

SESSION 2022

**AGREGATION
CONCOURS INTERNE
ET CAER**

Section : PHYSIQUE - CHIMIE

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

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.

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

Études autour de l'alpha immunothérapie

Les émetteurs α de haute énergie sont particulièrement intéressants aussi bien dans le traitement des cellules tumorales circulantes isolées (cancers hématologiques tels que les leucémies ou lymphomes) et des micrométastases que pour éliminer les traces de cancer résiduelles suite aux traitements classiques.

Leur utilisation nécessite le développement de molécules vectrices du radionucléide capables de reconnaître spécifiquement les cellules cancéreuses et de s'y fixer. L'ensemble « vecteur + radionucléide » est appelé « radiopharmaceutique ».

Ce sujet aborde deux thèmes de recherche distincts en relation avec l'alpha immunothérapie : la chimie de l'astate et la synthèse de porphyrines de vectorisation du bismuth.

Les deux problèmes de longueurs inégales (le deuxième est plus court que le premier) sont totalement indépendants. Dans chaque problème, les différentes parties, indépendantes entre elles, possèdent des questions indépendantes.

Toutes les données nécessaires à la résolution de cette épreuve ont été regroupées en annexe.

Pour être validée, toute réponse devra être justifiée par un raisonnement clairement explicité.

Certaines questions sont repérées par un trait épais dans la marge : leur résolution nécessite une prise d'initiative. Toute démarche, même non aboutie, sera valorisée. Le temps nécessaire à la recherche est pris en compte dans la notation.

Les questions de nature pédagogique sont notées par le symbole QP et représentent environ 20 % du total des points attribués.

Plan

Premier problème : autour de l'astate.....	3
L'astate : un élément radioactif.....	3
Production d'astate 211	3
Désintégration d'astate 211	3
L'astate : un élément chimique	4
Établissement du diagramme potentiel-pH de l'astate	4
Confirmation de la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation α par électromobilité.....	4
Détermination de la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation β en milieu acide	6
Détermination de la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation γ en milieu acide	7
Propriétés acido-basiques des espèces chimiques de degré d'oxydation γ	8
Diagramme potentiel-pH de l'astate	9
Deuxième problème : vectorisation du bismuth par des porphyrines.....	10
Généralités sur les porphyrines.....	10
Synthèse de la <i>méso</i> -tétraphénylporphyrine	11
Étude des réactifs utilisés	11
Mode opératoire pour la méthode d'Adler et Longo.....	12
Analyse du protocole.....	12
Synthèse d'une porphyrine mono-anse hydrosoluble	13
Synthèse d'une porphyrine à anse 5	13
Obtention de 2	14
Obtention de 4 à partir de 2	14
Obtention de 5	14
Synthèse de la porphyrine hydro-soluble 8	15
Obtention de 6^{Bi} à partir de 5	15
Obtention de 8 à partir de 6^{Bi}	15
Métallation des porphyrines	16
Annexe.....	17
Données.....	17
Numéros atomiques	17
Constantes	17
Grandeurs standard thermodynamiques à 298 K	17
Document A – Extrait du programme de physique-chimie de seconde générale et technologique - Thème « Constitution et transformations de la matière »	18
Document B – Extrait du programme de physique-chimie de première générale - Thème « Constitution et transformations de la matière »	19
Document C – Sujet d'une évaluation formative de première STL – SPCL.....	20
Documents D - Trois travaux d'élèves	21
Document E – Extrait du programme de sciences physiques et chimiques en laboratoire de première STL	23
Document F – Documents pour le suivi de la cinétique d'une transformation d'oxydoréduction.....	24
Document G – Extraits du programme d'enseignement de physique-chimie et mathématiques de terminale STL.....	26

Premier problème : autour de l'astate¹

L'isotope 211 de l'astate est un émetteur alpha. Dans le cadre de recherches visant à l'utiliser en radio pharmacie, des études ont été menées pour connaître ses propriétés chimiques et ainsi mieux comprendre le moyen de le lier à des molécules vectrices.

Ce problème aborde l'établissement d'une partie du diagramme potentiel-pH de l'astate ainsi que l'étude de certaines des espèces chimiques qui y sont présentes.

L'astate : un élément radioactif

L'astate, élément identifié en 1940, est l'un des plus rares éléments naturels sur Terre. On estime à moins de 30 g la quantité totale d'astate naturel dans la croûte terrestre. L'isotope le plus intéressant pour son utilisation en radio-thérapie est l'isotope ²¹¹At.

Production d'astate 211

L'astate 211 est fabriqué dans un cyclotron par irradiation d'une cible en bismuth 209 à l'aide d'un faisceau de particules alpha d'énergie égale à 28 MeV.

- Q1.** Après avoir défini l'isotopie, donner la composition d'un atome de l'isotope 211 de l'astate.
- Q2.** Donner la composition d'une particule alpha. Proposer une équation traduisant la formation de l'astate 211. Commenter.

Désintégration d'astate 211

La désintégration de l'astate 211 se fait selon deux voies différentes. Chacune d'elles comporte une étape d'émission alpha et de capture électronique. Cette dernière consiste en la transformation d'un proton en un neutron par capture d'un électron du cortège électronique. Ce type de réarrangement conduit à l'émission de rayons X.

Le schéma de la désintégration de l'astate 211 est donné sur la figure 1.

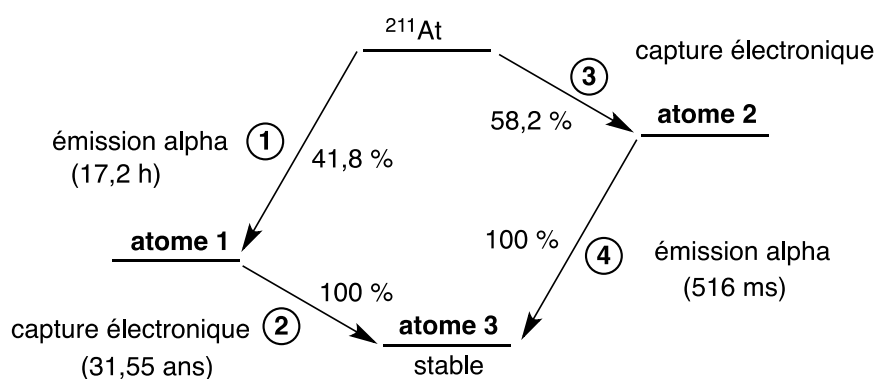


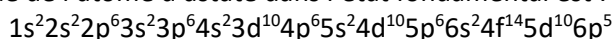
Figure 1 – Désintégration radioactive de l'astate 211. Les % indiquent les proportions de noyaux désintégrés par le chemin considéré. Les durées entre parenthèses indiquent les temps de demi-vie correspondant à la désintégration indiquée.

- Q3.** Déterminer les atomes 1 à 3.
- Q4.** Les désintégrations radioactives suivent des cinétiques d'ordre 1 : établir la relation entre la constante radioactive notée λ et le temps de demi-vie T . Le temps de demi-vie global de ²¹¹At vaut 7,21 h. En déduire le temps de demi-vie manquant dans la figure 1.

¹ Si aucune référence n'est précisée, les données, méthodes et calculs sont tirés de la thèse de Julie Champion : « Exploration du caractère métallique de l'astate en solution aqueuse ». Université de Nantes, 2009.

L'astate : un élément chimique

La configuration électronique de l'atome d'astate dans l'état fondamental est :



- Q5.** Donner le nom des règles et principes qui ont permis d'établir la configuration électronique fournie. Préciser la colonne de la classification périodique dans laquelle se situe l'astate et le nom de l'élément situé juste au-dessus.
- Q6.** Un atome d'astate est-il diamagnétique ou paramagnétique dans son état fondamental ? Existe-t-il un état excité de l'astate dont la nature magnétique est différente de celle de l'état fondamental ?

Afin d'étudier les espèces de l'astate en solution aqueuse et de simuler les effets dus à la solvatation, un calcul théorique du rayon atomique de l'astate en solution est nécessaire. Le modèle théorique utilisé est appelé UAHF (united atom Hartree-Fock). Pour les atomes d'halogène, il existe une corrélation affine entre les rayons calculés par le modèle UAHF et le rayon de Van der Waals. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau 1, auxquelles ont été ajoutés les rayons atomiques mesurés.

espèce	F	Cl	Br	I	At
rayon UAHF (pm)	150	198	208	235	
rayon de Van der Waals (pm)	146	182	185	204	209
rayon atomique mesuré (pm)	50	100	115	140	

Tableau 1 – Différents rayons atomiques, mesurés ou théoriques (UAHF)

- Q7.** Expliquer l'évolution du rayon atomique mesuré du fluor à l'iode. Proposer une explication au fait que pour chaque atome, le rayon de Van der Waals soit supérieur au rayon atomique mesuré.
- Q8.** En détaillant votre démarche, proposer une valeur pour le rayon atomique de l'astate qui s'accorderait avec le modèle UAHF.

Établissement du diagramme potentiel-pH de l'astate

En milieu acide inorganique et dans la gamme de potentiels de stabilité de l'eau, trois degrés d'oxydation de l'astate sont proposés selon le potentiel de la solution. Nous les appelons par ordre croissant de degré d'oxydation α , β et γ . Pour chacun de ces trois degrés d'oxydation, on recherche les différentes espèces chimiques correspondantes. Dans ce but, des études précises ont été réalisées.

Confirmation de la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation α par électromobilité

Il n'existe qu'une seule espèce chimique de degré d'oxydation α .

Les indications ci-dessous ont été obtenues au cours d'un travail mené par Ning Guo et Julie Champion². Les modélisations ont été volontairement simplifiées afin de permettre des calculs dans le cadre de ce problème.

Calculs théoriques de la mobilité absolue par modélisation

La relation entre la mobilité absolue μ_o d'un ion et son coefficient de diffusion D est donnée par la formule ci-après, où k représente la constante de Boltzmann, T la température absolue, e la charge élémentaire et ze la charge de l'ion :

$$\mu_o = \frac{Dze}{kT}$$

² Evidence for the heaviest expected halide species in aqueous solution, At⁻, by electromobility measurements, Ning Guo, Julie Champion and al. Inorganic Chemistry, 2018, 57 (9), 4926-4933

Les résultats des calculs de dynamique moléculaire pour les coefficients de diffusion sont regroupés dans le tableau 2 :

espèce	I ⁻	At ⁻
coefficient de diffusion (cm ² .s ⁻¹)	1,99.10 ⁻⁵	1,88.10 ⁻⁵

Tableau 2 – Coefficients de diffusion D des ions I⁻ et At⁻ en solution aqueuse, résultats de calculs de dynamique moléculaire à 25 °C.

