

SESSION 2025

**CAPES
CONCOURS EXTERNE ET TROISIÈME CONCOURS
ET CAFEP ET CORRESPONDANTS**

SECTION : PHYSIQUE-CHIMIE

**ÉPREUVE ÉCRITE DISCIPLINAIRE
PARTIE A COMPOSITION DE PHYSIQUE
PARTIE B COMPOSITION DE CHIMIE**

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

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

Le candidat rendra deux copies séparées pour chacune des deux parties de l'épreuve

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

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. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.

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 :

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B E	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B E	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

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

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B F	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B F	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

► Troisième concours du CAPES de l'enseignement public :

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B V	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B V	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

► Troisième concours CAFEP/CAPES de l'enseignement privé :

Épreuve à dominante physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B W	1 5 0 0 F	1 0 1 A	9 3 6 2

Épreuve à dominante chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
E B W	1 5 0 0 F	1 0 1 B	9 3 6 3

PARTIE A : COMPOSITION DE PHYSIQUE

Physique dans l'automobile

Le XIX^e siècle est une époque marquée par une forte accélération du progrès technique, conduisant à l'invention de l'automobile à la fin de ce siècle. Les pionniers français à l'origine de cette invention sont souvent méconnus : plusieurs d'entre eux (Lenoir 1860, Beau de Rochas 1862) ont déposé dans l'indifférence générale les brevets qui déboucheront notamment sur le moteur à explosion quelques années plus tard.

Au cours des deux siècles suivants, de nombreux ingénieurs participent à l'essor des technologies des véhicules, sur le plan mécanique mais aussi au niveau de tous les autres dispositifs embarqués dans l'habitacle, nécessaires à la sécurité et au confort des passagers.

Ce sujet propose d'étudier certains systèmes physiques des véhicules. **Il est constitué de trois parties indépendantes.**

I Le moteur Diesel

II Freinage et collision

1. Freinage par induction
2. Élément de sécurité lors d'un impact

III Éléments facilitant la conduite

1. Détecteur de pluie de voiture
2. Allumage automatique des feux de croisement

Données

Les indices de réfraction du verre et de l'eau sont respectivement égaux à 1,50 et 1,33. L'indice de l'air sera pris égal à 1,00.

Accélération de la pesanteur sur Terre : $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$

I Le moteur Diesel

C'est en 1887 que Rudolf Diesel réussit à construire le premier prototype fonctionnel du moteur qui porte son nom. Les différences entre les moteurs Diesel et les moteurs essence résident dans leur mode de fonctionnement, notamment au niveau de l'allumage.

Document 1 – Extrait d'article « Doit-on avoir peur du diesel? »

D'après www.lapresse.ca

Contrairement à l'essence, très volatile, le diesel ne prend pas feu au contact d'une flamme, parce qu'il ne se mêle pas aisément à l'air. Pour ce faire, il faut augmenter sa température, en le comprimant, pour qu'il émette suffisamment de vapeurs pour former un mélange gazeux qui prenne feu ou pour qu'il atteigne une température si élevée qu'il s'enflamme spontanément.

	Diesel	Essence
Température caractéristique dans le cylindre	800 °C	450 °C

Le moteur peut être modélisé par un cylindre dans lequel se déplace un piston. Le piston passe successivement d'une position haute à une position basse, selon le volume et la pression du fluide contenu dans le cylindre. Le mouvement du piston induit alors une rotation de la bielle (**figure 1**).

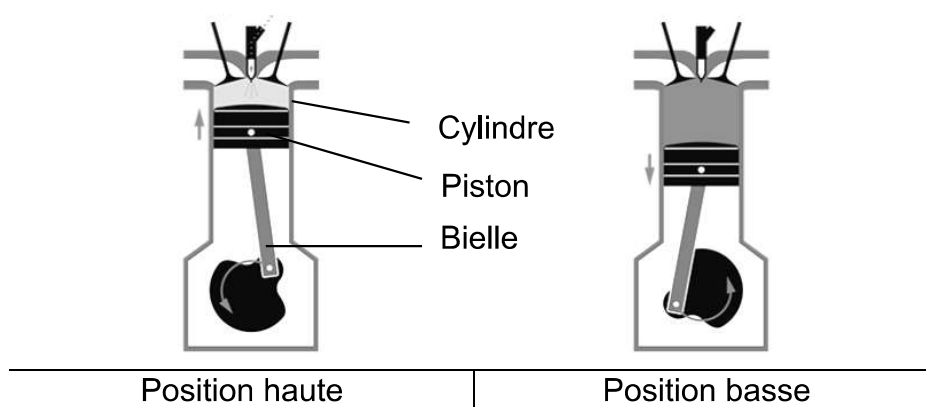


Figure 1 – Modélisation du fonctionnement du moteur (d'après tpdemain.com)

Le cycle thermodynamique d'un moteur Diesel peut quant à lui être modélisé par quatre transformations du mélange air-carburant entre quatre états thermodynamiques notés A, B, C et D : deux de ces transformations sont adiabatiques, une transformation est isochore et la quatrième transformation est isobare :

- 1^{er} temps : **compression adiabatique réversible** (A → B) de l'air seul introduit au préalable dans le cylindre. Le carburant est injecté dans le cylindre à partir du point B. La température y est suffisante pour que le mélange s'enflamme spontanément.

- 2nd temps : **détente isobare** (B → C). Le débit d'injection est réglé de manière à ce que la pression reste constante pendant cette phase. On arrête l'injection du carburant en C.
- 3^{ème} temps : **détente adiabatique réversible** (C → D) du mélange air-carburant. Au point D, le piston est en position basse.
- 4^{ème} temps : **refroidissement isochore** (D → A) du mélange au contact de l'air ambiant.

Nous supposons que le système thermodynamique étudié, le mélange air-carburant, est de composition constante. Il est assimilable à un gaz parfait et toutes les transformations qu'il subit sont quasi-statiques : très lentes, considérées mécaniquement réversibles.

On admet également que l'énergie cinétique du système est nulle et que les seuls travaux non négligeables sont ceux des forces de pression.

On note respectivement C_P et C_V les capacités thermiques à pression et volume constants du mélange air-carburant, et le coefficient isentropique γ tel que $\gamma = C_P/C_V = 1,4$.

On définit par ailleurs les rapports volumétriques a et b tels que :

$$a = \frac{V_A}{V_B} = 22 \quad \text{et} \quad b = \frac{V_A}{V_C} = 3$$

Q1. Donner la relation entre les volumes V_A et V_D d'une part, puis la relation entre les pressions P_B et P_C d'autre part. À partir de cette dernière, déduire une relation entre les températures et les volumes T_B , T_C , V_B et V_C .

Q2. Rappeler les caractéristiques d'une transformation réversible d'une part, et d'une transformation adiabatique d'autre part.

Q3. Écrire, pour la transformation C → D, une relation entre les températures et les volumes en justifiant les hypothèses utilisées. Montrer alors que :

$$T_D = T_C \times \left(\frac{1}{b}\right)^{\gamma-1}$$

Par analogie, on admettra de la même manière que : $T_A = T_C \times b \left(\frac{1}{a}\right)^{\gamma}$

Q4. Recopier sur votre copie le cycle A → B → C → D → A présenté sur un diagramme de Clapeyron (P , V) de la **figure 2** ci-dessous. Préciser la position des points A,

B, C et D. Commenter le sens de parcours du cycle en vous appuyant sur la définition du travail reçu par le système.

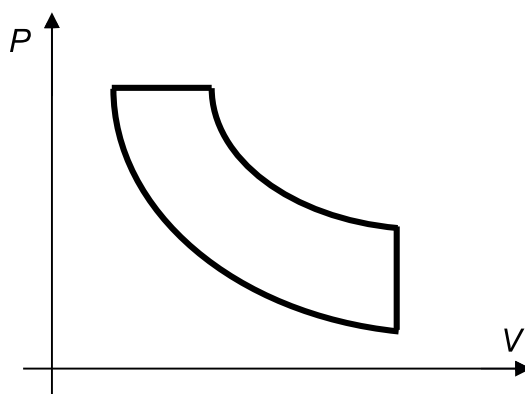


Figure 2 – Modélisation du cycle du moteur Diesel

Dans la suite, il est question d'évaluer le rendement du moteur.

Q5. Énoncer le premier principe de la thermodynamique, pour un système fermé, sous une forme usuelle dans le cas de ce système, en définissant les termes.

On définit Q_c et Q_f comme les transferts thermiques reçus par le système respectivement au contact de la source chaude de température T_c et de la source froide de température T_f .

Q6. Dans le cas d'un moteur à combustion interne comme le moteur Diesel, préciser le système qui modélise la source chaude et celui qui modélise la source froide. Justifier alors que l'on peut choisir par la suite $T_f = 20\text{ °C}$ et $T_c = 800\text{ °C}$.

On rappelle que le rendement η du moteur correspond au rapport entre le travail fourni par le gaz sur le cycle, et le transfert thermique reçu au moment de la combustion.

Q7. Montrer que le rendement d'un moteur est borné par un rendement maximal η_C , dit de Carnot, que l'on peut écrire uniquement en fonction de T_f et T_c :

$$\eta \leq \eta_C \text{ et } \eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

où T_f et T_c représentent respectivement les températures de la source froide et de la source chaude et où $T_f < T_c$.

En utilisant les expressions des variables (T , V , P) de chaque point ainsi que les expressions des transferts thermiques, on peut établir que l'expression du rendement du cycle modélisé se met sous la forme (la démonstration n'est pas demandée) :

$$\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \times \frac{\left(\frac{1}{a}\right)^\gamma - \left(\frac{1}{b}\right)^\gamma}{\frac{1}{b} - \frac{1}{a}}$$

On rappelle par ailleurs que le rendement réel d'un moteur Diesel se situe autour de 45 %.

Q8. Comparer et discuter les valeurs des différents rendements : rendement de Carnot η_C , rendement du cycle modélisé η , et rendement réel.

II Freinage et collision

1. Freinage par courants de Foucault

Dans cette partie, on s'intéresse au système de freinage par courants de Foucault (ralentisseur électromagnétique) que l'on retrouve dans les poids lourds notamment, mais également dans certains trains et métros.

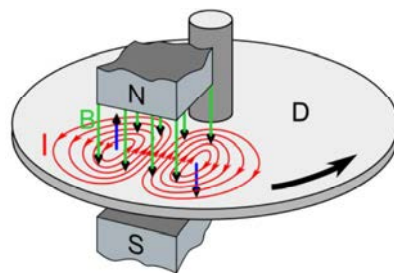
Document 2 – Freinage par courants de Foucault

D'après Wikipédia

Des systèmes de freinage à courants de Foucault sont utilisés notamment sur les véhicules poids lourds et sur les autocars sous le nom de « ralentisseur ».

Ces systèmes sont constitués d'électroaimants fixes (stator) et de disques conducteurs (rotor) entraînés par les roues. Lorsque les électroaimants sont mis sous tension, les courants de Foucault qu'ils induisent dans les disques génèrent des forces de Laplace s'opposant au mouvement de ces disques, donc générant un couple de freinage.

