction.}$$

Par intégration on obtient : $[B] = [B_0] \cdot e^{-k \cdot t}$ et $AUC(IV) = \int_0^{\infty} [B] \cdot dt = \frac{B_0}{k}$

- Calcul de k : Au temps de demi-réaction $[B]_{t_{1/2}} = \frac{[B_0]}{2} = [B_0] \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}}$ soit $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$.

Le tableau du document A donne $t_{1/2} = 0,90 \text{ h}$ soit $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{0,90} = 0,77 \text{ h}^{-1}$.

- Calcul de B_0 : $B_0 = \frac{m_{0, \text{artémisinine}}}{V_{\text{sang}}} = \frac{m_{0, \text{artémisinine}}}{V_{\text{m, sang}} \times m_{\text{humain}}} = \frac{94,5 \cdot 10^6}{77 \times 70} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ ng/mL}$

On obtient alors : $UAC(IV) = \frac{B_0}{k} = \frac{1,8 \cdot 10^4}{0,77} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ ng/mL.h}$

3) Finalement : $F = \frac{UAC(O)}{UAC(IV)} = \frac{3,36 \cdot 10^2}{2,3 \cdot 10^4} = 0,015 = 1,5 \%$.

La biodisponibilité de l'artémisinine du thé est extrêmement faible il est nécessaire de travailler sur la formulation ou de développer des dérivés pour l'améliorer.

Remarque : une autre méthode plus directe mais moins précise pour le calcul de $AUC(IV)$:

En utilisant le document C avec ($t_{1/2} = 0,9 \text{ h} \approx 1 \text{ h}$) on obtient directement :

$$AUC(IV) = 1,44 \times B_0 = 1,44 \times 1,8 \cdot 10^4 = 2,6 \cdot 10^4 \text{ ng/mL.h}$$

23. $\sigma_{n-1}(C_{\max}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(297-240)^2 + \dots + (203-240)^2}{14-1}} = 75 \text{ ng/mL}$

$$U(C_{\max}) = k \cdot \frac{\sigma_{n-1}(C_{\max})}{\sqrt{n}} = 2,16 \times \frac{75}{\sqrt{14}} = 43 \text{ ng/mL} \text{ donc } C_{\max} = (140 \pm 43) \text{ ng/mL}$$

Partie 3 : Des bicarbonates innovants

24. Dans une solution, une espèce chimique A prédomine sur une espèce chimique B si la concentration de A est supérieure à celle de B ($[A] > [B]$).

En chimie des solutions, cette notion permet de connaître la nature des espèces chimiques majoritaires en solution et susceptibles de réagir.

25. Formules utiles :

- $\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right)$ (1)

- $\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right)$ (2)

- $c_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ (3)

(2) donne : $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] \times 10^{\text{pKa}_2 - \text{pH}}$

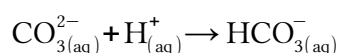
(1) donne : $[H_2CO_3] = [HCO_3^-] \times 10^{pK_{a1} - pH} = [CO_3^{2-}] \times 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH}$

(3) donne : $\frac{[CO_3^{2-}]}{c_0} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a2} - pH} + 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH}}$

Finalement : $\frac{[CO_3^{2-}]}{c_0} = \frac{1}{1 + 10^{6,3 - 8,8} + 10^{6,3 + 10,4 - 2 \times 8,8}} = \frac{1}{41} = 2,4\%$ donc $[CO_3^{2-}] \ll c_0$.

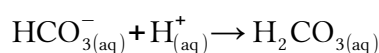
26. 2^{ème} ligne : La dissolution du carbonate de sodium libère des ions carbonate CO_3^{2-} basiques.

- L'équation de réaction associée au 1^{er} saut de pH est :



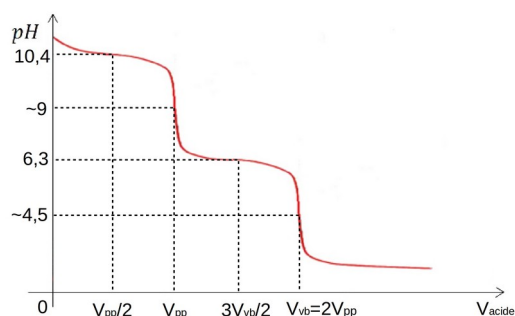
L'équivalence est atteinte au volume V_{pp} est fait virer la phénolphthaléine de rose à incolore.