Détermination expérimentale de la mobilité

La mobilité d'une espèce ionique en solution peut se mesurer par application d'un champ électrique E : en relevant la position de l'ion, on peut calculer sa vitesse v_o . La mobilité expérimentale est ensuite obtenue par la relation $\mu_{exp} = \frac{v_o}{E}$. Les positions des deux espèces sont suivies par mesure de radioactivité.

Résultats expérimentaux obtenus sous un champ électrique de 7,9 V.cm⁻¹ dans une solution de NaCl à 0,1 mol.L⁻¹ et à 25 °C.

Observation :

l'espèce chimique de degré d'oxydation α introduite se déplace vers l'électrode positive. Les positions relevées pour l'ion iodure et pour l'espèce chimique de degré d'oxydation α suivent chacune une loi affine de coefficient directeur moyen valant respectivement - 53,7 $\mu\text{m.s}^{-1}$ et - 53,4 $\mu\text{m.s}^{-1}$.

Extrapolation de la mobilité expérimentale à la mobilité absolue

Le modèle Onsager-Fuoss est alors utilisé pour obtenir la mobilité absolue.

Afin de simplifier les calculs dans ce problème, la mobilité absolue d'un ion en solution à dilution infinie est extrapolée à partir de la valeur de la mobilité expérimentale en la multipliant par 1,20.

Comparaison aux valeurs de la littérature

La figure 2 regroupe les valeurs des mobilités absolues issues de calculs théoriques ou extrapolées à partir de valeurs expérimentales pour différents ions.

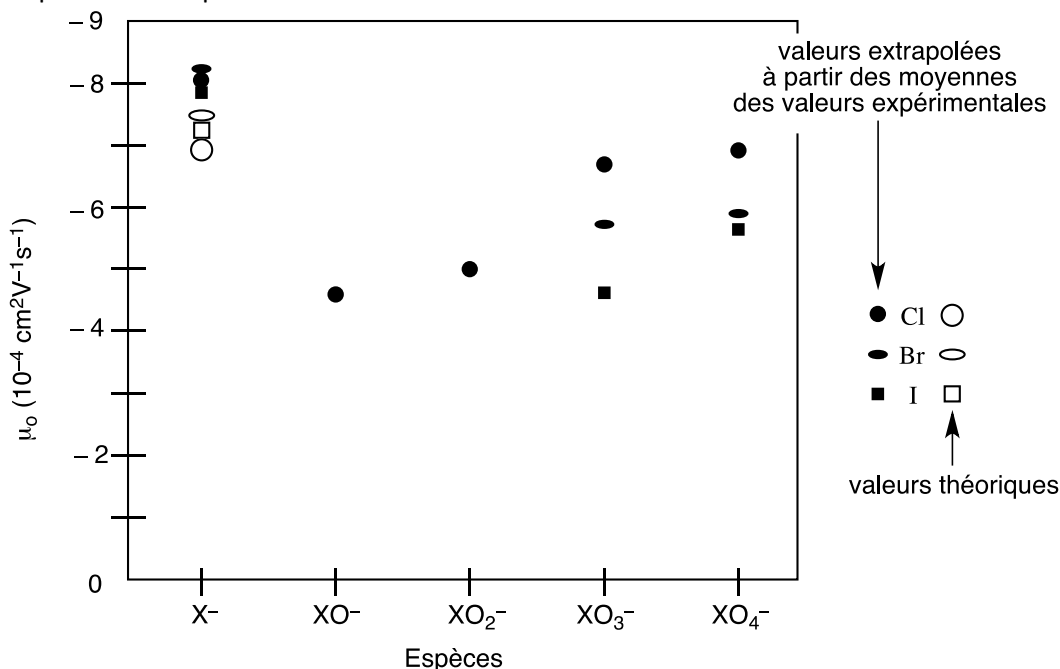


Figure 2 – Mobilités absolues à 25 °C issues de la littérature, pour différents anions monochargés. Pour la clarté du schéma, les barres d'incertitude n'ont pas été représentées.

Q9. Confronter le modèle théorique à l'expérience pour l'ion iodure.

Q10. Expliquer alors comment les auteurs de la publication ont pu confirmer la formule At⁻ pour l'espèce chimique de degré d'oxydation α .

- Q11.** Citer la grandeur physique directement liée à la mobilité absolue des ions et mesurée au laboratoire. Donner la loi de variation de cette grandeur physique en fonction des concentrations des espèces présentes. Expliciter les unités des grandeurs utilisées dans cette loi.

Détermination de la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation β en milieu acide

Étude théorique

Par analogie avec les autres halogènes, on peut imaginer que la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation β en milieu acide serait At_2 . Un calcul théorique poussé a été décrit dans la publication. Sur l'exemple du chlore, un calcul thermodynamique plus simple peut être réalisé dans le cadre de ce problème.

- Q12.** À partir des grandeurs thermodynamiques tabulées fournies en fin d'énoncé, déterminer les grandeurs thermodynamiques standard à 25 °C de la réaction de réduction du gaz $Cl_2(g)$ par $H_2(g)$ en solution aqueuse. En déduire une valeur du potentiel standard du couple $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$ à 25 °C.

Étude expérimentale

On note Ox la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation β en milieu acide.

L'étude du couple oxydo-réducteur Ox/ At^- en milieu acide se fait à partir de l'étude des coefficients de partage entre l'eau et le toluène, définis par $P_A = \frac{[At^-]_{tol}}{[At^-]_{aq}}$ pour l'espèce At^- et $P_{Ox} = \frac{[Ox]_{tol}}{[Ox]_{aq}}$ pour l'espèce Ox. On peut définir alors le coefficient de partage global de l'astate : $P = \frac{[At^-]_{tol} + [Ox]_{tol}}{[At^-]_{aq} + [Ox]_{aq}}$.

Cette grandeur est déterminée expérimentalement grâce à la radioactivité de l'astate. La figure 3 en regroupe les valeurs trouvées.

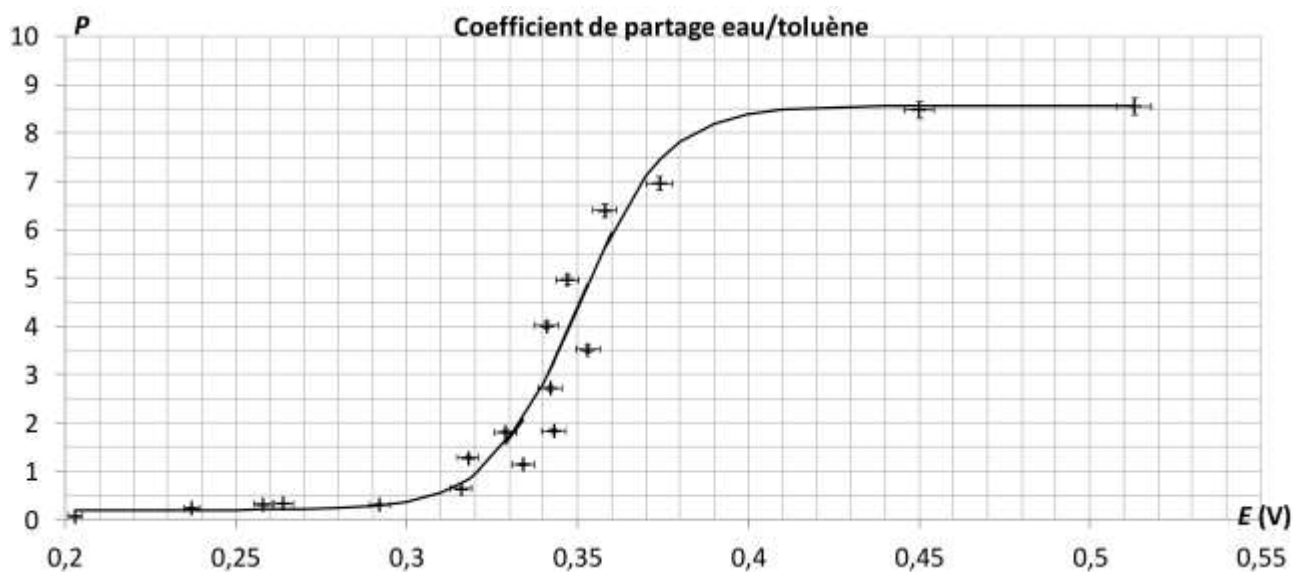


Figure 3 – Étude à 298 K du passage de At^- vers Ox en milieu acide dans le système eau/toluène. Le potentiel d'oxydoréduction est imposé par le couple SO_4^{2-}/SO_3^{2-} .

- Q13.** À partir de la demi-équation électronique simplifiée $At^- = Ox + ne^-$, montrer que l'expression de P peut se mettre sous la forme : $P = \frac{P_A + P_{Ox}e^u}{1 + e^u}$ avec $u = \frac{nF}{RT}(E - E^\circ)$, où E° est le potentiel standard du couple rédox Ox/ At^- en solution aqueuse.
- Q14.** Déterminer l'expression de P en fonction de P_A et P_{Ox} pour $E = E^\circ$. Montrer que la dérivée de P par rapport à E pour la valeur $E = E^\circ$ s'écrit : $\left(\frac{dP}{dE}\right)_{E=E^\circ} = \frac{nF}{4RT}(P_{Ox} - P_A)$.
- Q15.** Déterminer graphiquement les valeurs numériques de P_A et P_{Ox} et les repérer sur une reproduction schématique de la courbe de la figure 3. En déduire la valeur numérique du potentiel standard E° du couple Ox/ At^- .

Q16. Montrer que le nombre d'électrons échangés n vaut 2 en faisant apparaître sur le schéma précédemment construit les éléments pertinents du raisonnement.

Comparaison

Les résultats des calculs théoriques issus de modèles plus ou moins élaborés ainsi que des mesures expérimentales sont regroupés dans le tableau 3.

On constate que plus le degré de sophistication de l'approche théorique augmente, plus la valeur estimée du potentiel du couple $\text{At}_2(\text{aq})/\text{At}^-$ diminue.

couple	potentiel standard (V)	
	calcul	expérience
$\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-$	1,47	1,396
$\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-$	1,16	1,087
$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$	0,72	0,621
$\text{At}_2(\text{aq})/\text{At}^-$	de 0,26 à 0,15 selon le degré de sophistication du modèle	
		résultat Q15.

Tableau 3 – Comparaison des potentiels standard calculés et des potentiels standard expérimentaux.

On suppose que la méthode exposée aux questions **Q13** à **Q16** reste valable quelle que soit la formule de l'oxydant.

Q17. En s'appuyant sur les données du tableau 3 expliquer clairement, pourquoi les auteurs des recherches ont conclu que la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation β en milieu acide était At^+ .

Q18. Proposer une manipulation simple qui permettrait de confirmer le choix entre At_2 et At^+ .