Contrairement aux freins classiques, le freinage électromagnétique fonctionne sans contact, donc sans usure de garniture. Bien que l'énergie de freinage soit dissipée sous forme de chaleur (par effet Joule), ils sont moins sensibles à l'échauffement que les freins classiques. Le freinage étant généré par la vitesse des disques, ils ne permettent en aucun cas l'immobilisation d'un véhicule jusqu'à l'arrêt complet. C'est pour cela qu'ils ne fonctionnent qu'en complément de freins classiques.



Pour modéliser la phase de freinage lors d'une activité expérimentale, un professeur choisit de modéliser la situation à l'aide d'un dispositif constitué d'un cadre métallique et d'un aimant.

Ce cadre métallique rectangulaire (de côtés $\ell = 10 \text{ cm}$ et $L = 30 \text{ cm}$) est rigide et conducteur. Sa masse est notée m ($m = 2,0 \text{ kg}$) et sa résistance électrique totale R_c ($R_c = 1,0 \times 10^{-3} \Omega$).

Le cadre est assujéti à se déplacer sans frottements selon une seule direction, horizontale, et le repère cartésien (O, x, y, z) est choisi tel que ce mouvement se fasse le long de l'axe Ox , dont l'origine O est fixée sur l'extrémité gauche de la zone soumise au champ magnétique.

Le cadre est repéré par la position de son extrémité droite AB , dont l'abscisse est notée $x(t)$. Le schéma de la situation, vue de dessus, est représenté en **figure 3**.

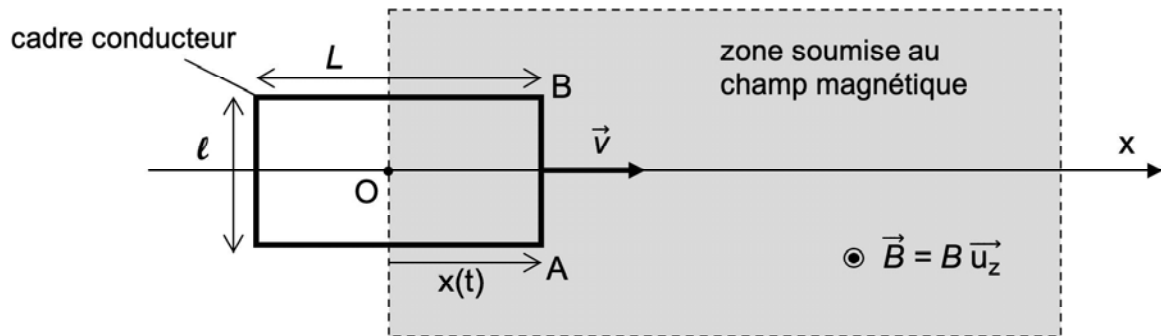


Figure 3 – Schéma du cadre conducteur représenté à un instant t

L'origine des temps correspond au passage de l'extrémité droite AB du cadre à l'abscisse $x = 0$. La vitesse du cadre à l'entrée de la zone est $\vec{v}(t = 0) = v_0 \vec{u}_x$.

L'aimant utilisé crée un champ magnétique $\vec{B} = B \vec{u}_z$ ($B = 1,0 \text{ T}$), perpendiculaire à la surface du cadre, sur toute la zone de freinage.

Q9. Le champ magnétique utilisé a une valeur égale à un tesla. Citer un dispositif susceptible de créer un champ de cette valeur. Donner par ailleurs l'ordre de grandeur du champ magnétique terrestre.

Q10. Décrire (sans calcul) les phénomènes physiques mis en jeu lorsque le cadre pénètre dans la zone où règne le champ magnétique. Expliquer par ailleurs pourquoi le mouvement est uniforme lorsque le cadre se trouve entièrement dans la zone magnétique.

On s'intéresse à présent au mouvement du cadre lorsqu'il n'a pas entièrement pénétré dans la zone soumise à l'influence du champ magnétique $\vec{B}$. On note $i(t)$ l'intensité du courant généré dans le cadre.

Q11. En précisant le sens de circulation choisi pour l'intensité $i(t)$, exprimer le flux magnétique $\Phi(x)$ qui traverse le cadre dans le sens $+\vec{u}_z$ lorsque celui-ci se trouve en partie dans la zone où règne le champ magnétique.

Q12. En déduire, en utilisant la loi de Lenz-Faraday, la force électromotrice e qui apparaît dans le cadre en fonction de la vitesse $v(t)$ du cadre, de sa largeur l et du champ magnétique B .

Le circuit électrique équivalent au cadre rectangulaire est constitué de la force électromotrice e et de la résistance R_c . On néglige l'inductance propre du cadre quant à ses effets sur l'évolution du courant électrique.

Q13. Préciser ce que modélise la résistance R_c . Dessiner le circuit modélisant le comportement électrique du dispositif. En utilisant les lois des circuits électriques, exprimer alors l'intensité $i(t)$ induite dans le cadre.

Q14. Exprimer la résultante de la force de Laplace $\vec{F}_L$ qui s'exerce sur le cadre, en fonction de l'intensité $i(t)$, ℓ , B et d'un vecteur unitaire, puis en déduire son expression en fonction de R_c , $v(t)$, ℓ , B et d'un vecteur unitaire. Commenter le sens de cette force.

On précise pour la suite que l'on ne s'intéressera pas aux forces orthogonales au mouvement telles que le poids ou la réaction du support, sur lequel est posé le cadre.

Q15. Par application de la deuxième loi de Newton au cadre, montrer que l'équation différentielle vérifiée par la valeur de la vitesse $v(t)$ du cadre s'écrit :

$$\frac{dv(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} v(t) = 0$$

avec τ une constante à exprimer en fonction de B , m , ℓ et R_c .

Q16. Estimer la valeur du temps caractéristique τ . En déduire si l'expérience est réalisable en classe.

Q17. Résoudre l'équation différentielle ci-dessus et exprimer la valeur de la vitesse $v(t)$ du cadre en fonction de t , τ et v_0 . Représenter son évolution entre $t = 0$ et un instant $t \gg \tau$. Préciser alors pourquoi ce type de freinage ne peut s'utiliser seul et reste un complément à un freinage « classique », par frottements.

Q18. Déterminer l'expression de $x(t)$ et en déduire un ordre de grandeur de la zone de freinage en fonction de v_0 et τ .

Dans le cas d'un freinage à induction pour une roue (de poids lourd par exemple), le disque conducteur est solidaire de la roue. Lorsque le conducteur actionne le frein, un champ magnétique $\vec{B}$ est produit sur une partie du disque (**figure 4**).

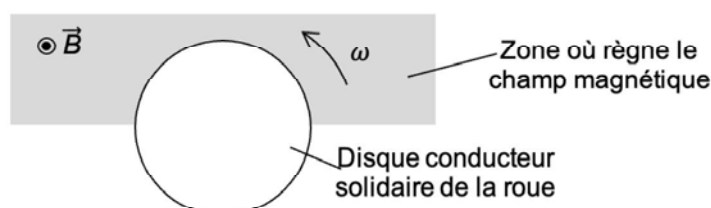


Figure 4 – Schématisation du système de freinage de la roue

Q19. À la lumière de vos résultats et raisonnements précédents, expliquer le principe de fonctionnement du freinage par courants de Foucault dans le cas d'une roue. Préciser notamment pourquoi seule une partie de la roue doit être plongée dans la zone magnétique et citer quelques avantages et inconvénients de ce type de freinage.

2. Éléments de sécurité lors d'un impact

Lorsque le freinage n'est pas suffisant, il est indispensable de prévoir des éléments de sécurité à bord des véhicules pour protéger le conducteur et les passagers en cas d'impact. À bord d'un véhicule, on retrouve différents capteurs de choc permettant le déclenchement d'un airbag.

On modélise un capteur de choc par une masse mobile M accrochée à un ressort horizontal. Au cours d'un choc, plus la décélération du véhicule est importante, plus la masse se déplace vers l'avant de celui-ci. Si la décélération est suffisamment importante, la masse aimantée entre en butée et met en contact électrique deux lames métalliques, ce qui permet ainsi de déclencher l'ouverture de l'airbag. Le seuil de déclenchement correspond à une accélération de 3 à 5 g (où g vaut $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$).

L'ensemble du dispositif est présenté **figure 5**. Afin de préserver la lisibilité, il est uniquement représenté les parties du dispositif utiles à l'étude dans le plan vertical, sans souci d'échelle : le ressort horizontal, la masse mobile M et le véhicule dans lequel ils sont placés.

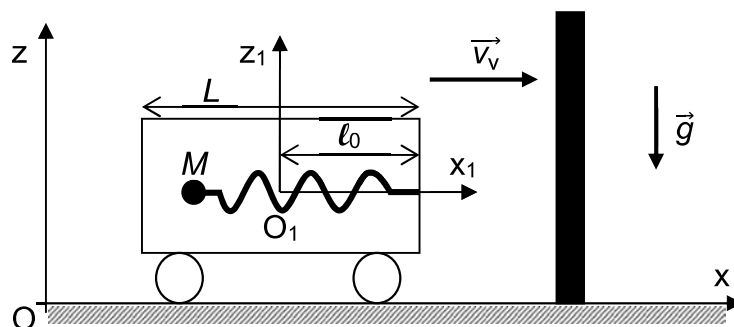


Figure 5 – Modélisation du dispositif de détection de chocs

Le référentiel terrestre noté $R(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ est supposé galiléen. O est un point de la route et $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ une base fixe par rapport à la route telle que le mouvement du véhicule a lieu dans la direction (Ox) .

Q20. Rappeler les propriétés d'un référentiel galiléen. Préciser l'hypothèse relative au temps qui permet de considérer le référentiel terrestre comme galiléen.

Le véhicule se déplace à la vitesse $\vec{v}_{v/R}(t) = v_v(t) \vec{u}_x$ par rapport au référentiel terrestre R ($v_v > 0$).

On associe au véhicule étudié un référentiel mobile $R_V (O_1, \overrightarrow{u_{x1}}, \overrightarrow{u_{y1}}, \overrightarrow{u_{z1}})$.

Le capteur de choc qui équipe ce véhicule est modélisé par une masse mobile M qui peut se déplacer suivant l'axe (Ox_1) .

On note $m = 10 \text{ g}$, sa masse, et $\overrightarrow{O_1M}(t) = x_1(t) \overrightarrow{u_{x1}}$ son vecteur position dans le référentiel R_V .

Le ressort qui retient la masse mobile M possède une raideur $k = 55 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ et une longueur à vide $\ell_0 = 2,0 \text{ cm}$. Il est positionné de sorte à ce que le point M soit au point O_1 lorsque le ressort est au repos. De plus, la masse mobile M subit lors de son déplacement une force de frottement fluide de type $\vec{F} = -\alpha\vec{v}$, avec :

$$\vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{O_1M}}{dt} \right)_{/R_V} = \dot{x}_1(t) \overrightarrow{u_{x1}}$$

La longueur du ressort à vide ℓ_0 est inférieure à la longueur du boîtier L .

