

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

2018 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

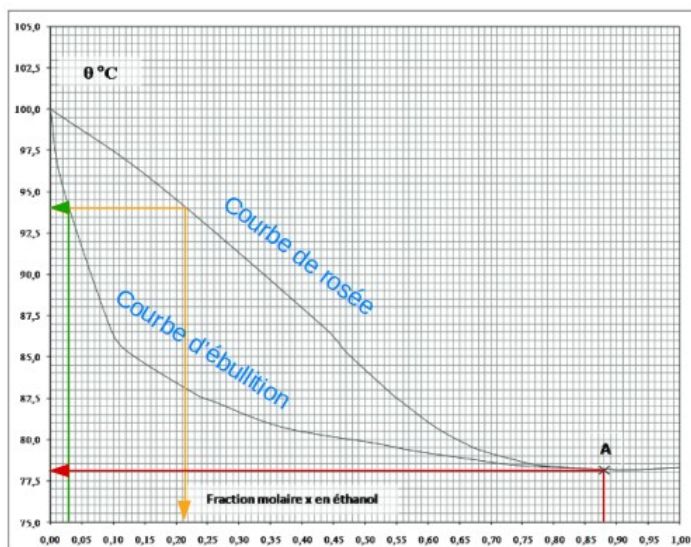
Partie A – Biocarburant à base d'éthanol.....	1
1 – Filières de production de bioéthanol	
2 – Avantages et inconvénients de l'éthanol	
3 – Contenu énergétique	
4 – Problèmes de corrosion	
Partie B – Produire autrement : principes de la chimie verte.....	6
B.1 – Notion d'économie d'atomes	
5 – Formation du triène 5	
6 – Formation du composé cyclique 4 par RCM	
B.2 – Les polymères de l'acide lactique	

2018 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Partie A – Biocarburant à base d'éthanol

1 – Filières de production de bioéthanol

1.



1. Voir ci-contre.

2. Pour une fraction molaire en éthanol en entrée de colonne de $x = 0,03$, on lit : $T_{\text{ébullition}} = 93^{\circ}\text{C}$. La composition molaire en éthanol des vapeurs se lit sur la courbe d'ébullition: 21 %

3. Il s'agit d'un azéotrope.

4. En tête de colonne la fraction molaire en éthanol des vapeurs vaut $x = 0,88$ et on lit : $T_{\text{ébullition}} = 78^{\circ}\text{C}$.

Proposition de barème

1.1	1.2	1.3	1.4
0,5 + 0,5	0,5 (x) + 1 (T_{eb}) + 1 (comp.)	1 (azéotrope)	0,5 (x) + 1 (T_{eb})

2. L'azéotrope en sortie de colonne est un mélange, mais il se comporte comme un corps pur lorsqu'on le chauffe. Son ébullition se fait uniquement à $T = 78^{\circ}\text{C}$ et la composition des vapeurs produites est la même que celle du liquide en ébullition. L'azéotrope ne peut être distillé.

Autre difficulté possible : lecture du diagramme d'équilibre liquide-vapeur.

2 – Avantages et inconvénients de l'éthanol

3. La phase liquide étant une phase condensée on peut considérer que : $V_m^{\text{gaz}} \ll V_m^{\text{liq}}$

En considérant que le gaz est parfait on peut écrire : $P \times V_m^{\text{gaz}} = R \times T$

La relation de Clapeyron devient : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H \times P}{R \times T^2}$ soit $\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T^2} \times \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R}$

En intégrant on obtient : $\ln P = A - \frac{B}{T}$ avec $A = \text{Constante}$ et $B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R}$

4. $T = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$

L'équation d'Antoine donne :

- $\log(P/P^0) = -1,2$ soit $P = 10^{-1,2} = 0,058\text{ bar}$ pour l'éthanol
- $\log(P/P^0) = -0,79$ soit $P = 10^{-0,79} = 0,16\text{ bar}$ pour l'hexane
- $\log(P/P^0) = -1,9$ soit $P = 10^{-1,9} = 0,013\text{ bar}$ pour l'octane

Plus la pression de vapeur saturante est élevée plus le liquide est volatil.