Détermination de la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation γ en milieu acide

L'étude du potentiel du couple γ/At^+ a été réalisée de la même manière que précédemment, à l'aide de constantes de partage sur une résine (équilibre solide/liquide au lieu de liquide/liquide). Inconnue, la formule de l'espèce chimique de degré d'oxydation γ est en premier lieu nommée AtO_p^{r-2p} où « $r - 2p$ » représente la charge de l'espèce.

Comme pour l'étude précédente, les variations de la constante de partage permettent de déterminer le nombre d'électrons échangés ainsi que le potentiel du couple lorsque les concentrations en chacune des espèces sont égales.

L'étude, réalisée à différents pH compris entre 0,0 et 2,0 a permis de montrer que le nombre d'électrons échangés valait encore 2. La courbe des potentiels obtenus est donnée sur la figure 4.

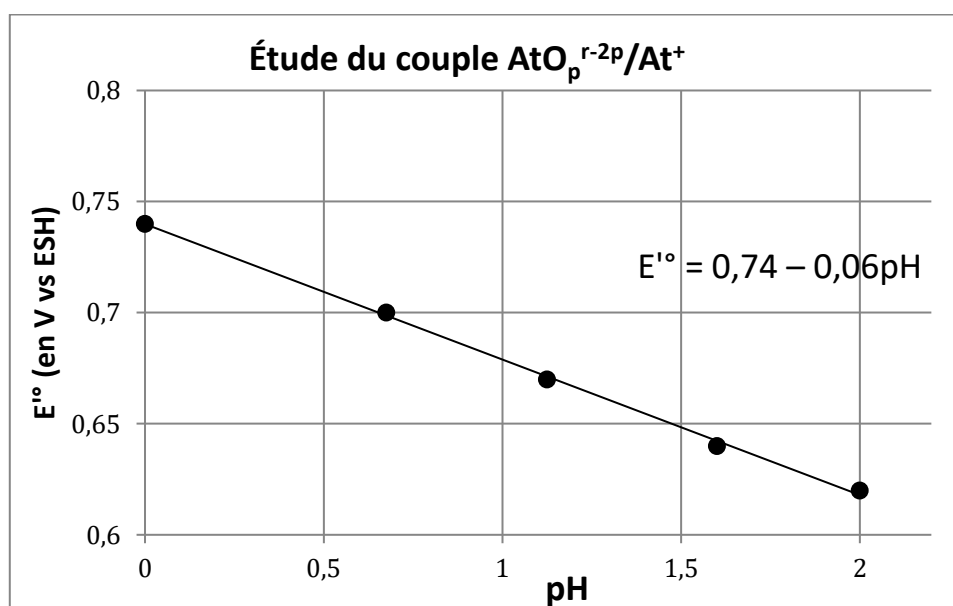


Figure 4 – Étude du couple $\text{AtO}_p^{r-2p}/\text{At}^+$ à différents pH.

Q19. Expliquer comment les auteurs de l'étude ont pu attribuer la formule AtO^+ à l'espèce chimique de degré d'oxydation γ en milieu acide.

QP20. Un groupe d'élèves de première générale aborde, en enseignement de spécialité physique-chimie, la partie du programme intitulée « De la structure à la polarité d'une entité » dont des extraits de programme sont donnés en annexe, documents A et B.

- Proposer une évaluation diagnostique précise et concrète pour évaluer les acquis de chaque élève avant de débiter les activités.
- Un peu plus tard, pendant la correction d'exercices en classe, un élève fait remarquer que le soufre ne respecte pas la règle de l'octet dans la représentation de Lewis de l'ion sulfate qu'il a rencontrée au cours d'une lecture personnelle. Dessiner la représentation de Lewis de l'ion sulfate. Proposer une explication à donner à la classe puis une autre, en sollicitant un modèle plus élaboré.

Propriétés acido-basiques des espèces chimiques de degré d'oxydation γ

La détermination des formules des espèces chimiques de degré d'oxydation γ en milieu neutre et basique a été réalisée de la même manière qu'en milieu acide. Les espèces $[\text{AtO}(\text{OH})]$ et $[\text{AtO}(\text{OH})_2]^-$ ont été mises en évidence.

Structures des espèces chimiques de degré d'oxydation γ en milieu basique

Q21 On considère les espèces $[\text{AtO}(\text{OH})]$ et $[\text{AtO}(\text{OH})_2]^-$. En utilisant la théorie de la VSEPR, proposer une représentation spatiale autour de l'atome d'astate pour chacune de ces deux espèces.

Q22. Des calculs théoriques permettent de prédire l'angle O-At-O dans l'espèce $[\text{AtO}(\text{OH})]$: ils donnent $99,6^\circ$. Commenter cette valeur au regard de celle de l'angle H-O-H ($104,5^\circ$) dans la molécule d'eau.

Afin de comprendre la capacité de l'espèce AtO^+ à réagir avec l'ion HO^- ainsi que la géométrie de l'espèce $[\text{AtO}(\text{OH})]$ formée, on cherche à déterminer les orbitales moléculaires en interaction. Ne disposant pas d'informations sur le diagramme d'orbitales moléculaires de AtO^+ , celui de ClO^+ est pris comme modèle.

Q23. À partir du diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires de ClO^+ fourni sur la figure 5, déterminer la configuration électronique de ClO^+ et repérer ses orbitales frontalières (OF). Indiquer la signification des * dans les noms des orbitales concernées.

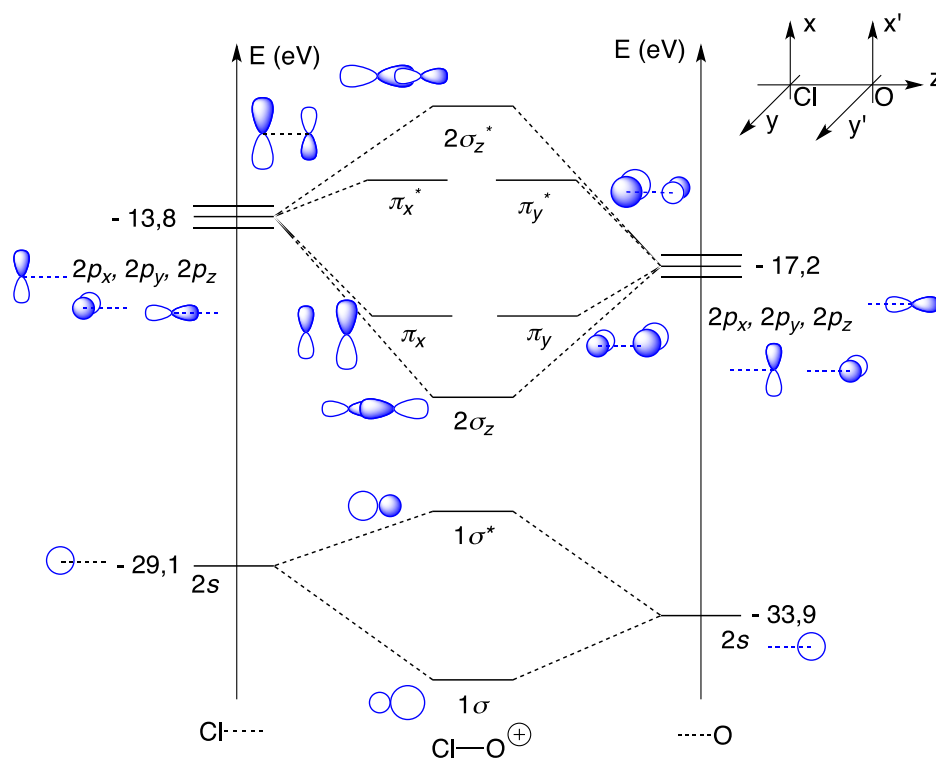


Figure 5 – Diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires de ClO^+ .

- Q24.** À l'aide des valeurs des énergies des orbitales atomiques données en fin d'énoncé, établir un diagramme qualitatif d'orbitales moléculaires de HO^- . Déterminer la configuration électronique de HO^- , et repérer les OF.
- Q25.** Positionner qualitativement les OF des deux fragments AtO^+ et HO^- . En déduire les interactions à considérer lors de la formation de l'espèce $[\text{AtO}(\text{OH})]$. Montrer pourquoi l'approche selon un angle O-At-O de $99,6^\circ$ est bien favorisée par rapport à 180° ou 90° .

Acidité de l'espèce chimique AtO^+

On étudie les propriétés acido-basiques de l'espèce chimique AtO^+ dont les valeurs des pK_a sont données en fin d'énoncé. Compte-tenu des particularités de l'astate, les concentrations des solutions étudiées sont extrêmement faibles. Comprises entre 10^{-15} et 10^{-11} mol.L $^{-1}$, ce ne sont pas des concentrations habituelles pour des calculs en chimie des solutions.

- Q26.** En supposant que l'on dispose d'une solution aqueuse d' AtO^+ de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, déterminer le coefficient de dissociation de AtO^+ .
- Q27.** Expliquer comment évolue le coefficient de dissociation d'une espèce acide avec la dilution. Nommer la loi correspondante. Sans calcul, évaluer alors le coefficient de dissociation pour une concentration c' de l'ordre de 10^{-11} mol.L $^{-1}$.
- Q28.** Sans calcul mais en justifiant, évaluer la valeur du pH d'une solution aqueuse de AtO^+ à la concentration c' .

Diagramme potentiel-pH de l'astate

On donne, en figure 6, le diagramme muet de l'astate (traits pleins) pour les espèces suivantes : At^+ , AtO^+ , $\text{AtO}(\text{OH})$, At^- et $\text{AtO}(\text{OH})_2^-$

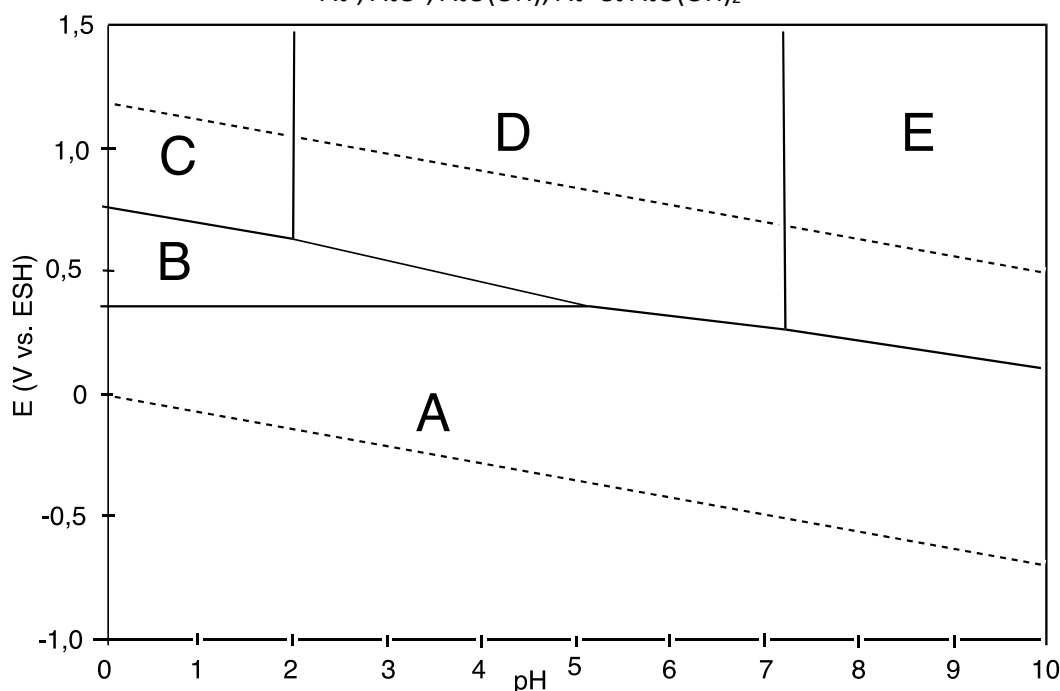


Figure 6 – Diagramme potentiel-pH de l'astate.

