

SESSION 2021

**CAPES
CONCOURS EXTERNE
ET CAFEP**

SECTION : PHYSIQUE-CHIMIE

COMPOSITION

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

► **Concours externe du CAPES de l'enseignement public :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B E	1 5 0 0 F	1 0 1	0 4 3 0

► **Concours externe du CAFEP/CAPES de l'enseignement privé :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B F	1 5 0 0 F	1 0 1	0 4 3 0

ÉPREUVE DE COMPOSITION

Remarques générales

Les questions proposées sont de natures variées : restitution de connaissances, question ouverte, analyse de documents, résolution de problème, etc. Le barème tient compte de la durée nécessaire à la résolution des différentes questions.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

« *Chaque difficulté rencontrée doit être l'occasion d'un nouveau progrès* »

P. de Coubertin (1863-1937)

Le sport occupe une place centrale dans la société du fait d'une forte exposition médiatique et des nombreuses vertus qui lui sont prêtées.

Portés par des enjeux commerciaux grandissants, différents domaines de l'industrie chimique ont développé de nouveaux matériaux innovants et plus performants, des produits nutritionnels améliorant la réponse de l'organisme du sportif, et des nouvelles molécules pharmaceutiques visant à soigner efficacement les pathologies ou à favoriser la récupération. Si ces améliorations scientifiques ont bénéficié au sportif occasionnel elles posent également la problématique du dopage.

L'objectif de ce sujet est d'explorer quelques exemples dans lesquels la chimie a pleinement intégré le monde du sport afin de permettre une optimisation des performances. Il se compose de trois parties indépendantes :

1^{ère} Partie : Des matériaux innovants au service de la performance.

2^{ème} Partie : Optimiser les apports énergétiques – l'alimentation du sportif.

3^{ème} Partie : Étude d'un produit dopant.

Des documents annexes accompagnent le sujet. **L'Annexe 5 est un Document-réponse À RENDRE OBLIGATOIREMENT AVEC LA COPIE.**

Annexe 1- Données générales

Annexe 2- Titrage des ions calcium et magnésium

Annexe 3- Extraits du Bulletin Officiel

Annexe 4- Devoir de terminale

Annexe 5- Document-réponse À RENDRE OBLIGATOIREMENT AVEC LA COPIE

1^{ère} Partie : Des matériaux innovants au service de la performance.

Au cours du XX^{ème} siècle, des innovations dans le domaine des textiles sont à l'origine de l'apparition des premiers vêtements techniques conçus pour la pratique sportive. Par exemple, le Gore-Tex® est une membrane imperméable à l'eau liquide mais laissant passer la vapeur d'eau issue de la transpiration. Ce matériau correspond à du polytétrafluoroéthylène (PTFE) étiré après chauffage. Ce procédé permet la création d'une surface microporeuse comprenant plus d'un milliard de pores par centimètre carré. La **Figure 1** représente l'image de la structure du Gore-Tex® obtenue par microscopie.

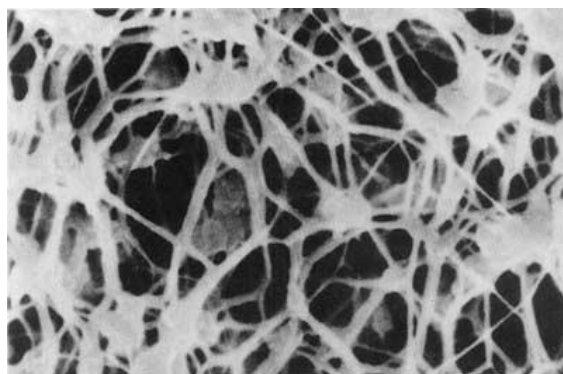


Figure 1 : Image de la structure du Gore-Tex® obtenue par microscopie - grossissement 40000. Source : Ody, p., *Learning Science Through the Textile and Clothing Industry*, 1990.

- Q1.** Écrire l'équation chimique de formation du polytétrafluoroéthène, encore appelé polytétrafluoroéthylène (PTFE) à partir de tétrafluoroéthène, et donner le motif de ce polymère.
- Q2.** À l'aide d'une mesure sur la **Figure 1**, évaluer l'ordre de grandeur du diamètre des pores du Gore-Tex®, puis expliquer les propriétés énoncées précédemment : « le Gore-Tex® (...) est une membrane imperméable à l'eau liquide mais laissant passer la vapeur d'eau issue de la transpiration ».
- Q3.** Pour illustrer le principe des synthèses écoresponsables en classe de terminale (spécialité Physique Chimie), un professeur choisit l'exemple du procédé de production du PTFE par Dupont®. Le procédé initial utilisait des solvants chlorofluorocarbonés, aujourd'hui interdits, avant d'être remplacés par l'eau. Désormais, l'eau est abandonnée au profit du dioxyde de carbone supercritique comme solvant. La séance de deux heures est réalisée en classe dédoublée (16 élèves), et se conclue par une présentation orale. Proposer une problématique. Formuler un exemple de réponse à cette problématique, en lien avec le programme, à communiquer aux élèves lors du bilan de la séance.

Afin de comprendre la structure du PTFE, les propriétés du perfluorobutane (C₄F₁₀) et du butane sont comparées. La **Figure 2** présente l'évolution de l'énergie potentielle du perfluorobutane et du butane en fonction de l'angle dièdre φ défini dans la même figure.

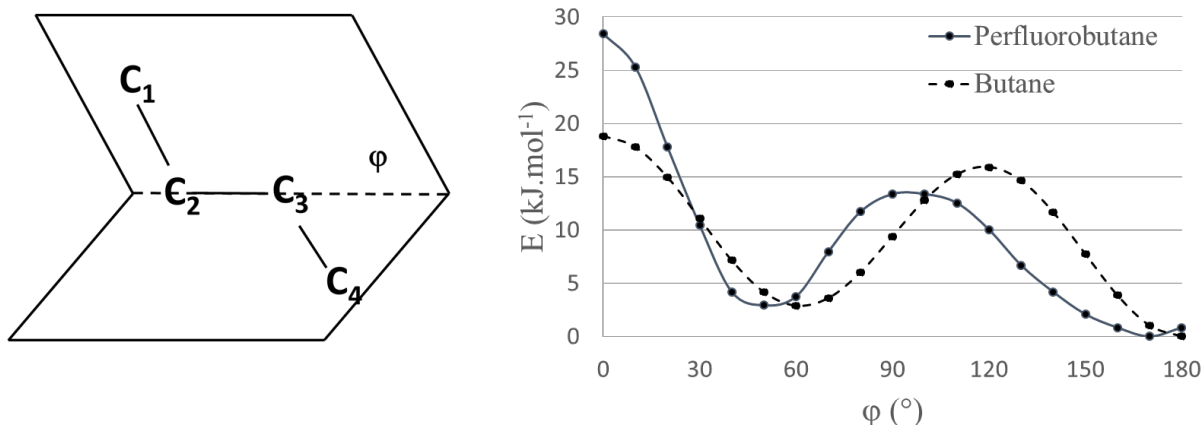


Figure 2 : à gauche : représentation de l'angle dièdre ϕ ; à droite : évolution de l'énergie potentielle du perfluorobutane et du butane en fonction de l'angle dièdre ϕ . Les points sont reliés pour donner une meilleure lisibilité.

