



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE

EAI PHC 2

SESSION 2019

**AGREGATION  
CONCOURS INTERNE  
ET CAER**

**Section : PHYSIQUE - CHIMIE**

**COMPOSITION SUR LA CHIMIE ET LE TRAITEMENT  
AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION**

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 interne de l'Agrégation de l'enseignement public :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAI	1500C	102	0386

► **Concours interne du CAER / Agrégation de l'enseignement privé :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAH	1500C	102	0386

### Quelques aspects des techniques d'analyse chimique

Ce sujet comporte 3 parties distinctes traitant de différentes analyses couramment utilisées en chimie, en synthèse ou en contrôle-qualité.

Quatre questions pédagogiques [QP3, QP4, QP43, QP45] nécessitent des développements substantiels et sont comptabilisées pour environ un quart de la note finale.

#### Plan

##### I. Autour de l'ibuprofène

- A. Étude de deux voies de synthèse
- B. Analyses spectroscopiques RMN et IR de l'ibuprofène synthétisé
- C. Analyse titrimétrique d'un comprimé d'ibuprofène commercial
- D. Étude de l'épimérisation enzymatique *in vivo* du *R(-)*-ibuprofène

##### II. Analyses de la composition de jus de fruits par des méthodes spectroscopiques

- A. Analyse de la composition d'un jus de fruits par spectroscopie UV-Visible
- B. Analyse de la composition en sucres d'un jus de fruits par spectroscopie IR
- C. Analyse de la composition en vitamine C d'un jus de fruits par iodométrie

##### III. Détermination de grandeurs thermodynamiques

- A. Détermination de la constante d'acidité d'un couple acide/base de Brønsted par RMN
- B. Détermination de la stœchiométrie de la réaction de neutralisation d'un acide de Brønsted par calorimétrie

#### ANNEXES

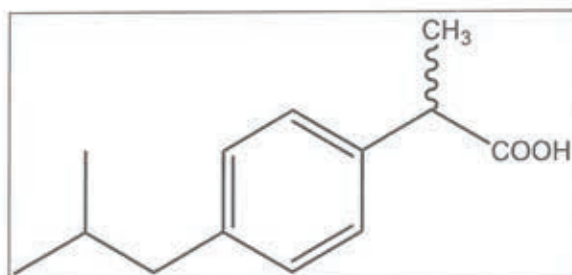
- A1. Données générales (issues de "Usuel de chimie générale et minérale", M. Bernard, F. Busnot, ISBN : 2100030507)
- Classification périodique des éléments
  - Indicateurs colorés usuels
  - Valeurs de  $pK_A$  de quelques couples acide/base de Brønsted (à 25°C)
  - Données thermodynamiques
- A2. Caractéristiques d'une burette AS
- A3. Données spectroscopiques
- Table de nombres d'onde IR
  - Table simplifiée de déplacements chimiques RMN  $^1H$
- B1. Différents modèles de représentation de la structure des molécules
- B2. Extrait de l'épreuve de physique-chimie du baccalauréat S, session de remplacement 2013-Antilles-Guyane
- B3. Composition des comprimés des marques BIOGARAN<sup>TM</sup> et MYLAN<sup>TM</sup> issues des notices

- B4.** Facteur d'élargissement de l'incertitude-type d'un ensemble de mesures traitées statistiquement pour un intervalle de confiance de 95 %, de "Analyse Chimique Quantitative de Vogel", J.D Barnes, R.C Denney, J. Mendham, M. J. K Thomas, ISBN-13: 978-2804147990
- B5.** Composante 1 du domaine 1 du socle commun de connaissances, de compétences et de culture : « comprendre, s'exprimer en utilisant la langue française à l'oral et à l'écrit »
- B6.** Extrait du programme de première Sciences et Techniques de laboratoire - Sciences Physiques et Chimiques en Laboratoire
- B7.** Diagramme E-pH simplifié de l'élément iode ( $C_{\text{totale}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ )
- C1.** Reproduction de la copie d'un élève **À RENDRE AVEC LA COPIE**



## I. Autour de l'ibuprofène

L'ibuprofène (**Figure 1**) est la substance active d'un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien. L'ibuprofène a été développé par les chercheurs du laboratoire Boots, dans les années 1960, à la suite d'un test systématique des propriétés antipyrétiques et analgésiques de 600 molécules potentielles. *In vivo*, l'ibuprofène s'isomérise de *R*-(-) en *S*-(+) essentiellement dans les tissus du foie humain ou dans la paroi intestinale. Contrairement à d'autres dérivés proféniques, la forme *S*-(+) possède des propriétés anti-inflammatoires tandis que la forme *R*-(-) est (quasi) inactive. Il est vendu sous sa forme racémique.



**Figure 1 : Structure chimique de l'ibuprofène**

### A. Étude de deux voies de synthèse

- Q1.** Donner le nom de la molécule d'ibuprofène en nomenclature officielle.
- Q2.** Que symbolise la ligne ondulée de la **Figure 1** ?
- QP3.** En chimie, on utilise de nombreux modes de représentation des molécules. Sur la copie, reproduire et compléter le tableau de l'**Annexe B1**.
- QP4.** En classe de terminale S, un professeur a donné en devoir surveillé les deux premières parties de l'exercice 2 d'un sujet d'épreuve de physique-chimie du baccalauréat S (session de remplacement 2013-Antilles-Guyane, **Annexe B2**). La copie d'un élève est reproduite en **Annexe C1 À RENDRE AVEC LA COPIE**. Le professeur propose une correction des réponses aux sept questions posées. Pour la question 2.1, il approfondit la notion d'utilisation atomique.
- Proposer sur l'**Annexe C1 À RENDRE AVEC LA COPIE** une correction de la production d'élève.
  - Le schéma réactionnel de la synthèse de Boots en **Annexe B2** présente une erreur dans la représentation d'une des molécules impliquées dans la synthèse. Repérer cette erreur, l'expliquer et la corriger.
  - Rédiger le document de correction que le professeur pourrait distribuer à la classe après avoir corrigé l'ensemble des copies. Il s'agit d'un document à visée formative qui doit :
    - permettre aux élèves de comprendre les erreurs commises ;
    - donner aux élèves des indications pour ne plus commettre ces erreurs ;
    - apporter un complément concernant l'utilisation atomique.
- Q5.** Que signifie la notation *S*-(+) ?

- Q6.** Justifier la représentation proposée pour l'isomère *S*-(+) de l'ibuprofène dans l'annexe B2 en précisant succinctement les règles qui permettent de la construire.
- Q7.** Hors de la famille des profènes, citer une molécule dont les deux énantiomères ne présentent pas les mêmes propriétés (médicinales ou autres).
- Q8.** Énoncer deux des douze principes de chimie verte.
- Q9.** La production annuelle d'ibuprofène est de l'ordre de 13 000 tonnes. Montrer que la quantité de déchets générée est de l'ordre de 20 000 tonnes si on utilise le procédé Boots présenté en Annexe B2.

### B. Analyses spectroscopiques RMN et IR de l'ibuprofène synthétisé

La synthèse de l'ibuprofène est suivie par spectroscopies de RMN et IR. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du produit obtenu en fin de synthèse après purification est présenté sur la Figure 2 ; il est complété des agrandissements de tous les signaux. Le spectre a été enregistré à 400,13 MHz, dans du chloroforme deutéré. Le signal du proton acide de l'ibuprofène ne figure pas sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$  fourni. Il apparaît à  $\delta_{\text{H}} \sim 10$  ppm dans les conditions d'expérience.

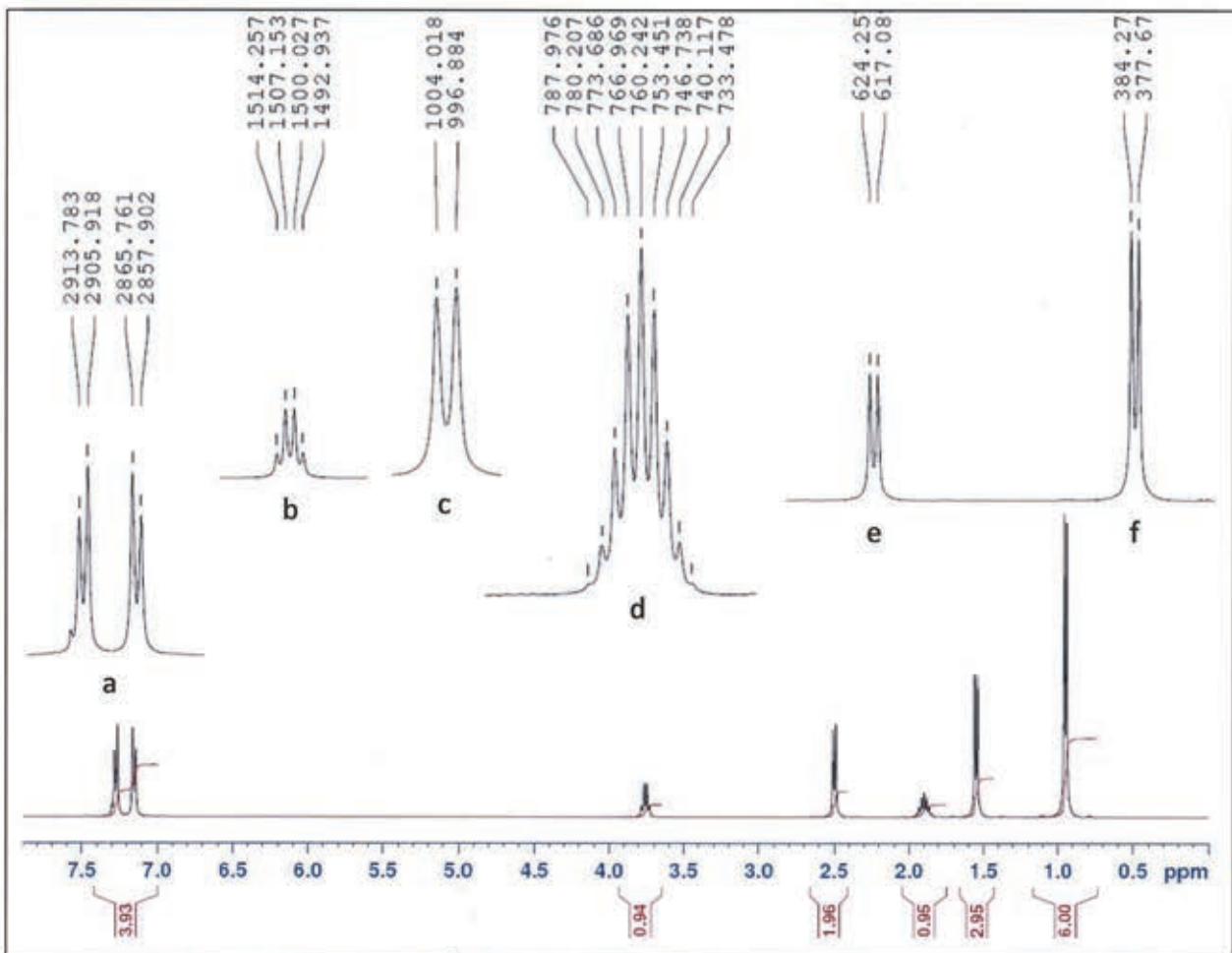


Figure 2 : Spectre de RMN  $^1\text{H}$  à 400,13 MHz de l'ibuprofène (peak picking en Hertz)

- Q10.** Expliquez brièvement (10 lignes maximum) le principe de la RMN.
- Q11.** À quoi correspond la valeur 400,13 MHz ? La valeur maximale actuellement disponible pour cette grandeur est de l'ordre de 1000 MHz. Discuter en termes de sensibilité et de résolution



spectrale l'intérêt de la course technologique vers une valeur toujours plus élevée de cette grandeur.

**Q12.** Attribuer les signaux observés aux atomes d'hydrogène de la molécule. Les résultats seront obligatoirement récapitulés sous forme de tableau tel que proposé dans la **Table 1**.