- Q29.** Attribuer les différentes espèces de l'astate aux lettres A, B, C, D et E. Commenter les stabilités de ces espèces en solution aqueuse.
- Q30.** On considère une électrode de platine trempant dans une solution d'ions At^+ à un pH = 1, soumise à un potentiel initial égal à 0,5 V. Une base est ajoutée à la solution. Sur une représentation approximative à main levée du diagramme, faire apparaître le point représentatif du système au début puis son évolution jusqu'à un pH aux environs de 10. Expliquer cette évolution.
- Q31.** Écrire l'équation de la réaction se produisant dans l'eau à partir de At^+ comme seul réactif et pour un pH compris entre 5 et 7. Nommer ce type de réaction.

L'amélioration de la connaissance de la chimie de l'astate permet de poursuivre les recherches de molécules vectrices.

Deuxième problème : vectorisation du bismuth par des porphyrines³

Dans le développement des radio-immunothérapies et la recherche de molécules vectrices, certaines porphyrines à anses sont des molécules prometteuses. Ce problème s'intéresse en premier aux porphyrines, puis plus spécifiquement, à la synthèse de porphyrines particulières permettant d'incorporer un atome de ²¹³Bi.

Généralités sur les porphyrines⁴

Les porphyrines constituent un groupe important de composés macrocycliques naturels que l'on trouve dans des composés biologiques et qui jouent un rôle important dans le métabolisme des organismes vivants. La formule de la porphyrine la plus simple nommée porphine est donnée sur la figure 7. Les autres porphyrines sont obtenues par la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par différents groupes.

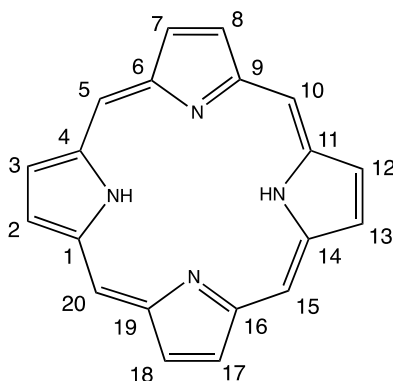


Figure 7 – Formule de la porphine, la porphyrine la plus simple et numérotation des atomes.

pic	δ (ppm)	intégration	multiplicité
1	10,5	4H	singulet
2	9,7	8H	singulet
3	7,3		singulet
4	- 3,8	2H	singulet élargi

Tableau 4 – Données du spectre de RMN de la porphine réalisé dans $CDCl_3$ ⁵.

- Q32.** Les porphyrines sont des molécules que l'on peut utiliser en chimie supramoléculaire. Donner le nom du chimiste français qui a reçu le prix Nobel de Chimie en 1987 pour « l'élaboration et l'utilisation de molécules exerçant, du fait de leurs structures, des interactions hautement sélectives ». Citer et dessiner une des molécules qui lui a valu le prix Nobel.
- Q33.** Attribuer les pics 1, 2 et 4 du spectre de RMN décrit dans le tableau 4. Proposer une explication à la formation du pic 3. Commenter les valeurs des déplacements chimiques 7,3 et - 3,8 ppm.

³ Si aucune référence n'est précisée, les données, méthodes et calculs sont tirés de la thèse de Victoria Ndojom. Coordination des métaux post-transitionnels de la période 6 par des porphyrines à acide(s) carboxylique(s) suspendu(s) : vers l'alpha-radio-immunothérapie et de nouveaux commutateurs moléculaires, avril 2016, Université de Rennes.

⁴ The use of spectrophotometry UV-visible for the study of porphyrins, Rita Biovanetti, Macro to nano spectroscopy, Intechopen

⁵ Spectre issu de la thèse de Vincent Chaleix. Synthèse et caractérisation de nouvelles porphyrines glucosylées peptidiques à motif RGD en vue de leur application en photothérapie dynamique, septembre 2003, Université de Limoges.

Alpha-immuno thérapie

Le spectre UV-visible des porphyrines (figure 8) présente un pic intense entre 290 et 430 nm que l'on nomme bande B, et quatre bandes de plus faibles intensités entre 500 et 680 nm que l'on nomme bandes Q. Ces bandes B et Q sont attribuables à des transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$. Les allures des bandes Q caractérisent les différentes porphyrines.

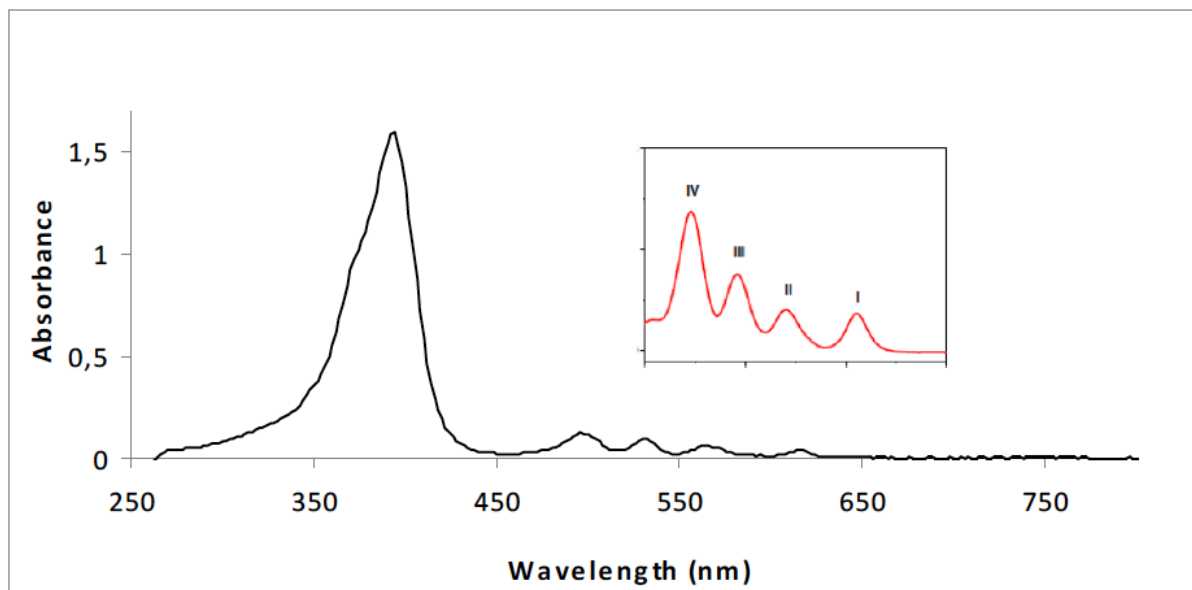


Figure 8 – Spectre UV-visible d'une porphyrine. Dans le cadre : agrandissement des bandes Q.

Pour des raisons de symétrie de la molécule, certaines transitions sont permises, d'autres sont interdites.

Q34. Expliquer d'où provient d'une manière générale l'élargissement des raies en spectroscopie UV-visible. En explicitant votre démarche, déterminer les bandes du spectre de la figure 8 correspondant à des transitions interdites.

Synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine⁶

Les porphyrines peuvent être substituées, entre autres, sur les quatre atomes numérotés 5, 10, 15 et 20 (voir figure 7) que l'on nomme positions *méso*.

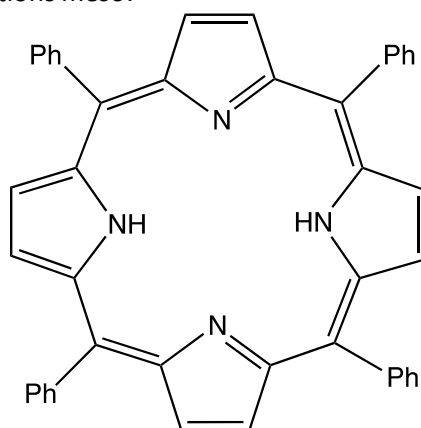


Figure 9 – Formule de la *méso*-tétraphénylporphyrine.

Étude des réactifs utilisés

On s'intéresse ici à la synthèse de la *méso*-tétraphénylporphyrine (figure 9) par la méthode d'Adler et Longo. Il s'agit d'une synthèse améliorant le procédé proposé par Rothmund en 1935. Les réactifs (pyrrole et benzaldéhyde) sont préalablement purifiés.

⁶ https://wiki.scienceamusante.net/index.php/Synth%C3%A8se_de_la_t%C3%A9traph%C3%A9nylporphyrine





	M (g.mol ⁻¹)	d	solubilités	étiquetage
pyrrole	67,09	0,97	éthanol et éther diéthylique (soluble), eau (45 g.L ⁻¹ à 25 °C)	 DANGER
benzaldéhyde	106,12	1,04	acétone (soluble), éthanol et éther diéthylique (légèrement soluble)	 ATTENTION
acide propanoïque	74,08	0,98		 DANGER
méthanol	32,04	0,79		 DANGER

Tableau 5 – Informations concernant les réactifs de la synthèse de la méso-tétraphénylporphyrine.

Le pyrrole a pour formule brute C₄H₅N et le pK_a du couple C₄H₆N⁺/C₄H₅N vaut 0,4.

Lors du stockage du pyrrole, il se développe une coloration allant du brun au noir due à la présence de polymères de pyrrole qui peuvent se former en présence de traces d'acide. Ces polymères sont solubles dans le méthanol.