La **Figure 3** représente les conformations respectivement en « zigzag plane » d'une chaîne de polyéthylène et en hélice du PTFE.

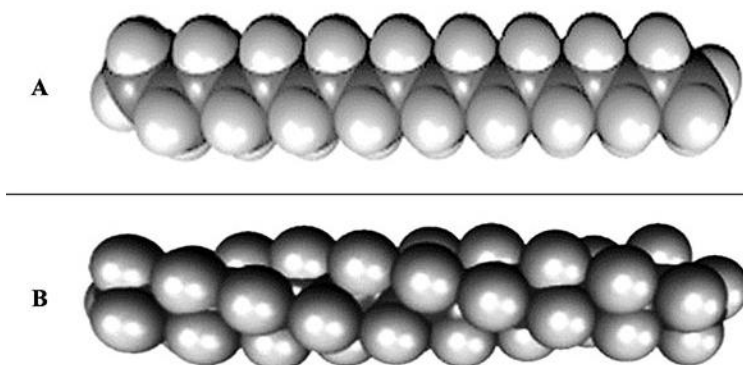


Figure 3 : A : conformation « zigzag plane » d'une chaîne de polyéthylène ; B : conformation en hélice du PTFE.

- Q4.** Représenter en projection de Newman selon l'axe de la liaison $\text{C}_2\text{-C}_3$, les conformations associées à tous les minima et tous les maxima d'énergie potentielle du butane. Expliquer qualitativement les différences d'énergie observées.
- Q5.** Comparer la différence de stabilité du perfluorobutane et du butane pour la valeur de l'angle dièdre $\phi = 0^\circ$.
- Q6.** À l'aide des informations contenues dans la **Figure 2**, justifier les conformations adoptées par les deux chaînes de polymères présentées dans la **Figure 3**.

2^{ème} Partie : Optimiser les apports énergétiques – l'alimentation du sportif.

Pour produire de l'énergie indispensable au fonctionnement des muscles, les cellules du corps humain sont capables d'utiliser le glucose pour produire un intermédiaire

énergétique : l'adénosine triphosphate ou ATP. Cette partie présente quelques aspects spécifiques de l'alimentation du sportif, en particulier l'utilisation du glucose et de son précurseur courant dans l'alimentation, le saccharose, pour la production énergétique.

1) Du saccharose au glucose, le « carburant » du sportif.

La molécule de saccharose est présentée dans la **Figure 4**. Le saccharose est hydrolysé en milieu acide, comme par exemple dans l'estomac, mais aussi par voie enzymatique au niveau de l'intestin grêle grâce notamment à l'enzyme appelée invertase. Les produits obtenus sont le *D*-fructose et le *D*-glucose, selon le bilan présenté dans la **Figure 5**.

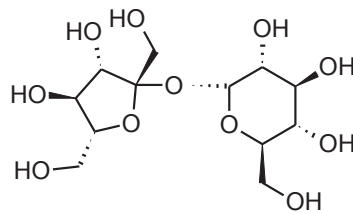


Figure 4 : Structure chimique de la molécule de saccharose.

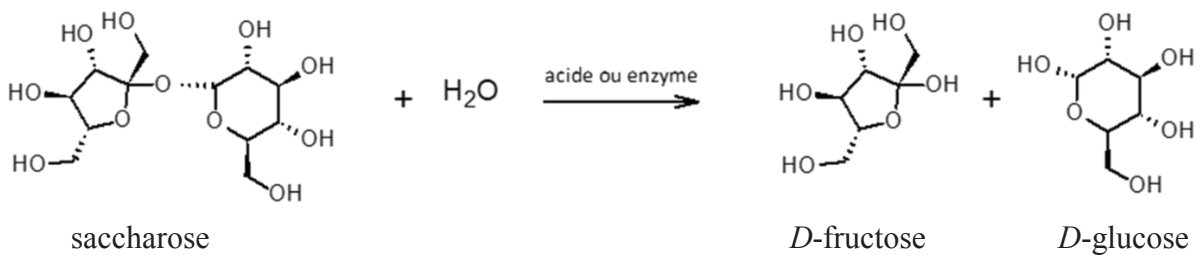


Figure 5 : Hydrolyse du saccharose.

L'étude cinétique de la réaction d'hydrolyse enzymatique du saccharose en milieu homogène en présence d'invertase a été conduite par Léonor Michaelis et Maud Menten en 1913. L'interprétation des résultats expérimentaux est fondée sur le modèle mécanistique en deux étapes, proposé dans la **Figure 6**.

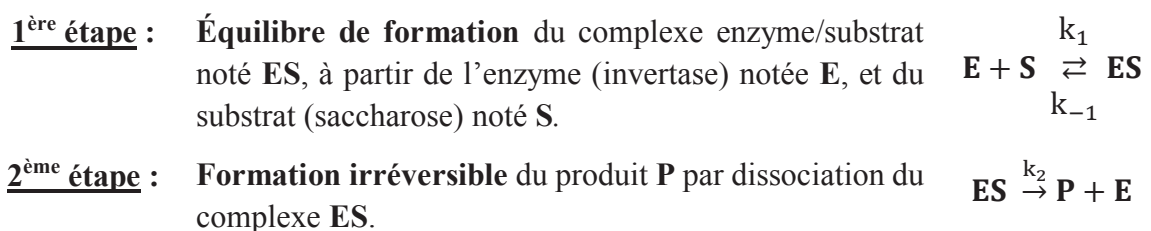


Figure 6 : Modèle simplifié de Michaelis-Menten.

Dans ce modèle, les différentes constantes notées k_i ou k_{-i} désignent les constantes de vitesse des réactions associées. Chaque étape du mécanisme proposé est considérée comme un acte élémentaire.

Le volume réactionnel est supposé constant au cours de l'hydrolyse du saccharose. On note $[X]$ la concentration en quantité de matière de l'espèce X dans le milieu à chaque instant t et $[X]_0$ à l'instant initial $t = 0$.

La conservation de la quantité de matière, à volume constant, appliquée à l'enzyme s'écrit $[E]_{\text{totale}} = [E] + [ES]$. Les constantes de vitesse sont telles qu'il est possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à l'espèce ES .

Michaelis et Menten se sont essentiellement intéressées expérimentalement à l'évolution de la vitesse initiale de la réaction, v_0 , en fonction de la concentration initiale en substrat $[S]_0$. Le **Table 1** regroupe les valeurs des vitesses initiales de réaction, v_0 , pour des concentrations initiales en saccharose $[S]_0$ en milieu tamponné à $\text{pH} = 4,70$ données.

Table 1 : Données cinétiques de l'inversion du saccharose (Biochem Z. (1913), 49, 333) pour une concentration totale en enzyme donnée.

Essais	Concentration $[S]_0$ en mol. L ⁻¹	Vitesse initiale v_0 en mol.L ⁻¹ .min ⁻¹
1	0,3330	3,636
2	0,1670	3,636
3	0,0833	3,236
4	0,0416	2,666
5	0,0208	2,114
6	0,0104	1,466
7	0,0052	0,866

Q7. Question ouverte.