<i>signal du plus déblindé au plus blindé</i>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
$\delta_H$ (ppm)						
Intégrale						
Multiplicité						
Attribution						

**Table 1 : Attribution des signaux RMN  $^1H$  de l'ibuprofène pur**

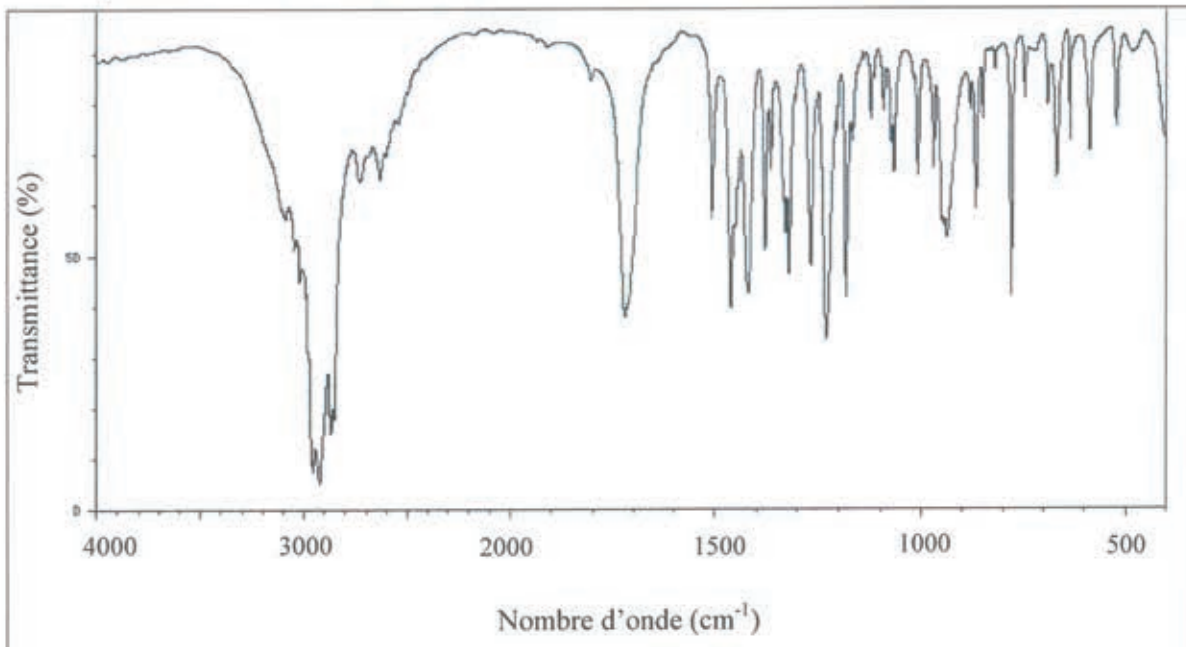
**Q13.** Le signal résonnant à  $\sim 1,9$  ppm possède neuf composantes. Rappeler la définition exacte d'un nonuplet et justifier qu'il s'agit ici d'un nonuplet apparent. Déterminer la valeur de sa fréquence de résonance  $\nu_H$  et la valeur de  $\delta_H$  (ppm) avec précision.

Le spectre IR de l'ibuprofène obtenu en fin de synthèse après purification est présenté sur la **Figure 3**.

**Q14.** Définir les grandeurs présentées en abscisse et en ordonnée de ce spectre.

**Q15.** Quelles informations tirées de ce spectre conduisent à penser que de l'ibuprofène a bien été synthétisé ?

**Q16.** À partir du spectre IR proposé sur la **Figure 3**, est-il possible de donner une information quantitative sur le rendement de la transformation de Boots (**Annexe B2**) ?



**Figure 3 : Spectre IR en transmittance de l'ibuprofène**

### C. Analyse titrimétrique d'un comprimé d'ibuprofène commercial

Afin de déterminer la quantité d'ibuprofène dans un comprimé « 400 mg », une stratégie analytique

possible est l'exploitation des propriétés acido-basiques de Brønsted de l'ibuprofène lors d'un titrage par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration environ égale à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'échantillon  $\Sigma$  à doser est préparé selon les étapes suivantes : i) broyage du comprimé puis dissolution dans 25 mL d'éthanol absolu, ii) agitation de la solution obtenue pendant une dizaine de minutes, iii) ajout de quelques gouttes d'un indicateur coloré. Le mélange ainsi obtenu est ensuite dilué dans de l'eau afin d'obtenir un volume de solution  $\Sigma$  de 50 mL. On admettra que cette solution  $\Sigma$  a le même comportement qu'une solution aqueuse. Le titrage est réalisé à l'aide d'une burette de classe AS (**Annexe A2**).

- Q17.** La solution de soude doit être fraîchement préparée et titrée. Justifier cette précaution.
- Q18.** Afin de déterminer précisément la concentration de la soude, le titrage a été préalablement réalisé avec une prise d'essai de  $0,399 \pm 0,001 \text{ g}$  d'ibuprofène pur dans les mêmes conditions que précédemment. Le volume lu à la goutte près au virage de l'indicateur coloré est égal à  $v_{\text{eq}} = 10,10 \pm 0,01 \text{ mL}$ . Déterminer précisément la concentration de la soude ainsi préparée (accompagnée de son incertitude).
- Q19.** La solution  $\Sigma$  résulte d'un mélange de solvants. Justifier ce protocole et expliquer pourquoi il est nécessaire de préciser : « On admettra que cette solution  $\Sigma$  a le même comportement qu'une solution aqueuse. »
- Q20.** Proposer une valeur approximative du  $\text{pK}_A$  du couple constitué de l'ibuprofène et de sa base conjuguée.
- Q21.** À l'aide de la liste des indicateurs colorés usuels et de leurs propriétés (**Annexe A1**), proposer le choix d'un indicateur coloré pour un titrage par colorimétrie de l'ibuprofène.
- Q22.** L'ibuprofène peut être formulé de différentes façons. Dans la suite, deux formulations, l'une provenant de la marque BIOGARAN™ et l'autre de la marque MYLAN™ sont étudiées. Les compositions des comprimés indiquées sur les notices sont disponibles en **Annexe B3**.

Le titrage d'un comprimé commercial de la marque BIOGARAN™ 400 mg a été réalisé par  $N = 8$  binômes d'étudiants selon le mode opératoire décrit ci-dessus et donne les résultats suivants. Leurs valeurs des volumes versés à l'équivalence, notés  $v_{\text{eq},i}$  sont données dans la **Table 2**. Exploiter ces résultats en tenant compte-compte de l'ensemble des mesures et commenter la valeur obtenue. La solution de soude utilisée pour ce titrage est celle dont la concentration a été déterminée en question **Q18**.

$v_{\text{eq},i}$ (mL)	9,70	10,10	10,60	11,10	11,10	10,80	11,20	10,50
------------------------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

**Table 2 : Valeurs des volumes à l'équivalence des N binômes d'étudiants**

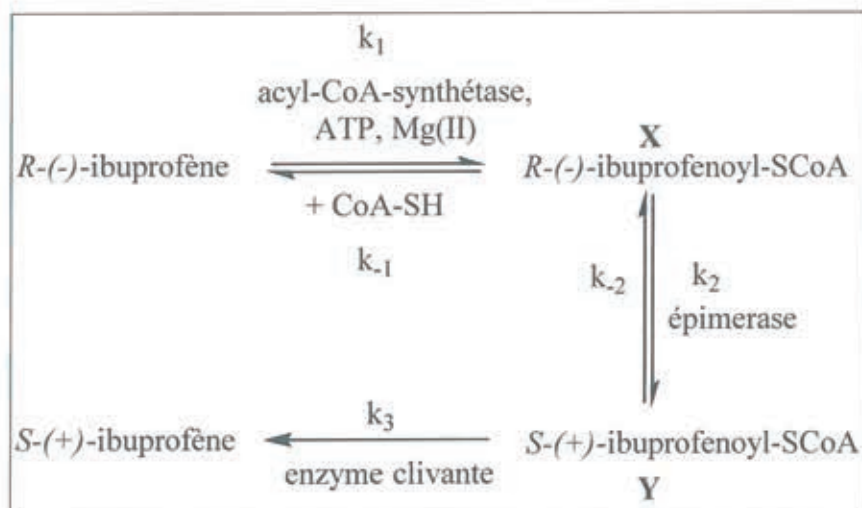
- Q23.** Au cours du titrage précédent, une suspension colloïdale blanche est présente en solution, dont l'influence sur la précision du titrage a été négligée. À l'aide des informations disponibles dans l'**Annexe B3**, indiquer la nature éventuelle de cette suspension. Proposer une raison justifiant de négliger son influence.



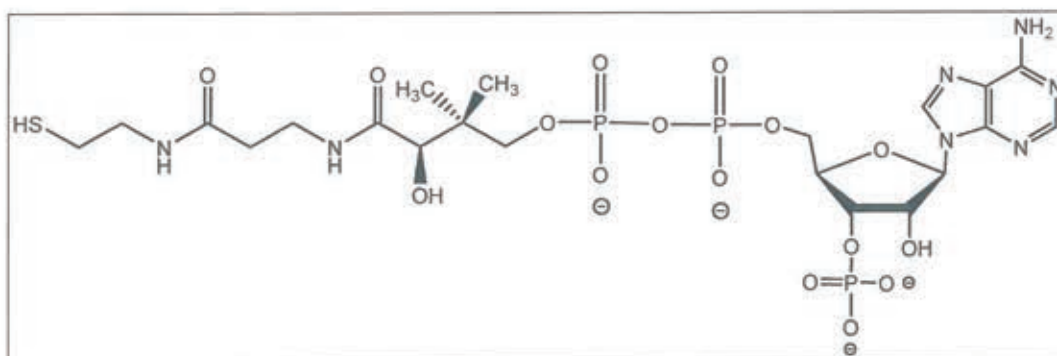
**Q24.** Le même titrage a été réalisé à l'aide d'ibuprofène issu d'un comprimé de la marque MYLAN™ 400 mg. Cette fois-ci, le titrage colorimétrique est bien moins précis que celui réalisé avec le comprimé de la marque BIOGARAN™ 400 mg : le virage ne se fait pas à la goutte près et la teinte sensible persiste plus longtemps. Proposer une explication.

**D. Étude de l'épimérisation enzymatique *in vivo* du *R*(-)-ibuprofène**

L'isomère *R*(-) de l'ibuprofène inactif peut s'isomériser dans le corps du patient en isomère *S*(+) médicalement actif, tandis que l'isomérisation de *S*(+) en *R*(-) n'est pas possible. L'épimérisation du *R*(-)-ibuprofène est réalisée *via* un mécanisme catalysé enzymatiquement par l'acyl-CoA-synthétase (Figure 4) en présence de coenzyme A (notée CoA-SH), d'ATP et d'ions magnésium (II). La coenzyme A est une coenzyme de transfert de groupements acyle intervenant dans de nombreuses voies du métabolisme telles que le cycle de Krebs. Elle a été isolée pour la première fois en 1951 par le biochimiste allemand Feodor Lynen (prix Nobel de Médecine 1964) à partir de cellules de levure. Sa structure est présentée sur la Figure 5.



**Figure 4 : Mécanisme d'épimérisation de l'ibuprofène.**  
Les différentes constantes notées  $k_i$  ou  $k_{-i}$  désignent des constantes de vitesse



**Figure 5 : Structure chimique de la coenzyme A notée CoA-SH**

- Q25.** L'espèce *R(-)*-ibuprofenoyl-SCoA (notée X) se forme par réaction de *R(-)*-ibuprofène avec la fonction terminale de la chaîne aliphatique de la coenzyme A. Nommer cette fonction chimique réactive de la coenzyme A et la fonction chimique qui apparaît alors dans *R(-)*-ibuprofenoyl-SCoA.
- Q26.** Proposer un mécanisme réactionnel simplifié modélisant la formation de X. Ce mécanisme est-il représentatif du processus ayant effectivement lieu *in vivo* ?

Un modèle cinétique de catalyse enzymatique souvent employé est le modèle dit de Michaelis-Menten décrit en **Figure 6**. Dans ce modèle E, S, P et ES désignent respectivement l'enzyme, le substrat susceptible de réagir avec l'enzyme, le produit de la réaction et le complexe enzyme-substrat. 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 de Van't Hoff.



**Figure 6 : Modèle de Michaelis-Menten**

- Q27.** Quelle(s) hypothèse(s) est (sont) formulée(s) lorsqu'une étape de réaction est considérée comme un acte élémentaire de Van't Hoff ?
- Q28.** Exprimer la concentration en ES en fonction des concentrations en espèces E, S et P, et des quatre constantes cinétiques, dans l'hypothèse d'une concentration en complexe enzyme-substrat constante.
- Q29.** Le modèle s'intéresse à l'évolution de la vitesse initiale de la réaction,  $v_0$ , de la transformation chimique, c'est-à-dire lorsque le produit P n'est pas encore présent en quantité significative. Donner l'expression simplifiée de la concentration en ES en fonction des concentrations en espèces E et S et de trois constantes cinétiques.  
On note  $K_{MM}$ , constante de Michaelis-Menten, le rapport du produit des concentrations en E et en S sur la concentration en ES. Donner l'expression de  $K_{MM}$  en fonction de trois constantes cinétiques.
- Q30.** On note  $[E]_0$  la concentration totale en enzyme. Exprimer la vitesse initiale  $v_0$  de réaction en fonction de la concentration en S, et des constantes  $k_6$  et  $K_{MM}$ .
- Q31.** On note  $v_{0,max}$  la valeur asymptotique de la vitesse initiale de la réaction pour de fortes concentrations initiales en S. Exprimer  $v_0$  en fonction de  $v_{0,max}$ , de  $K_{MM}$  et de la concentration en S.
- Q32.** La linéarisation dite de Lineweaver-Burk de l'expression de  $v_0$  décrit l'évolution de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration en S. Donner l'expression de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette linéarisation, permettant d'en déduire les valeurs de  $K_{MM}$  et  $v_{0,max}$ .