- Q35.** Représenter la molécule de pyrrole et écrire au moins deux de ses formes mésomères. Expliquer la valeur basse du pK_a du couple C₄H₆N⁺/C₄H₅N en comparaison des valeurs de pK_a classiques des amines à préciser.
- Q36.** Le polypyrrole, polymère du pyrrole, est conducteur électrique. Proposer une structure pour le polypyrrole, en précisant le motif. Citer un autre polymère conducteur.
- Q37.** L'impureté présente dans le benzaldéhyde est l'acide benzoïque. Après avoir donné les structures de ces deux molécules, donner une explication à la formation d'acide benzoïque. Proposer une méthode de purification et un moyen de conservation du benzaldéhyde purifié avant son utilisation.
- Q38.** Donner la signification des différents pictogrammes du pyrrole et du méthanol. Préciser les différents équipements et précautions permettant de réaliser la manipulation avec un maximum de sécurité.

Mode opératoire pour la méthode d'Adler et Longo

Dans un bicol surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule de coulée isobare, placer 50 mL d'acide propanoïque puis 1,7 mL de benzaldéhyde. Installer un bain d'huile et porter au reflux sous agitation.

Verser 1,6 mL de pyrrole dans l'ampoule de coulée, et l'ajouter goutte-à-goutte une fois le milieu réactionnel au reflux. Lorsque l'addition est terminée, poursuivre le reflux pendant 30 min puis laisser revenir à température ambiante et refroidir dans un bain eau/glacé. Filtrer sur filtre en verre fritté, rincer le solide par 4 fois 25 mL d'eau chaude puis 5 mL de méthanol. Laisser sécher.

La porphyrine est obtenue avec un rendement de 20 %.

Analyse du protocole

- Q39.** Dessiner le montage utilisé pour la synthèse.
- Q40.** Expliquer les raisons pour lesquelles on utilise ce type de montage pour le chauffage, et l'intérêt de l'ampoule de coulée isobare.
- Q41.** La masse molaire de la porphyrine synthétisée vaut 614,25 g.mol⁻¹. Calculer la masse de porphyrine obtenue par le protocole décrit. Proposer une raison à la limitation du rendement.
- Q42.** Expliquer l'intérêt de l'utilisation de l'acide propanoïque comme solvant plutôt qu'un solvant organique usuel. Justifier le choix de l'eau puis du méthanol pour les lavages successifs du produit formé.

QP43. Dans le cadre d'un projet interdisciplinaire d'étude de l'environnement proche d'un collège, les élèves d'une classe de cinquième souhaitent clarifier une eau boueuse recueillie au cours d'une sortie. L'enseignant a préalablement travaillé avec eux la rédaction de comptes rendus d'expériences.

- Proposer un compte rendu que les élèves pourraient produire au cours des manipulations mises en œuvre, qui rendrait compte du travail effectué et de leurs observations.
- Établir des niveaux de maîtrise associés à la compétence « Utiliser la langue française, à l'écrit comme à l'oral, en cultivant précision, richesse de vocabulaire et syntaxe pour rendre compte des observations, expériences, hypothèses et conclusions », travaillée spécifiquement au cours de cette activité.
- Proposer une utilisation en classe des comptes rendus produits par les élèves.

Synthèse d'une porphyrine mono-anse hydrosoluble

Afin d'introduire par la suite un atome de ^{213}Bi pour une application en alpha-radioimmunothérapie, la synthèse d'une porphyrine hydrosoluble a été réalisée.

Synthèse d'une porphyrine à anse 5

La synthèse est réalisée à partir du synthon *méso*-diaminophénylporphyrine (DAPP α^2) selon une méthode similaire à la synthèse présentée précédemment. Le terme α^2 caractérise la stéréochimie des groupes fixés en *méso* dans la DAPP mais on ne s'y intéresse pas dans ce problème. Dans un souci de simplification, on appellera cette porphyrine DAPP dans la suite du problème.

La figure 10 décrit le schéma de synthèse de la porphyrine mono-anse 5.

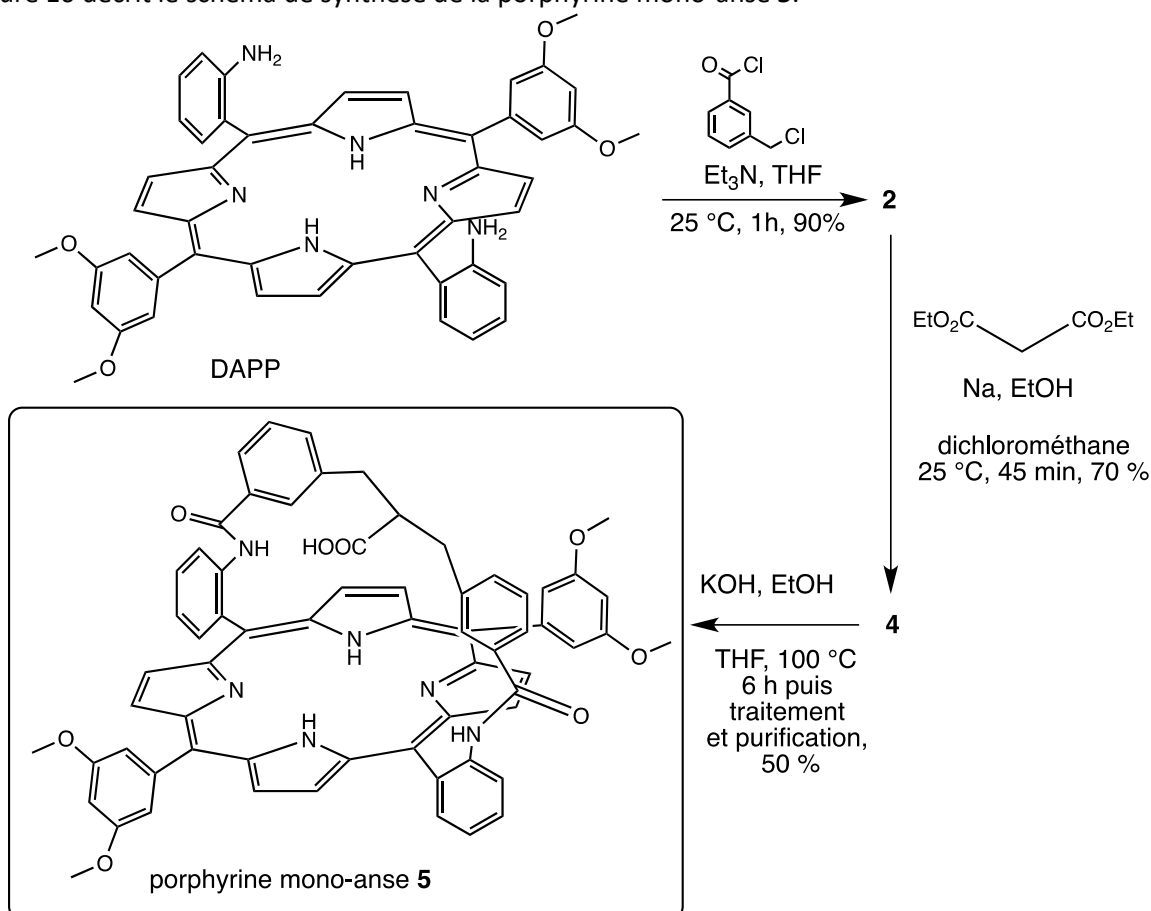


Figure 10 – Schéma de synthèse de la porphyrine mono-anse 5 à partir de la DAPP.

Dans la suite des questions, une notation simplifiée pour la DAPP et les molécules ultérieures est proposée figure 11. Pour l'écriture des mécanismes, l'utilisation d'une seule branche A ou B suffit. Il n'est pas nécessaire de représenter la porphyrine dans son ensemble à chaque fois.

Alpha-immuno thérapie

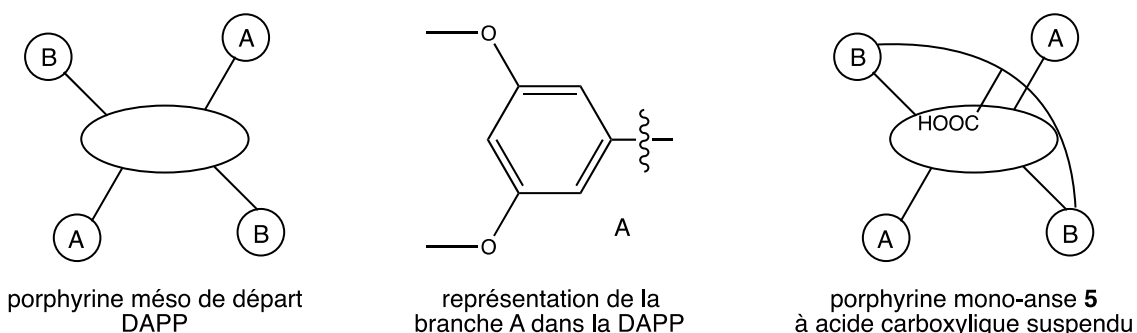


Figure 11 – Simplification des représentations des porphyrines.

Obtention de 2

L'étape de synthèse de **2** (voir figure 10) à partir de la DAPP est réalisée en présence du chlorure de l'acide 3-(chlorométhyl)benzoïque, en solution dans le THF en présence de triéthylamine.

- Q44.** Indiquer le type de réaction mise en œuvre. Dessiner parmi les branches A et B (voir figure 11), celle(s) qui a(ont) été modifiée(s) dans **2** par rapport à la DAPP initiale.
- Q45.** Proposer un mécanisme pour la réaction précédente sur une branche et expliciter l'utilité de la triéthylamine.

Obtention de 4 à partir de 2

On dissout du sodium dans l'éthanol puis on ajoute à cette solution du malonate de diéthyle $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$. Il se forme l'intermédiaire **3**. La solution contenant **3** est ensuite additionnée à une solution de **2** dans le dichlorométhane.

- Q46.** Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre le sodium et l'éthanol. Indiquer la nature de cette réaction et le produit obtenu.
- Q47.** Écrire l'équation de la réaction de formation de l'intermédiaire **3**. Justifier la stabilité particulière de **3**. Préciser s'il est possible d'utiliser un autre solvant que l'éthanol.
- Q48.** Expliquer comment se forme l'anse dans **4** à partir de **2** et **3**. On précise que la structure de **4** n'est pas demandée.

Obtention de 5

On prépare une solution de **4** dans le THF à laquelle on additionne une solution de KOH dans l'éthanol. Le mélange est chauffé à 100 °C pendant 6 h sous atmosphère inerte. Un dégagement gazeux est observé. Après traitement et purification, la porphyrine **5** est obtenue avec un rendement de 50 %.

- Q49.** Nommer la réaction qui se produit avant le dégagement gazeux. Préciser la formule chimique du gaz dégagé.
- QP50.** Un enseignant propose à ses élèves de première STL, option SPCL (extrait de programme en annexe document E), un exercice à visée formative. Son énoncé est donné en annexe, document C.

Trois productions d'élèves sont reproduites en annexe, document D.

