

Proposition de correction CAPES externe Physique-Chimie 2025

Partie Chimie

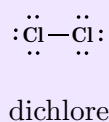
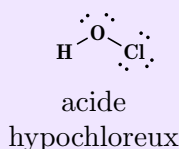
1 L'eau de Javel

Question n°1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de chlore.

Réponse à la question n°1. $\text{Cl}(Z = 17) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Question n°2. Représenter le schéma de Lewis de l'acide hypochloreux et du dichlore. On précise que l'atome d'oxygène est central dans le schéma de Lewis de l'acide hypochloreux.

Réponse à la question n°2.



Question n°3. Déterminer la géométrie autour de l'atome d'oxygène dans la molécule d'acide hypochloreux à l'aide de la méthode VSEPR et donner un ordre de grandeur de l'angle $\widehat{\text{HOCl}}$.

Réponse à la question n°3. AX_2E_2 : géométrie tétraédrique déformée autour de l'oxygène en raison de la répulsion électronique entre les paires libres (on parle donc de géométrie en V). L'angle $\widehat{\text{HOCl}}$ est légèrement inférieur à $109^\circ 28'$.

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

Réponse à la question n°4. Calcul du nombre d'oxydation du chlore pour les espèces chlorées : Cl_2 : $\text{n.o}(\text{Cl}) = 0$. Cl^- : $\text{n.o}(\text{Cl}) = -1$. ClO^- : $\text{n.o}(\text{Cl}) - 2 = -1$ d'où $\text{n.o}(\text{Cl}) = +1$. HClO : $+1 + \text{n.o}(\text{Cl}) - 2 = 0$ d'où $\text{n.o}(\text{Cl}) = +1$.

⚠ lecture en ordonnée : à pH fixé, plus le nombre d'oxydation est élevé, plus l'espèce est oxydée et donc plus elle se trouve à potentiel élevé. D'où, pour le placement en ordonnée :



⚠ lecture en abscisse (sans valeur de pK_a ni de potentiels) : pour toutes les espèces concernées, la seule relation acido-basique facilement trouvable concerne ClO^- qui se trouve être immédiatement la base conjuguée de HClO selon l'équilibre acido-basique suivant :



\Rightarrow À pH faible HClO prédomine tandis qu'à pH fort, ClO^- prédomine, d'où, sur une échelle de pH : $\text{HClO} < \text{ClO}^-$.

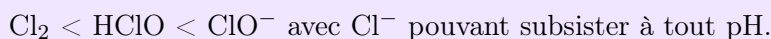
Cl_2 est une forme neutre qui à priori ne peut jouer le rôle ni d'acide, ni de base. Néanmoins, sa réaction avec l'eau fournit HClO :



\Rightarrow L'équilibre montre que Cl_2 ne peut subsister que pour un pH très faible.

\Rightarrow Cl^- peut subsister pour des mêmes valeurs de pH que HClO .

ClO^- ne peut fournir Cl^- (et vice-versa) par aucune réaction acido-basique. Cl^- est donc stable dans la même plage de pH que ClO^- . On en déduit, pour le placement en abscisse :



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

Réponse à la question n°5. Le domaine de stabilité de Cl_2 est très restreint pour des potentiels élevés et des pH faibles. En conséquence, une faible variation de pH ou de potentiel permet de passer à un domaine de stabilité d'une autre espèce chlorée. Le dichlore est donc thermodynamiquement instable dans l'eau (de plus, ne pas oublier que le pH de l'eau neutre est par définition à 7.0, d'après le diagramme E -pH, on voit que Cl_2 ne peut exister pour tout potentiel considéré).

Question n°6. Montrer que la concentration en quantité de matière des ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ d'une eau de Javel de titre calorimétrique 36° chl est de $1.607 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

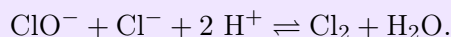
Réponse à la question n°6. 36°chl signifie que 36 L de Cl_2 ont été nécessaire pour former 1 L d'eau de Javel. D'après la loi des gaz parfaits,

$$P(\text{Pa}) \cdot V(\text{m}^3) = n(\text{mol}) \cdot R(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot T(\text{K}).$$

On trouve une quantité de matière de 1.607 mol de Cl_2 utilisé à pression et température fournies. Or, une mole de Cl_2 fournit une mole de ClO^- , pour un 1 L, on trouve bien une concentration de $1.607 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Question n°7. Justifier cette mise en garde en écrivant l'équation-bilan de la réaction qui se produit. Nommer ce type de réaction.

Réponse à la question n°7.



C'est une réaction d'oxydo-réduction. Plus particulièrement de médiamutation (réaction inverse de la dismutation) puisque deux espèces à base de chlore dont les nombres d'oxydation sont différents (ClO^- : n.o(Cl) = +1 et Cl^- : n.o(Cl) = -1) donne une autre espèce chlorée dont le nombre d'oxydation est intermédiaire entre les deux (pour Cl_2 on a n.o(Cl) = 0).

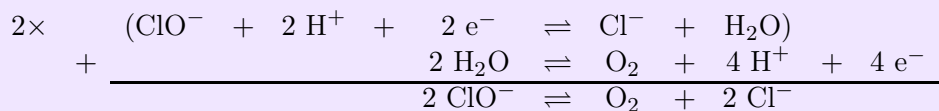
Question n°8. Justifier le fait que le dichlore soit peu soluble dans l'eau.