**Q33.** Dans leurs travaux originels (*Biochem Z.* (1913), 49, 333), Leonor Michaelis et Maud Menten ont étudié la dégradation du sucrose (ou saccharose) en fructose et glucose catalysée par une enzyme. Leurs résultats sont présentés dans la **Table 3**. Des valeurs indicatives de  $K_{MM}$  pour différentes enzymes sont proposées dans la **Table 4**. Exploiter les données obtenues par Michaelis et Menten pour en déduire une valeur de  $K_{MM}$  pour la transformation étudiée. Peut-on lier la valeur plus ou moins élevée de la constante de Michaelis-Menten à l'affinité de l'enzyme pour le substrat ?

<i>Vitesse initiale mesurée</i> (unité arbitraire)	<i>Concentration initiale en substrat</i> (mol.L <sup>-1</sup> )
3,636	0,3330
3,636	0,1670
3,236	0,0833
2,666	0,0416
2,114	0,0208
1,466	0,0104
0,866	0,0052

**Table 3 : Données cinétiques de l'inversion du saccharose** (*Biochem Z.* (1913), 49, 333)

Chymotrypsine	$1,5 \times 10^{-2}$
Pepsine	$3,0 \times 10^{-4}$
Tyrosyl-tRNA synthétase	$9,0 \times 10^{-4}$
Ribonucléase	$7,9 \times 10^{-3}$
Anhydrase Carbonique	$2,6 \times 10^{-2}$
Fumarase	$5,0 \times 10^{-6}$

**Table 4 : Valeurs indicatives de  $K_{MM}$  (mol.L<sup>-1</sup>) pour différentes enzymes** (wikipedia)

De longue date, un défi important pour les chimistes est de réussir à produire des espèces catalytiques ayant des propriétés chimiques comparables à celles des enzymes. Dans ce cadre, la catalyse asymétrique a notamment bénéficié des travaux de nombreux chimistes tels que H. Kagan, B. Sharpless, W. Knowles et R. Noyori, ces trois derniers ayant reçu en 2001 le prix Nobel de chimie. Une brique élémentaire de ces travaux fut la molécule de 1,1'-bi-2-naphtol ou BINOL (**Figure 7**) qui existe sous deux formes optiquement actives. L'isomère *R* est caractérisé par une valeur  $[\alpha]_{20}^D$  égale à  $+35,5^\circ$  ( $c = 1 \text{ g.mL}^{-1}$  dans le THF).



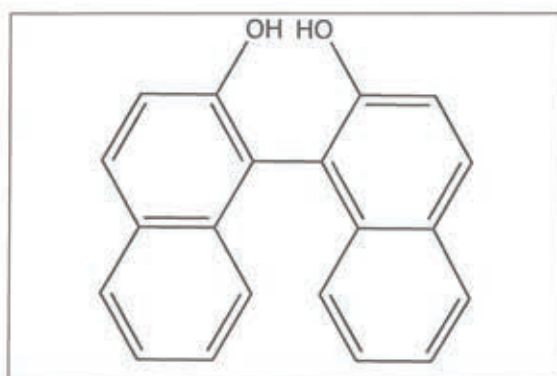


Figure 7 : Structure chimique du BINOL ou 1,1'-bi-2-naphtol

- Q34.** Proposer une interprétation au fait que cette molécule soit chirale.
- Q35.** Définir  $[\alpha]_{20}^D$ . Nommer l'appareil permettant sa détermination expérimentale et expliquer le principe de la mesure. On énoncera la loi utilisée en précisant les unités.
- Le 1-phényléthanol à l'odeur de gardenia fait partie des composants utilisés en parfumerie. Noyori *et coll.* ont montré dans leurs travaux originaux (*J. Am. Chem. Soc.* (1979), 11, 3129) qu'il est possible de former le *R*-1-phényléthanol énantiosélectivement par réduction de la cétone correspondante en ajoutant du *R*(+)-BINOL au tétrahydruroaluminate de lithium dans un mélange équimolaire de THF et de méthanol. Le rendement de cette réaction est de 61 % avec un excès énantiomérique de 95 %.
- Q36.** Écrire le mécanisme de formation du 1-phényléthanol par réduction de la cétone correspondante par le tétrahydruroaluminate de lithium.
- Q37.** Expliquer pourquoi l'ajout de *R*(+)-BINOL rend la réaction énantiosélective.
- Q38.** L'excès énantiomérique est défini de la manière suivante :  $ee = |x_R - x_S| \times 100$  où  $x_R$  et  $x_S$  sont les fractions molaires en énantiomères. Donner le rendement de la réaction en *R*-1-phényléthanol et en *S*-1-phényléthanol.

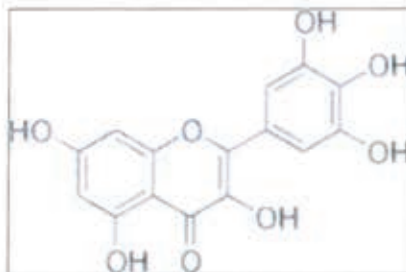
## II. Analyses de composition de jus de fruits par des méthodes spectroscopiques

### A. Analyse de la composition d'un jus de fruits par spectroscopie UV-Visible

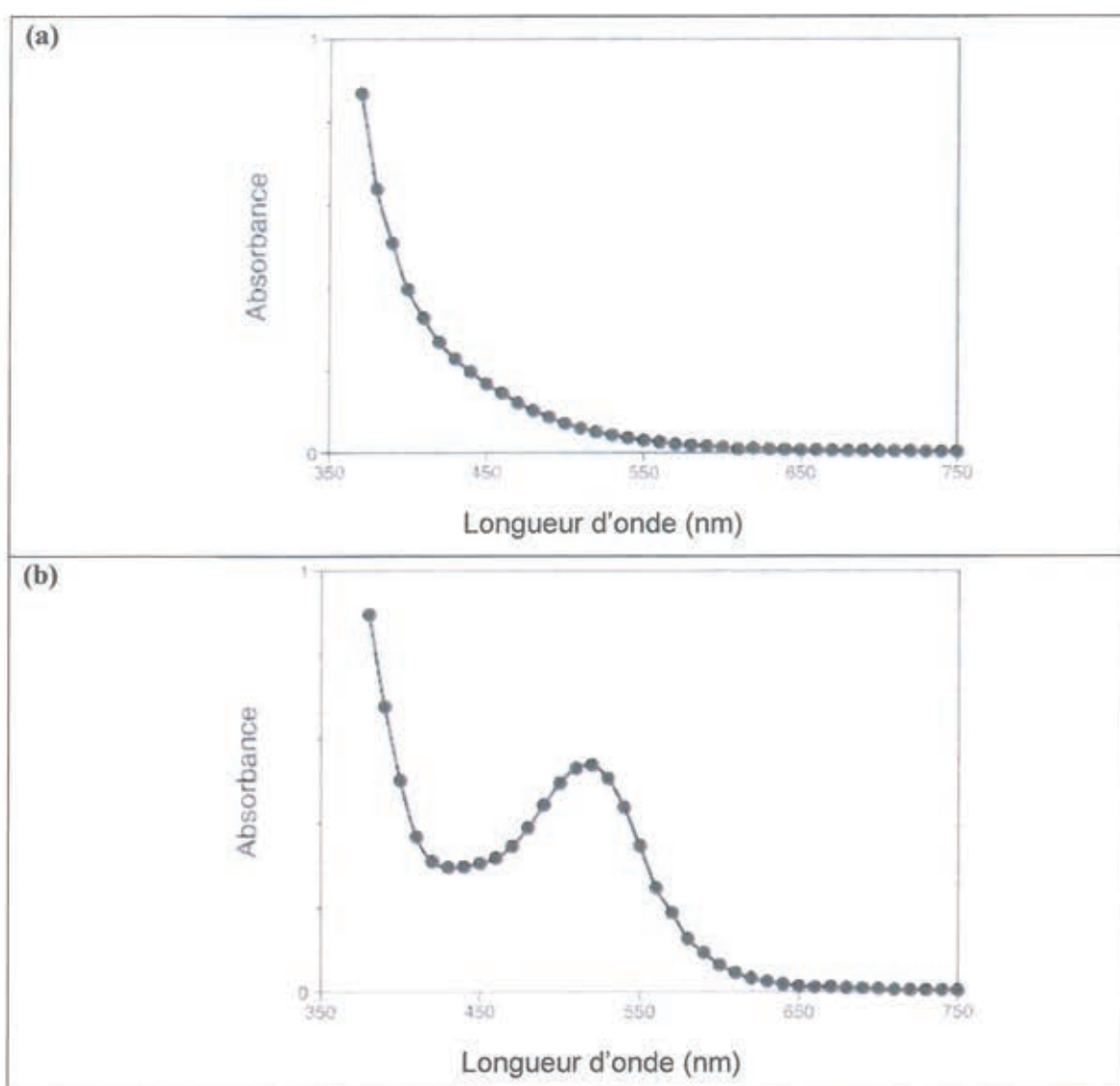
Un jus de fruits constitué de jus de pommes et de cranberries est analysé et dosé par spectrophotométrie UV-Visible à partir d'une droite d'étalonnage (adapté de E. Edionwe, J. R. Villarreal, K. C. Smith, *J. Chem. Educ.* (2011), 88, 1410–1412). Les cranberries contiennent notamment des anthocyanines telle que la myricétine (**Figure 8**). Les spectres UV-Visible d'un échantillon de jus de pomme pur et d'un échantillon de jus de cranberries pur sont présentés sur la **Figure 9**. On donne en **Figure 10** la courbe d'évolution de l'absorbance à 520 nm de solutions réalisées par dilutions successives d'un jus de cranberries pur (fraction volumique de jus de cranberries : 20,0 % ; 16,0 % ; 12,0 % ; 8,0 % et 4,0 %).

- Q39.** Pourquoi le jus de cranberries est-il coloré ?
- Q40.** Justifier précisément (rapide calcul à l'appui) le choix de la longueur d'onde d'analyse.

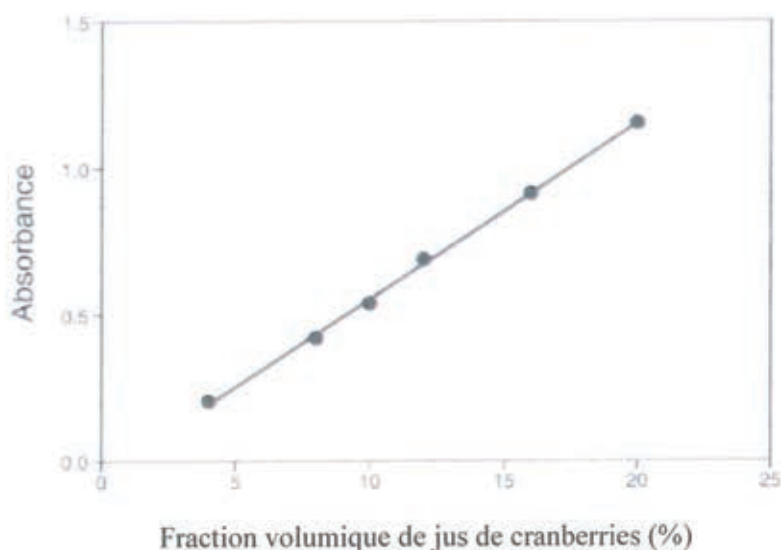
- Q41.** L'équation de la droite de la **Figure 10** obtenue par régression linéaire ( $R^2 = 0,9987$ ) a pour pente 0,060 et pour ordonnée à l'origine - 0,047. Commenter la valeur non-nulle de l'ordonnée à l'origine. Quelle information la grandeur «  $R^2$  » donne-t-elle ?
- Q42.** La solution commerciale de jus de pommes-cranberries testée présente une absorbance à 520 nm égale à 0,702. En déduire la composition volumique du mélange.



**Figure 8 : Structure chimique de la myricétine**



**Figure 9 : Spectres UV-Visible d'échantillons de jus pur (a) de pommes et (b) de cranberries dans le domaine 350-750 nm**



**Figure 10 : Absorbance de solutions de jus de cranberries**

**QP43.** Que ce soit en collège ou en lycée, la trace écrite qui rend compte des activités effectuées en classe permet aux élèves, d'une part, de s'approprier les concepts scientifiques étudiés et le langage spécifique afférent, et d'autre part de s'approprier les étapes de la démarche scientifique. Les questions ci-dessous investissent deux exemples de prise en compte de la trace écrite des élèves par le professeur de physique-chimie.