- L'équation de réaction associée au 2^{ème} saut de pH est :

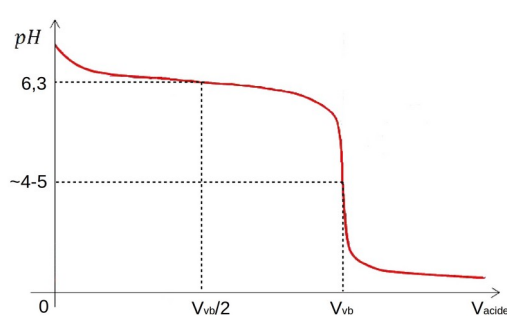


L'équivalence est atteinte au volume $V_{vb} = 2 \times V_{pp}$ car il faut d'abord transformer les ions carbonate CO_3^{2-} en ions hydrogénocarbonates HCO_3^- puis en dihydrogénocarbonate H_2CO_3 ce qui nécessite de verser 2 fois plus d'acide que pour le premier saut. Ce saut fait virer le vert de bromocrésol de bleu à jaune.

↓ Courbe de pH de la 2^e ligne



↓ Courbe de pH de la 3^e ligne

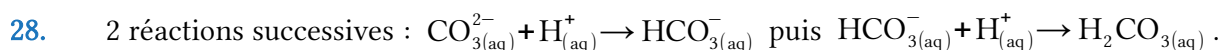


3^e ligne : La dissolution de l'hydrogénocarbonate de sodium libère des ions carbonate HCO_3^- basiques.

- La première équivalence est atteinte avant même de commencer le dosage, car la solution ne contient pas d'ions carbonates CO_3^{2-} donc $V_{pp} = 0$ mL. La phénolphthaléine est déjà incolore.
- Pour atteindre la 2^e équivalence il faut faire réagir les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- en versant un volume $V_{vb} > 0$ mL d'acide. La variation de pH fera virer le vert de bromocrésol de bleu à jaune.

27. À la première équivalence : $n_i(CO_3^{2-}) = n_v(H^+)$ soit $c_1 \cdot V_{base} = c_{acide} \cdot V_{pp}$

Finalement : $c_1 = \frac{c_{\text{acide}} \times V_{\text{pp}}}{V_{\text{base}}} = \frac{0,109 \times 8,2}{10,0} = 0,089 \text{ mol/L}$



À la 2^{ème} équivalence : $2n_1(\text{CO}_3^{2-}) + n_1(\text{HCO}_3^-) = n_{\text{v, total}}(\text{H}^+)$ soit $(2c_1 + c_2) \cdot V_{\text{base}} = c_{\text{acide}} \cdot V_{\text{vb}}$

Finalement : $c_2 = \frac{c_{\text{acide}} \times V_{\text{vb}}}{V_{\text{base}}} - 2c_1 = \frac{0,109 \cdot 10^{-3} \times 19,1 \cdot 10^{-3}}{10,0} - 2 \times 0,089 = 0,030 \text{ mol/L}$

29. $\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}\right) = \text{pKa}_2 + \log\left(\frac{c_1}{c_2}\right) = 10,4 + \log\left(\frac{0,089}{0,030}\right) = 10,9$

30. Quantité de matière d'acide chlorhydrique à prélever :

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times V_{\text{total}} = 250 \cdot 10^{-3} \times 0,10 = 0,025 \text{ mol}$$

Masse d'acide chlorhydrique correspondante :

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \times M(\text{HCl}) = 0,025 \times 36,5 = 0,91 \text{ g}$$

Masse de solution à prélever :

$$m_{\text{solution}} = \frac{m(\text{HCl})}{\%_m(\text{HCl})} = \frac{0,91}{0,37} = 2,5 \text{ g}$$

Volume de solution correspondante :

$$V_{\text{prélevée}} = \frac{m_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{solution}}}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}} = \frac{2,5}{1,19 \times 1,0} = 2,1 \text{ mL}$$

Protocole :

- S'équiper de lunettes de protection, de gants et d'une blouse (l'acide chlorhydrique à 37 % est très corrosif).
- Dans un bécher, prélever 2,1 mL d'acide chlorhydrique à 37 % à l'aide d'une pipette graduée de 5 mL et d'une propipette.
- Verser l'acide dans une fiole jaugée de 250 mL contenant déjà 100 mL d'eau distillée (on verse toujours l'acide dans l'eau car sa dilution est fortement exothermique).
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, agiter.