- Identifier les réussites et erreurs présentes dans les trois productions.
- Identifier les origines des erreurs en précisant les obstacles rencontrés par les élèves.

La réponse sera présentée dans un tableau dont la forme est donnée ci-dessous.

		Réussites	Erreurs	Analyse des erreurs
Élève 1	Question 1			
	Question 2			
Élève 2	Question 1			
	Question 2			
Élève 3	Question 1			
	Question 2			

Synthèse de la porphyrine hydro-soluble 8

La porphyrine hydro-soluble 8 est préparée à partir de la porphyrine mono-anse 5 selon le schéma de synthèse de la figure 12 :

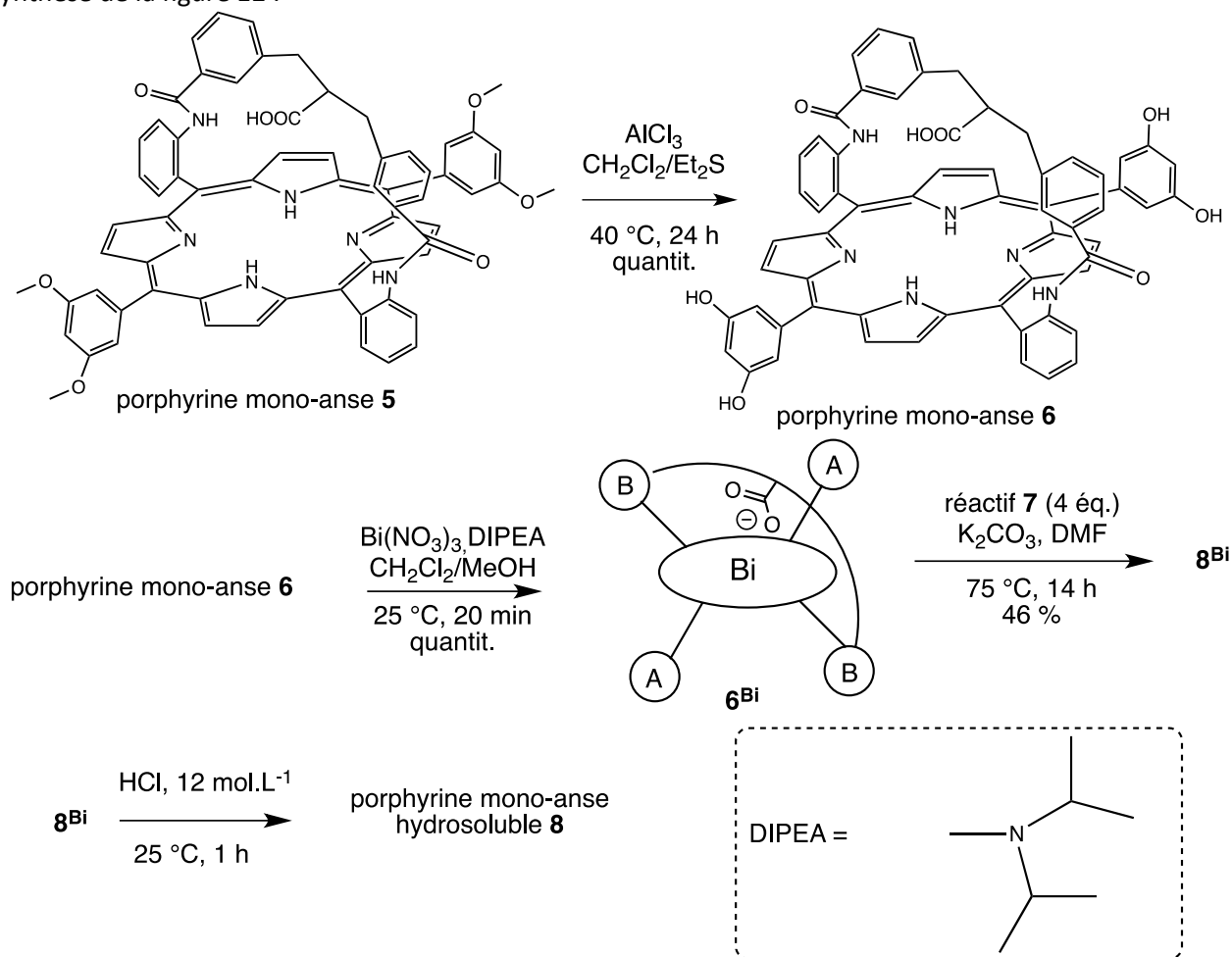


Figure 12 – Synthèse de la porphyrine hydro-soluble 8.

Obtention de 6^{Bi} à partir de 5

Q51. L'étape de 5 à 6 est une déprotection. Donner le nom de la fonction ainsi régénérée.

Q52. Proposer les sites de coordination du bismuth dans 6^{Bi}. Expliquer l'utilité de la DIPEA.

Obtention de 8 à partir de 6^{Bi}

La figure 13 décrit la synthèse du réactif 7.

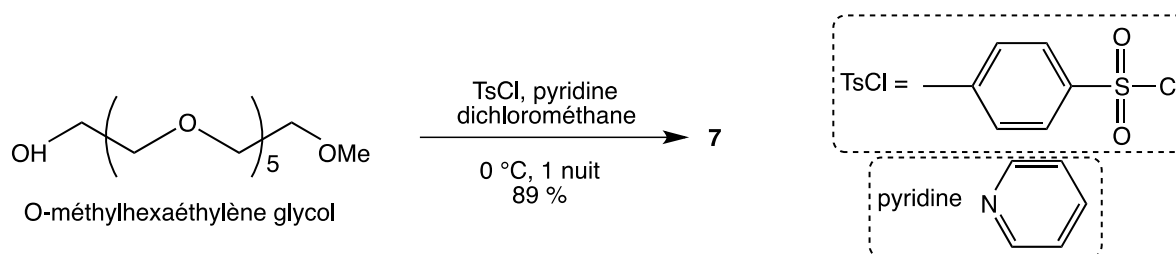


Figure 13 – Synthèse du réactif 7.

Le O-méthylhexaéthylène glycol est ajouté à une solution de chlorure de tosyle dans le dichlorométhane anhydre en présence de pyridine à 0 °C. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant une nuit, le produit 7 est obtenu avec un rendement de 89 %.

Q53. Représenter 7. Comment s'appelle ce type de composé ?

Alpha-immuno thérapie

- Q54.** Indiquer la nature de la transformation qui se produit entre **6^{Bi}** et **7**. Justifier le choix de l'utilisation de **7** à la place de l'O-méthylhexaéthylène glycol.
- Q55.** Décrire la formule de **8** en précisant ses branches A et B ainsi que son anse. Justifier l'utilisation d'acide chlorhydrique pour obtenir **8**.
- Q56.** Expliciter l'intérêt de l'utilisation du bismuth dans la synthèse de **8** à partir de **5**.

Méallation des porphyrines

On étudie la méallation de la porphyrine ainsi préparée afin de pouvoir éventuellement y insérer un atome émetteur alpha pour une utilisation en alpha-immunothérapie. Par exemple le ²¹³Bi dont la demi-vie vaut 45,6 min.

La cinétique de la réaction de méallation est suivie par spectroscopie UV-visible : le pic à 424 nm caractéristique de la porphyrine **8** (notée Pph) permet de suivre l'avancement de la réaction.

La réaction de méallation par un métal M est modélisée par l'équation : $\text{Pph} + \text{M} \rightarrow \text{PphM}$. La réaction est menée dans le DMSO, en présence de DIPEA (N,N-diisopropyléthylamine). La concentration initiale en porphyrine vaut $c_0 = 8,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et le métal M est introduit à la concentration $5c_0$. Les auteurs de l'étude annoncent que la réaction est quasi-totale en 10 h.

Le tableau 6 donne les relevés des absorbances à 424 nm.

t (min)	0	40	100	220	280	400
A	2,114	1,154	0,775	0,414	0,341	0,244

Tableau 6 – Suivi cinétique de la méallation de la porphyrine **8**.

- Q57.** Montrer que les valeurs du tableau 6 sont compatibles avec une cinétique d'ordre 2 par rapport à Pph, et d'ordre 0 par rapport au métal. Déterminer la valeur de la constante cinétique correspondante.
- Q58.** Calculer le temps au bout duquel 90 % de la porphyrine a été méallée. Commenter cette valeur au regard de son utilisation potentielle.
- QP59.** Proposer le scénario d'une activité expérimentale destinée à des élèves de terminale STL (extrait de programme en annexe, document G), élaborée à partir des éléments présentés dans l'annexe, document F. Décrire spécifiquement :
- la phase de questionnement ;
 - la nature des documents mis à disposition des élèves ;
 - l'activité des élèves (la réalisation des expériences et le traitement des données) ;
 - une synthèse possible de fin d'activité.

Annexe

Données

Numéros atomiques

élément	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
n° atomique	81	82	83	84	85	86

Constantes

$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\frac{RT}{F} \ln 10 \sim 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K

Entropie standard S° des espèces :

espèce	Cl ₂ (g)	H ₂ (g)	Cl ⁻ (aq)	H ⁺ (aq)
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	223	131	56,5	0 (convention)

Enthalpies de dissociation de liaison : $\text{AB}(\text{g}) \rightarrow \text{A}\bullet(\text{g}) + \text{B}\bullet(\text{g})$

liaison	Cl-Cl	H-H
$\Delta_{diss}H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	243	436

Enthalpies d'hydratation : $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{aq})$

ion	Cl ⁻	H ⁺
$\Delta_{hyd}H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	- 378	- 1091

Potentiel de première ionisation PI de H : $\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$

Affinité électronique de Cl : $\text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$

ion	H	Cl
PI ou AE (kJ.mol ⁻¹)	1 312	349

Constantes d'acidité à 298 K.