- En collège, un professeur de physique-chimie souhaite évaluer la composante 1 du domaine 1 du socle commun de connaissances, de compétences et de culture : « comprendre, s'exprimer en utilisant la langue française à l'oral et à l'écrit », retranscrite en **Annexe B5**. Il décide de conduire cette évaluation à partir des cahiers de ses élèves qu'il évalue deux à trois fois dans l'année. Proposer trois items de la composante 1 qui pourraient faire l'objet de cette évaluation en précisant les éléments observables correspondants dans les cahiers et les critères de réussite associés.
- En classe de première scientifique, un professeur souhaite que ses élèves utilisent un cahier de laboratoire pour rendre compte des travaux expérimentaux de chimie qu'ils conduisent en classe. Il élabore avec eux une fiche méthode qui récapitule les différents points devant apparaître dans le cahier de laboratoire, cette fiche constituant un document repère pour les élèves. Rédiger un exemple d'une telle fiche et indiquer les éléments de contenus correspondant à chaque item donné dans cette fiche pour une activité expérimentale consistant en l'analyse du jus de pommes-cranberries présentée ci-dessus.

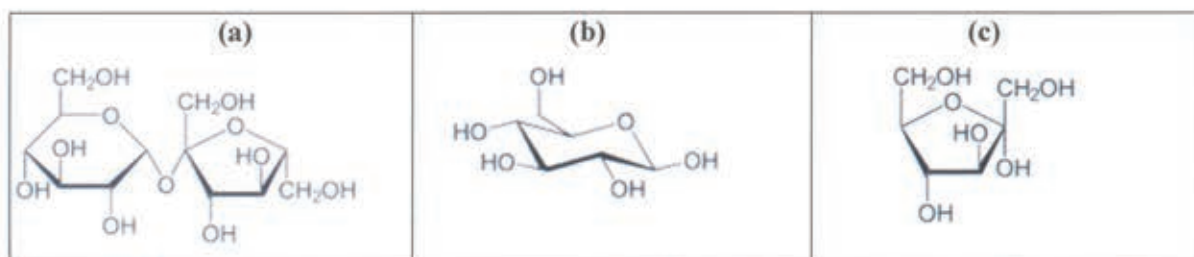
## **B. Analyse de la composition en sucres d'un jus de fruits par spectroscopie IR**

Dans cette partie est proposée une méthode de dosages de sucres (saccharose, glucose et fructose, **Figure 11**), dans des boissons non alcoolisées de type jus de fruits, par spectrométrie IR (adapté de R. Vonach, B. Lendl, R. Kellner *Anal Chem*, (1997), **69**, 4286, et F. Rouessac, A. Rouessac, "Analyse Chimique", Edition Dunod, ISBN-13: 978-2100484256). Le protocole expérimental indique qu'il est

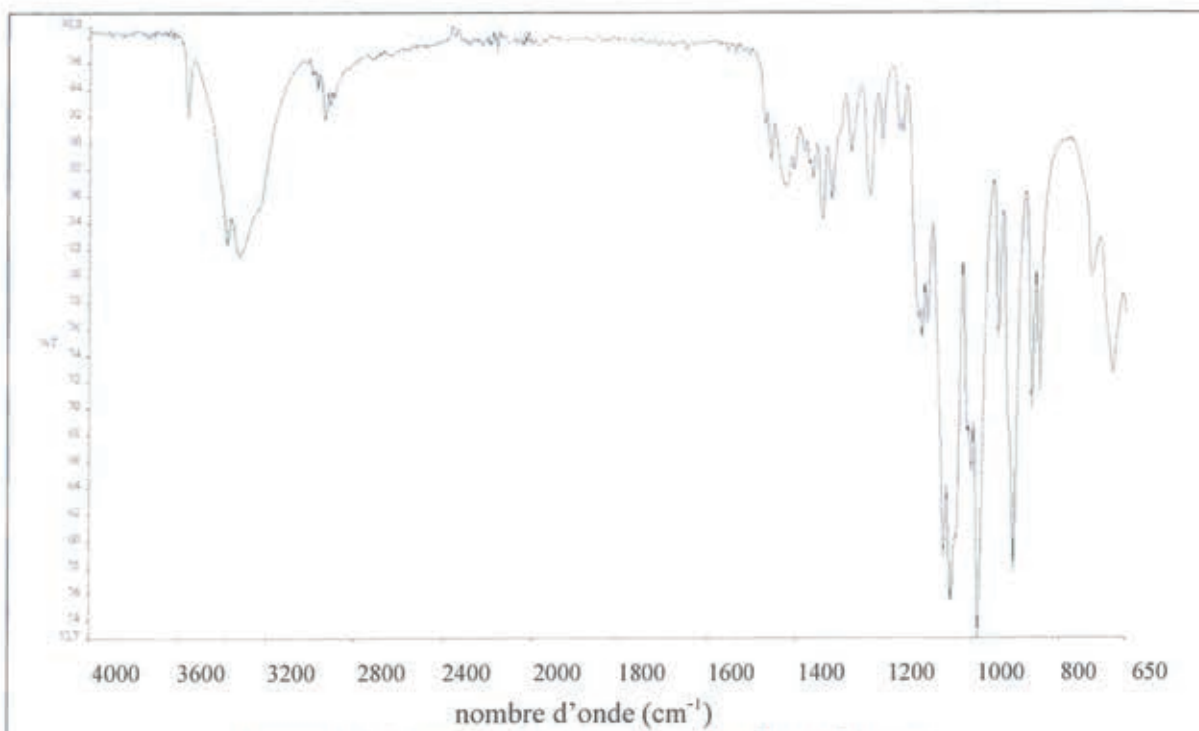


nécessaire de coupler l'analyse quantitative IR à une chromatographie adaptée. Les spectres des différents constituants-étalons à doser sont enregistrés et présentés en transmittance (**Figures 12, 13 et 14**) et absorbance (**Figure 15**). Les résultats des courbes d'étalonnage, d'échantillons-tests et d'échantillons sont présentés dans la **Table 5**.

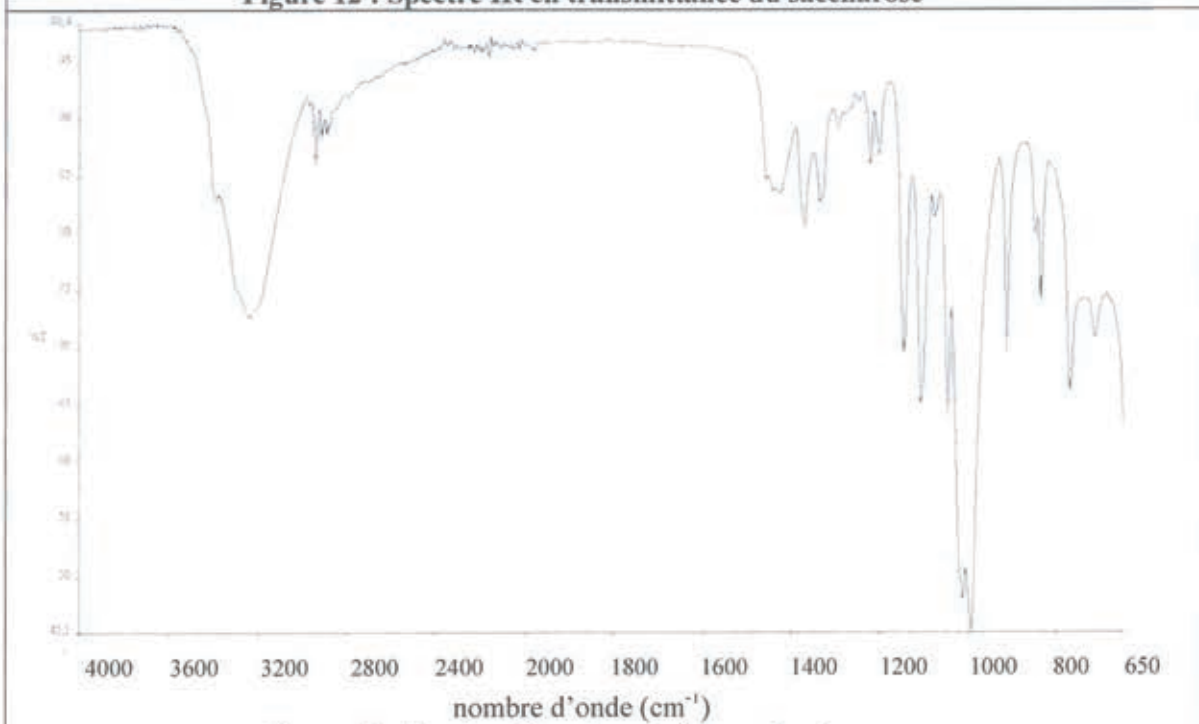
- Q44.** Rappeler le principe de séparation des constituants d'un mélange en chromatographie.
- QP45.** À la fin de l'année, un professeur souhaite construire avec ses élèves des cartes mentales pour récapituler les techniques expérimentales rencontrées en première STL, cartes mentales qui serviront d'aide-mémoire au cours de l'année de terminale et de fiches de révision avant les épreuves du baccalauréat. Un extrait du programme de première Sciences et Techniques de Laboratoire - Sciences Physiques et Chimiques en Laboratoire fait apparaître en **annexe B6** les points du programme qui concernent la chromatographie. Dans le cas de la chromatographie, proposer un exemple de carte mentale qui pourrait être réalisé par le professeur et ses élèves.
- Q46.** Justifier la nécessité de la séparation chromatographique préalable à la détection IR des différents signaux des sucres.
- Q47.** Commenter la **Figure 15**. Comment peut-on l'exploiter ? Quelle loi sous-tend la quantification des sucres dans la boisson étudiée ? En donner deux caractéristiques exploitées dans cette méthode.
- Q48.** Quel est l'intérêt des mesures réalisées avec les échantillons-test « A, B et C » de la **Table 5** ?



**Figure 11 : Structures chimiques des sucres étudiés, (a) sucrose ou saccharose, (b) glucose (forme  $\alpha$ ) et (c) fructose (forme  $\alpha$ )**



**Figure 12 : Spectre IR en transmittance du saccharose**



**Figure 13 : Spectre IR en transmittance du glucose**

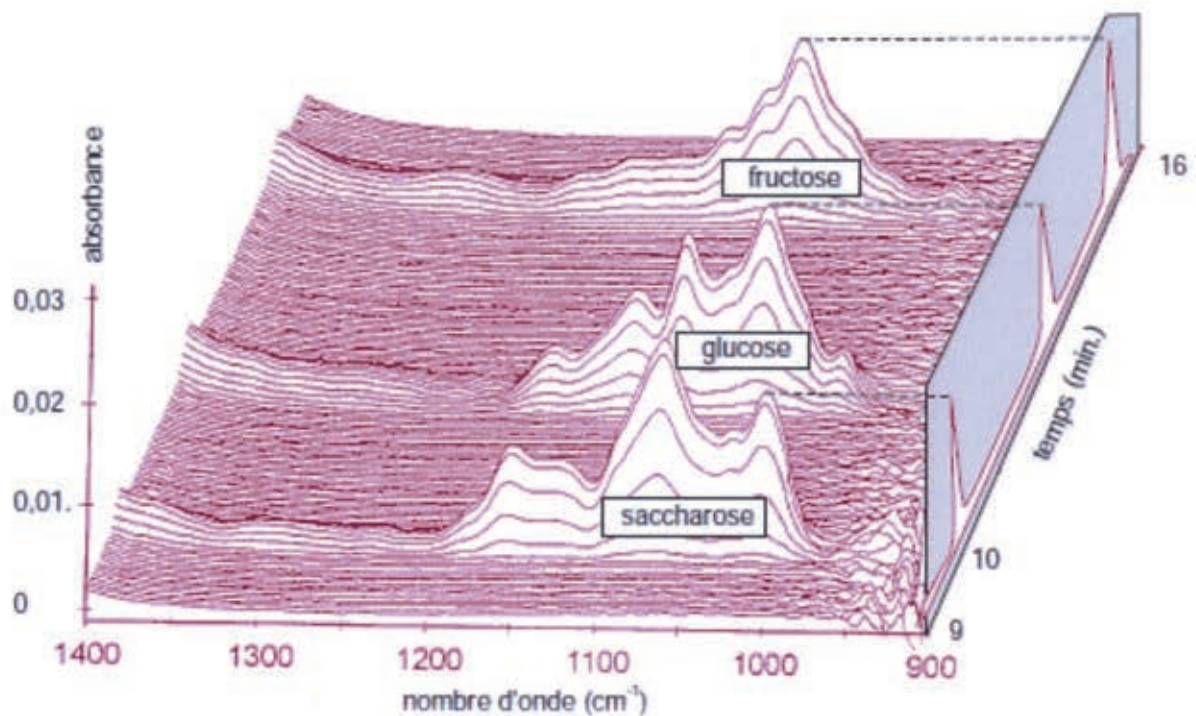
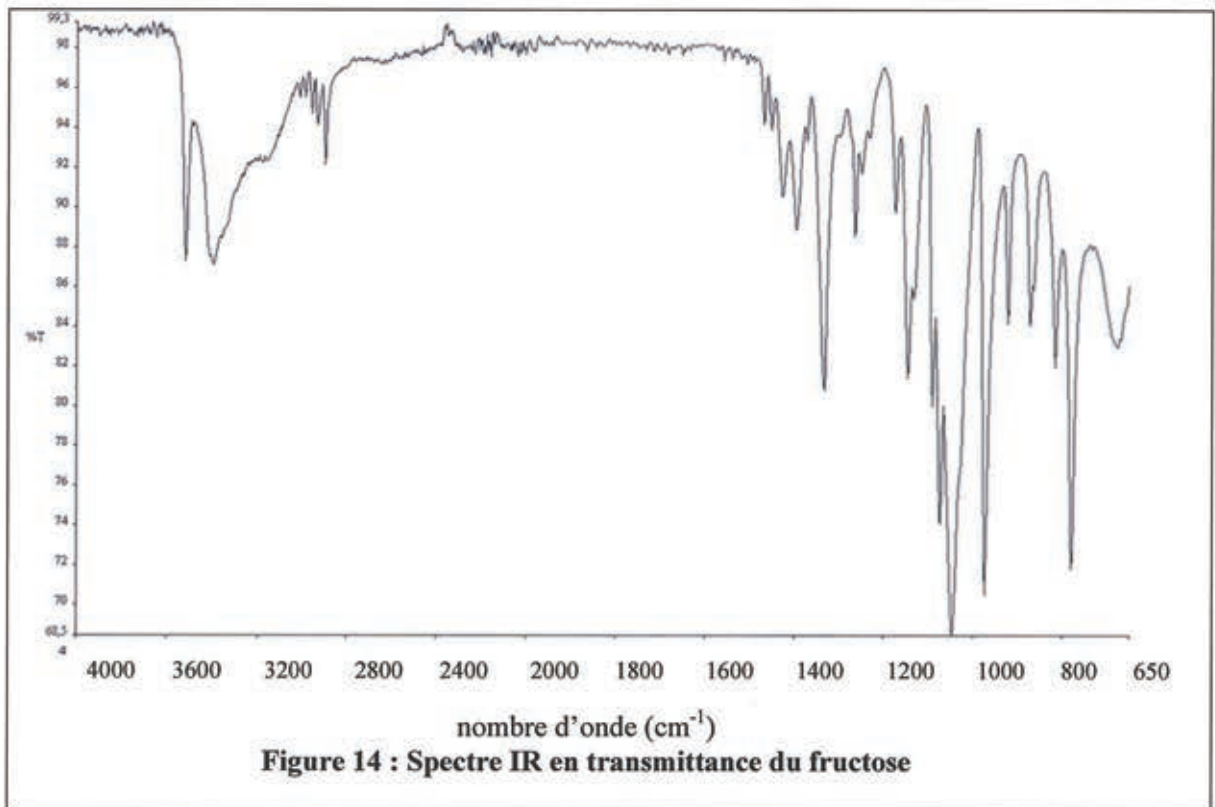