- (a) À l'aide d'une étude du mécanisme réactionnel proposé, montrer que la vitesse de formation du produit **P** peut s'écrire sous la forme :

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$$

avec K_m et v_{\max} des constantes dont les expressions en fonction des constantes cinétiques et de la concentration totale en enzyme de l'étude seront données. En déduire l'expression de la vitesse initiale v_0 , en fonction de la concentration initiale en substrat $[S]_0$.

- (b) La linéarisation dite de Lineweaver-Burk décrit l'évolution de $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[S]_0}$. Donner l'expression de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette linéarisation, en fonction de K_m et v_{\max} . À partir de l'exploitation des résultats expérimentaux de la **Table 1**, déterminer la valeur numérique de K_m et v_{\max} .

Q8. Proposer une explication au fait que les valeurs de vitesse initiale obtenues pour les essais n°1 et n°2 sont identiques.

2) La chimie de l'effort : utilisation du glucose, ATP.

a) Le glucose.

En solution aqueuse à 25° C, le *D*-glucose est présent sous différentes formes en équilibre, une forme linéaire à chaîne ouverte très minoritaire (0,002 %) et deux formes cycliques α -*D*-glucopyranose et β -*D*-glucopyranose, telles que présentées dans la **Figure 7**. Dans le langage courant, les deux formes cycliques α -*D*-glucopyranose et β -*D*-glucopyranose sont aussi respectivement dénommées α -*D*-glucose et β -*D*-glucose.

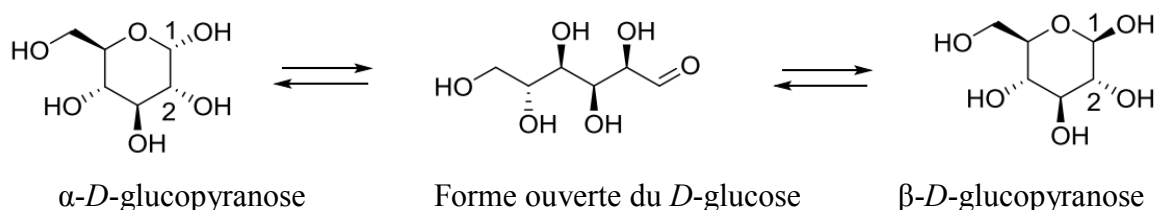


Figure 7 : Équilibre entre les différentes formes du *D*-glucose.

Q9. Déterminer, en justifiant, la configuration absolue des atomes de carbone notés **1** et **2** sur la molécule d' α -*D*-glucopyranose représentée dans la **Figure 7**.

Q10. Nommer, en justifiant, la relation de stéréoisomérisie existant entre la molécule d' α -*D*-glucopyranose et celle de β -*D*-glucopyranose.

Q11. Représenter la forme ouverte de la molécule de *D*-glucose en utilisant la représentation de Fisher.

Afin de déterminer les proportions respectives des formes α et β du *D*-glucose, on effectue un dosage par polarimétrie. Une solution aqueuse de α -*D*-glucose est préparée par dissolution de 2,00 g de cristaux purs dans 5,0 mL d'eau distillée. La cellule de mesure, de longueur $L = 10,0$ cm, est remplie et le pouvoir rotatoire θ de la solution est mesuré à la longueur d'onde $\lambda = 589,3$ nm (raie D du sodium). Au bout de quatre heures, le pouvoir rotatoire mesuré est égal à $21,1^\circ$ et n 'évolue plus. Il en est de même en partant d'une solution de β -*D*-glucose préparée dans les mêmes conditions de concentration.

Q12. Énoncer la loi de Biot reliant le pouvoir rotatoire mesuré aux concentrations en masse en espèces optiquement actives, en rappelant le cadre de ce modèle. Puis, déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

Q13. Écrire le mécanisme expliquant la formation d'un composé cyclique au choix à partir de la forme linéaire. On se placera dans des conditions de catalyse acide et les aspects stéréochimiques ne seront pas pris en compte dans cette étude.

b) Le rôle métabolique de l'ATP.

L'ion noté ATP^{4-} , résultant de la combinaison d'un groupe triphosphate et d'un nucléoside issu d'un résidu d'adénine, est la forme complètement déprotonée de l'ATP (encore notée H_4ATP). Sa structure chimique est représentée dans la **Figure 8**.

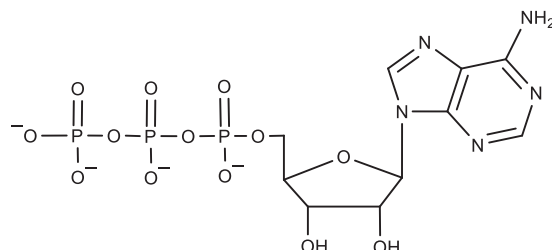


Figure 8: Structure chimique de l'ion ATP^{4-} .

Dans la **Figure 9** sont représentées les courbes de distribution de différentes formes de l'ATP en fonction du pH, notées respectivement ATP^{4-} , HATP^{3-} , et $\text{H}_2\text{ATP}^{2-}$, de la plus déprotonée à la moins déprotonée des espèces.

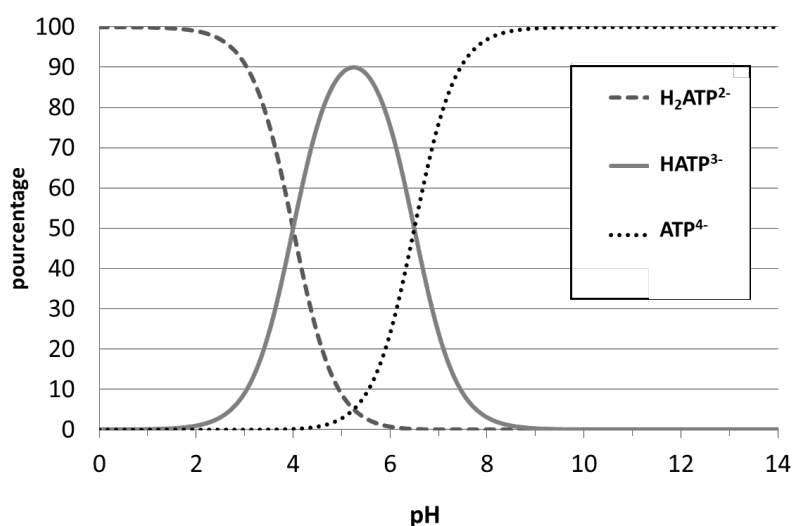


Figure 9: Courbe de distribution de différentes formes de l'ATP en fonction du pH à 25 °C.

Q14. En exploitant la **Figure 9**, donner les valeurs des pK_A associés aux différents couples de l'ATP à 25 °C. En déduire la forme ou les formes sous lesquelles l'ATP se trouve principalement dans le sang ($\text{pH} = 7,4$).

Une grande partie de l'énergie libérée par les processus biologiques impliquant de l'ATP provient de la rupture de la liaison phospho-anhydride entre les différents groupements phosphate produisant l'adénosine diphosphate, notée ADP^{3-} , selon l'équilibre présenté dans la **Figure 10**. Cette réaction est étudiée à la température $T = 310 \text{ K}$ pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction associé est égale à $\Delta_r G^\circ = -30,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Figure 10: Transformation chimique de l'ion ATP^{4-} en adénosine diphosphate, notée ADP^{3-} .