L'éthanol a une volatilité comparable à celles des hydrocarbures constitutifs de l'essence.

5. $T_{\text{éb}}(\text{octane}) = 126^\circ\text{C}$ et $T_{\text{éb}}(\text{hexane}) = 69^\circ\text{C}$.

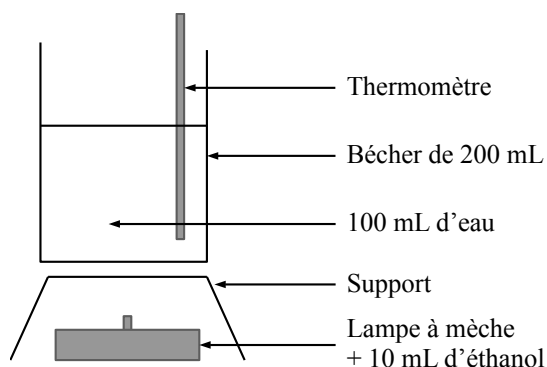
L'octane a une température d'ébullition plus élevée que l'hexane, car les molécules d'octane possèdent davantage de carbone et d'hydrogène ce qui leur permet de former plus de liaisons faibles de type Van Der Waals entre elles.

6. L'éthanol et l'eau sont deux espèces chimiques polaires. De plus ces molécules sont susceptibles de former des liaisons hydrogènes ce qui favorise leur miscibilité.

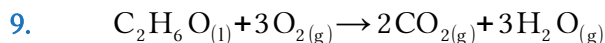
7. Le butan-1-ol peut également former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, en revanche cette molécule possède une chaîne carbonée plus longue. Le butan-1-ol ne sera donc pas miscible en toute proportion avec l'eau c'est un avantage pour un carburant.

3 – Contenu énergétique

8. Proposition d'expérience : pratiquer la combustion de l'éthanol pour réchauffer le contenu d'un bécher (schéma ci-dessous). Faire peser la lampe à éthanol et la température de l'eau avant et après combustion.



L'élève constatera que la masse d'éthanol a diminué tandis que la température de l'eau du bécher a augmenté. On pourra demander à l'élève d'identifier le type d'énergie consommée et le(s) type(s) d'énergie(s) produite(s).



10. Pour 1 kg d'éthanol :
$$n(\text{éthanol}) = \frac{m(\text{éthanol})}{M(\text{éthanol})} = \frac{1000}{46,1} = 21,7 \text{ mol}$$

L'enthalpie de combustion de l'éthanol vaut :

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{éthanol}) &= -\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -(-277,69) - 3 \times 0 + 2 \times (-393,51) + 3 \times (-241,83) \\ &= -1234,82 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

D'où le pouvoir énergétique de l'éthanol :

$$\text{PE}(\text{éthanol}) = n(\text{éthanol}) \times \Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{éthanol}) = 21,7 \times (-1234,82) = -26,8 \text{ MJ}$$

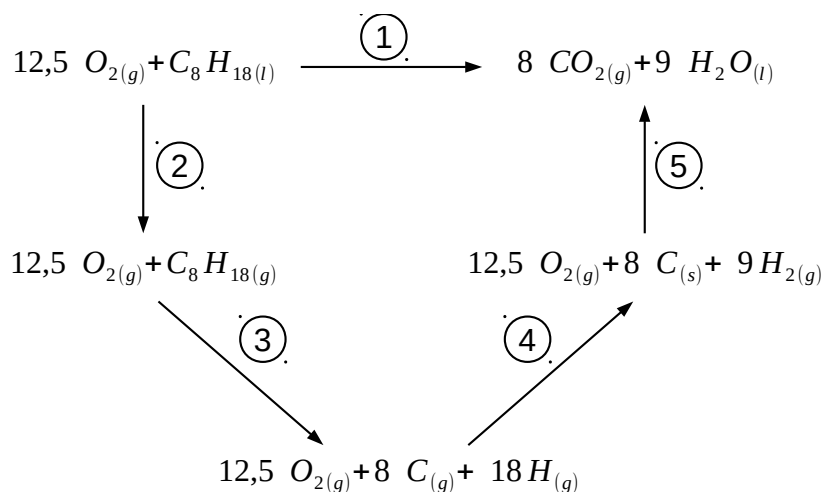
11. Les carburants étant livrés au litre, calculons les énergies volumiques EV de l'essence et du E85 (énergie libérée par la combustion de 1 L de ces carburants).