Le véhicule roule à une vitesse v_0 constante dans le sens $+\overrightarrow{u_x}$ avant de subir un choc frontal à l'instant $t = 0$. Avant le choc, à $t \leq 0$, le ressort possède sa longueur à vide ℓ_0 et la masse mobile M est confondue avec O_1 .

Après avoir subi le choc frontal, la vitesse du véhicule notée $v_v(t)$ passe de v_0 à 0, de façon supposée linéaire, entre les instants $t = 0$ et $t = t_f$. Le véhicule est à l'arrêt pour $t = t_f$.

Q21. À l'aide de la première loi de Newton, qualifier le mouvement dans le référentiel R de la masse mobile M lorsque le véhicule s'arrête brutalement. En déduire le mouvement de M dans le référentiel R_V d'autre part.

On admet que la seule force d'inertie non nulle qui s'exerce sur la masse mobile M lors de la phase de décélération du véhicule est la force d'inertie d'entraînement notée $\overrightarrow{F_{ie}}$.

Par ailleurs, le mouvement, supposé sans frottement, est asservi par un support horizontal tel que le poids soit compensé par la réaction de ce support.

Q22. Expliquer pourquoi la force d'inertie d'entraînement exercée sur la masse mobile M doit être prise en compte dans cette situation. Exprimer de plus les autres forces qui s'exercent sur la masse mobile M suivant le vecteur $\overrightarrow{u_{x1}}$.

Q23. Représenter l'allure de l'évolution temporelle de la vitesse du véhicule $v_v(t)$ et déterminer l'expression de $v_v(t)$ en fonction de v_0 et t_f .

Q24. À partir du résultat obtenu à la question Q23, montrer que l'expression de la force d'inertie d'entraînement s'écrit :

$$\vec{F}_{ie} = m \frac{v_0}{t_f} \vec{u}_{x_1}$$

Q25. À partir des questions précédentes, déduire l'équation différentielle du mouvement de la masse mobile M dans le référentiel R_V sous la forme :

$$\frac{d^2 x_1(t)}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dx_1(t)}{dt} + \omega_0^2 x_1(t) = \omega_0^2 x_e$$

avec la pulsation propre ω_0 , le facteur de qualité Q et la position d'équilibre x_e à exprimer en fonction de m , k , v_0 , t_f et α .

La résolution de cette équation différentielle donne l'expression de $x_1(t)$, à partir de laquelle il est possible de déterminer l'expression de $v(t)$, vitesse de la masse mobile M dans le référentiel R_V . Pour une décélération du véhicule, notée a_0 , égale à 5 g, le tracé de $v(t)$ est présenté en **Figure 6**.

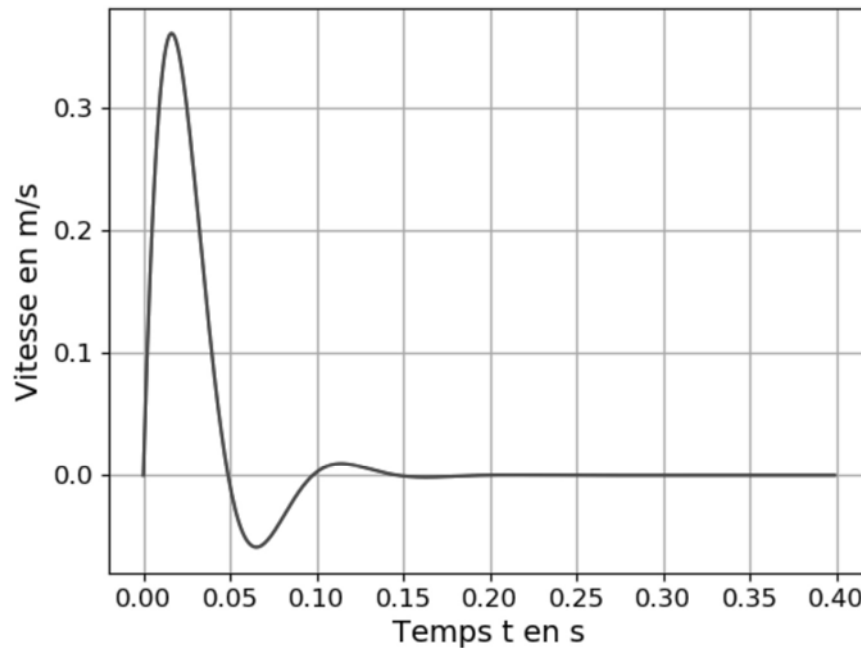


Figure 6 – Modèle de l'évolution de la vitesse de la masse mobile M en fonction du temps dans le référentiel R_V .

Q26. Identifier le type de régime transitoire en présence sur la **figure 6** et rappeler la nature des deux autres types de régime transitoire possibles, associés à cette équation différentielle.

Q27. Rappeler la signification physique et la valeur limite du facteur de qualité permettant de distinguer les différents régimes. Justifier alors qu'un facteur de qualité égal à 1 serait en accord avec le tracé de la **figure 6**.

À l'instant $t = t_a > 0$, dans le référentiel R_V , la vitesse de la masse mobile M s'annule pour la première fois. On note $d_{\max}$ la distance maximale qui sépare O_1 de la masse mobile M telle que $d_{\max} = x_1(t = t_a)$, soit :

$$d_{\max} = \frac{m a_0}{k} \left(1 + \exp\left(-\frac{t_a}{\tau}\right) \right) \text{ avec } \tau = \frac{2Q}{\omega_0}$$

Le dispositif électrique est placé en $\ell_0/2$ de sorte que lorsque cette distance maximale $d_{\max}$ devient supérieure à $\ell_0/2$, la masse mobile aimantée se trouve alors sur le contact électrique qui déclenche l'ouverture de l'airbag.

Q28. En déduire l'expression de la décélération minimale du véhicule $a_{0,\min}$ qui déclenche l'ouverture de l'airbag en fonction de k , m , t_a , ℓ_0 et τ .

Q29. À partir de la **figure 6**, estimer le temps t_a et calculer la valeur de τ pour $Q = 1$. Vérifier alors que ce capteur est capable de détecter des décélérations de 5 g (où g vaut $9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$).

III Éléments facilitant la conduite

1. Détecteur de pluie de voiture

Le capteur de pluie est un dispositif d'aide à la conduite dédié à favoriser le confort de l'automobiliste lorsque celui-ci circule, en activant automatiquement et à la fréquence adéquate, les balais d'essuie-glace lorsque le système détecte la présence de gouttes de pluie sur le pare-brise.



Figure 7 - Photographie d'un capteur sur le pare-brise d'un véhicule

Le principe de fonctionnement du détecteur de pluie repose sur le comportement d'un rayon lumineux lorsqu'il arrive sur une interface **verre** → **air** (séparant le verre formant le milieu d'entrée, et l'air constituant le milieu de sortie) et lorsqu'il arrive sur une interface **verre** → **eau**.

Une diode électroluminescente (DEL) émet une onde (signal lumineux) qui est envoyée sur le dioptre **verre** → **air** constitué par le pare-brise du véhicule et l'air extérieur. Placé à une distance ℓ de la DEL, un autre dispositif conduit le signal lumineux vers une photodiode qui fonctionne en récepteur (REC).

Le pare-brise sera localement assimilé à une lame de verre à faces parallèles d'épaisseur $e = 1\text{ cm}$ (**figure 8**) et le signal est modélisé par un rayon lumineux.

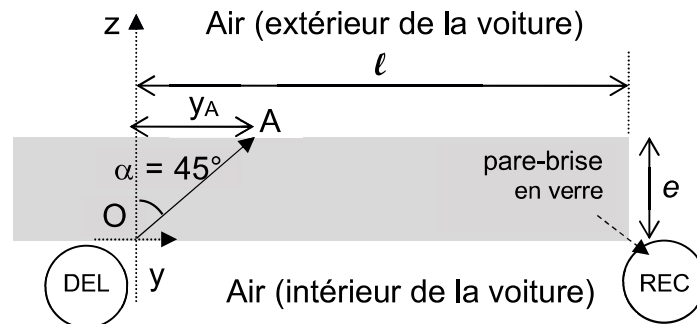
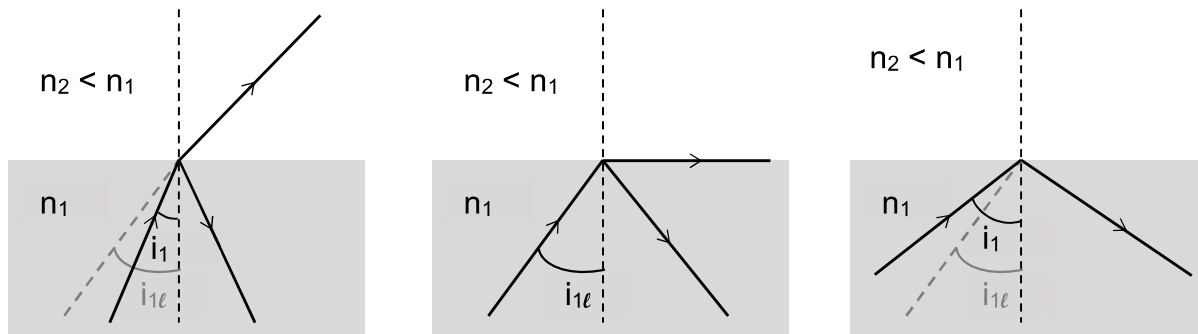


Figure 8 – Propagation du rayon dans le pare-brise

Le rayon lumineux traverse la première interface air intérieur/pare-brise et pénètre dans le pare-brise avec un angle $\alpha = 45^\circ$ (**figure 8**).

Document 3. Réfraction et réflexion totale

Dans le cadre de l'optique géométrique, lorsqu'un rayon passe d'un milieu d'indice n_1 à un milieu d'indice n_2 plus faible (moins réfringent : $n_2 < n_1$), il apparaît un angle d'incidence limite, noté $i_{1\ell}$, au-delà duquel il n'y a plus réfraction. Toute l'énergie lumineuse incidente est alors réfléchie, on parle alors de réflexion totale.



Réfraction possible : $i_1 < i_{1\ell}$

Cas limite : $i_1 = i_{1\ell}$

Réflexion totale : $i_1 > i_{1\ell}$

Q30. Rappeler la loi de Snell-Descartes relative à la réfraction et en déduire, à partir du **document 3**, que l'angle limite au-delà duquel on observe un phénomène de réflexion totale vérifie :

$$i_{1\ell} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Q31. Déterminer la valeur de cet angle d'incidence limite i_{1l} pour les trois interfaces suivantes :

- verre $\rightarrow$ air
- verre $\rightarrow$ eau
- eau $\rightarrow$ air

Q32. Déterminer la position y_A du point A où le rayon arrive à la deuxième interface **verre $\rightarrow$ air extérieur**. Préciser si le rayon lumineux est partiellement ou totalement réfléchi au point A.