Q15. Calculer la constante d'équilibre associée à la transformation chimique de l'ion ATP^{4-} en ion ADP^{3-} à 310 K.

Durant les premiers instants de l'effort, la consommation d'ATP est importante et la régénération des stocks doit être assurée par des processus rapides. L'équilibre de phosphorylation de la créatine participe à la régulation des concentrations en ions ATP^{4-} et d' ADP^{3-} selon le bilan représenté dans la **Figure 11**. Cette réaction est catalysée par une enzyme, la créatine kinase. La constante d'équilibre associée à la réaction est $K^\circ = 4,8 \cdot 10^{-2}$ à 310 K.

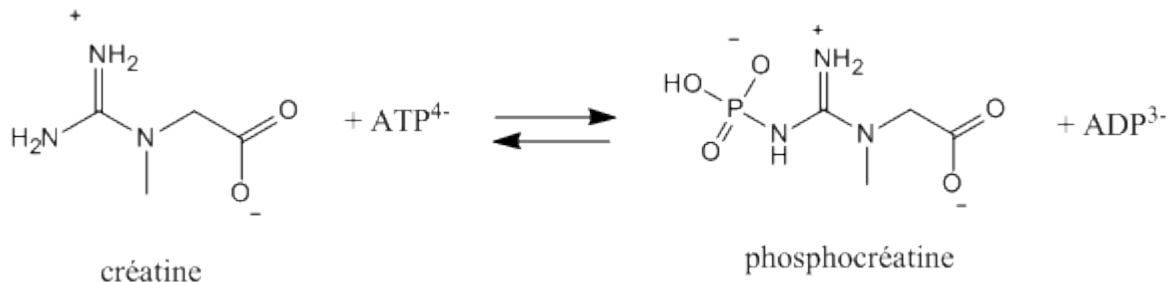


Figure 11 : Équilibre de phosphorylation de la créatine.

Q16. Au cours d'un effort musculaire intense, les concentrations cellulaires sont de l'ordre de $[\text{ATP}^{4-}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{ADP}^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le rapport $\frac{[\text{phosphocréatine}]}{[\text{créatine}]} = 0,10$. À l'aide de ces informations, prévoir le sens d'évolution du système et conclure.

c) Résolution de problème.

En milieu aérobie (présence de dioxygène), la dégradation du glucose, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, produit du dioxyde de carbone et de l'eau lors de la respiration cellulaire. Lorsque l'intensité de l'effort est maximale, la consommation de dioxygène atteint une valeur seuil appelée $V_{\text{O}_2, \text{max}}$ mesurée en $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'effort ne peut être maintenu au-delà de quelques minutes à des intensités d'effort correspondant à la valeur $V_{\text{O}_2, \text{max}}$. Pour le sportif, connaître et améliorer sa valeur $V_{\text{O}_2, \text{max}}$ est indispensable à la gestion de la performance.

Dans la **Figure 12** sont présentées les données d'une étude scientifique réalisée sur un tennisman de niveau international de masse égale à 90 kg. Les données indiquent le volume de dioxygène V_{O_2} consommé en fonction de l'intensité de l'effort, évalué ici par une cadence croissante du nombre de balles à frapper alternativement en coup droit et en revers, jusqu'au maximum.

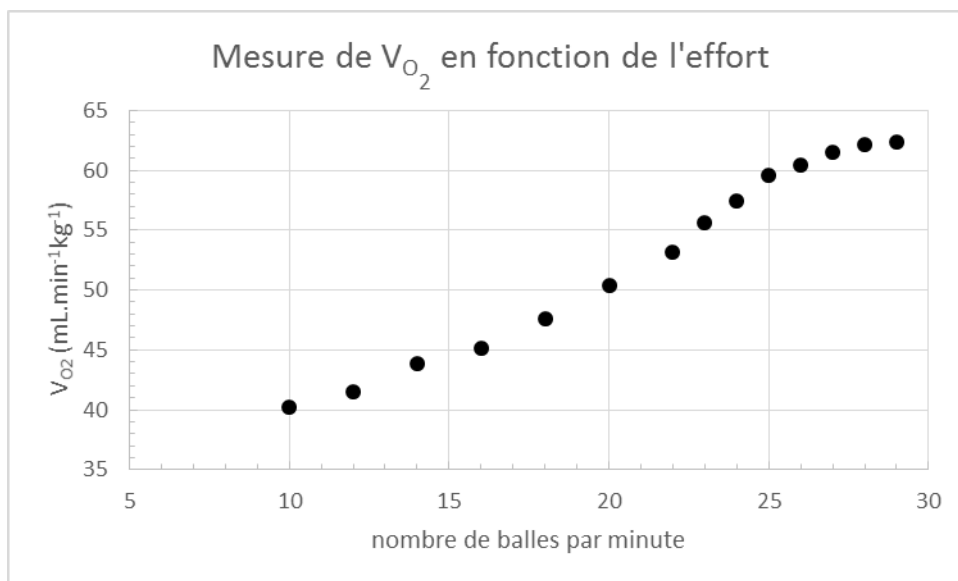


Figure 12 : Mesure du volume de dioxygène V_{O_2} consommé lors de l'effort produit par le tennisman.

Q17. Résolution de problème. Déterminer le nombre de barres énergétiques, représentant chacune un apport de 147 kcal/barre, que devrait consommer le sportif pour compenser totalement les pertes énergétiques occasionnées par un effort d'une heure à 80% de son seuil $V_{O_{2,max}}$ à une température extérieure de 25°C. On suppose dans cette étude que l'enthalpie standard de la réaction de dégradation du glucose en dioxyde de carbone et en eau lors de la respiration cellulaire est indépendante de la température.

3) Compenser les pertes dues à l'effort.

Au cours de l'effort, il est nécessaire de boire régulièrement pour compenser la perte d'eau et minéraux par transpiration, et éviter la déshydratation. Si de nombreux produits d'alimentation spécifiques sont désormais proposés au public, beaucoup de sportifs choisissent de préparer eux-mêmes leurs ravitaillements. Un exemple de recette est donné dans le **Document 1**. Afin de s'hydrater correctement, il est conseillé d'utiliser des eaux pétillantes, riches en minéraux, notamment en sodium, magnésium et calcium.

Document 1 : Exemple de recette d'une solution isotonique.

« Pour préparer une boisson isotonique d'effort de longue durée, versez 30 à 40 g de maltodextrine dans 1 litre d'eau minérale, si possible gazeuse. Ajoutez 30 g de sucre (saccharose). Ajoutez une pincée de sel (une pincée correspond à une cuillère à café rase soit environ 1 g de sel) et un demi-citron pressé. Conservez au frais et consommez dans les 24 heures. »

Dans le cadre de l'enseignement de spécialité Sciences Physiques et Chimiques en Laboratoire (SPCL) en terminale Sciences et Technologies de Laboratoire (STL), un professeur souhaite proposer une activité de laboratoire sur le titrage des ions calcium et magnésium dans l'eau. Il s'appuie sur le document fourni dans l'**Annexe 2**. L'objectif de cette séance expérimentale est de développer l'autonomie des élèves *via* une démarche d'investigation. Le

protocole proposé est appliqué au dosage de l'eau minérale utilisée pour préparer la boisson de la recette du **Document 1**. Les volumes à l'équivalence obtenus lors des deux titrages sont respectivement $V_{E1} = 14,2 \text{ mL}$ et $V_{E2} = 15,3 \text{ mL}$. L'étiquette indique que l'eau testée contient $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions magnésium et $153 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions calcium.