L'énergie libérée par la combustion d'un carburant est donnée par :

$$E = n \times |\Delta_{\text{comb}} H^\circ| = \frac{m}{M} \times |\Delta_{\text{comb}} H^\circ| = \frac{\rho \times V}{M} \times |\Delta_{\text{comb}} H^\circ| \text{ soit } E_v = \frac{\rho \times |\Delta_{\text{comb}} H^\circ|}{M}$$

Il faut calculer l'enthalpie de combustion de l'essence et de l'éthanol.

- D'après la question 10, $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -1235 \text{ kJ/mol}$.
- Modélisons l'essence par de l'octane pur. Le cycle de Hess qui suit décompose son équation de combustion complète.



La loi de Hess donne :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \Delta_{R1} H^\circ = \Delta_{R2} H^\circ + \Delta_{R3} H^\circ + \Delta_{R4} H^\circ + \Delta_{R5} H^\circ$$

Avec :

$$\circ \Delta_{R2} H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 41,5 \text{ kJ/mol}$$

- $\Delta_{R3} H^\circ = 7 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(C-C) + 18 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(C-H) = 7 \times 345 + 18 \times 415 = 9885 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta_{R4} H^\circ = -8 \Delta_{\text{sub}} H^\circ(C) - 9 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(H-H) = -8 \times 716,7 - 9 \times 436 = -9657,6 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta_{R5} H^\circ = 8 \Delta_f H^\circ(CO_2) + 9 \Delta_f H^\circ(H_2O) = -8 \times 393,51 - 9 \times 241,83 = -5324,55 \text{ kJ/mol}$

Finalement : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(C_8H_{18}) = 41,5 + 9885 - 9657,6 - 5324,55 = -5056 \text{ kJ/mol}$

- Pour l'essence on obtient l'énergie volumique suivante :

$$E_V(\text{essence}) = \frac{0,70 \times 5056}{114,2} = 31 \text{ kJ/L}$$

- Pour le carburant E85 (15 % d'octane + 85 % d'éthanol) on obtient :

$$E_V(E85) = 0,15 \times \frac{0,70 \times 5056}{114,2} + 0,85 \times \frac{0,79 \times 1235}{46,1} = 23 \text{ kJ/L}$$

L'utilisation du carburant E85 à la place de l'essence entraîne une surconsommation :

$$Sc = \frac{E_V(\text{essence}) - E_V(E85)}{E_V(\text{essence})} \times 100 = \frac{31 - 23}{31} \times 100 = 26 \%$$

4 – Problèmes de corrosion

12. Dans les espèces chimiques Al^{3+} , Al_2O_3 et AlO_2^- l'aluminium est à l'état d'oxydation +III. Ces espèces oxydantes prédominent dans les 3 domaines supérieurs. À pH faible, $[OH^-]$ est faible, c'est l'ion Al_{3+} qui prédomine, puis vient le solide Al_2O_3 (ou $Al(OH)_3$) et enfin l'ion AlO_2^- (ou $Al(OH)_4^-$) à pH élevé.

En dessous c'est l'aluminium solide Al qui prédomine avec un nombre d'oxydation nul.

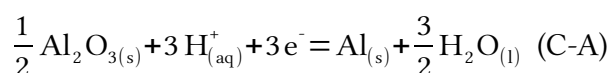
Domaine A $\rightarrow Al_{(s)}$ (immunité)

Domaine B $\rightarrow Al^{3+}_{(aq)}$ (corrosion)

Domaine C $\rightarrow Al_2O_{3(s)}$ (passivation)

Domaine D $\rightarrow AlO_{2-(aq)}$ (corrosion)

13. L'équation de réaction correspondant à l'équilibre C-A est :

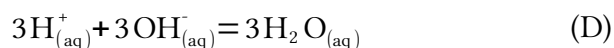
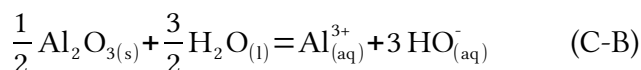