Q33. Préciser le comportement du rayon lumineux dans le cas où on dépose une goutte d'eau au point A. Expliquer par ailleurs pourquoi le constructeur choisit de faire pénétrer le rayon incident dans le pare-brise avec un angle de 45° .

On considère maintenant que **la goutte d'eau est au point B** ($y_B = 3 \text{ cm}$ et $z = e$).

Q34. Effectuer un tracé sur la copie (sans qu'il soit nécessairement à l'échelle) de la marche d'un rayon lumineux qui pénètre au point O toujours sous l'angle $\alpha = 45^\circ$ avec l'axe (Oz).

Q35. Expliquer pourquoi plus il y aura de gouttes sur le pare-brise, moins l'intensité lumineuse reçue par le capteur sera importante et en déduire le principe de fonctionnement du détecteur de gouttes de pluie.

2. Allumage automatique des feux de croisement

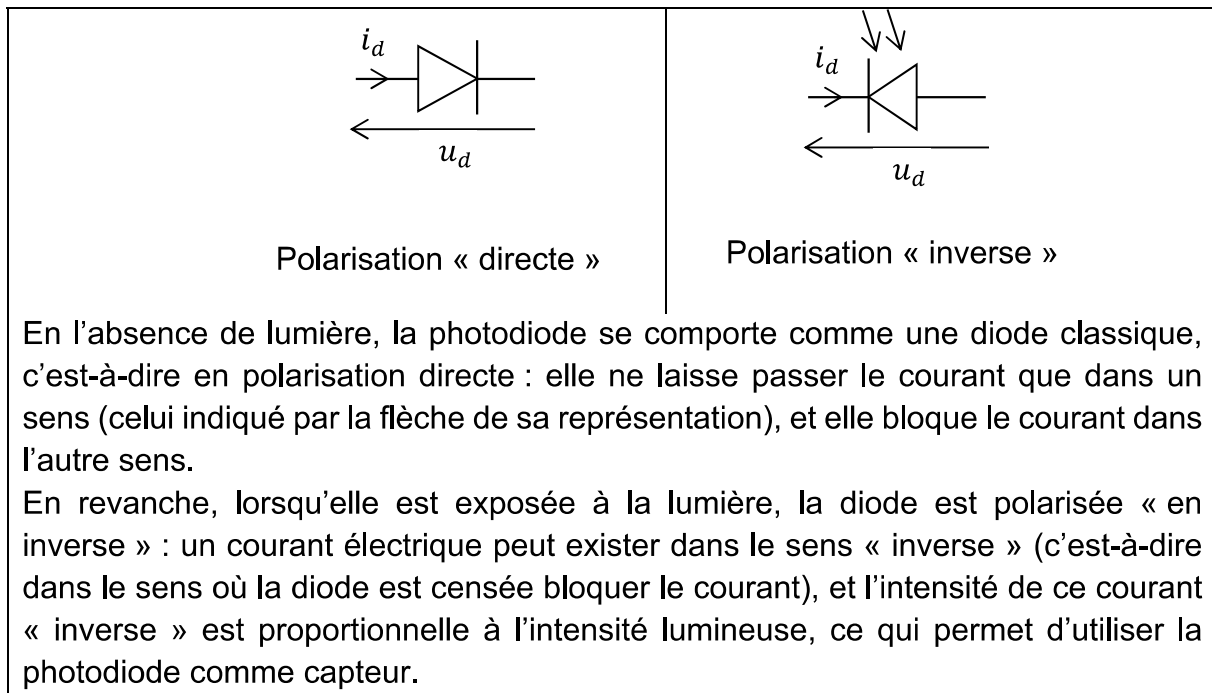
Les capteurs de baisse de luminosité sont des assistances permettant de capter les variations de lumière de l'environnement de conduite, afin de déclencher automatiquement l'allumage ou l'extinction des feux d'un véhicule, si le besoin s'en fait sentir.

Pour comprendre le fonctionnement de détection de la luminosité, on souhaite réaliser en salle de sciences, un capteur permettant d'obtenir une tension électrique proportionnelle à l'éclairement. Pour ce faire, on utilise une photodiode présentée ci-dessous dans le **document 4**.

Document 4. Photodiode

D'après www.romainplanques.fr

Une photodiode est un composant à base de semi-conducteur (souvent du silicium) sensible à la lumière, et capable de transformer un signal lumineux en un signal électrique. Une photodiode est utilisée en tant que capteur pour détecter la lumière ou mesurer son intensité. Elle est représentée comme suit :



Afin de tracer la caractéristique de la photodiode $i_d = f(u_d)$, on réalise le montage de la **figure 9**, pour un éclairement donné, où la photodiode est polarisée en inverse. Le montage utilise un microcontrôleur et un potentiomètre permettant de faire varier la tension d'entrée continue E entre 0 et 5 V. A0 et A1 désignent des entrées analogiques, GND désigne la masse et la résistance utilisée vaut 20 k Ω . À partir d'un programme (non fourni), la carte permet de mesurer différentes valeurs de tension :

- la tension E , entre le point A0 et la masse,
- la tension u_R , entre le point A1 et la masse.

On relève différentes valeurs de la tension u_R pour différentes valeurs de E entre 0 et 5 V.

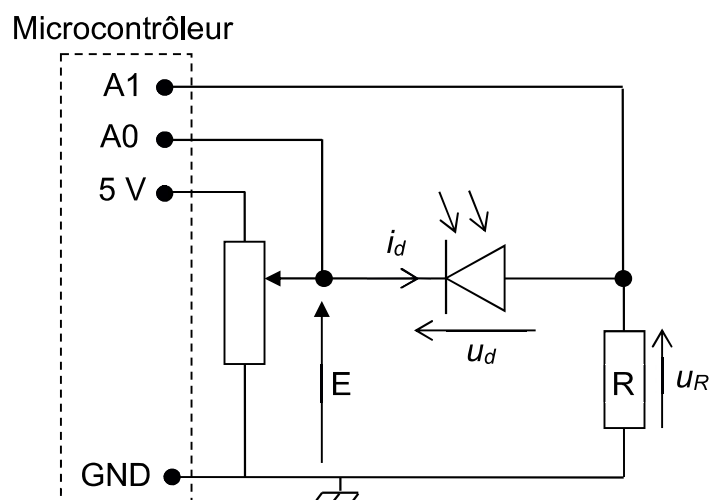


Figure 9 – Montage réalisé pour la mesure des tensions

Q36. Écrire la relation entre les tensions u_d , u_R , et E , puis la relation entre tension u_R , l'intensité du courant i_d et la résistance R en citant les lois utilisées.

Afin d'afficher le tracé de la caractéristique $i_d = f(u_d)$, on utilise un programme Python, présenté ci-dessous dans le **document 5**.

Document 5. Programme Python	
1	Import numpy as np <i>#importer numpy</i>
2	Import matplotlib.pyplot as plt <i>#représentations graphiques</i>
3	
4	<i># Valeur de la résistance utilisée en Ohm</i>
5	
6	R = 2e4
7	
8	<i># Mesures de tensions en V</i>
9	
10	E = np.array([0.093,0.157,0.312,0.55,0.62,0.7,1.175,2.749,4.36,4.459])
11	u_R = np.array([0.478,0.537,0.672,0.850,0.900,0.930,0.935,0.939,0.940,0.949])
12	<i># Calcul du courant i_d et de la tension u_d</i>
13	
14	u_d =# en V
15	i_d = # en μA
16	
17	<i># Tracé de la caractéristique</i>
18	
19	plt.plot(u_d,i_d,'-bo')
20	plt.xlabel('Tension \$u_d\$ en V',fontsize=14)
21	plt.ylabel('Intensité du courant \$i_d\$ en μA ',fontsize=14)
22	plt.tick_params(axis='both',labelsize=12)
23	plt.grid(blue)
24	
25	<i># Affichage de la fenêtre de tracé</i>
26	
27	plt.show()
28	

Q37. À partir du circuit présenté **figure 9**, compléter les lignes 14 et 15 du programme Python permettant de calculer u_d en V et i_d en μA , à partir des grandeurs utiles définies dans le programme.

L'exécution du programme précédent donne la caractéristique ci-dessous :

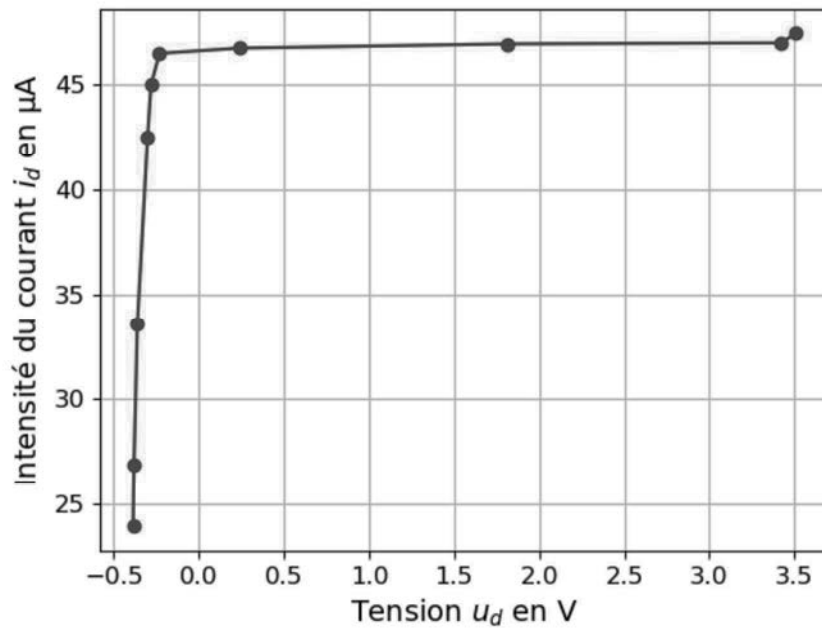


Figure 10 – Caractéristique de la photodiode

Q38. À partir de la **figure 10**, indiquer de façon approximative, pour quelle(s) valeur(s) de tension la photodiode se comporte comme un générateur de courant continu.

La valeur du courant sur le plateau de la caractéristique est appelée courant de saturation inverse. Il est proportionnel à l'éclairement. En réitérant l'expérience précédente pour différentes valeurs d'éclairement, on obtient le tracé présenté en **figure 11**.