Q18. Proposer une partie d'activité (deux questions maximum) permettant de faire travailler la compétence « VALIDER » aux élèves. Le questionnement ainsi que les informations apportées aux élèves pour traiter les questions posées seront détaillés.

Des calculs d'incertitudes sur le titrage effectué ont été réalisés. Les incertitudes-types suivantes sur la concentration en masse en calcium et la concentration en masse en magnésium sont obtenues : $u(C_{Mg}) = 7 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $u(C_{Ca}) = 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q19. Comparer les résultats du dosage aux valeurs indiquées sur l'étiquette de la bouteille d'eau minérale, conclure et commenter les résultats obtenus.

Q20. Déterminer la gamme de pH pour laquelle les ions calcium peuvent être titrés sélectivement.

L'équivalence est repérée par un changement de couleur.

Q21. À l'aide des informations de l'**Annexe 2**, indiquer la couleur du milieu réactionnel avant et après l'équivalence dans chacun des dosages réalisés. Expliquer l'évolution de la couleur des solutions titrées au cours des deux dosages.

3^{ème} Partie : Étude d'un produit dopant.

L'absorption de substances chimiques visant à augmenter les performances physiques des sportifs constitue une pratique illégale : le dopage. Le salbutamol est un bronchodilatateur (permet la dilatation des bronches et des bronchioles), utilisé dans le traitement de l'asthme et connu en France sous le nom commercial de Ventoline®. Mis sur le marché dans les années 1960, il est l'un des produits dopants les plus utilisés.

1) Étude de la molécule de salbutamol.

Q22. Une étude structurale et spectroscopique du salbutamol, telle que présentée dans l'**Annexe 4**, a été proposée à des élèves de terminale STL suivant la spécialité SPCL. Sur le document-réponse de l'**Annexe 5** est proposée la reproduction d'une copie d'élève. Corriger la copie de l'élève en repérant les erreurs, en annotant la copie et en formulant les conseils appropriés. **Ce document-réponse sera obligatoirement rendu avec la copie.**

Q23. Réaliser l'attribution des signaux RMN notés **1**, **3** et **4** dans la **Table A4-1** en justifiant la multiplicité spectrale et l'intégration des signaux observés. Attribuer le signal RMN noté **2** et préciser, en justifiant, la multiplicité spectrale de ce signal noté **2**.

Q24. Un professeur affecté dans un établissement proposant une section de formation de techniciens supérieurs « Métiers de la Chimie » est en charge d'une classe dont environ un tiers des élèves poursuit ses études au sein de cette formation chaque année. Proposer

des pistes de différenciation de l'activité présentée dans l'Annexe 4, sachant que deux groupes d'élèves ont été constitués :

- un groupe composé d'élèves souhaitant s'orienter vers un BTS métier de la chimie, un IUT de chimie, une classe préparatoire ;
- un groupe d'élèves souhaitant s'orienter vers des études sans lien avec la chimie.

2) Synthèse du salbutamol.

La première synthèse du salbutamol sous forme d'un mélange racémique à partir du 2-hydroxybenzoate de méthyle a été présentée par D.T. Collins en 1970. Le schéma réactionnel des premières étapes de la synthèse est présenté dans la Figure 13.

Q25. Donner le mécanisme réactionnel associé au passage de l'intermédiaire [1] à l'intermédiaire [2]. Préciser l'intérêt de cette étape de synthèse.

Q26. Indiquer la nature de la transformation associée au passage de [3] à [4] d'une part, et de [4] à [5] d'autre part. Pour cela, choisir pour chaque transformation, en justifiant, un ou plusieurs termes dans la liste suivante : réaction acide-base, réaction de complexation, réaction d'oxydo-réduction, addition nucléophile, addition électrophile, substitution nucléophile, substitution électrophile.

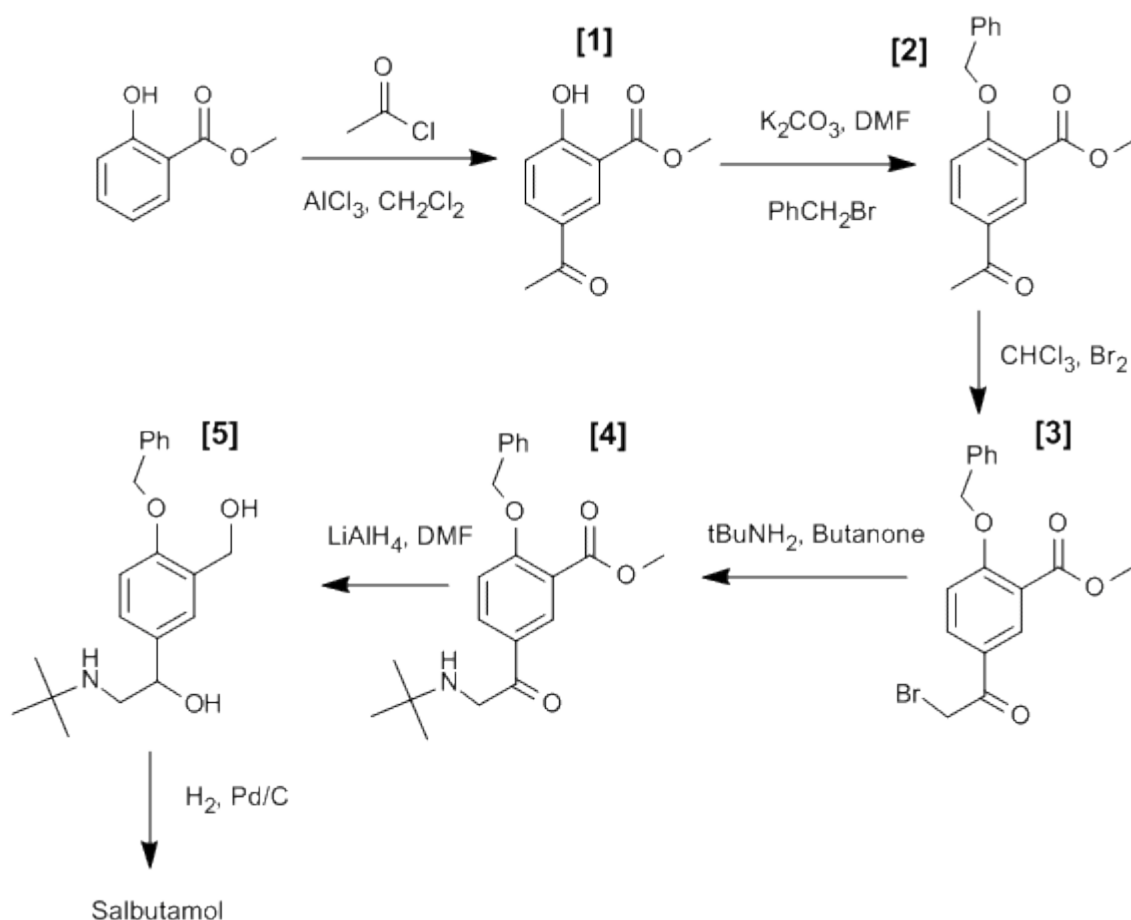


Figure 13 : Schéma de synthèse du salbutamol. L'acronyme DMF correspond au solvant diméthylformamide, tBuNH_2 désigne la 2-méthylpropan-2-amine.