La relation de Nernst donne :

$$E_{C-A} = E^\circ_{C-A} - \frac{RT}{n_e F} \cdot \ln(K) = E^\circ_{C-A} - 0,02 \cdot \log(K) \quad \text{car} \quad \frac{RT \cdot \ln(10)}{F} = 0,06 \quad \text{et} \quad n_e = 3$$

Ici $\log K = \log \frac{1}{[H^+]^3} = 3 \text{ pH}$ donc $E_{C-A} = E^\circ_{C-A} - 0,06 \text{ pH}$

Il reste à calculer E°_{C-A} . Remarquons que $(C-A) = (C-B) + (B-A) + (D)$ avec :



La loi de Hess donne : $\Delta_r G^\circ_{C-A} = \Delta_r G^\circ_{C-B} + \Delta_r G^\circ_{B-A} + \Delta_r G^\circ_D$

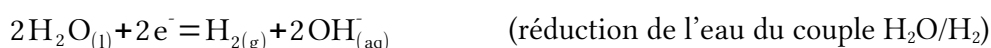
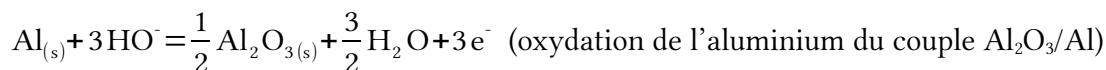
Soit : $-n_e \cdot F \cdot E^\circ_{C-A} = -R \cdot T \cdot \ln K_{C-B} - n_e \cdot F \cdot E^\circ_{B-A} - R \cdot T \cdot \ln K_D$

On en déduit :

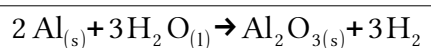
$$E^\circ_{C-A} = 0,02 \times (\log K_{C-B} + 3 \log K_D) + E^\circ_{B-A} = 0,02 \times (-36,3 + 3 \times 14) + (-1,67) = -1,56 \text{ V}$$

Finalement : $E_{C-A} = -1,56 - 0,06 \text{ pH}$

En milieu aqueux, les domaines de l'eau (entre a et b) et celui de l'aluminium (A) sont disjoints, ils réagissent l'un sur l'autre selon les demie-équations suivantes :



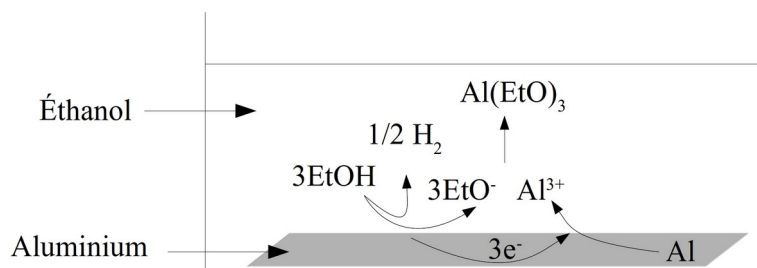
Finalement on obtient l'équation de passivation suivante :



14. À l'anode l'aluminium est oxydé : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$

À la cathode l'éthanol est réduit : $\text{EtOH} + e^- \rightarrow \text{OEt}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$

15. Schéma de la pile de corrosion :



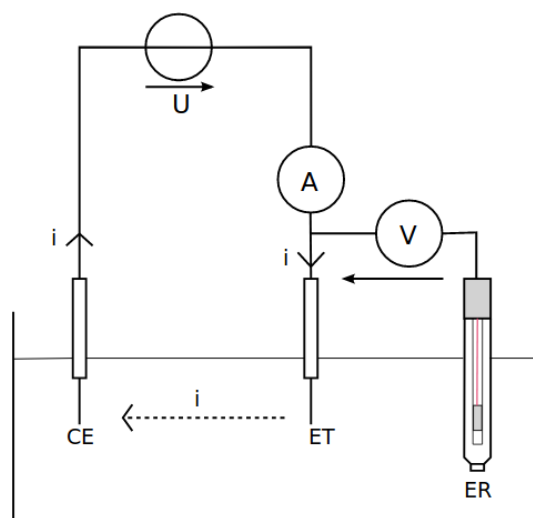
16. Le générateur de tension est réglable.