Figure 15 : Spectres IR en absorbance du (A) saccharose, (B) glucose et (C) fructose dans la région  $900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  après optimisation des conditions d'éluion chromatographique (F. Rouessac, A. Rouessac, "Analyse Chimique", Edition Dunod, ISBN-13: 978-2100484256)



	Gamme d'étalonnage			Échantillons tests			Échantillons inconnus					
	$c_{\text{étalons}}$ (mg.mL <sup>-1</sup> )	$R^{2a}$	$s(c_{\text{exp}})^b$ (mg.mL <sup>-1</sup> )	A	B	C	« soft drinks »		« apple juices »			
				concentrations (mg.mL <sup>-1</sup> )			concentrations (mg.mL <sup>-1</sup> )					
							Red Bull <sup>TM</sup>	Ice Tea <sup>TM</sup>	aj1	aj2		
Sucrose	5,0 ; 25,0 ; 50,0 ; 75,0 ; 100,0	0,999 (991)	0,108	Prép. <sup>c</sup>	30,0	100,0	10,0	Ref. <sup>e</sup>	73,21	68,59	17,36	25,40
				Exp. <sup>d</sup>	29,9	98,9	10,1	Exp. <sup>d</sup>	72,32	68,93	16,17	25,22
Glucose	5,0 ; 25,0 ; 50,0 ; 75,0 ; 100,0	0,999 (996)	0,073	Prép. <sup>c</sup>	10,0	30,0	100,0	Ref. <sup>e</sup>	25,36	8,65	20,23	23,72
				Exp. <sup>d</sup>	10,0	29,9	100,6	Exp. <sup>d</sup>	25,70	9,33	21,08	24,02
Fructose	5,0 ; 25,0 ; 50,0 ; 75,0 ; 100,0	0,999 (991)	0,112	Prép. <sup>c</sup>	100,0	10,0	30,0	Ref. <sup>e</sup>	6,14	9,18	60,66	70,37
				Exp. <sup>d</sup>	99,5	10,0	30,1	Exp. <sup>d</sup>	5,98	9,35	60,20	69,93

<sup>a</sup>R désigne le coefficient de corrélation linéaire ; <sup>b</sup>incertitude sur la concentration expérimentale issue de la régression linéaire appliquée ; <sup>c</sup>concentrations préparées par l'opérateur ; <sup>d</sup>concentrations déterminées expérimentalement ; <sup>e</sup>concentrations déterminées par une méthode de référence.

**Table 5 : Tableau des concentrations de la gamme d'étalonnage, des échantillons-tests et des échantillons inconnus déterminées par IR et par une méthode de référence**

### C. Analyse de la composition en vitamine C d'un jus de fruits par iodométrie

L'acide ascorbique ou vitamine C est un diacide faible de Brønsted noté AscH<sub>2</sub> (Annexe A1). Cette vitamine joue un rôle important dans le métabolisme humain. Un apport quotidien de 75 mg pour une femme et de 90 mg pour un homme est recommandé. À titre d'exemple, une orange apporte en moyenne 53 mg de vitamine C (40 à 80 mg par 100 g). Quant aux comprimés de compléments alimentaires, ils sont formulés en quantités identiques en acide ascorbique et sa première base conjuguée. L'acide ascorbique est aussi la forme réduite d'un couple oxydant/réducteur (Annexe A1). Il est classique de doser l'acide ascorbique par iodométrie.

On considère les espèces iodées suivantes : HIO<sub>3(aq)</sub>, IO<sub>3(aq)</sub><sup>-</sup>, I<sub>3(aq)</sub><sup>-</sup>, I<sub>2(aq)</sub>, I<sub>(aq)</sub><sup>-</sup> pour élaborer le diagramme E-pH simplifié de l'iode donné en Annexe B7. La concentration totale en élément iode est égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

- Q49.** Associer les domaines de prédominance numérotés 1 à 5 aux espèces correspondantes. On explicitera le raisonnement.
- Q50.** Retrouver graphiquement la valeur du pK<sub>A</sub> du couple (HIO<sub>3(aq)</sub> / IO<sub>3(aq)</sub><sup>-</sup>).
- Q51.** Retrouver par le calcul la valeur du pH au point d'intersection noté M125.
- Q52.** On prélève une prise d'essai V<sub>essai</sub> = 5,0 mL d'un volume V<sub>0</sub> = 80 mL de jus d'orange obtenu en pressant un fruit et après filtration sur gaze. On y ajoute V<sub>2</sub> = 10,0 mL d'une solution



acidifiée de diiode (concentration  $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans de l'iodure de potassium en excès. Puis le mélange est titré en présence d'empois d'amidon par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence est  $V_E = 12,4 \text{ mL}$ . Quel volume de jus d'orange pressée faudrait-il boire pour couvrir par cette seule source de vitamine C les besoins quotidiens moyens ?

- Q53.** Un autre protocole expérimental consiste à ajouter au jus d'orange non pas une solution acidifiée de diiode dans KI, mais, en se plaçant en milieu suffisamment basique une solution aqueuse d'iodure de potassium puis une solution d'iodate de potassium, avant de diminuer fortement le pH de l'ensemble alors titré par du thiosulfate de sodium. Expliquer, à l'appui du diagramme E-pH de l'iode, les transformations chimiques mises en jeu dans cette procédure alternative pour justifier et préciser les conditions opératoires mises en œuvre dans ce dosage.

### III. Détermination de grandeurs thermodynamiques

#### A. Détermination de la constante d'acidité d'un couple acide/base de Brønsted par RMN

Le pH est un paramètre influençant la mobilité des principes actifs médicamenteux vers les sites cibles. La connaissance des valeurs des constantes d'acidité des couples acide/base concernés est importante, mais les méthodes de détermination usuelles ne donnent pas d'information sur les sites de protonation. La résonance magnétique nucléaire donne les deux informations. Dans cette partie, on se propose de déterminer le  $pK_a$  du couple ion pyridinium/pyridine par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$  (adapté de A. D. Gift, S. M. Stewart, P. K. Bokashanga, *J. Chem. Educ* (2012), **89**, 1458-1460). La pyridine, dont la structure est rappelée en **Annexe A1**, est largement utilisée comme ligand en chimie de coordination et comme réactif et solvant en synthèse organique. Les dérivés de la pyridine sont très présents dans les domaines de la pharmacie et de l'agrochimie.

- Q54.** Justifier que les fréquences de résonance associées aux noyaux des atomes d'hydrogène aromatiques de la pyridine dépendent du pH de la solution.

- Q55.** Pour un proton quelconque du cycle,  $\nu_{exp}$  désigne sa fréquence de résonance observée expérimentalement à un pH donné de la solution et  $\delta_{H,exp}$  son déplacement chimique correspondant.  $\nu_{acide}$  (respectivement  $\nu_{base}$ ) désigne la fréquence de résonance de ce même proton lorsque la forme acide (respectivement forme basique) de la pyridine est la seule en solution, et  $\delta_{acide}$  (respectivement  $\delta_{base}$ ) le déplacement chimique correspondant. Dans l'hypothèse où la fréquence  $\nu_{exp}$  est la moyenne pondérée des fréquences en milieu acide et basique, montrer que l'on peut écrire : 
$$\log \left( \frac{\delta_{H,exp} - \delta_{acide}}{\delta_{base} - \delta_{H,exp}} \right) = pH - pK_A$$

- Q56.** Les mesures réalisées expérimentalement pour le proton le plus déblindé de la pyridine sont présentées dans la **Table 6**. Les valeurs de  $\delta_{acide}$  et  $\delta_{base}$  obtenues par ajustement numérique par la méthode des moindres carrés des mesures expérimentales sont indiquées dans la **Table 6**. Exploiter ces données expérimentales pour déterminer une valeur du  $pK_A$  du couple ion pyridinium/pyridine, en limitant le traitement au domaine de pH inclus entre 2.5 et 7.5.

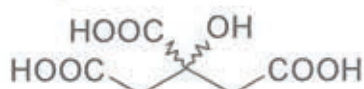
Commenter le résultat obtenu.

<i>pH</i>	1,51	2,03	2,97	3,6	4,02	4,61	5,18	5,21
$\delta_{H,exp}$ (ppm)	8,667	8,674	8,664	8,656	8,624	8,482	8,296	8,324
<i>pH</i>	5,3	5,85	6,53	8,3	10,23	11,94	12,55	
$\delta_{H,exp}$ (ppm)	8,168	8,007	7,907	7,875	7,881	7,901	7,893	
$\delta_{acide}$ (ppm)	= 8,671				$\delta_{base}$ (ppm) = 7,883			

**Table 6 :** Mesures de  $\delta_{H,exp}$  (ppm) du proton de la pyridine le plus déblindé en fonction du pH de la solution, et valeurs de  $\delta_{acide}$  et  $\delta_{base}$  obtenues par ajustement numérique de  $\delta_{H,exp} = f(pH)$

### B. Détermination de la stœchiométrie de la réaction de neutralisation d'un acide de Brønsted par calorimétrie

La méthode de Job (*Ann. Chim.*, (1928), 9, 113) est une méthode largement utilisée encore actuellement. Dans cette application, elle est proposée pour déterminer la stœchiométrie de la neutralisation de l'acide citrique et montrer qu'il s'agit d'un triacide (**Figure 16**), à l'aide de mesures de calorimétrie (*J. Chem. Educ.* (1995), 72, 1029). Plusieurs expériences de calorimétrie sont ainsi menées à partir de solutions de soude molaire et d'acide citrique molaire mélangées en différentes proportions. Dans un calorimètre, on place un volume  $V_{acide}$  d'une solution d'acide citrique molaire et on ajoute rapidement un volume  $V_{soude}$  de solution de soude molaire, les deux solutions étant initialement à la même température. La variation de température  $\Delta T$  est mesurée pour chaque expérience réalisée. Les conditions expérimentales et résultats sont rassemblés dans la **Table 7**. La **Figure 17** donne la représentation graphique de l'évolution de l'élévation de température du milieu en fonction du nombre de moles de soude ajoutée.