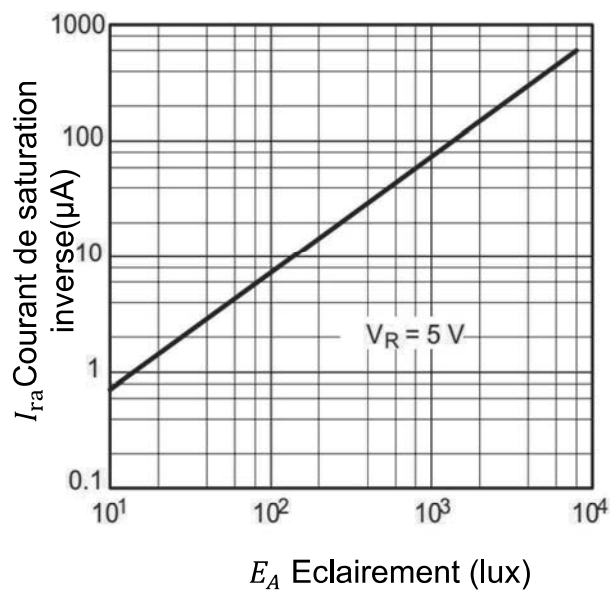


Figure 11 – Courant de saturation inverse (μA) en fonction de l'éclairement (lux)
Extrait de la fiche technique de la photorésistance BPW 34

Q39. Déterminer la relation numérique $I_{ra} = f(E_A)$ à partir de la **figure 11**.

Q40. Préciser l'intérêt d'obtenir une telle relation. Expliquer notamment comment mettre en œuvre un capteur de luminosité à l'aide de ce montage avec microcontrôleur.

- FIN DE LA PARTIE A -

Partie B : Composition de Chimie

De l'eau de Javel au camphre ; formulation d'une crème

Le camphre est un composé organique bien connu pour ses multiples applications médicales et cosmétiques. Il peut être synthétisé de manière respectueuse de l'environnement en utilisant de l'eau de Javel. Cette approche présente l'avantage de minimiser l'impact environnemental par rapport aux méthodes traditionnelles de synthèse chimique qui peuvent impliquer des substances plus nocives. Le camphre ainsi obtenu peut être intégré dans la formulation de crèmes, où il est apprécié pour ses propriétés analgésiques, antiseptiques et anti-inflammatoires. Ces crèmes au camphre offrent des bénéfices significatifs pour le soulagement des douleurs musculaires et articulaires, ainsi que pour le traitement des irritations cutanées, tout en soutenant une démarche de production plus durable et respectueuse de l'environnement.

Table des matières

Données.....	19
Partie n°1 : L'eau de Javel	22
Partie n°2 : Obtention du camphre	26
Partie n°3 : Formulation d'une crème au camphre.....	30

Données

Potentiels standards à T = 298 K :

	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$	$Cl_{2(g)} / Cl^-_{(aq)}$	$ClO^-_{(aq)} / Cl^-_{(aq)}$	$IO_3^-_{(aq)} / I^-_{(aq)}$
$E^\circ/ESH \text{ (V)}$	1,23	1,36	1,73	1,08

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

Constante de Faraday : $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

À T = 298 K, on considère que : $\frac{RT \ln(10)}{F} \approx 0,06 \text{ V}$

Enthalpie standard de formation à T = 298 K :

Ion	$Cl^-_{(aq)}$	$ClO^-_{(aq)}$	$I^-_{(aq)}$	$IO_3^-_{(aq)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-167,2	-107,1	-55,2	-221,3

Capacité thermique massique de l'eau liquide à T = 298 K : $c_{p, \text{eau}} = 4185 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

Numéros atomiques et masse molaires :

Éléments	H	C	O	Cl
Numéro atomique	1	6	8	17
$M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1})$	1,0	12,0	16,0	35,5

Masse volumique de l'eau liquide à T = 298 K : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Table des nombres d'ondes des vibrations d'élongation et de déformation :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool libre	3500 – 3700	Forte, fine
O-H alcool lié	3200 – 3400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2500 – 3200	Forte à moyenne, large
N-H amine	3100 – 3500	Moyenne
N-H amide	3100 – 3500	Forte
N-H amine ou amide	1560 – 1640	Forte ou moyenne
$C_{\text{tri}}\text{-H}$	3000 – 3100	Moyenne
$C_{\text{tét}}\text{-H}$	2800 – 3000	Forte
C=O ester	1700 – 1740	Forte
C=O amide	1650 – 1740	Forte
C=O aldéhyde et cétone	1650 – 1730	Forte
C=O acide carboxylique	1680 – 1710	Forte

Remarques :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins

$C_{\text{tét}}$ signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins

Extrait de la fiche de sécurité du dichromate de potassium solide ($K_2Cr_2O_{7(s)}$) :



Danger

H272 - Peut aggraver un incendie ; comburant

H301 - Toxique en cas d'ingestion

H312 - Nocif par contact cutané

H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux

H317 - Peut provoquer une allergie cutanée

H330 - Mortel par inhalation

H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation

H340 - Peut induire des anomalies génétiques

H350 - Peut provoquer le cancer

H360FD - Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus.

H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Extrait de la fiche de sécurité du dichlore gazeux ($Cl_{2(g)}$) :



Danger

H270 - Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant

H315 - Provoque une irritation cutanée

H319 - Provoque une sévère irritation des yeux

H331 - Toxique par inhalation

H335 - Peut irriter les voies respiratoires

H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques

Extrait de la fiche de sécurité de l'hypochlorite de sodium en solution ($Na^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$) :



**HYPOCHLORITE DE SODIUM EN SOLUTION ≥ 5
% CL ACTIF**

Danger

H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux

H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques

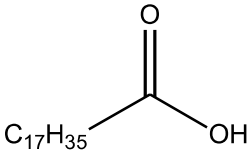
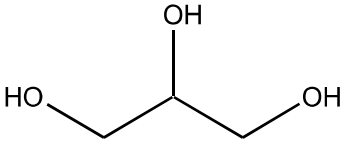
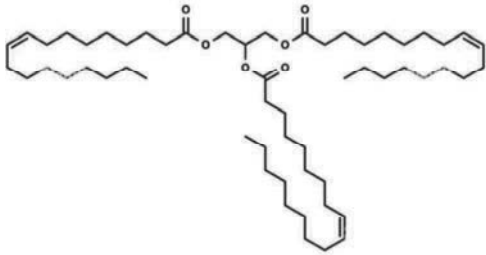
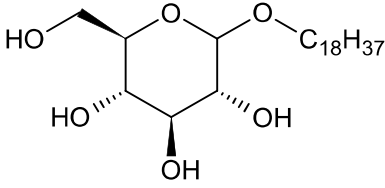
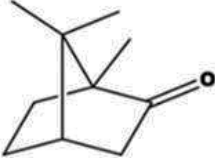
EUH 031 - Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique

Les principes de la chimie verte :



(Source : parlonssciences.ca)

Données physico-chimiques (pour la partie 3) :

Nom	Propriétés cosmétiques	Composition ou formule	Caractéristiques
Acide stéarique	Agent de texture (épaississant). Apporte de la douceur à la texture. Moyennement comédogène ¹ .		T _{fus} = 69 °C Insoluble dans l'eau
Cire d'abeille	Agent de texture, donne de la fermeté aux émulsions. Emollient ² .	Hydrocarbures (14%), esters (74%)	T _{fus} = 62-65 °C Insoluble dans l'eau
Glycérol (Propane-1,2,3-triol)	Fort pouvoir hydratant, capable de retenir plusieurs fois son poids en eau. Emollient. Protège des agressions extérieures (vent, pollution)		T _{fus} = 18 °C Soluble dans l'eau
Huile d'amande douce	Bon émollient, nourrit bien la peau, pénétration dans la peau rapide. Effet apaisant. Stable au rancissement. Moyennement comédogène. Bon étalement.	Mélange de triglycérides (triesters d'acide oléique (67%), d'acide linoléique (23%)) Exemple de triglycéride : 	Insoluble dans l'eau.
Glucoside de cétéaryle	Émulsifiant d'origine naturelle, pour des crèmes riches et faciles à étaler, il contribue au maintien de l'hydratation.		Soluble dans l'eau
Camphre	Principe actif de la crème		Insoluble dans l'eau. Bonne solubilité dans l'éthanol M = 152 g.mol ⁻¹

¹ Un produit est dit **comédogène** s'il a tendance à obstruer les pores de la peau, ce qui peut favoriser la formation de comédons (points noirs, boutons, etc.) et donc l'apparition d'acné.

² Un **émollient** est une substance ou un produit qui adoucit et assouplit la peau. Il est souvent utilisé pour hydrater, apaiser les irritations et protéger la peau en formant une barrière contre la perte d'humidité.

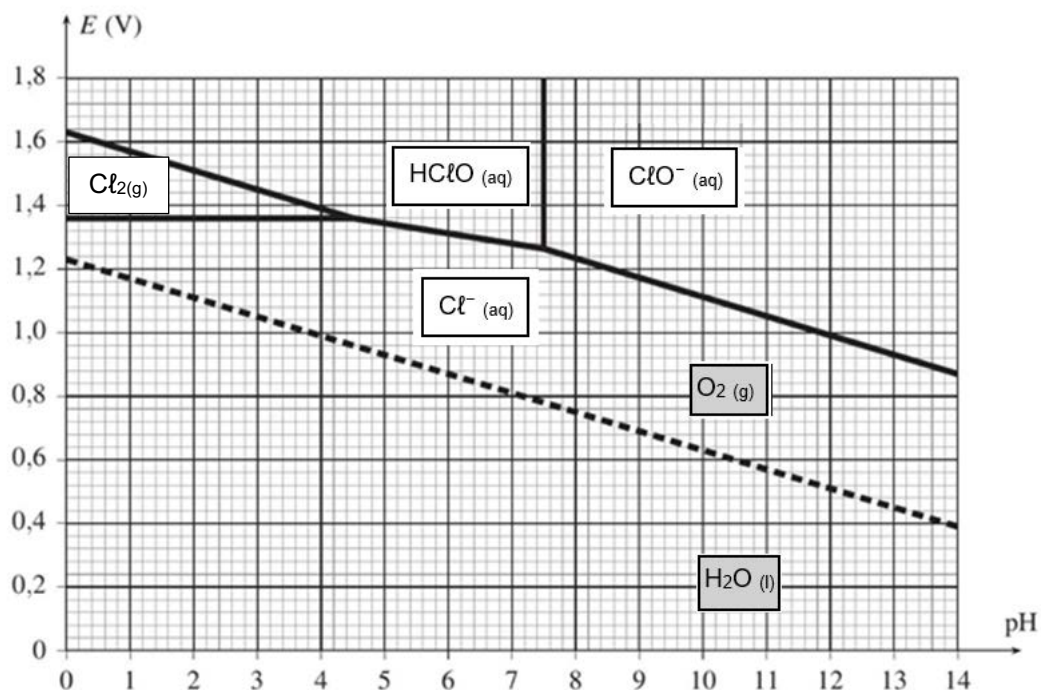
Partie n°1 : L'eau de Javel

Employée depuis plus de deux cents ans pour ses propriétés blanchissantes et désinfectantes, l'eau de Javel est un produit incontournable en France. Cette solution contient notamment des ions hypochlorite ($\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) et chlorure ($\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) dissous dans l'eau. L'élément chlore se rencontre sous différentes formes : le dichlore Cl_2 , l'acide hypochloreux HClO , l'ion chlorure Cl^- et l'ion hypochlorite ClO^- .