L'électrode de travail (ET) est en alliage d'aluminium.

L'électrode de référence (ER) est en Ag/AgCl.

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) est en platine, elle sert à fermer le circuit électrique pour laisser passer le courant de polarisation i .

Schéma du montage de voltampérométrie →



17. Lorsqu'il y a une oxydation sur ET, les électrons vont de ET vers CE via les fils. Le courant électrique i va alors de CE vers ET via les fils et il s'agit d'un courant anodique positif. La

valeur absolue de ce courant doit augmenter lorsque la tension E imposée par le générateur augmente. On en déduit que les courants anodiques sont représentés par les courbes a et c et que les courants cathodiques correspondent aux courbes b et d.

Les portions (a) et (c) correspondent à l'oxydation de l'aluminium du couple Al^{3+}/Al .

Les portions (b) et (d) correspondent à la réduction de l'éthanol du couple EtOH/EtO^- .

18. Le potentiel de corrosion est lu pour $i_{\text{corrosion}} = 0 \text{ A}$.

Pour l'expérience « éthanol seul » on lit graphiquement : $E_{\text{corrosion}} = -0,15 \text{ V vs SSE}$.

Pour l'expérience « éthanol + AlCl_3 à 1 mol/L » on lit : $E_{\text{corrosion}} = -0,75 \text{ V vs SSE}$.

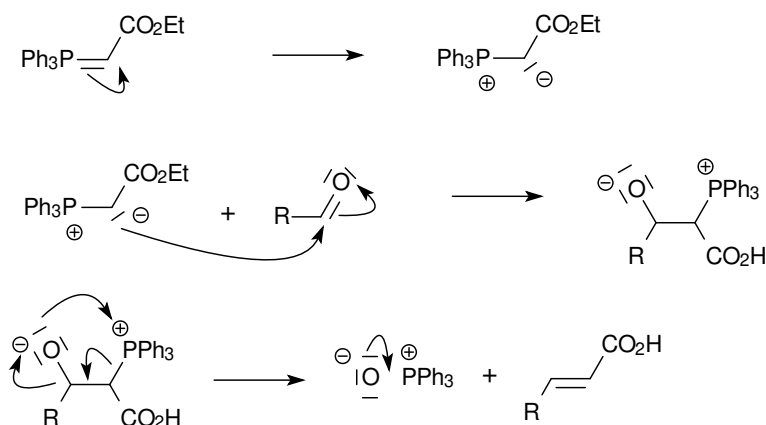
Partie B – Produire autrement : principes de la chimie verte

B.1 – Notion d'économie d'atomes

5 – Formation du triène 5

19. Il s'agit de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire pour former un aldéhyde. Elle peut être faite à l'aide de permanganate de potassium KMnO_4 (en quantité équimolaire).

20. Il s'agit d'une réaction de Wittig (addition d'un ylure de phosphore nucléophile sur un composé carbonylé électrophile).



21. Calculons les masses molaires des réactifs et du produit désiré.

$$M(\text{I}, \text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}^+) = M(\text{I}) + M(\text{P}) + M(\text{C}) \times (3 \times 6 + 1 + 1 + 2) + M(\text{H}) \times (3 \times 5 + 2 + 5) + M(\text{O}) \times 2$$

$$= 126,9 + 31 + 12 \times 22 + 1,0 \times 22 + 16 \times 2 = 475,9 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}) = M(\text{C}) \times 4 + M(\text{H}) \times 9 + M(\text{Li}) = 12 \times 4 + 1,0 \times 9 + 6,9 = 63,9 \text{ g/mol}$$

$$M(7) = M(\text{RCHO}) = 420,1 \text{ g/mol (voir énoncé)}$$

$$M(8) = M(7) - M(\text{O}) + M(\text{C}) + M(\text{H}) + M(\text{CO}_2\text{Et}) = 420,1 - 16 + 12 + 1 + 73 = 490,1 \text{ g/mol}$$