3) Dosage du salbutamol.

Le dosage spectrophotométrique par étalonnage du salbutamol issu de préparations pharmaceutiques est réalisé en le transformant en dimère sous l'action d'une solution d'ion permanganate impliqué dans le couple $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$. Le couple d'oxydoréduction entre le salbutamol et son dimère est le suivant : $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6(\text{aq})/\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3(\text{aq})$. Dans la **Figure 14** sont reportés la structure chimique du dimère du salbutamol, ainsi que le diagramme potentiel-pH du manganèse faisant intervenir les espèces suivantes : $[\text{Mn}(\text{OH})]^+(\text{aq})$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{MnO}_2(\text{s})$, $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$, $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-(\text{aq})$, $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$. Le **Document 2** présente le protocole expérimental de ce dosage. Les résultats expérimentaux obtenus pour la gamme d'étalonnage sont reportés dans la **Table 2**.

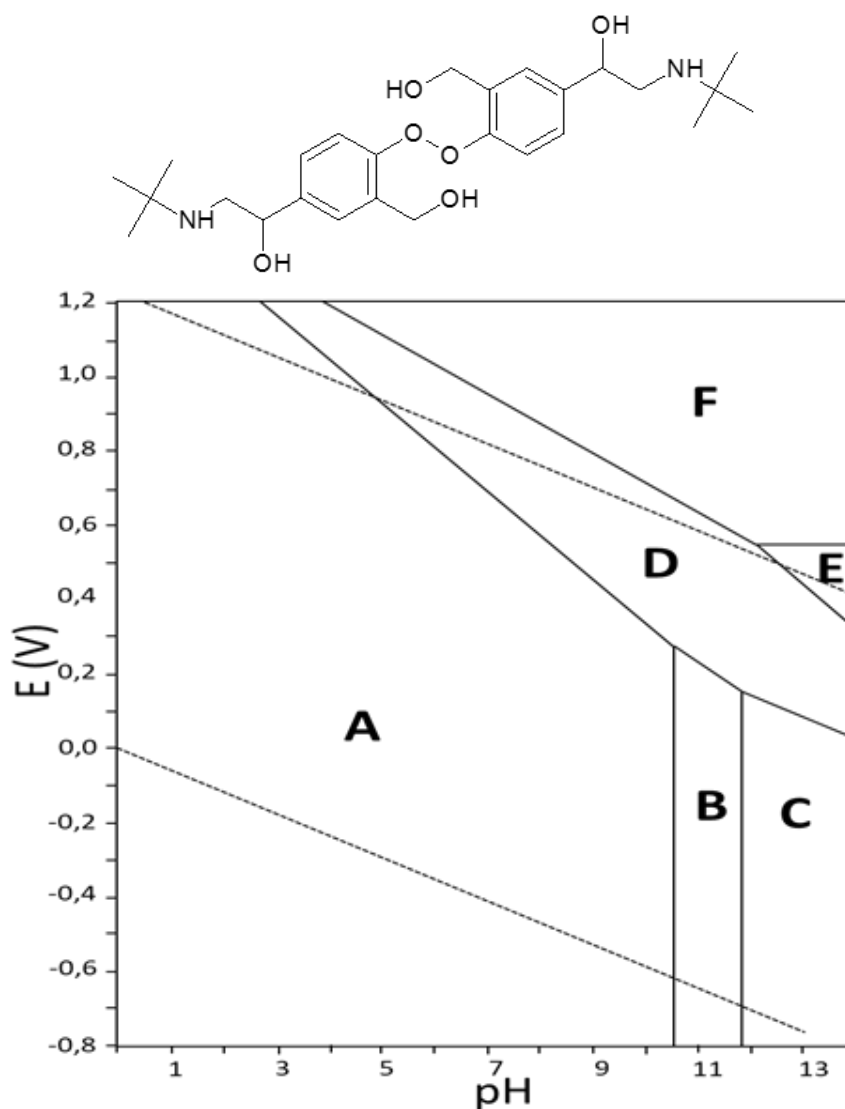


Figure 14 : Haut : Structure du dimère de salbutamol ($\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$). Bas : Diagramme potentiel-pH du manganèse. Les conventions de tracé choisies sont : à la frontière, la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$. Les courbes en pointillé délimitent les domaines de l'eau.

Document 2 : Protocole expérimental du dosage du salbutamol.

a. Extraction du salbutamol d'un comprimé

Le comprimé de Ventoline® est dissous dans 4 mL d'une solution d'hydroxyde d'ammonium et le salbutamol subit une triple extraction par 5 mL de chloroforme. La phase organique est ensuite séchée et passée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite dissous dans un volume minimal d'une solution d'acide sulfurique faiblement concentrée, puis dilué avec de l'eau distillée dans une fiole de 100,0 mL.

b. Gamme d'étalonnage

Dans une fiole jaugée de 10,0 mL on introduit successivement :

- un volume V d'une solution de sulfate de salbutamol à $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$,
- 1,00 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$,
- 2,60 mL d'une solution de permanganate de potassium fraîchement préparée à la concentration $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La fiole est ensuite complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et laissée au repos pendant 30 minutes. À l'issue de ce délai, l'absorbance de la solution est mesurée pour une longueur d'onde de 610 nm. Dans ces conditions, il est possible de considérer que seule l'espèce $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$, ion produit par la réaction, absorbe le rayonnement. Les résultats expérimentaux sont reportés dans la **Table 2**.

c. Etude de l'échantillon inconnu

Dans une fiole jaugée de 10,0 mL on introduit successivement :

- 1,00 mL de la solution de sulfate de salbutamol préparée à partir du comprimé à tester,
- 1,00 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$,
- 2,60 mL d'une solution de permanganate de potassium fraîchement préparée à la concentration $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Comme pour la gamme d'étalonnage, la fiole est ensuite complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et laissée au repos pendant 30 minutes. À l'issue de ce délai, l'absorbance de la solution est mesurée pour une longueur d'onde de 610 nm. La mesure de l'absorbance de la solution issue de l'extraction est de : **A = 0,3291**.

Table 2 : Mesures expérimentales d'absorbance à 610 nm de la gamme d'étalonnage.

V (mL)	1,20	3,60	4,80	5,00	5,40	5,70	6,00
Absorbance	0,1647	0,4899	0,6489	0,6881	0,7460	0,7889	0,8226

Q27. Attribuer les domaines **A** à **F** du diagramme E-pH présenté dans la **Figure 14**.

Q28. En utilisant le diagramme E-pH de la **Figure 14**, indiquer la raison pour laquelle la solution de permanganate de potassium doit être préparée fraîchement avant utilisation.

Q29. Écrire l'équation bilan de la réaction modélisant la transformation chimique se produisant dans la fiole jaugée lorsqu'on introduit le salbutamol et les ions permanganate en milieu basique.

Q30. Résolution de problème. La posologie efficace habituelle en sulfate de salbutamol indiquée sur la notice est de 16 mg/jour. Déterminer le nombre journalier de comprimés à administrer afin de respecter cette posologie.