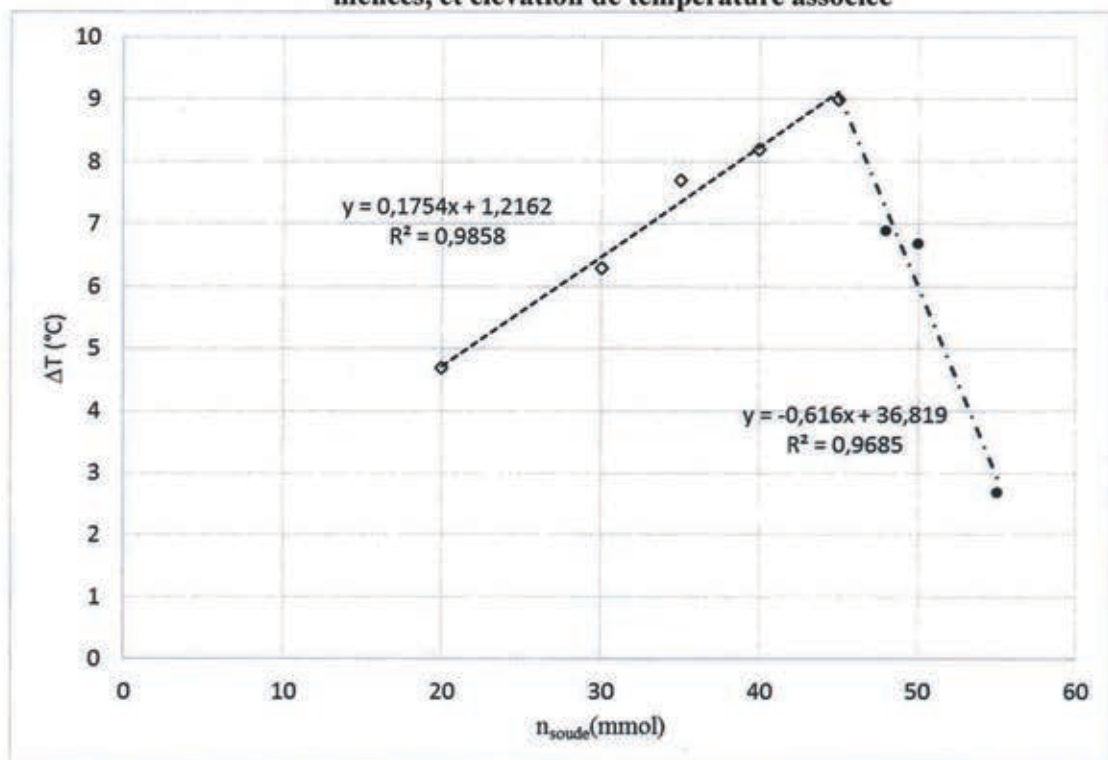


**Figure 16 :** Structure chimique de l'acide citrique



N° solution	volume de soude (mL)	volume d'acide citrique (mL)	volume total (mL)	variation de température du mélange $\Delta T$ (°C)
1	20	40	60	4,7
2	30	30	60	6,3
3	35	25	60	7,7
4	40	20	60	8,2
5	45	15	60	9,0
6	48	12	60	6,9
7	50	10	60	6,7
8	55	5	60	2,7

**Table 7 : Composition des solutions d'acide citrique pour chacune des huit expériences menées, et élévation de température associée**



**Figure 17 : Variation de température du mélange soude/acide citrique observée en fonction de la quantité de matière de soude ajoutée**

- Q57.** Écrire l'équation de réaction de neutralisation de l'acide citrique par la soude. À l'aide des données en **Annexe A1**, calculer l'enthalpie standard de réaction correspondante.
- Q58.** Établir l'expression littérale de la variation de température du mélange  $\Delta T$  en fonction du nombre de moles de soude ajoutée. En déduire la stœchiométrie de la réaction de la soude sur l'acide citrique grâce à la **Figure 17**.
- Q59.** Quelle opération supplémentaire faudrait-il réaliser pour pouvoir exploiter les mesures présentées en **Table 7** et **Figure 17** de manière à déterminer une valeur expérimentale de l'enthalpie de réaction calculée en **Q57** ? On en décrira précisément les étapes et les conditions.
- Q60.** L'objectif de l'activité expérimentale relatée dans cette publication n'est pas d'aboutir à la détermination expérimentale de cette enthalpie. Selon vous, pourquoi l'auteur choisit-il cette option ?

Annexe A1- Données générales

• Classification périodique des éléments

- A : nombre de masse
- isotope majoritaire
- Z : numéro atomique
- M : masse atomique en g.mol<sup>-1</sup>

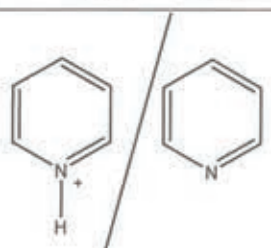
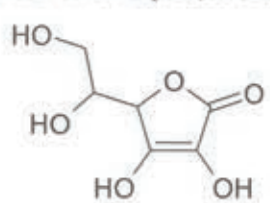

<sup>1</sup> <sub>1</sub> H Hydrogène 1,01																			<sup>4</sup> <sub>2</sub> He Hélium		
<sup>7</sup> <sub>3</sub> Li Lithium 6,94	<sup>9</sup> <sub>4</sub> Be Béryllium 9,01																		<sup>20</sup> <sub>10</sub> Ne Néon 20,2		
<sup>23</sup> <sub>11</sub> Na Sodium 23,0	<sup>24</sup> <sub>12</sub> Mg Magnésium 24,3																		<sup>40</sup> <sub>18</sub> Ar Argon 39,9		
<sup>39</sup> <sub>19</sub> K Potassium 39,1	<sup>40</sup> <sub>20</sub> Ca Calcium 40,1	<sup>45</sup> <sub>21</sub> Sc Scandium 45,0	<sup>51</sup> <sub>23</sub> V Vanadium 50,9	<sup>52</sup> <sub>24</sub> Cr Chrome 52,0	<sup>55</sup> <sub>25</sub> Mn Manganèse 54,9	<sup>56</sup> <sub>26</sub> Fe Fer 55,8	<sup>59</sup> <sub>27</sub> Co Cobalt 58,9	<sup>58</sup> <sub>28</sub> Ni Nickel 58,7	<sup>63</sup> <sub>29</sub> Cu Cuivre 63,5	<sup>64</sup> <sub>30</sub> Zn Zinc 65,4	<sup>69</sup> <sub>31</sub> Ga Gallium 69,7	<sup>74</sup> <sub>32</sub> Ge Germanium 72,6	<sup>75</sup> <sub>33</sub> As Arsenic 74,9	<sup>79</sup> <sub>34</sub> Se Sélénium 79,0	<sup>80</sup> <sub>34</sub> Se Sélénium 79,0	<sup>84</sup> <sub>36</sub> Kr Krypton 83,6	<sup>84</sup> <sub>36</sub> Kr Krypton 83,6			<sup>132</sup> <sub>54</sub> Xe Xénon 131,3	
<sup>85</sup> <sub>37</sub> Rb Rubidium 85,5	<sup>88</sup> <sub>38</sub> Sr Strontium 87,5	<sup>89</sup> <sub>39</sub> Y Yttrium 88,9	<sup>90</sup> <sub>40</sub> Zr Zirconium 91,2	<sup>98</sup> <sub>42</sub> Mo Molybdène 95,9	<sup>98</sup> <sub>43</sub> Tc Technetium 99,0	<sup>102</sup> <sub>44</sub> Ru Ruthénium 101,1	<sup>103</sup> <sub>45</sub> Rh Rhodium 102,9	<sup>106</sup> <sub>46</sub> Pd Palladium 106,4	<sup>107</sup> <sub>47</sub> Ag Argent 107,9	<sup>114</sup> <sub>48</sub> Cd Cadmium 112,4	<sup>115</sup> <sub>49</sub> In Indium 114,8	<sup>120</sup> <sub>50</sub> Sn Étain 118,7	<sup>121</sup> <sub>51</sub> Sb Antimoine 121,6	<sup>130</sup> <sub>52</sub> Te Tellure 127,5	<sup>127</sup> <sub>53</sub> I Iode 126,9	<sup>127</sup> <sub>53</sub> I Iode 126,9	<sup>132</sup> <sub>54</sub> Xe Xénon 131,3			<sup>222</sup> <sub>86</sub> Rn Radon 222	
<sup>133</sup> <sub>55</sub> Cs Césium 132,9	<sup>138</sup> <sub>56</sub> Ba Baryum 137,3	<sup>180</sup> <sub>72</sub> Hf Hafnium 178,5	<sup>181</sup> <sub>73</sub> Ta Tantale 180,9	<sup>184</sup> <sub>74</sub> W Tungstène 183,9	<sup>187</sup> <sub>75</sub> Re Rhenium 186,2	<sup>192</sup> <sub>76</sub> Os Osmium 190,2	<sup>193</sup> <sub>77</sub> Ir Iridium 192,2	<sup>195</sup> <sub>78</sub> Pt Platine 195,1	<sup>197</sup> <sub>79</sub> Au Or 197,0	<sup>202</sup> <sub>80</sub> Hg Mercure 200,6	<sup>205</sup> <sub>81</sub> Tl Thallium 204,4	<sup>208</sup> <sub>82</sub> Pb Plomb 207,2	<sup>209</sup> <sub>83</sub> Bi Bismuth 209,9	<sup>210</sup> <sub>84</sub> Po Polonium 210	<sup>218</sup> <sub>85</sub> At Astaie 210	<sup>218</sup> <sub>85</sub> At Astaie 210	<sup>222</sup> <sub>86</sub> Rn Radon 222			<sup>222</sup> <sub>86</sub> Rn Radon 222	
<sup>223</sup> <sub>87</sub> Fr Francium 223	<sup>226</sup> <sub>88</sub> Ra Radium 226,1	actinides																			
		<sup>139</sup> <sub>57</sub> La Lanthane 138,9	<sup>140</sup> <sub>58</sub> Ce Cérium 140,1	<sup>141</sup> <sub>59</sub> Pr Praseodyme 140,9	<sup>144</sup> <sub>60</sub> Nd Neodyme 144,2	<sup>152</sup> <sub>62</sub> Sm Samarium 150,4	<sup>153</sup> <sub>63</sub> Eu Europium 152,0	<sup>158</sup> <sub>64</sub> Gd Gadolinium 157,3	<sup>159</sup> <sub>65</sub> Tb Terbium 158,9	<sup>164</sup> <sub>66</sub> Dy Dysprosium 162,5	<sup>165</sup> <sub>67</sub> Ho Holmium 164,9	<sup>166</sup> <sub>67</sub> Er Erbium 167,8	<sup>169</sup> <sub>69</sub> Tm Thulium 168,9	<sup>174</sup> <sub>70</sub> Yb Ytterbium 173,0	<sup>175</sup> <sub>71</sub> Lu Lutérium 176,0	<sup>174</sup> <sub>70</sub> Yb Ytterbium 173,0	<sup>175</sup> <sub>71</sub> Lu Lutérium 176,0				
				<sup>227</sup> <sub>89</sub> Ac Actinium 227	<sup>231</sup> <sub>91</sub> Pa Protactinium 231	<sup>237</sup> <sub>93</sub> Np Neptunium 237	<sup>239</sup> <sub>94</sub> Pu Plutonium 242	<sup>243</sup> <sub>95</sub> Am Americium 243	<sup>247</sup> <sub>96</sub> Cm Curium 247	<sup>247</sup> <sub>97</sub> Bk Berkélium 247	<sup>249</sup> <sub>98</sub> Cf Californium 249	<sup>254</sup> <sub>99</sub> Es Einsteinium 254	<sup>255</sup> <sub>100</sub> Fm fermium 255	<sup>256</sup> <sub>101</sub> Md Mendelevium 256	<sup>254</sup> <sub>102</sub> No Nobelium 254	<sup>254</sup> <sub>103</sub> Lw Lawrencium 257	<sup>254</sup> <sub>102</sub> No Nobelium 254	<sup>255</sup> <sub>103</sub> Lw Lawrencium 257			

• Indicateurs colorés usuels

Nom usuel	Concentration en mol.L <sup>-1</sup> (solvant)	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	zone de virage (pH)	pK <sub>A</sub>
Bleu de thymol (1 <sup>er</sup> virage)	0,001(eau)	rouge	jaune	1,2-2,8	1,6
Jaune de méthyle	0,001(éthanol)	rouge	jaune	2,9-4,0	3,1
Hélianthine	0,001 (eau)	rouge	jaune orangé	3,1-4,4	3,7
Rouge de méthyle	0,002 (éthanol)	rouge	jaune	4,2-6,2	5,1
Rouge de bromophénol	0,001(éthanol)	jaune	rouge	5,2-6,8	-
Rouge de phénol	0,001(éthanol)	jaune	rouge	6,4-8,0	7,9
Bleu de thymol (2 <sup>ème</sup> virage)	0,001(eau)	jaune	bleu	8,0-9,6	9,2
Bleu de Nil	0,001 (eau)	bleu	rouge	10,1-11,1	-