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de chlore.
2. Représenter le schéma de Lewis de l'acide hypochloreux et du dichlore. On précise que l'atome d'oxygène est central dans le schéma de Lewis de l'acide hypochloreux.
3. Déterminer la géométrie autour de l'atome d'oxygène dans la molécule d'acide hypochloreux à l'aide de la méthode VSEPR et donner un ordre de grandeur de l'angle $\widehat{\text{HOCl}}$.

Les formes prédominantes de l'élément chlore en solution aqueuse figurent dans le diagramme potentiel-pH suivant (**document n°1**) pour une concentration totale des espèces dissoutes égale à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On superpose au diagramme la droite relative au couple $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, tracée pour $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.

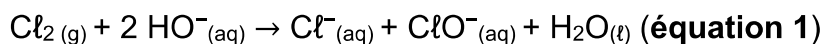
Document n°1 : Superposition des diagrammes E-pH du chlore et de l'eau (en pointillé).



4. Dans le diagramme E-pH fourni dans le **document n°1**, justifier la position des domaines de stabilité de chaque espèce contenant du chlore, en s'appuyant entre autres sur un calcul de nombre d'oxydation.

5. D'un point de vue thermodynamique, justifier que le dichlore est instable dans l'eau.

L'eau de Javel est obtenue par barbotage de dichlore gazeux $\text{Cl}_{2(g)}$ dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) selon la réaction quantitative d'équation bilan :



Dans le commerce, l'eau de Javel se présente sous différentes formes pour un usage domestique, et est couramment commercialisée en berlingots de recharge avec un degré chlorométrique de 36 °chl.

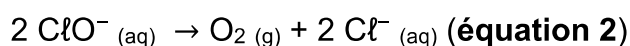
Le degré chlorométrique (°chl) correspond au volume, exprimé en litres, de dichlore gazeux nécessaire pour préparer un litre de solution d'eau de Javel à la concentration souhaitée. Ce volume est mesuré dans des conditions de température et de pression données (273 K ; 1,013 bar).

6. Montrer que la concentration en quantité de matière des ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$ d'une eau de Javel de titre chlorométrique 36 °chl est de 1,607 mol.L⁻¹.

Sur l'étiquette du berlingot d'eau de Javel figure la mention : « au contact d'un acide, dégage un gaz toxique ».

7. Justifier cette mise en garde en écrivant l'équation-bilan de la réaction qui se produit. Nommer ce type de réaction.
8. Justifier le fait que le dichlore soit peu soluble dans l'eau.

L'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$ et l'eau forment un mélange instable conduisant à la production de dioxygène gazeux. Ce dégagement impose l'utilisation d'un emballage poreux afin d'éviter la montée en pression du contenu du berlingot et donc de prévenir les risques à l'ouverture. Le système étant hors équilibre, la concentration en quantité de matière en ions hypochlorite diminue. La réaction s'écrit :



9. Identifier les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans l'équation 2.

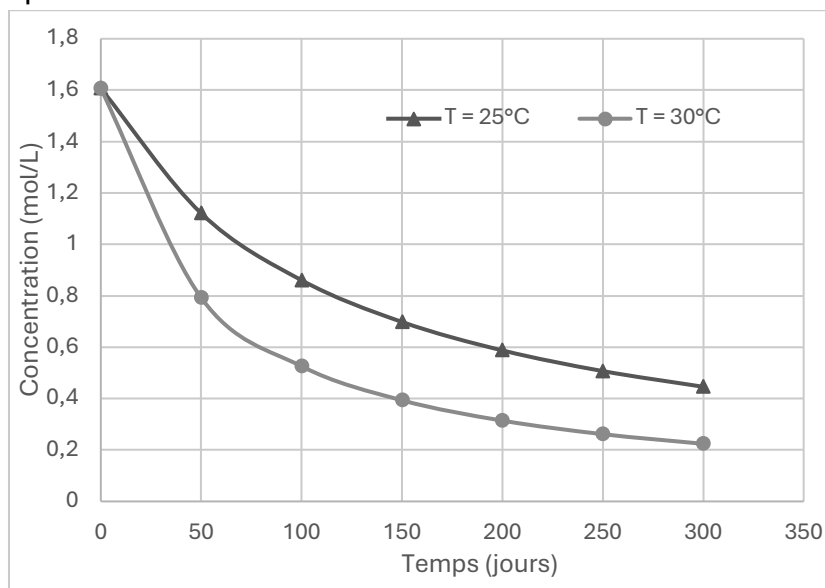
Le suivi temporel de la concentration en ion hypochlorite d'une solution initialement à 36 °chl est effectué à 20 °C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (jours)	0	50	100	150	200	250	300
[ClO^-] (mol.L ⁻¹)	1,607	1,270	1,05	0,895	0,780	0,691	0,602

10. Montrer que la série de mesures proposée est compatible avec l'hypothèse d'un modèle de loi de vitesse d'ordre 2. En déduire la valeur de la constante de vitesse associée à cette température.

Le suivi temporel de la concentration en ion hypochlorite d'une solution initialement à 36 °chl est réalisé à présent à deux autres températures : 25 °C et 30 °C. Le graphique suivant (**document n°2**) représente les courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite pour ces deux températures.

Document n°2 : Évolution de la concentration en ion $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ en fonction du temps pour deux températures.



Dans l'hypothèse d'une loi de vitesse d'ordre 2, l'exploitation de ces nouvelles données permet de déterminer la valeur des constantes de vitesses de la réaction de décomposition de l'eau de Javel à ces deux températures :

Température	Constante de vitesse
25 °C	0,0027 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$
30 °C	0,0043 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$

11. Nommer et donner la loi explicitant le lien entre température et constante de vitesse de réaction.
12. Évaluer l'énergie d'activation de cette réaction.

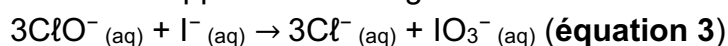
Pour déterminer la concentration en ion hypochlorite d'un berlingot d'eau de Javel ouvert depuis quelques temps, un titrage calorimétrique est effectué. Lors de ce titrage, dont le principe est décrit dans le **document n°3**, les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ sont réduits par les ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$, en milieu basique. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont : $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$.

Document n°3 : Principe de la manipulation

L'eau de Javel du berlingot étant concentrée, celle-ci a été préalablement diluée 3 fois.

- ❶ Introduire dans le calorimètre 100,00 mL d'eau de Javel diluée à l'aide d'une pipette jaugée.
- ❷ Attendre l'équilibre thermique et noter la température initiale θ_0 .
- ❸ Titrer par la solution d'iodure de potassium à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en mesurant la température θ obtenue après chaque addition de $V = 1,00 \text{ mL}$.
- ❹ Tracer la courbe : $\Delta\theta = \theta - \theta_0 = f(V)$.

13. Montrer que la réaction support de ce titrage est :

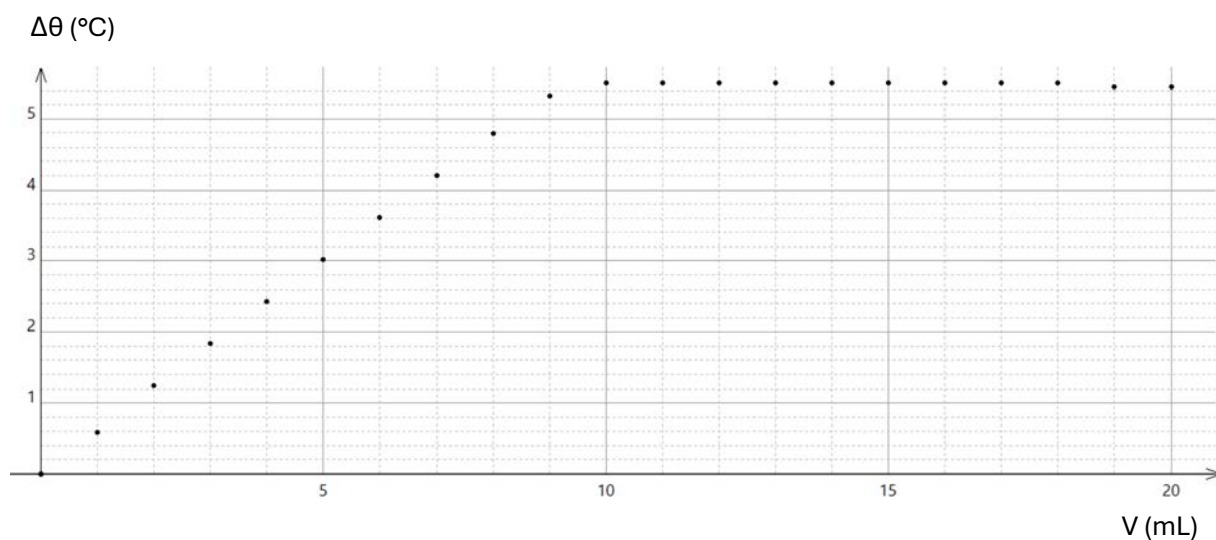


14. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K, commenter.

15. À partir des données thermodynamiques fournies, calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K. Interpréter le signe de cette grandeur.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le graphique suivant (**document n°4**). La température initiale, notée θ_0 , vaut 25°C .

Document n°4 : Résultats du titrage : courbe représentant l'évolution de la variation de la température $\Delta\theta$ en fonction du volume V d'iodure de potassium versé.



16. Expliquer qualitativement l'allure de la courbe de titrage obtenue puis en déduire la valeur du volume équivalent.
17. Déterminer la concentration en ions hypochlorite de la solution du berlingot ouvert.
18. En déduire la durée écoulée depuis l'ouverture de la bouteille d'eau de Javel en supposant que celle-ci a été conservée à une température de 25°C .

La capacité thermique du calorimètre a été déterminée expérimentalement et est évaluée à $C_{\text{calo}} = 207 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

19. Proposer un protocole expérimental permettant de déterminer la valeur de la capacité thermique du calorimètre.
20. En utilisant le graphique et en considérant que la capacité thermique et la masse volumique de la solution, tout au long du titrage, sont sensiblement égales à celles de l'eau pure, évaluer l'enthalpie standard de la réaction de titrage. Commenter.

Partie n°2 : Obtention du camphre

Le camphre est une molécule d'origine naturelle réputée pour ses propriétés médicinales depuis plusieurs siècles : la référence la plus ancienne connue semble être le camphre de Bornéo, fourni par un grand arbre de l'île de Sumatra en Indonésie. Il est extrait par hydrodistillation des feuilles de l'arbre.