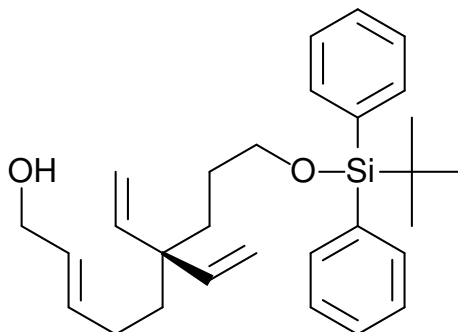
Remarque : on peut aussi calculer $M(8)$ avec la formule topologique donnée dans l'énoncé

Le pourcentage d'économie d'atome vaut :

$$P_{ea} = \frac{M(8)}{M(\text{IPh}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}) + M(\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}) + M(7)} = \frac{490,1}{420,1 + 63,9 + 475,9} = 0,51 = 51\%$$

Un peu plus de la moitié de la masse des atomes investis se retrouve dans le produit.

22. Formule topologique de (9) :



23. L'époxydation de 9 peut être effectuée en utilisant un peracide.
24. Le peroxyde de tertiobutyle tBuOOH est le réactif et L-(+)-DIPT est un catalyseur chiral permettant d'accélérer la réaction.
25. Dans une époxydation classique, la stéréochimie autour de la double liaison C=C impliquée est conservée. L'intérêt de l'époxydation asymétrique de Katsuki-Sharpless est qu'elle est stéréosélective : elle permet de choisir la stéréochimie du produit à partir de celle du tartrate.
26. Une époxydation consiste à briser une des deux liaisons d'une double liaison C=C pour la remplacer par un pontage oxygène. Sur le composé 8, il y a trois sites possibles (TBDPS mis à part) pour réaliser une époxydation. Statistiquement on devrait donc obtenir 3 produits différents et en mêmes quantités à l'issue de l'époxydation. Or d'après la formule de 10, un seul des 3 produits est obtenu donc l'époxydation n'a eu lieu que sur un des trois sites. On dit que cette époxydation est régiosélective.

6 – Formation du composé cyclique 4 par RCM

27. Le précurseur de catalyseur est $M=\text{CHPh}$ et le catalyseur est $M=$.
28. Sur la figure 7, il faut rajouter le sous-produit 4' : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. On obtient : $5 \rightarrow 4 + 4'$
29.
$$P_{ea} = \frac{M(4)}{M(5)} = \frac{M(5) - M(4')}{M(5)} = \frac{448,1 - 28}{448,1} = 0,94 = 94\%$$

Le pourcentage d'économie d'atome de la RCM est excellent. Pour l'ensemble de la synthèse, ce pourcentage est limité par celui de l'étape $7 \rightarrow 8$.

30. Il s'agissait d'Yves Chauvin, colauréat du prix Nobel 2005 pour ses travaux sur la métathèse.

B.2 – Les polymères de l'acide lactique

31. Question 1.1.1 : Tu as indiqué le nom des familles associées aux groupes fonctionnels mais pas le nom de la molécule.

Question 1.1.2 : Tu indiques le nom des familles chimiques (alcool, acide carboxylique) alors qu'il fallait donner le nom des groupes fonctionnels (hydroxyle, carboxyle).

Question 1.1.3 : Le critère de chiralité est à revoir. Ici, il n'y a qu'un seul carbone asymétrique, donc il faut représenter 2 stéréoisomères (en représentation de Cram).

Question 1.2.1 : Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

Question 1.2.2 : Il y a 4 groupes de protons équivalents, donc on doit observer 4 signaux RMN. Il faut préciser la valeur de la multiplicité ($n+1$) pour chacun de ces signaux.

Question 2.1 : La polymérisation est lente, car elle dure 30 minutes.

Question 2.3 : Un catalyseur n'augmente pas le rendement d'une réaction mais seulement sa vitesse.

Question 2.4.1 : Les flèches indiquent les déplacements des doublets d'électrons et ces doublets peuvent se fixer sur un atome (doublet non liant) ou former une nouvelle liaison donc les flèches n'arrivent jamais dans le vide.