L'empois d'amidon forme un complexe bleu nuit en présence de diiode

• Valeurs de pK<sub>A</sub> de quelques couples acide/base de Bronsted (à 25 °C)

Couples acide/base		pK <sub>A</sub>
Acide carbonique/ion hydrogénocarbonate	$H_2CO_{3(aq)} / HCO_{3(aq)}^-$	6,37
Ion hydrogénocarbonate/ion bicarbonate	$HCO_{3(aq)}^- / CO_{3(aq)}^{2-}$	10,32
Ion pyridinium/ Pyridine		5,23
Acide ascorbique (AsCH <sub>2</sub> )		$AsCH_{2(aq)} / AsCH_{(aq)}^-$ 4,17 $AsCH_{(aq)}^- / Asc_{(aq)}^{2-}$ 11,57
Lysine		2,15 9,16 10,67



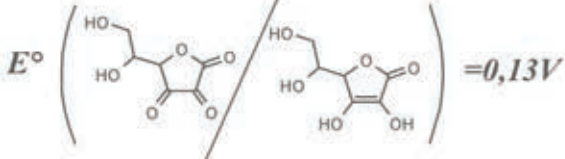
- **Données thermodynamiques**

Enthalpies de réaction  $\Delta_r H^\circ$  à 25°C (kJ/mol) d'après Haynes, *J. Chem. Educ.*, (1995), 72, 1029

L'acide citrique est noté $AH_3$ .	
$AH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} = AH_{2(aq)}^- + H_{(aq)}^+$	-3,3
$AH_{2(aq)}^- + H_2O_{(l)} = AH_{(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^+$	2,4
$AH_{(aq)}^{2-} + H_2O_{(l)} = A_{(aq)}^{3-} + H_{(aq)}^+$	4,2
$H_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^- = H_2O_{(l)}$	-54,1

Capacité thermique massique à pression constante de l'eau :  $c_{eau} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

Potentiels standard (d'après Usuel de chimie, M. Bernard et F. Busnot) à 25°C et pH = 0

$E^\circ(IO_3^-/I_2) = 1,19 \text{ V}$ $E^\circ(IO_3^-/I^-) = 1,09 \text{ V}$ $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$ $E^\circ(I_3^-/I^-) = 0,54 \text{ V}$ $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$	
---	---

**Solubilités à 25 °C**

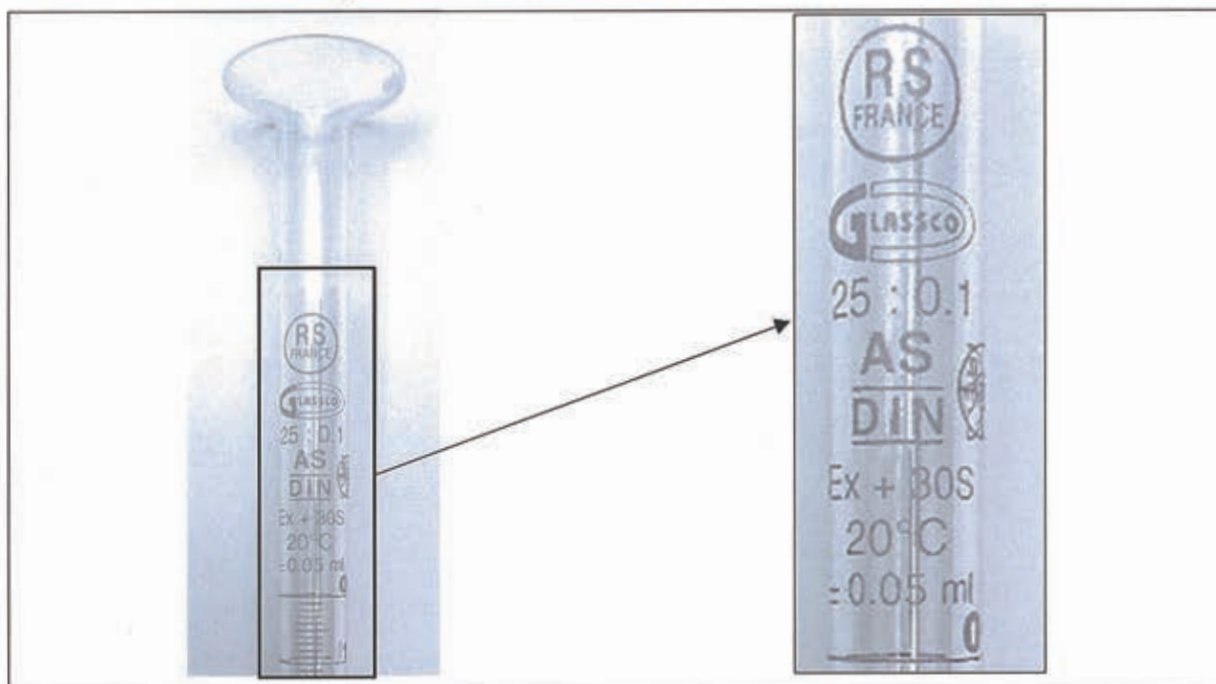
Solubilité de l'acide ascorbique dans l'eau : 300 g.L<sup>-1</sup>

Solubilité du diiode dans l'eau : 1,3 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>

**Masse molaire moléculaire**

acide ascorbique M = 176 g.mol<sup>-1</sup>

Annexe A2- Caractéristiques d'une burette de classe AS



## Annexe A3- Données spectroscopiques

### • Table de nombres d'onde IR

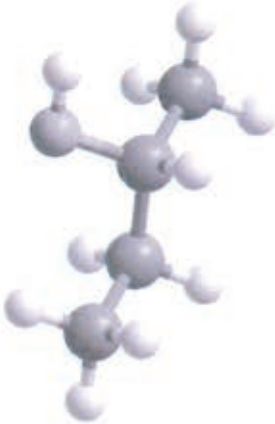
Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
≡C-H	Élongation	≈ 3300	m ou f
=C-H	Élongation	3030-3100	m
C <sub>aromatique</sub> -H	Élongation	3000-3100	m
C-H	Élongation	2850-2970	F
C <sub>aldéhyde</sub> -H	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitrile	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde ou cétone	Élongation	1700-1740	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	F ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine	Déformation	1560-1640	F ou m
N-H amide	Déformation	1515-1650	F ou m : 1 ou plusieurs bandes
C-H (	Déformation	1430-1470	F
C-H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C-O-C (étheroxyde)	Élongation	1070-1150	F
C-OH (alcool)	Élongation	1010-1200	
C-O (ester) C-O-C (anhydride)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C-H de -HC=C-H (E) (Z)	Déformation	960-970 670-730	F m
C <sub>aromatique</sub> -H monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>aromatique</sub> -H o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C <sub>aromatique</sub> -H 1,2,3-trisubstitué	Déformation	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
1,2,4-trisubstitué	Déformation	860-900 et 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5-trisubstitué	Déformation	810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes
C-Cl	Élongation	600-800	F
C-Br	Élongation	500-750	F
C-I	Élongation	≈ 500	F



- **Table simplifiée de déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$**

$\delta$ (ppm)	Types de protons
0,8-1,0	R-CH <sub>3</sub>
1,2-1,4	R-CH <sub>2</sub> -R'
1,4-1,7	R <sub>3</sub> -CH
2,0-3,5	C $\equiv$ C-H, Z-CH avec Z : N, C=O ou Br
2,0-2,5	Ar-CH <sub>3</sub>
2,3-2,8	Ar-CH <sub>2</sub> -R
3,5-4,5	X-CH avec X : Cl, F ou O
4,5-7,5	C=C-H
6,5-8,0	C <sub>aromatique</sub> -H
9,0-10,0	H-C=O
9,5-14,0	HO-C=O
0,5-16,0	R-XH avec X : O, N ou S Variable selon température, solvant, concentration

**Annexe B1- Différents modèles de représentation de la structure des molécules**

Mode de représentation	Exemple	Information(s) sur la structure de la molécule fournie(s) par la représentation	Exemple de situation pédagogique où la représentation peut être utilisée avec pertinence, Préciser dans chaque cas ,le niveau (collège ou lycée)
Formule brute			
Formule développée			
Formule semi-développée			
Formule topologique			
Représentation de CRAM			
Représentation en trois dimensions			

**Annexe B2 – Extrait de l'épreuve de physique-chimie du baccalauréat S, session de remplacement  
2013-Antilles-Guyane**

L'ibuprofène est la substance active de nombreux médicaments de la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens, Cet anti-inflammatoire est aussi un analgésique (antidouleur) et un antipyrétique (lutte contre la fièvre), On l'utilise par exemple pour soulager l'arthrite, les maux de tête ou encore les courbatures,

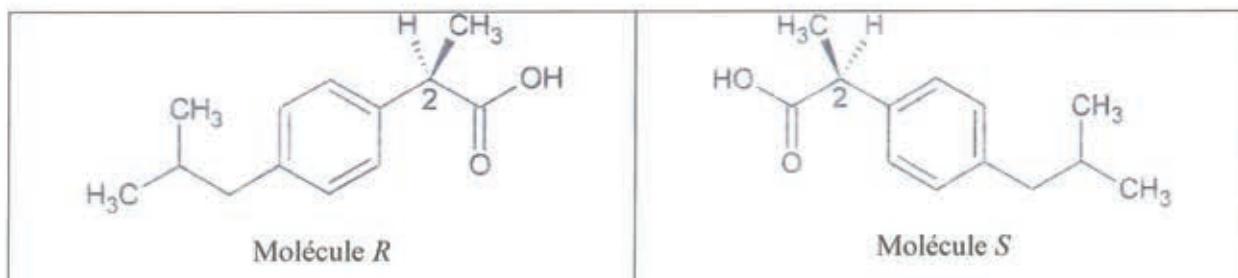
Dans les années 1960, les laboratoires Boots développent l'ibuprofène de formule brute  $C_{13}H_{18}O_2$  et proposent une voie de synthèse en six étapes (voir document 1 et 2),

Dans les années 1990, la société BHC met au point un procédé reposant sur les principes de la chimie verte, une chimie qui réduit la pollution à la source et qui est plus respectueuse de l'environnement, La nouvelle voie de synthèse, beaucoup plus efficace que la voie traditionnelle, ne met en jeu que trois étapes (étapes 1, 2 et 3 du document 1), Ainsi la quantité de sous-produit est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit formé est valorisé,

D'après <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ibuprofène> et <http://culturesciences.chimie,ens,fr/node/787>

**1. Première partie : description de l'ibuprofène**

La molécule d'ibuprofène possède deux stéréoisomères, notés *R* et *S*, représentés ci-dessous :



1.1. Quel est le nom du groupe caractéristique oxygéné que comporte l'ibuprofène ? Quelle est la fonction chimique correspondante ?

1.2. Quel qualificatif utilise-t-on pour désigner l'atome de carbone noté 2 sur les représentations ci-dessus ?

1.3. Les molécules *R* et *S* sont-elles identiques, énantiomères ou diastéréoisomères ? Justifier.

**2. Deuxième partie : analyse des voies de synthèse**

Utilisation atomique : définition

L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique (qui ne tient pas compte de la quantité de sous-produits formés). Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. L'indicateur de l'efficacité d'un procédé est l'« utilisation atomique (UA) ».



L'utilisation atomique est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, alors la conservation de la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs :

$$\text{Utilisation atomique : } UA = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_i M(\text{produit } i)} = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_j M(\text{réactif } j)}$$

D'après <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/787>

2.1. L'utilisation atomique du procédé des laboratoires Boots est  $UA_1 = 0,40 = 40\%$ . On montre que l'utilisation atomique  $UA_2$  du procédé de la société BHC vaut environ  $77\%$ . Conclure.

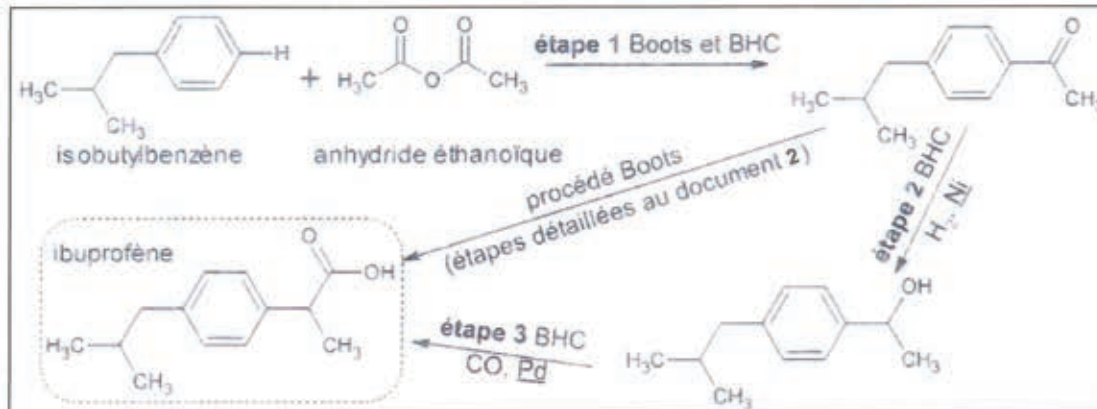
2.2. Dans le procédé BHC (document 1), les espèces soulignées Ni et Pd (étapes 2 et 3) ne sont pas des réactifs. De quel type d'espèces s'agit-il ? Quel est leur rôle ?