21. Réaliser un schéma légendé du montage à effectuer au laboratoire pour extraire le camphre.
22. Le camphre a une faible solubilité dans l'eau et forme avec elle un hétéroazéotrope de fraction massique en eau $w_{\text{eau}} = 0,55$. Sachant que la température d'ébullition du camphre est de 204°C et que celle de l'hétéroazéotrope est de 98°C , représenter l'allure du diagramme binaire isobare liquide-vapeur pour le système eau-camphre, en supposant une miscibilité nulle pour les deux espèces à l'état liquide. Indiquer la nature et la composition des phases dans chaque partie du diagramme.

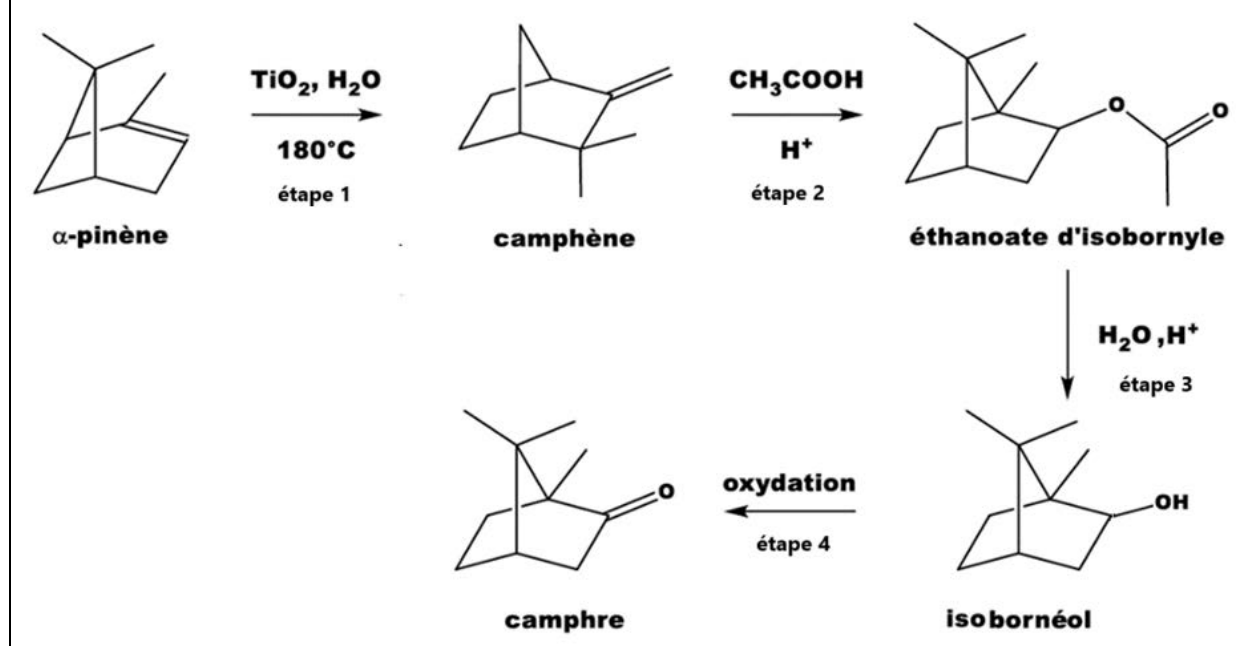
Cette méthode permet d'obtenir un camphre impur qu'il convient ensuite de purifier par sublimation. Les résultats de l'extraction sont les suivants :

Masse de feuilles utilisées	199,93 g
Masse de camphre obtenu après sublimation	0,35 g

23. Définir la sublimation et préciser, en justifiant, s'il s'agit d'une transformation endothermique ou exothermique.
24. Calculer le pourcentage massique de camphre extrait des feuilles lors de l'hydrodistillation. Commenter cette valeur.

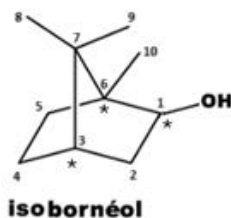
Actuellement, la majorité du camphre produit en France est obtenue par une synthèse multi-étapes à partir de l' α -pinène extrait de la résine de pin (**document n°5**). L'eau de Javel peut être utilisée afin de réaliser la dernière étape de la séquence réactionnelle présentée : l'oxydation de l'isobornéol en camphre.

Document n°5 : Synthèse du camphre en 4 étapes :



25. Proposer un mécanisme réactionnel pour transformer l'éthanoate d'isobornyle en isobornéol (étape 3 du **document n°4**). Nommer cette réaction.

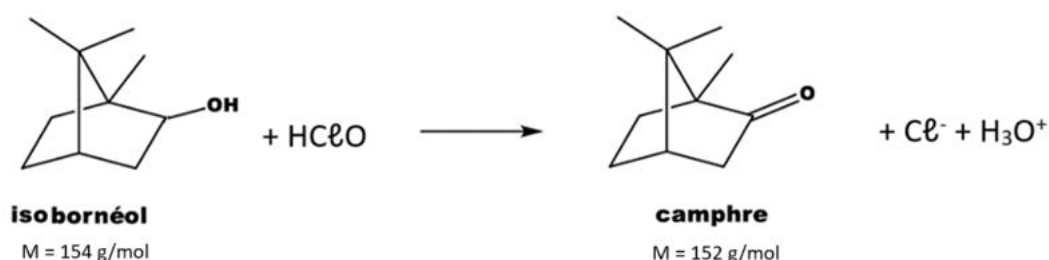
L'isobornéol possède trois carbones stéréogènes repérés par des astérisques sur la figure ci-dessous :



26. Déterminer, en justifiant, le descripteur stéréochimique associé à l'atome de carbone n°1.
27. Justifier le fait que l'isobornéol ne possède que trois autres stéréoisomères de configuration.
28. Représenter la structure de l'un des trois autres stéréoisomères de configuration de l'isobornéol et préciser la relation de stéréoisomérisie qui le lie à l'isobornéol.

La dernière étape de la séquence réactionnelle permet de produire le camphre par oxydation de l'isobornéol grâce à l'eau de Javel. Le protocole est décrit dans le **document n°6**.

Document n°6 : Protocole expérimental de synthèse du camphre à partir de l'isobornéol.



Placer dans un ballon tricol muni d'une olive aimantée, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée isobare, 3,2 g de d'isobornéol, et 3 mL d'acide acétique pur.

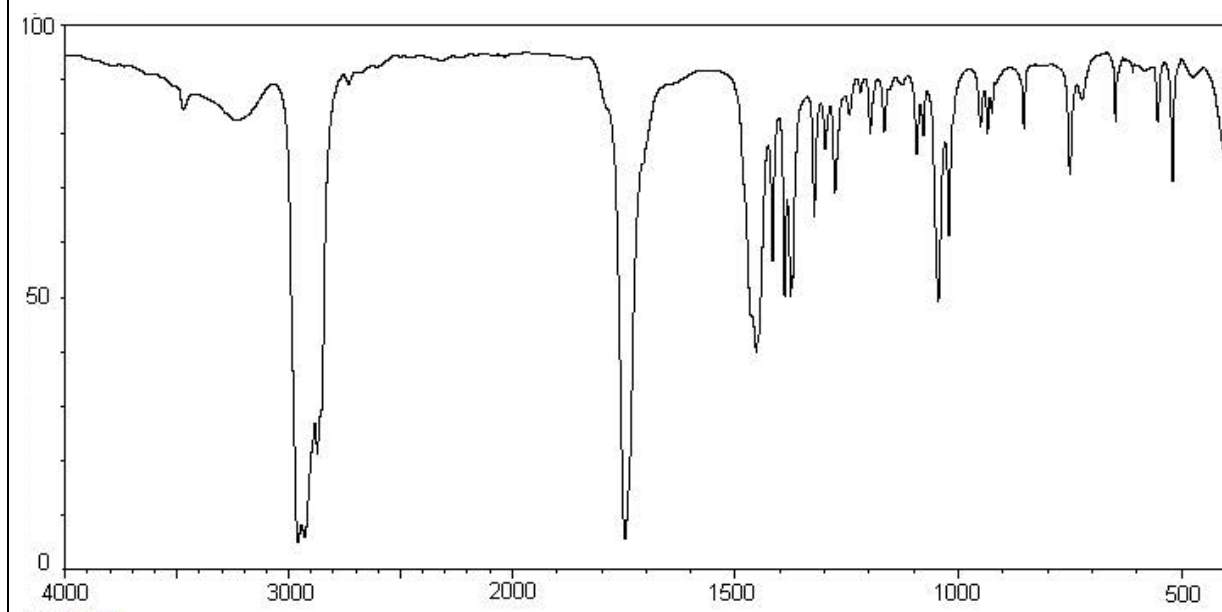
Ajouter par petites fractions 20 mL d'eau de Javel à 36 °chl grâce à l'ampoule de coulée en agitant bien et en évitant que la température ne dépasse 50 °C. On pourra limiter l'élévation de température à l'aide d'un bain d'eau froide.

Agiter encore pendant 30 min. Ajouter goutte à goutte une solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium (Na⁺_(aq) + HSO₃⁻_(aq)) pour consommer les ions hypochlorite introduits en excès.

Après refroidissement, filtrer sur entonnoir et filtre Büchner, laver à l'eau glacée. Purifier le produit par sublimation.

Après purification par sublimation, une masse $m = 2,1$ g de produit pur a été obtenue. Ce dernier est analysé par spectroscopie infrarouge (**Document n°7**).

Document n°7 : Spectre infrarouge du produit obtenu (le nombre d'onde figurant en abscisse est exprimé en cm⁻¹).



29. Montrer que le spectre infrarouge est en accord avec la structure du camphre.

30. Calculer le rendement de la synthèse du camphre à partir de l'isobornéol.

Pour réaliser cette oxydation, le dichromate de potassium aurait pu être utilisé.

31. Identifier, en justifiant, deux principes de la chimie verte qui incitent à utiliser de l'eau de Javel plutôt que du dichromate de potassium lors de la synthèse du camphre.

Les rendements de chaque étape de la synthèse (**document n°5**) sont regroupés dans le tableau suivant :

	Rendement
Étape 1	97%
Étape 2	98%
Étape 3	95%
Étape 4	Déterminé à la question 30

32. Déterminer le rendement total de la synthèse du camphre à partir de l' α -pinène. Commenter la valeur obtenue.

Le camphre existe sous la forme de deux énantiomères : le (+)-camphre et le (-)-camphre. Expérimentalement, il est constaté que le camphre synthétique est soit optiquement inactif, soit légèrement lévogyre suivant la constitution de la résine de pin utilisée. D'après la littérature, la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du (+)-camphre dans l'éthanol est $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = 44,26^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$.

33. Justifier le fait que le camphre soit une espèce optiquement active.

La synthèse précédente a été faite à grande échelle. À l'issue de celle-ci, une solution est préparée en dissolvant 90 g de camphre obtenu dans 100,0 mL d'éthanol. Cette solution est placée dans la cuve d'un polarimètre de Laurent de longueur optique $l = 20,0 \text{ cm}$. La valeur de l'angle de déviation mesurée expérimentalement est $\alpha = -1,20^\circ$.