Annexe 1 - Données générales

Conversions d'unités

1 kcal = 4,186 kJ	$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$
-------------------	--------------------------------

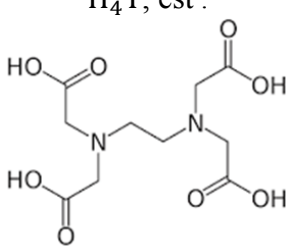
Grandeurs thermodynamiques

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volume molaire d'un gaz parfait à 25 °C sous 1 bar : $V_m = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Valeur de pK_E de l'eau 298 K : $pK_E = 14,00$

Valeurs de pK_A de quelques couples acide/base de Brønsted à 298 K

Couple acide/base		pK _A	Commentaire
couples de l'EDTA (éthylène diamine tétraacétique acide)	$H_4Y(aq) / H_3Y^-(aq)$	2,00	La structure chimique de l'EDTA complètement protonée, notée H_4Y , est : 
	$H_3Y^-(aq) / H_2Y^{2-}(aq)$	2,66	
	$H_2Y^{2-}(aq) / HY^{3-}(aq)$	6,16	
	$HY^{3-}(aq) / Y^{4-}(aq)$	10,24	

Produits des solubilités à 298 K

$Ca(OH)_2$	$K_s = 10^{-5,3}$
$Mg(OH)_2$	$K'_s = 10^{-10,8}$

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^{\circ}$ à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dioxyde de carbone	-393,52
Eau	-285,10
Glucose	-1273,3

Données géométriques

Diamètre d'une goutte d'eau : 100 μm

Distances interatomiques : C-C : 154 pm, C-F : 135 pm, C-H : 110 pm, O-H : 96 pm

Masses Molaires

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Masses molaires moléculaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Magnésium 24,3	Sulfate de salbutamol 336,4
Calcium 40,1	

Pouvoir rotatoire spécifique à 25°C dans l'eau, à 589,3 nm (doublet des raies D du sodium)

Composé pur	α -D-glucopyranose	β -D-glucopyranose
$[\alpha]_D^{25^{\circ}C}$ en $^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$	+112	+18,7

Annexe 2 - Titrage des ions calcium et magnésium

1) Protocole du dosage complexométrique.

On se propose de titrer les ions calcium et magnésium présents dans une eau minérale, par complexométrie avec une solution d'EDTA disodique.

a) Titration globale des ions calcium et magnésium.

Le titrage global des ions calcium et magnésium est réalisé en milieu tamponné à pH = 10.

- Introduire dans un erlenmeyer une prise d'essai de 10,0 mL d'eau minérale à doser.
- Ajouter environ 20 mL de tampon ammoniacal et une pointe de spatule de NET.
- Tiédir l'ensemble sur plaque chauffante sous agitation.
- Remplir la burette avec une solution d'EDTA de concentration en quantité de matière $C_{\text{EDTA}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Réaliser le titrage, on notera V_{E1} le volume de solution titrante versé à l'équivalence.

b) Titration sélectif des ions calcium.

Le titrage sélectif des ions calcium est réalisé en milieu basique.

- Introduire dans un erlenmeyer une prise d'essai de 20,0 mL d'eau minérale à doser.
- Ajouter environ 2 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière égale à 4 mol.L⁻¹, 40 mL d'eau distillée et une pointe de spatule du réactif de Patton et Reader.
- Remplir la burette avec une solution d'EDTA de concentration en quantité de matière $C_{\text{EDTA}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Réaliser le titrage, on notera V_{E2} le volume de solution titrante versé à l'équivalence.

2) Complexation des cations métalliques par l'EDTA.

L'EDTA a des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis. Il s'agit d'un agent complexant capable de former des complexes de formule $MY^{(4-n)-}$ avec les cations métalliques M^{n+} , selon le bilan : $M^{n+}(\text{aq}) + Y^{4-}(\text{aq}) = MY^{(4-n)-}(\text{aq})$. Les réactions de complexation sont favorisées par un pH élevé. Cependant à pH > 12, la plupart des ions métalliques, sauf les ions calcium, précipitent sous forme d'hydroxydes insolubles.

3) Indicateurs complexométriques.

Le NET ou Noir Eriochrome T est un indicateur de fin de réaction formant un complexe rouge-vin avec les ions magnésium ou calcium. Le réactif de Patton et Reader est un indicateur de fin de réaction, noté In, formant un complexe rose-violet avec les ions calcium. Comme indiqué dans le **Document A2-1**, la couleur de la forme libre en solution de ces deux indicateurs dépend du pH.

Document A2-1 : Couleurs en solution des indicateurs complexométriques NET et Patton et Reader, en fonction du pH.

NET	
Réactif de Patton et Reader	

Annexe 3- Extraits du Bulletin Officiel

Programme de Terminale – Spécialité Physique Chimie

Stratégie de synthèse multi-étapes

Notions et contenus	Compétences exigibles
Modification de groupe caractéristique, modification de chaîne carbonée, polymérisation. Protection / déprotection. Synthèses écoresponsables	Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions. Identifier des réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination. Identifier des étapes de protection / déprotection et justifier leur intérêt, à partir d'une banque de réactions. Mettre en oeuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée. Discuter l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations à l'aide de données fournies, par exemple en termes d'énergie, de formation et valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et solvants.

Programme de la spécialité Sciences Physiques et Chimiques en Laboratoire- Terminale STL

Mécanismes réactionnels

Notions et contenus	Compétences exigibles
Type de réaction. Étapes élémentaires, formalisme des flèches courbes. Carbocation, carbanion. Stéréochimie, mélange racémique. Loi de Biot, excès énantiomérique. Mésomérie. Intermédiaires réactionnels. Catalyseur.	Nommer le type de réaction (acide-base, oxydation, réduction, addition, substitution, élimination). Illustrer les étapes élémentaires d'un mécanisme fourni à l'aide du formalisme des flèches courbes. Établir la géométrie de carbocations et de carbanions à l'aide de la théorie VSEPR. Déterminer les différents stéréoisomères formés à partir d'un même carbocation et repérer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères. Déterminer l'excès énantiomérique à partir de la valeur de l'activité optique d'un mélange. Identifier les formes mésomères de molécules ou d'ions simples en exploitant des schémas de Lewis fournis. Comparer la stabilité des intermédiaires réactionnels (carbocation, carbanion et radical) pour interpréter la nature des produits obtenus et leur proportion relative, le mécanisme étant fourni. Identifier le catalyseur et expliquer son rôle dans un mécanisme. Capacité expérimentale : Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.

Synthèses chimiques

Notions et contenus	Compétences exigibles
Spectroscopies UV-visible, IR et RMN.	Interpréter l'interaction entre lumière et matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée. Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée. Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres UV-Visible, IR ou RMN en utilisant des banques de données. Capacités expérimentales : Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie. Capacités numériques : Tracer une droite d'étalonnage et déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'un tableur.

Annexe 4- Devoir de terminale

Le salbutamol est un médicament vendu sous forme d'un mélange racémique dont la structure est présentée dans la **Figure A4-1**.

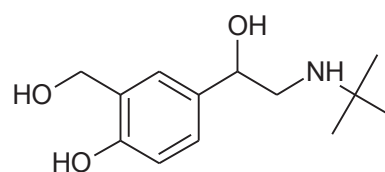


Figure A4-1 : Structure chimique du salbutamol.