AtO⁺ : deux pK_a successifs. $pK_{a_1} = 2,0$ et $pK_{a_2} = 7,2$

Potentiers d'oxydo-réduction standard des couples de l'eau à 298 K :

couple	O ₂ (g)/H ₂ O	H ₂ O/H ₂ (g)
$E^\circ (\text{V})$	1,23	0,00

Énergies des orbitales atomiques en eV :

orbitale atomique	1s	2s	2p	3s	3p
atomes					
H	- 13,6				
O		- 33,9	- 17,2		
Cl				- 29,1	- 13,8

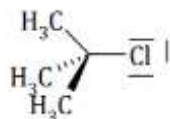
B) Modélisation de la matière à l'échelle microscopique	
<p>Du macroscopique au microscopique, de l'espèce chimique à l'entité.</p> <p>Espèces moléculaires, espèces ioniques, électroneutralité de la matière au niveau macroscopique.</p> <p>Entités chimiques : molécules, atomes, ions.</p>	<p>Définir une espèce chimique comme une collection d'un nombre très élevé d'entités identiques.</p> <p>Exploiter l'électroneutralité de la matière pour associer des espèces ioniques et citer des formules de composés ioniques.</p> <p>Utiliser le terme adapté parmi molécule, atome, anion et cation pour qualifier une entité chimique à partir d'une formule chimique donnée.</p>
<p>Le noyau de l'atome, siège de sa masse et de son identité.</p> <p>Numéro atomique, nombre de masse, écriture conventionnelle : A_ZX ou AX.</p> <p>Élément chimique.</p> <p>Masse et charge électrique d'un électron, d'un proton et d'un neutron, charge électrique élémentaire, neutralité de l'atome.</p>	<p>Citer l'ordre de grandeur de la valeur de la taille d'un atome.</p> <p>Comparer la taille et la masse d'un atome et de son noyau.</p> <p>Établir l'écriture conventionnelle d'un noyau à partir de sa composition et inversement.</p> <p>Capacités mathématiques : effectuer le quotient de deux grandeurs pour les comparer. Utiliser les opérations sur les puissances de 10. Exprimer les valeurs des grandeurs en écriture scientifique.</p>
<p>Le cortège électronique de l'atome définit ses propriétés chimiques.</p> <p>Configuration électronique (1s, 2s, 2p, 3s, 3p) d'un atome à l'état fondamental et position dans le tableau périodique (blocs s et p).</p> <p>Électrons de valence.</p> <p>Familles chimiques.</p>	<p>Déterminer la position de l'élément dans le tableau périodique à partir de la donnée de la configuration électronique de l'atome à l'état fondamental.</p> <p>Déterminer les électrons de valence d'un atome ($Z \leq 18$) à partir de sa configuration électronique à l'état fondamental ou de sa position dans le tableau périodique.</p> <p>Associer la notion de famille chimique à l'existence de propriétés communes et identifier la famille des gaz nobles.</p>
<p>Vers des entités plus stables chimiquement.</p> <p>Stabilité chimique des gaz nobles et configurations électroniques associées.</p> <p>Ions monoatomiques.</p> <p>Molécules.</p> <p>Modèle de Lewis de la liaison de valence, schéma de Lewis, doublets liants et non-liants.</p> <p>Approche de l'énergie de liaison.</p>	<p>Établir le lien entre stabilité chimique et configuration électronique de valence d'un gaz noble.</p> <p>Déterminer la charge électrique d'ions monoatomiques courants à partir du tableau périodique.</p> <p>Nommer les ions : H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, F⁻ ; écrire leur formule à partir de leur nom.</p> <p>Décrire et exploiter le schéma de Lewis d'une molécule pour justifier la stabilisation de cette entité, en référence aux gaz nobles, par rapport aux atomes isolés ($Z \leq 18$).</p> <p>Associer qualitativement l'énergie d'une liaison entre deux atomes à l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison.</p>
<p>Compter les entités dans un échantillon de matière.</p> <p>Nombre d'entités dans un échantillon.</p> <p>Définition de la mole.</p> <p>Quantité de matière dans un échantillon.</p>	<p>Déterminer la masse d'une entité à partir de sa formule brute et de la masse des atomes qui la composent.</p> <p>Déterminer le nombre d'entités et la quantité de matière (en mol) d'une espèce dans une masse d'échantillon.</p>

Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
A) De la structure à la polarité d'une entité	
<p>Schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion mono ou polyatomique. Lacune électronique. Géométrie des entités.</p> <p>Électronégativité des atomes, évolution dans le tableau périodique. Polarisation d'une liaison covalente, polarité d'une entité moléculaire.</p>	<p>Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : O_2, H_2, N_2, H_2O, CO_2, NH_3, CH_4, HCl, H^+, H_3O^+, Na^+, NH_4^+, Cl^-, OH^-, O^{2-}.</p> <p>Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis.</p> <p><i>Utiliser des modèles moléculaires ou des logiciels de représentation moléculaire pour visualiser la géométrie d'une entité.</i></p> <p>Déterminer le caractère polaire d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes. Déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une entité moléculaire à partir de sa géométrie et de la polarité de ses liaisons.</p>
B) De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques	
<p>Cohésion dans un solide. Modélisation par des interactions entre ions, entre entités polaires, entre entités apolaires et/ou par pont hydrogène. Dissolution des solides ioniques dans l'eau. Équation de réaction de dissolution.</p> <p>Extraction par un solvant. Solubilité dans un solvant. Miscibilité de deux liquides.</p>	<p>Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.</p> <p>Expliquer la capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et à solvater les ions. Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau par une équation de réaction, en utilisant les notations (s) et (aq). Calculer la concentration des ions dans la solution obtenue.</p> <p>Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités.</p> <p><i>Comparer la solubilité d'une espèce solide dans différents solvants (purs ou en mélange).</i></p> <p>Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide à partir des valeurs de solubilités de l'espèce chimique dans les deux solvants. <i>Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.</i></p>

Document C – Sujet d'une évaluation formative de première STL – SPCL

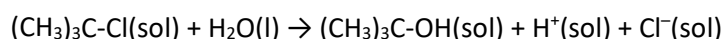
Solvolyse du 2-Chloro-2-méthylpropane

On étudie la réaction de solvolysse du 2-chloro-2-méthylpropane, appelé communément chlorure de tertio-butyle, dont la formule est donnée ci-dessous.



Chlorure de tertio-butyle

Cette réaction a lieu dans un solvant constitué d'un mélange eau-éthanol et a pour équation :

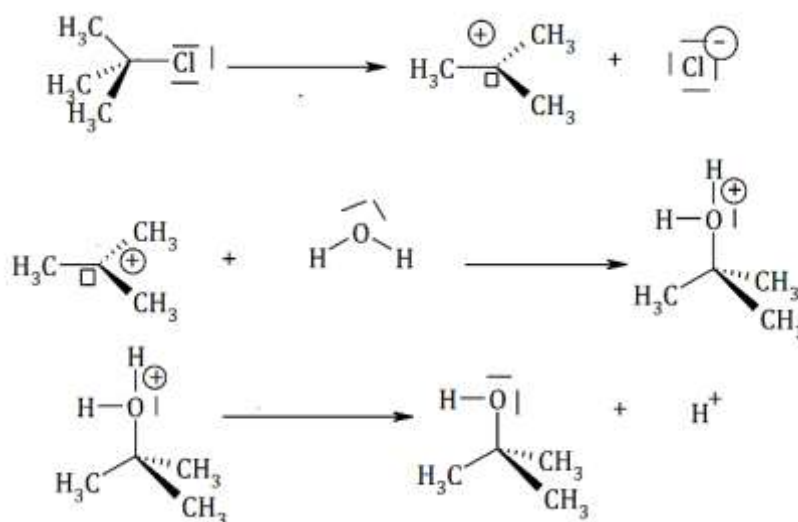


1. A quel type de réaction la solvolysse du chlorure de tertio-butyle appartient-elle ? Expliquer le raisonnement.
2. On donne, sur le document en annexe, le mécanisme de cette réaction. Compléter ce mécanisme par les flèches représentant les mouvements des électrons et expliquer votre raisonnement.

On donne les électronégativités des éléments chimiques dans l'échelle de Pauling :

Élément chimique	H	C	N	O	Cl
Électronégativité	2,2	2,55	3,04	3,44	3,16

Annexe :



Documents D - Trois travaux d'élèves

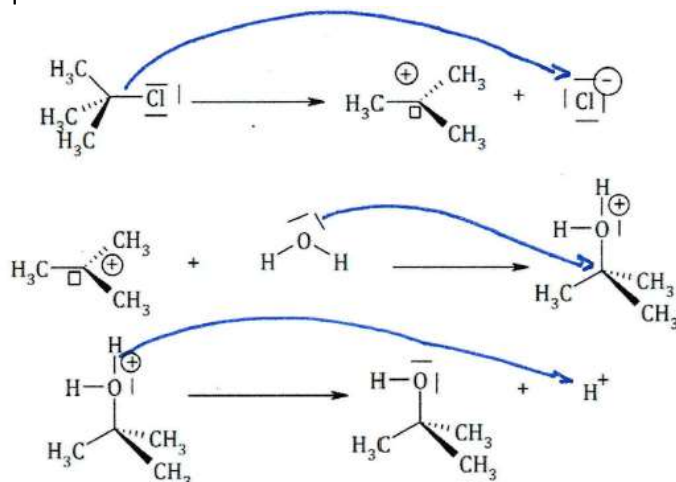
Les formulations des élèves sont reproduites en italique et aux fautes d'orthographe près.

Élève 1

- Réponse question 1

C'est une réaction de substitution car il n'y a pas de création de double liaison et qu'il n'y a pas de destruction de double liaison qui se forme

- Réponse question 2

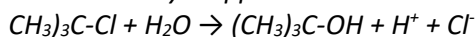


La réponse à la question 2 n'est accompagnée d'aucune explication.

Elève 2

- Réponse question 1

La réaction de solvolysse de chlorure de tertio-butyle appartient à une réaction acide-base.



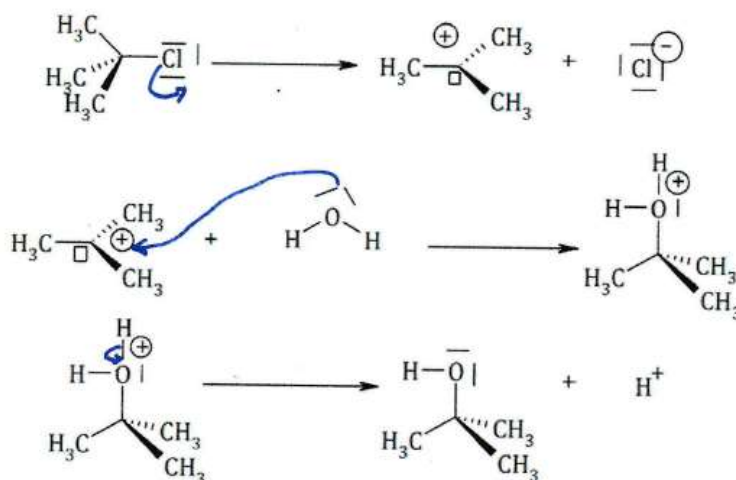
Acide

Base

Une base est un produit chimique capable de capturer un ou plusieurs H⁺.

Un acide est capable d'en céder. C'est bien le cas ici.

- Réponse question 2



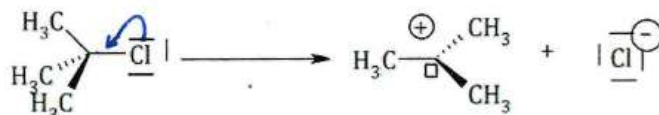
La réponse à la question 2 n'est accompagnée d'aucune explication.