31. On a $c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)/M(\text{NaHCO}_3)}{V_{\text{équ}}} = \frac{0,140/84}{0,0152} = 0,110 \text{ mol/L}$

$$\begin{aligned} \delta c(\text{HCl}) &= k \times c(\text{HCl}) \times \sqrt{\left(\frac{\delta m(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{NaHCO}_3)}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{\text{équ}}}{V_{\text{équ}}}\right)^2} \\ &= 2 \times 0,110 \times \sqrt{\left(\frac{0,3}{140}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{15,2}\right)^2} = 0,001 \text{ mol/L (avec 1 seul chiffre significatif)} \end{aligned}$$

Finalement $c(\text{HCl}) = (0,110 \pm 0,001) \text{ mol/L}$ ou $0,109 \text{ mol/L} \leq c(\text{HCl}) \leq 0,111 \text{ mol/L}$

32. Problématique : En tant que technicien·ne de contrôle qualité tu es chargé·e de vérifier que la concentration en ions hydrogénocarbonates de l'eau contenue dans une bouteille d'Évian est conforme à celle annoncée.

But de l'épreuve : Tester les compétences expérimentales des élèves.

Questions et appel professeur :

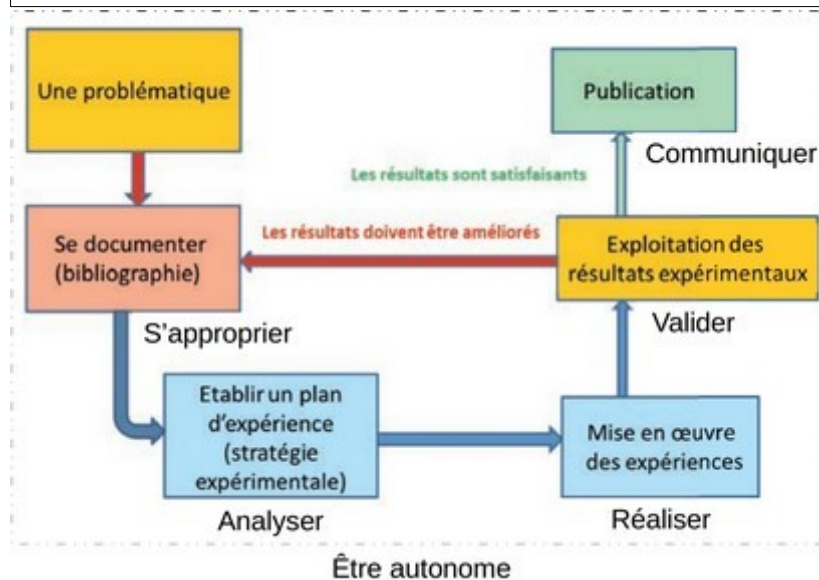
1) Sur un même axe de pH : (compétence S'APPROPRIER)

- Trace le diagramme de prédominance associé aux espèces $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
- Trace le diagramme de prédominance associé aux espèces $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

2) Pour doser les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- de l'eau d'Évian faut-il utiliser l'acide fort H_3O^+ ou la base forte OH^- comme espèce titrante ? Justifie. (compétence : ANALYSER)

👉 Appel n°1 : Appeler le professeur pour qu'il vérifie le choix de l'espèce titrante.

33.

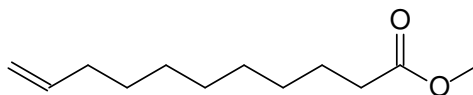


34. Critique : Ce diagramme oublie certaines connexions entre les différentes étapes ainsi :

- les publications peuvent constituer la bibliographie de l'étape « Se documenter ».
- la problématique peut être issue de l'étape « Exploitation des résultats expérimentaux ».