Question 2.4.2 : Il manque la catégorie de chacune des réactions : addition électrophile (a), addition nucléophile (b), élimination (d et e).

32. Les compétences non acquises par l'élève sont :

- Associer un groupe caractéristique à une fonction ...
- Relier la multiplicité d'un signal RMN au nombre de voisins équivalents
- Identifier les atomes de carbones asymétriques d'une molécule donnée.
- Utiliser la représentation de Cram
- Déterminer la catégorie d'une réaction ...
- Pour ... un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbes les sites donneurs et accepteurs ...

33. Activité de remédiation : Fournir à l'élève un fichier .cml du (R)-2-hydroxy-2-méthylbutanal et un accès au logiciel Avogadro avec notice. En s'aidant de la représentation 3D affichée par Avogadro, demander à l'élève de fournir le travail suivant :

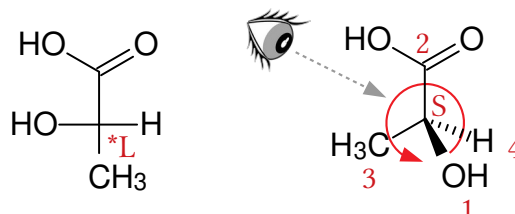
- donner la représentation de Cram de cette molécule.
- identifier le carbone asymétrique et représenter l'autre énantiomère.
- identifier les 2 groupes caractéristiques de la molécule et donner les fonctions associées

34. Le L (respectivement D) indique que, en représentation de Fischer, le substituant du dernier carbone asymétrique est du côté gauche (respectivement à droite).

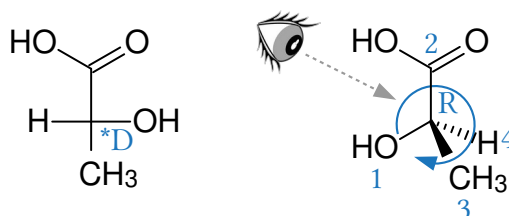
L'acide (DL)-lactique est un mélange racémique (50 % d'énantiomère L + 50 % de D)

Remarque : En représentation de Fischer, la chaîne principale est verticale, le carbone le plus oxydé est placé « vers le fond » et apparaît en haut et les autres liaisons sont horizontales.

35. Représentation de l'acide (L)-lactique ou (S)-lactique :



Représentation de l'acide (D)-lactique ou (R)-lactique :



Remarque : les substituants du carbone asymétrique sont classés selon les règles CIP.

36. La pureté optique de l'échantillon vaut :

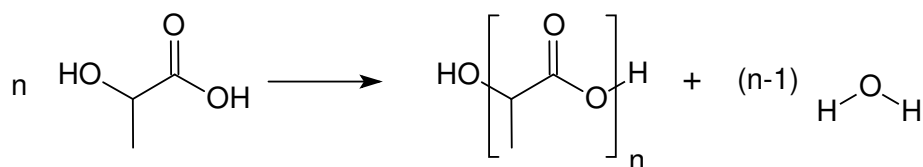
$$po = \frac{\alpha_{\text{mesurée}}}{\alpha_{\text{max}}} \times 100 = \frac{\alpha_{\text{mesuré}}}{c \times \alpha_s \times l} = \frac{10,5}{3,8 \times 2,0 \times 1,500} \times 100 = 92\%$$

L'activité optique de l'échantillon est donnée par :

$$\alpha_{\text{mesurée}} = ee \times c \times \alpha_s \times l \quad \text{avec} \quad x_s - x_R = ee = po \quad \text{et} \quad x_s + x_R = 1$$

$$\text{On en déduit : } x_s = \frac{1+po}{2} = \frac{1+0,92}{2} = 96\% \quad \text{et} \quad x_R = \frac{1-po}{2} = \frac{1-0,92}{2} = 4\%$$

37. Le PLA se forme par polycondensation de l'acide lactique.



La masse molaire d'un motif vaut :

$$M(C_3H_4O_2) = 3 \times M(C) + 4 \times M(H) + 2 \times M(O) = 3 \times 12 + 4 \times 1,0 + 2 \times 16 = 72 \text{ g/mol}$$

Le PLA fait partie de la famille des polyesters (linéaires).