1. Cette molécule présente-t-elle des atomes de carbone asymétriques ? Si oui, recopier la molécule et indiquer sur la structure leur position en utilisant le symbole *.
2. Définir le terme « mélange racémique » et représenter les stéréoisomères du salbutamol.

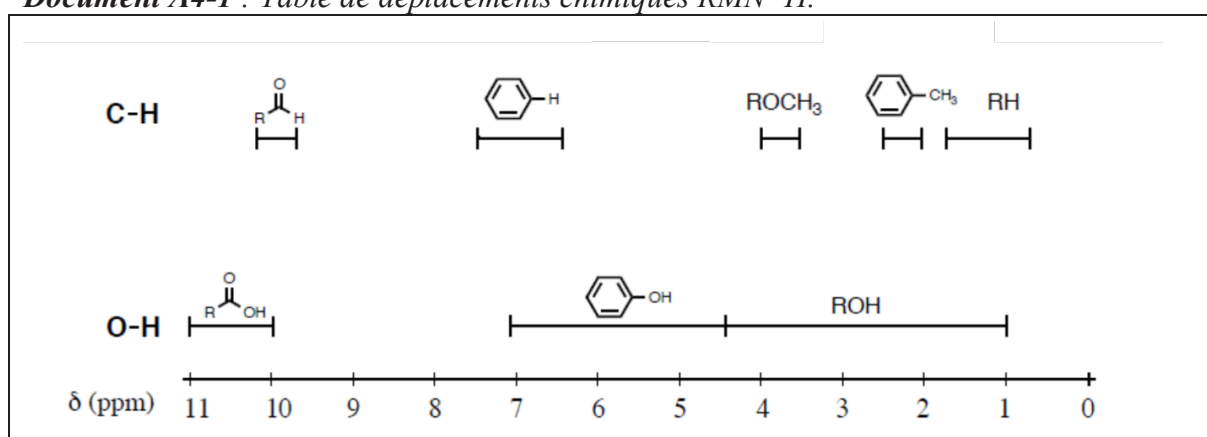
Le spectre RMN ^1H du salbutamol fait apparaître, entre autres, les signaux reportés dans la **Table A4-1**.

Table A4-1 : Extrait du spectre RMN ^1H du salbutamol dissous dans de l'eau deutérée.

Signal	Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Multiplicité
1	1,39	9	singulet
2	3,18-3,31	2	multiplet
3	4,68	2	singulet
4	4,92	1	doublet dédoublé
	6,90-7,40	3	signaux non détaillés

3. À l'aide de la table de déplacements chimiques fournie dans le **Document A4-1**, attribuer les signaux RMN numérotés **1** et **3** de la **Table A4-1**. L'attribution sera justifiée en exploitant les informations de multiplicité spectrale et d'intégration des signaux.

Document A4-1 : Table de déplacements chimiques RMN ^1H .



Le spectre infrarouge du salbutamol est présenté dans la **Figure A4-2**.

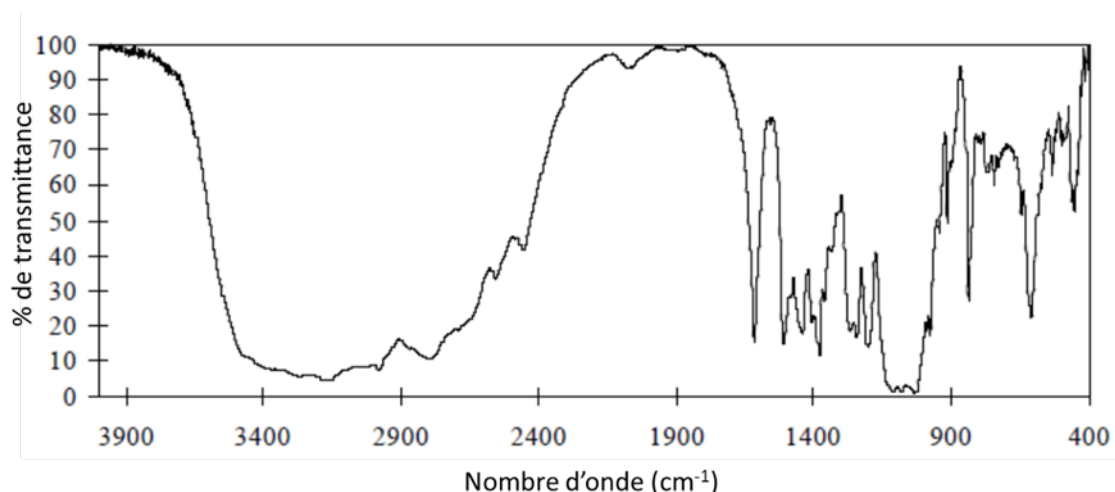


Figure A4-2 : Spectre IR du salbutamol.

4. À l'aide de la table de données IR fournie dans le **Document A4-2**, attribuer les principales bandes associées à la molécule de salbutamol.

Document A4-2 : Table de nombres d'onde associés aux bandes des spectres Infra-Rouge.

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (en cm^{-1})	Commentaire
C – H		2480 - 3000	
O – H	alcool libre	3580 - 3650	fine
	alcool en liaison hydrogène	3200 - 3550	large
C = C	non conjuguée	1640 - 2000	peu intense
C = O	cétone	1715	intense
	aldéhyde	1720 - 1740	
	acide carboxylique (libre)	1760	

Nom de famille :

(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--



Prénom(s) :

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**Numéro
Inscription :**

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Né(e) le :

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours / Examen : **Section/Specialité/Série :**

Epreuve : **Matière :** **Session :**

CONSIGNES

- Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.
- Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.
- Numéroter chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.
- Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.
- N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.

Annexe 5

Tous les documents réponses sont à rendre, même non complétés.

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Annexe 5- Document-réponse À RENDRE OBLIGATOIREMENT AVEC LA COPIE

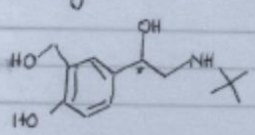
Reproduction de la copie d'un élève

Raphaël

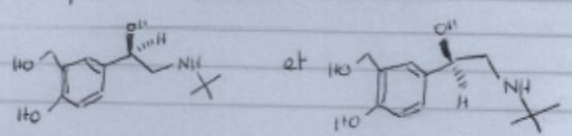
TSTL ↓
05/10/20

Devoir de chimie

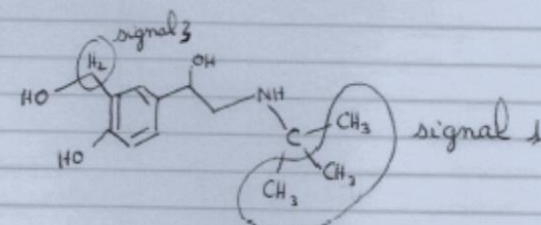
1^o) Il y a un carbone asymétrique



2^o) Un mélange racémique est un mélange de deux énantiomères
Son pouvoir rotatoire est nul.



3^o)



4^o)

C-H	2480 - 3000 cm^{-1}
O-H	3200 - 3650 cm^{-1}
C=C	1640 - 2000 cm^{-1}