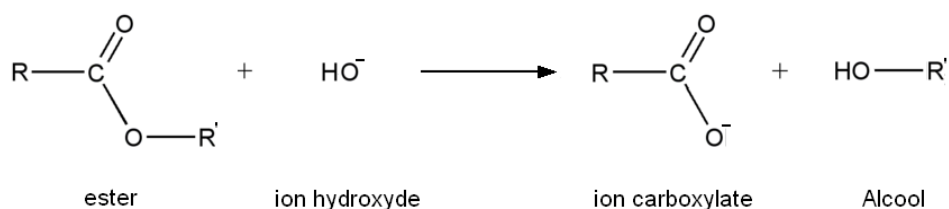
Partie 4 : L'innovation en marche

35. Formule topologique de l'undécylénate de méthyle :

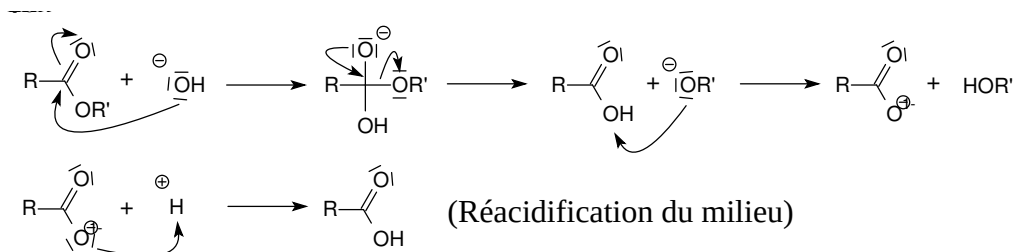


36. On note $R = \text{CCCCCCCCC=}$ et $R' = \text{CH}_3$.

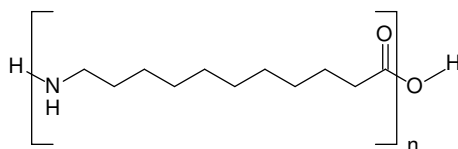
Réaction d'hydrolyse basique d'un ester (saponification) :



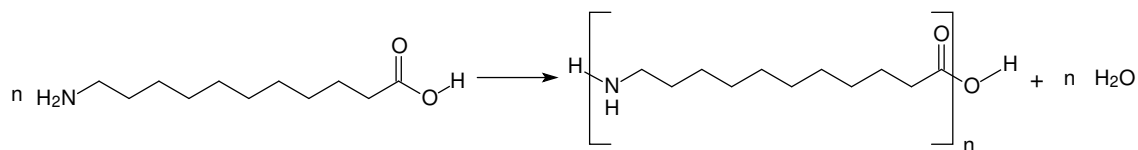
Mécanisme :



37. Structure du Rilsan 11 :



Il s'agit d'une polycondensation :



38. Un thermoplastique est un plastique qui ramollit lorsque qu'il est chauffé.

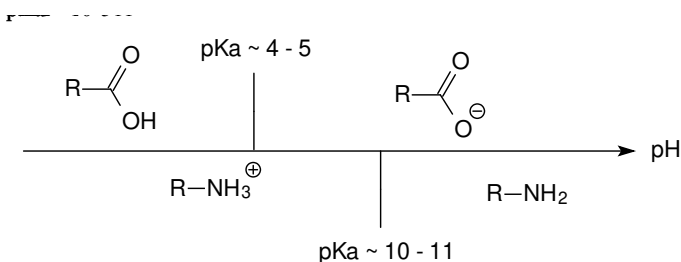
Un polymère semi-cristallin possède une structure partiellement ordonnée à froid.

La transition vitreuse désigne le passage de la phase désordonnée à celle semi-cristalline lorsque le polymère refroidit.

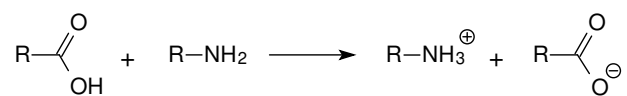
39. Le monomère du Rilsan 11 possède :

- Un groupe carboxyle (acide carboxylique linéaire saturé) de $\text{pK}_{\text{a}\alpha} \approx 4 - 5$
- Un groupe amine primaire de $\text{pK}_{\text{a}\beta} = 10 - 11$

Le diagramme de prédominance associé à ces deux groupes fonctionnels est :



Le groupe carboxyle acide et le groupe amine primaire basique ont des domaines de prédominance disjoints. Ils réagissent donc l'un sur l'autre selon la réaction parasite suivante :



Ce qui empêche la polymérisation des monomères.