2.3. L'étape 1 des procédés Boots et BHC est identique. Il y a formation du composé représenté sur le document 1 et d'acide éthanoïque, non représenté.

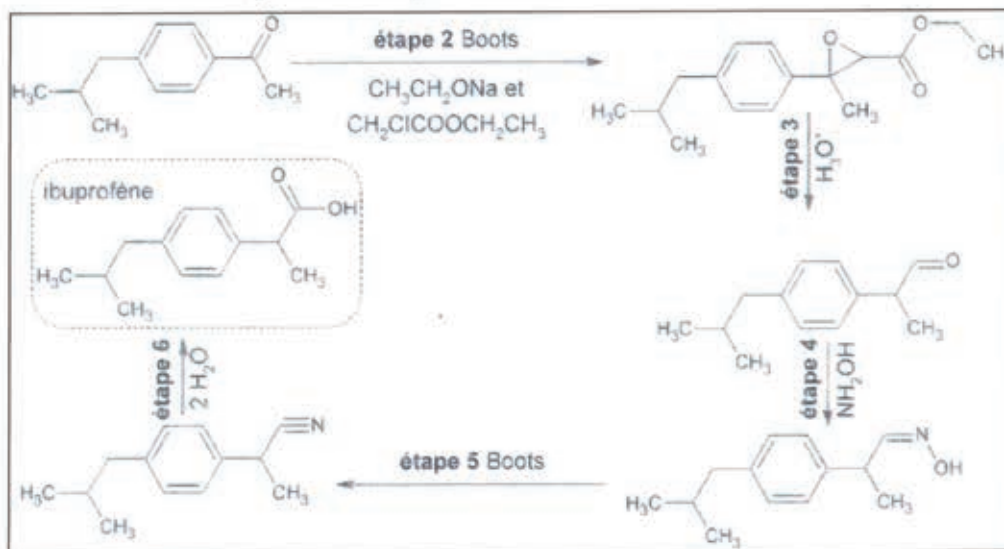
S'agit-il d'une addition, d'une élimination ou d'une substitution ?

2.4. À quelle grande catégorie de réactions l'étape 5 (document 2) du procédé Boots appartient-elle ?

#### Document 1 : Procédés Boots et BHC



**Document 2 : Détail des étapes 2 à 6 du procédé Boots**



**Annexe B3 – Composition des comprimés des marques BIOGARAN™ et MYLAN™** issues des notices (<http://base-donnees-publique.medicaments.gouv.fr>)

<p><b>IBUPROFENE BIOGARAN™ 400 mg, comprimé pelliculé -</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substance active : Ibuprofène, 400 mg, pour un comprimé pelliculé,</li> <li>• Autres composants: Amidon prégélatinisé, carboxyméthylamidon sodique (type A), acide stéarique, povidone K90, silice colloïdale anhydre,</li> <li>• Pelliculage : SEPIFILM blanc [hypromellose (E464), cellulose microcristalline, stéarate de macrogol 40 (type I), dioxyde de titane (E171)]</li> </ul>	<p><b>Apparence du comprimé BIOGARAN™</b></p>
<p><b>IBUPROFENE MYLAN™ 400 mg, comprimé pelliculé</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substance active : Ibuprofène, 400 mg, pour un comprimé pelliculé, sous forme de lysinate d'ibuprofène (684 mg)</li> <li>• Autres composants: Povidone, carboxyméthylamidon sodique (type A), stéarate de magnésium</li> <li>• Pelliculage: hypromellose, talc, OPASPRAY blanc</li> <li>• Encre d'impression: Opacode noir</li> <li>• Composition de l'encre d'impression noire (Black Printing Ink): gomme laque (Shellac), propylène glycol, alcool isopropylique, butanol, oxyde de fer noir, méthanol dénaturé 74 OP, eau purifiée.</li> </ul> <p>La <i>L</i>-lysine est un acide aminé essentiel pour l'homme. Ses trois fonctions lui confèrent des propriétés acido-basiques caractérisées par les valeurs de <math>\text{pK}_A</math> suivantes : 2,15 - 9,16 - 10,67</p>	<p><b>Apparence du comprimé MYLAN™</b></p> <p><b>Structure chimique de la L-Lysine</b></p>

**Annexe B4 – Facteur d'élargissement de l'incertitude-type** d'un ensemble de mesures traitées statistiquement pour un intervalle de confiance de 95%, adaptée de "Analyse Chimique Quantitative de Vogel", J.D Barnes, R.C Denney, J. Mendham, M. J. K Thomas, ISBN-13: 978-2804147990

<b>nombre de mesures</b>	<b>facteur d'élargissement</b>
2	12,706
3	4,303
4	3,182
5	2,776
6	2,571
7	2,447
8	2,365
9	2,306
10	2,262
11	2,228
21	2,086
31	2,042
41	2,021
81	2,000
121	1,980
infini	1,960



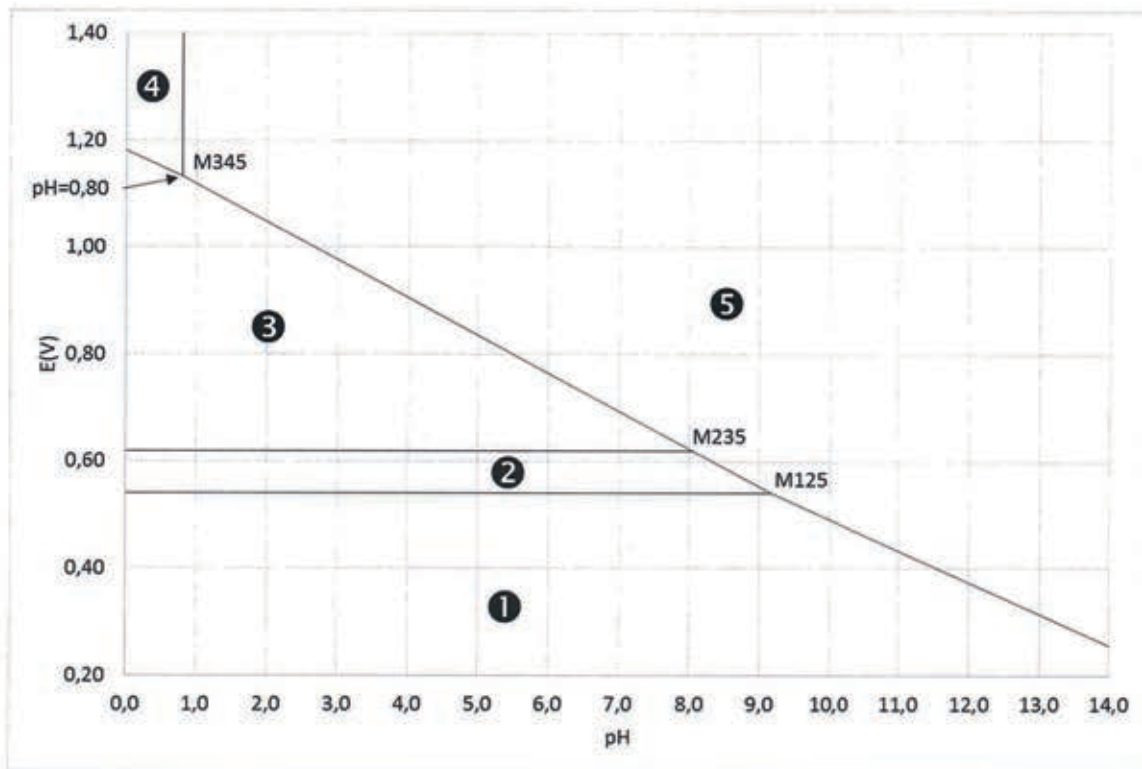
**Annexe B5 – Composante 1 du domaine 1 du socle commun : comprendre, s'exprimer en utilisant la langue française à l'oral et à l'écrit**

L'élève parle, communique, argumente à l'oral de façon claire et organisée ; il adapte son niveau de langue et son discours à la situation, il écoute et prend en compte ses interlocuteurs. Il adapte sa lecture et la module en fonction de la nature et de la difficulté du texte. Pour construire ou vérifier le sens de ce qu'il lit, il combine avec pertinence et de façon critique les informations explicites et implicites issues de sa lecture. Il découvre le plaisir de lire. L'élève s'exprime à l'écrit pour raconter, décrire, expliquer ou argumenter de façon claire et organisée. Lorsque c'est nécessaire, il reprend ses écrits pour rechercher la formulation qui convient le mieux et préciser ses intentions et sa pensée. Il utilise à bon escient les principales règles grammaticales et orthographiques. Il emploie à l'écrit comme à l'oral un vocabulaire juste et précis. Dans des situations variées, il recourt, de manière spontanée et avec efficacité, à la lecture comme à l'écriture. Il apprend que la langue française a des origines diverses et qu'elle est toujours en évolution. Il est sensibilisé à son histoire et à ses origines latines et grecques.

**Annexe B6 – Extrait du programme de première Sciences et Technologies de Laboratoire - Sciences Physiques et Chimiques en Laboratoire**

Notions et contenus	Capacités
Séparation et purification, Techniques : Distillation, Recristallisation, Filtration sous vide, Chromatographie : couche mince (CCM) et colonne, Contrôle de pureté,	Réaliser une distillation simple, une distillation fractionnée, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une chromatographie, Comparer les influences de la nature de la phase fixe et de la phase mobile sur la séparation des espèces chimiques, Mesurer une température de fusion, un indice de réfraction, Argumenter sur la pureté d'un produit à l'aide d'une observation, d'une série de mesures, d'une confrontation entre une mesure et une valeur tabulée,
Validité et limites des tests et des mesures effectués en chimie, Précision, répétabilité, reproductibilité, fiabilité, Analyse qualitative : Tests de reconnaissance, Témoin, Analyse quantitative : seuil de détection, Instruments d'analyse et de mesure, Propriétés physiques des espèces chimiques, Chromatographie : couche mince (CCM) et colonne, Analyse structurale, Spectroscopie UV, IR, RMN, Interaction rayonnement-matière,	Apprécier la précision, la répétabilité, la reproductibilité et la fiabilité d'un test ou d'une analyse ou d'un dosage, Utiliser un logiciel de simulation pour rechercher les conditions opératoires optimales d'une analyse, Utiliser une banque de données pour exploiter les résultats d'une analyse qualitative d'ions ou de groupes caractéristiques, Apprécier la pertinence d'un témoin lors d'une analyse qualitative et quantitative, Expliquer le principe des bandelettes-test ou des papiers indicateurs, Mettre en œuvre un protocole permettant de déterminer une limite de détection d'un test, Citer quelques techniques mises en œuvre dans le cas de très faibles teneurs d'une espèce chimique à détecter, Utiliser les principaux dispositifs d'analyse et de mesure : réfractomètre, banc Kofler, thermomètre, verrerie graduée, balance, pHmètre, conductimètre, spectrophotomètre, Utiliser une chromatographie dans le cadre d'une analyse et interpréter le chromatogramme obtenu, Pour chaque type d'analyse spectroscopique, citer les caractéristiques du rayonnement utilisé et les structures étudiées, Utiliser des banques de données pour confirmer la présence d'un groupe caractéristique (IR) et pour confirmer une formule développée (RMN),
Dosages par étalonnage, Echelle de teintes, Spectrophotométrie, Densimétrie, Réfractométrie, Chromatographie sur colonne,	Concevoir un protocole pour déterminer la concentration d'une solution inconnue par une gamme d'étalonnage, Tracer et exploiter une courbe d'étalonnage, Utiliser la loi de Beer-Lambert, Réaliser et exploiter quantitativement une chromatographie sur colonne,

Annexe B7 – Diagramme E-pH simplifié de l'élément iode ( $C_{\text{totale}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ )







NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

## Annexe C1 – À RENDRE AVEC LA COPIE

Reproduction de la copie d'un élève

### 1. Première partie : Description de l'ibuprofène.

1.1. Le groupe caractéristique oxygène est un groupe carbonyle  $C=O$

La fonction chimique correspondante est la fonction acide carboxylique.

1.2. Le carbone n° 2 est chiral.

1.3. Les molécules R et S sont énantiomères car elles sont images l'une de l'autre dans un miroir.

### 2. Deuxième partie : analyse des voies de synthèse

2.1.  $UA_2$  est supérieur à  $UA_1$ , le procédé BHC est donc plus efficace que le procédé Boots. Donc le procédé BHC produit moins de déchets que le procédé Boots.

2.2. Les espèces Ni et Pd sont des catalyseurs. Leur rôle est d'accélérer la vitesse de réaction.

2.3.  $\rightarrow$  Il s'agit d'une addition.

2.4. L'étape S est une élimination.