Elève 3

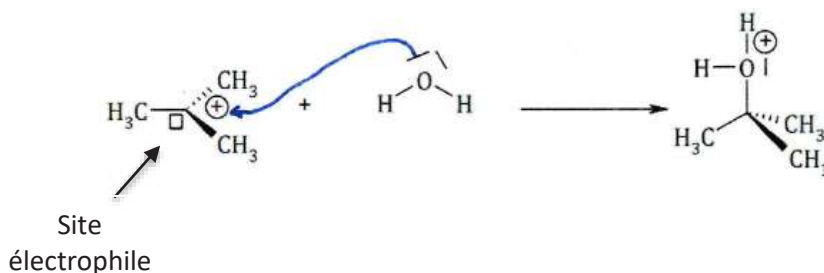
- Réponse question 1

La solvolysé est une réaction de substitution parce qu'il y a eu remplacement (un échange) d'un atome de Cl par un groupe OH et une libération de proton H⁺.

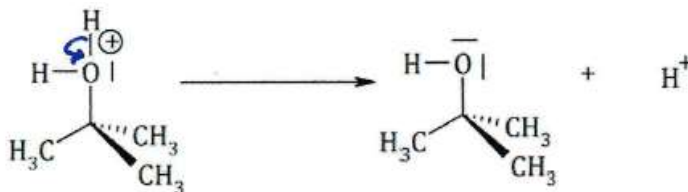
- Réponse question 2



Ici, le chlorure devient un ion, il y a donc déplacement d'électrons. Dans la molécule de départ, il y a la liaison C-Cl, or Cl ayant une électronégativité plus élevée, c'est donc un site nucléophile et le carbone un site électrophile.



L'oxygène ayant une électronégativité plus élevée que le carbone, c'est donc le site nucléophile.



A la fin de la réaction, l'ion H⁺ se retrouve tout seul. Il y a donc une élimination dans la molécule de départ. L'oxygène ayant une électronégativité plus grande que celle de l'hydrogène, l'oxygène est donc le site nucléophile.

Synthèses chimiques	
<p>Cette partie aborde les principales techniques de synthèse, de séparation et de purification, avec les contrôles de pureté associés. Les réactions de la chimie organique mises en jeu sont supposées totales et sont classées par type. La notion de réactif limitant est réinvestie pour déterminer le rendement d'une synthèse à partir des masses ou des volumes de réactifs. La notion d'hydrogène labile est introduite en lien avec la notion de couple acide-base vue dans l'enseignement de spécialité de physique-chimie et mathématiques.</p>	
Notions et contenus	Capacités exigibles
Synthèse d'un composé organique.	<ul style="list-style-type: none"> - Choisir le matériel adapté pour prélever les réactifs nécessaires à un protocole de synthèse donné. - Justifier l'utilisation d'un montage à reflux et d'une ampoule de coulée. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Prélever les réactifs pour une synthèse. ▪ Réaliser un montage à reflux ; utiliser une ampoule de coulée.

[...]

<p>Réactions de synthèse.</p> <p>Sites électrophiles et nucléophiles.</p> <p>Hydrogène labile.</p> <p>Formalisme des flèches courbes pour représenter un mouvement de doublet d'électrons.</p> <p>Hydrogénation d'un alcène, d'un aldéhyde ou d'une cétone.</p> <p>Réactivité des alcools (élimination, substitution, propriétés acido-basiques).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Déterminer le type d'une réaction (substitution, addition, élimination ou acide-base) à partir de l'examen de la structure des réactifs et des produits. - Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des différents réactifs pour une synthèse donnée. - Identifier l'atome d'hydrogène labile dans les alcools et les acides carboxyliques ; comparer leurs acidités en raisonnant sur la stabilisation des bases conjuguées par mésomérie. - Représenter par des mouvements de doublets d'électrons le mécanisme d'une réaction d'un acide carboxylique avec l'ion hydroxyde ou un ion alcoolate. - Écrire l'équation d'une réaction d'hydrogénation. - Déterminer la formule des produits résultant de la déshydratation d'un alcool. - Interpréter un mécanisme réactionnel fourni pour la transformation d'un alcool et écrire l'équation de la réaction correspondante. - Repérer un catalyseur dans une transformation donnée. <p>Capacité expérimentale : réaliser une synthèse à partir d'un alcool.</p>
---	--

Document F – Documents pour le suivi de la cinétique d'une transformation d'oxydoréduction

Document 1 : rappels sur l'absorbance d'une solution aqueuse

L'absorbance d'une solution aqueuse quantifie sa capacité à absorber la radiation monochromatique qui la traverse. C'est une grandeur positive sans unité qui dépend, entre autres, de la concentration de l'espèce chimique responsable de la coloration de la solution.

Pour de faibles concentrations en quantité de matière, l'absorbance s'exprime avec la concentration en quantité de matière de l'espèce chimique, responsable de l'absorption, à l'aide de la relation donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = k \times C$$

avec : k : constante en $L \cdot mol^{-1}$

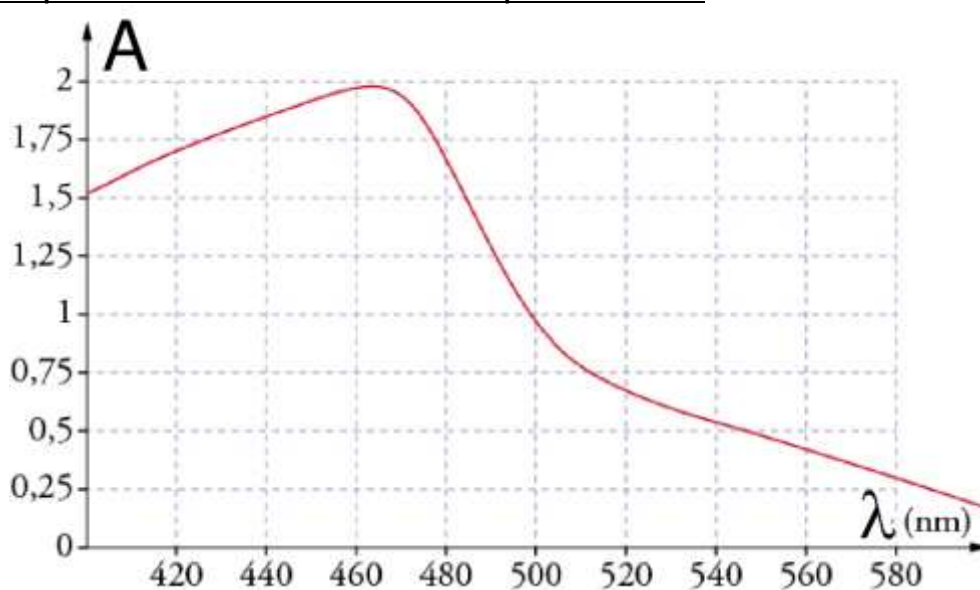
C : $mol \cdot L^{-1}$ (concentration en quantité de matière)

Document 2 : matériel mis à disposition

- solution mère S_0 de diiode de concentration en quantité de matière $C_0 = 4,00 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$
- solutions filles S_i de concentration C_i (en $mol \cdot L^{-1}$) :

S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7
C_i	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$

- eau distillée
- cuves spectrophotométriques
- pipettes Pasteur
- verrerie de laboratoire (fioles jaugées, burettes, pipettes jaugées, béchers)
- notice du spectrophotomètre
- un poste informatique avec le fichier « étalonnage .csv » à compléter

Document 3 : spectre d'absorbance d'une solution aqueuse de diiode

D'après épreuve de physique-chimie- Baccalauréat S – Pondichéry 2012

Document 4 : protocole de la manipulation

- Préparer le spectrophotomètre (régler la longueur d'onde à 420 nm et régler l'absorbance à zéro avec une cuve contenant le solvant : de l'eau distillée).
- Préparer dans un bécher de 100 mL :
 - 10,0 mL de solution d'iodure de potassium de concentration en quantité de matière $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 - 28,0 mL d'eau distillée
 - 10,0 mL d'acide sulfurique de concentration en quantité de matière $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Placer le bécher sur l'agitateur magnétique
- Déclencher le chronomètre tout en versant 2,0 mL d'eau oxygénée (de concentration en quantité de matière $0,098 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dans le bécher et homogénéiser le mélange réactionnel pendant quelques secondes
- Remplir la cuve de ce mélange, la placer dans le spectrophotomètre le plus rapidement possible et faire la première mesure d'absorbance à $t = 30 \text{ s}$, puis toutes les 30 s pendant 50 min. Saisir, au fur et à mesure, les valeurs de l'absorbance A et du temps écoulé dans le fichier « suivi.csv ».

Données :

Couples redox : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{O}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$

Repères pour l'enseignement

Dans le cadre de la mise en oeuvre du programme de physique-chimie pour la classe terminale en STL, le professeur est invité à privilégier la mise en activité des élèves, à valoriser **l'approche expérimentale**, à contextualiser les apprentissages, à procéder régulièrement à des **synthèses** pour structurer les savoirs et savoir-faire pour ensuite les appliquer dans des contextes différents et à tisser des liens avec les autres enseignements de la série. Le recours ponctuel à des « **résolutions de problèmes** » qui peuvent aussi être de nature expérimentale est encouragé. Ces activités contribuent efficacement à l'acquisition des compétences de la démarche scientifique et développent l'esprit d'initiative des élèves. L'usage du numérique est privilégié lors du traitement des données et de l'exploitation des modèles. Dès que l'occasion le permet, une mise en perspective de ces savoirs avec **l'histoire des sciences** et **l'actualité scientifique** est à mettre en oeuvre.

Les évaluations, variées dans leurs formes et dans leurs objectifs, valorisent les compétences différentes de chaque élève. Une identification claire des attendus favorise l'autoévaluation des élèves.

[...]

Transformation de la matière

• Cinétique d'une réaction chimique

Dans la continuité de la classe de première, la vitesse d'une transformation chimique est décrite en introduisant la loi de vitesse et l'ordre de réaction qui peut être déterminé expérimentalement en réalisant un suivi cinétique. Cette partie du programme est réinvestie dans la partie traitant de la radioactivité.	
Notions et contenus	Capacités exigibles
Loi de vitesse, constante de vitesse. Ordre de réaction. Temps de demi-réaction.	<ul style="list-style-type: none"> - Établir la loi d'évolution de la concentration d'une espèce en fonction du temps pour une réaction d'ordre 0 ou d'ordre 1. - Déterminer l'ordre d'une réaction et la constante de vitesse en exploitant des données issues d'un suivi cinétique. - Déterminer le temps de demi-réaction. <p>Capacités expérimentale et numérique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réaliser le suivi cinétique d'une transformation chimique et l'exploiter pour déterminer l'ordre de réaction.
<p>Notions du programme de mathématiques associées : Équations différentielles. Exponentielle. Logarithme népérien.</p>	