34. Déterminer la proportion, exprimée en pourcentage, de (+)-camphre et de (-)-camphre présent dans le camphre synthétisé.

L'excès énantiomérique, noté e.e., est défini comme le rapport entre la différence, en valeur absolue, des concentrations de deux énantiomères (notées respectivement C_+ et C_- pour l'isomère dextrogyre et pour l'isomère lévogyre) et la somme de leurs concentrations :

$$e.e. = \frac{|C_+ - C_-|}{C_+ + C_-}$$

35. Indiquer la composition d'une solution dont l'excès énantiomérique est de 1 (ou 100 %) puis de 0.
36. Déterminer la valeur de l'excès énantiomérique de cette solution de camphre.

Partie n°3 : Formulation d'une crème au camphre

Le camphre permet de relaxer les muscles et détendre les tensions. Il peut être utile en cas de crampe ou de contracture musculaire. C'est pourquoi, il est souvent utilisé sous forme de crème par les kinésithérapeutes dont une formule est proposée dans le **document n°8**.

Document n°8 : Composition d'une crème camphrée.

Le tableau ci-dessous présente **la totalité** des ingrédients présents dans la formule de la crème au camphre.

Matière première (ingrédients)	Pourcentage massique de l'ingrédient dans la formule
Eau	73 %
Huile amande douce	10 %
Cire d'abeille	2 %
Camphre	0,4 %
Glycerol	5 %
Acide stéarique	4,6 %
Glucoside de cétéaryle	5 %

Une crème est une émulsion. Celles-ci sont généralement constituées d'une phase hydrophile (phase aqueuse) et d'une phase lipophile (phase grasse). Des tensioactifs sont utilisés pour stabiliser l'émulsion, ils sont appelés émulsifiants. Le mode opératoire de fabrication d'une crème est donné dans le **document n°9**.

Document n°9 : Mode opératoire de fabrication de la crème camphrée.

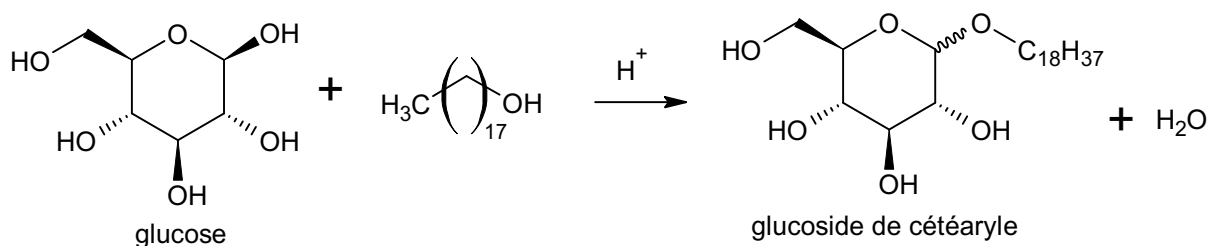


- ❶ Chauffer les phases grasse et aqueuse à 80 °C ;
- ❷ Verser la phase huileuse dans la phase aqueuse sous agitation modérée ;
- ❸ Refroidir l'émulsion à 25 °C tout en agitant.

37. En s'appuyant sur les structures moléculaires des ingrédients fournies en début d'énoncé, justifier la solubilité ou non-solubilité des différents ingrédients dans l'eau. Indiquer quels sont, lors de la fabrication, les ingrédients qui sont à introduire dans la phase aqueuse et ceux qui doivent être introduits dans la phase grasse.

38. Justifier la température choisie pour le milieu réactionnel dans le mode opératoire.

Le glucoside de cétéaryle, utilisé dans la formule de la crème camphrée, est un tensioactif faisant partie de la famille des alkylglucosides. Ces composés ont été synthétisés et identifiés pour la première fois par Emil Fischer en 1893. Une approche possible pour synthétiser le glucoside de cétéaryle consiste en une réaction entre le glucose et le octadécan-1-ol. Cette transformation s'effectue en présence d'un catalyseur acide selon la transformation suivante :



Lors de cette synthèse, le glucoside de cétéaryle est obtenu sous la forme d'un mélange équimolaire de deux stéréoisomères de configuration.

39. Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation du glucoside de cétéaryle.
40. Rappeler les caractéristiques structurales d'un tensioactif. Montrer que le glucoside de cétéaryle fait partie de cette famille de molécules.
41. Justifier pourquoi, à l'échelle microscopique, le glucoside de cétéaryle permet de stabiliser l'émulsion.

Le contrôle qualité de la crème camphrée mentionnée dans le **document n°8** doit être réalisé afin de s'assurer que la teneur en camphre est bien de 0,4 %. Le dosage du

camphre dans la crème est réalisé dans un laboratoire par CPG (chromatographie en phase gazeuse) suivant la procédure décrite dans le **document n°10**.

Document n°10 : Dosage par étalonnage par CPG.

Une gamme d'étalonnage est réalisée à partir de deux solutions :

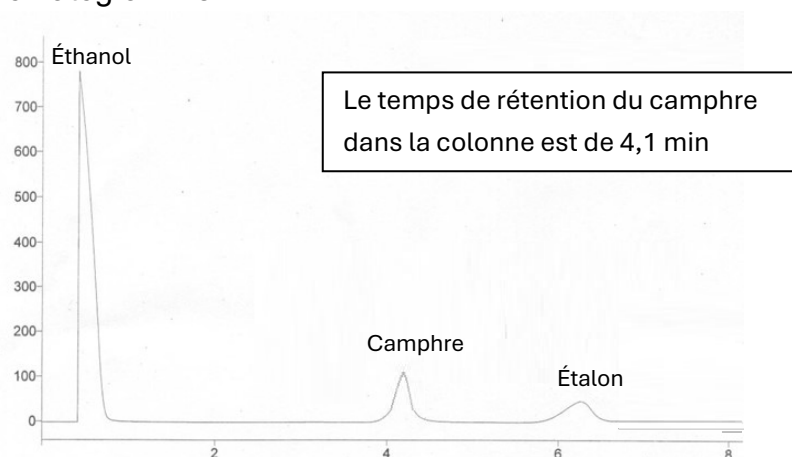
- une solution mère S de camphre de concentration en masse de $5,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'éthanol
- une solution E contenant un étalon de concentration en masse de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'éthanol

Chaque solution de la gamme est préparée dans une fiole jaugée de 20 mL complétée au trait de jauge avec de l'éthanol en ajoutant préalablement :

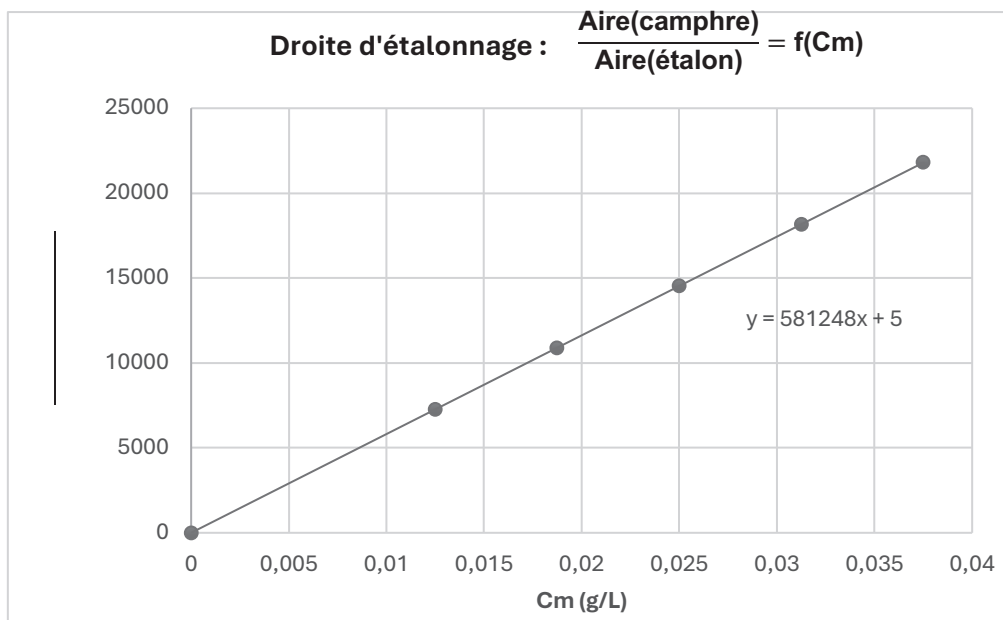
N° de la solution	1	2	3	4	5
Solution S : $V_{\text{mère}}$ en μL	50	75	100	125	150
Volume de solution E en mL	1	1	1	1	1

Principe : le mélange à analyser est injecté par le biais d'une micro-seringue (de $1 \mu\text{L}$ environ) sous forme liquide et est rendu gazeux dans l'injecteur de l'appareil. Le gaz vecteur (ici de l'hélium) l'entraîne dans la colonne de séparation thermostatée. Les composés de ce mélange se déplacent à des vitesses différentes à cause de leurs interactions différentes avec la colonne (phase stationnaire) et le gaz vecteur (phase mobile). À leur sortie, les composés du mélange sont détectés à des instants différents (appelés temps de rétention, exprimés en minutes ici) et un pic apparaît sur le chromatogramme.

Exemple d'un chromatogramme :



L'exploitation des chromatogrammes des différentes solutions étalons permet de tracer l'évolution du rapport des aires $\frac{\text{Aire}(\text{camphre})}{\text{Aire}(\text{étalon})}$ des pics du chromatogramme en fonction de la concentration en masse de la solution de camphre de la gamme d'étalonnage ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) :



La fiole d'essai est préparée selon le protocole suivant :

- introduire une masse $m = 100$ mg de crème dans une fiole jaugée de 20,0 mL ;
- dissoudre avec un peu d'éthanol ;
- ajouter 1 mL de solution étalon E ;
- compléter la fiole avec de l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

Cette solution est analysée par CPG. Le logiciel de traitement permet de déterminer le rapport : $\frac{\text{Aire}(\text{camphre})}{\text{Aire}(\text{étalon})} = 11583$.

42. Justifier l'utilisation d'une solution E étalon lors de ce dosage.

43. Exprimer puis calculer la valeur du pourcentage massique en camphre dans la crème.

Document n°11 : Le z-score.

Le z-score noté z , correspond à l'écart entre le résultat de la mesure x et la valeur de référence x_{ref} évalué, sur l'incertitude-type :

$$z = \frac{|x - x_{ref}|}{u(x)}$$

Dans le cadre de ce dosage, on considère que si le z-score z est inférieur à 2, alors x et x_{ref} sont considérés comme compatibles.

L'incertitude relative du pourcentage massique déterminé au cours de ce dosage par étalonnage par CPG est estimée à 1 %.

44. Comparer, en utilisant le z-score, le pourcentage massique en camphre calculé avec celui annoncé par le fabricant. Conclure sur la compatibilité de ces deux valeurs.

- FIN DE LA PARTIE B -

- FIN DE L'ÉPREUVE -