Réponse à la question n°8. L'eau est une molécule polaire pouvant former des liaisons hydrogènes. Le dichlore est une molécule apolaire car constitué de deux atomes identiques (le

dichlore n'a donc pas de moment dipolaire car il n'y a pas de différence d'électronégativité entre deux atomes identiques). Il ne peut évidemment pas former de liaisons hydrogènes non plus, ce qui explique sa faible solubilité dans l'eau.

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

Réponse à la question n°9. ClO^-/Cl^- et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Preuve :



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

Réponse à la question n°10. La loi de vitesse suit une cinétique d'ordre 2 si, et seulement si, le tracé de :

$$\frac{1}{[\text{ClO}^-]_t} = f(t).$$

Fournit une droite. Dans cas la constante de vitesse correspondra à la pente de cette droite.

Une droite est bien obtenue avec un coefficient de corrélation linéaire r^2 égal à 0.998 (très bonne corrélation). La pente vaut $3.41 \cdot 10^{-3}$ d'où une constante de vitesse $k = 3.41 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Question n°11. Nommer et donner la loi explicitant le lien entre température et constante de vitesse de réaction.

Réponse à la question n°11. Loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Avec $k(T)$ la constante de vitesse de la réaction, E_a son énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température. A correspond au facteur pré-exponentiel.

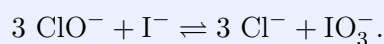
Question n°12. Évaluer l'énergie d'activation de cette réaction.

Réponse à la question n°12. En notant k_1 la constante de vitesse à 25°C et k_2 la constante de vitesse à 30°C , le rapport des constantes de vitesse fournit (le facteur pré-exponentiel ne varie pas et l'énergie d'activation est supposée indépendante de la température car $\Delta T \leq 50 \text{ K}$) :

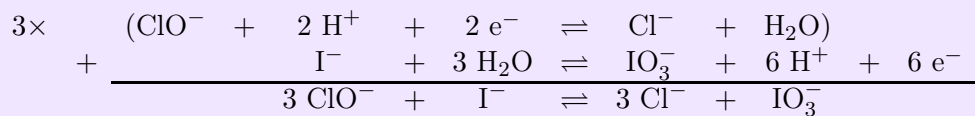
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} \iff \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{0.0027}{0.0043}\right).$$

L'application numérique fournit une énergie d'activation de $69.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

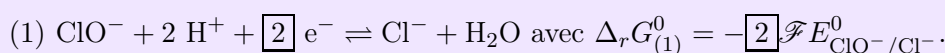


Réponse à la question n°13.

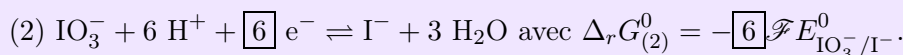


Question n°14. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K, commenter.

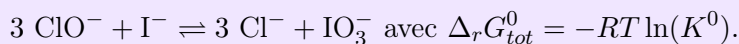
Réponse à la question n°14. Pour la première équation d'oxydo-réduction :



Pour la seconde équation d'oxydo-réduction :



Pour l'équation totale :



D'où,

$$\Delta_r G_{\text{tot}}^0 = 3 \times (1) - (2) = 3\Delta_r G_{(1)}^0 - \Delta_r G_{(2)}^0.$$

D'où,

$$\Delta_r G_{\text{tot}}^0 = -6 \mathcal{F} E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 + 6 \mathcal{F} E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = -RT \ln(K^0).$$

D'où,

$$\ln(K^0) = \frac{6 \mathcal{F} (E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0)}{RT}.$$

L'application numérique fournit immédiatement $\ln(K^0) = 151.9$ soit une constante d'équilibre valant $e^{151.9}$. L'équilibre est fortement déplacé vers la formation des produits.

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

Réponse à la question n°15. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu \Delta_f H^0(\text{produits}) - \sum \nu \Delta_f H^0(\text{réactifs}).$$

Avec ν le coefficient stoechiométrique associé au produit ou au réactif considéré. Avec les valeurs données, on trouve :

$$\Delta_r H^0 = -346.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est donc exothermique.

Question n°16. Expliquer qualitativement l'allure de la courbe de titrage obtenue puis en déduire la valeur du volume équivalent.

Réponse à la question n°16. Avant l'équivalence, les ions iodures sont consommés par les ions hypochlorites, la réaction étant exothermique, elle libère de la chaleur et la variation de température $\Delta\theta$ augmente. Ce qui correspond à la première partie de la courbe.

Après l'équivalence, les ions hypochlorites sont complètement consommés et les ions iodures sont en excès, il n'y a plus de réaction et il n'y a plus de variation de température : $\Delta\theta = 0$.

Le volume équivalent se trouve à 10 mL d'iodures versés, premier point pour lequel la variation de température est égale à 0.

Question n°17. Déterminer la concentration en ions hypochlorite de la solution du berlingot ouvert.

Réponse à la question n°17. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans des proportions stoechiométriques, soit,

$$\frac{n(\text{ClO}^-)}{3} = n(\text{I}^-) \iff n(\text{ClO}^-) = 3n(\text{I}^-).$$

Or, 10 mL d'une solution de concentration à $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en iodure a été introduit, soit une quantité de matière de 0.01 mol (▲ le résultat est immédiat car on a utilisé une solution de KI. Une mole de KI donne bien une mole de K^+ et une mole de I^-). On en déduit,

$$n(\text{ClO}^-) = 0.03 \text{ mol}.$$

Le volume initial étant de 100 mL, on en déduit que la concentration de départ en ClO^- était de $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Sachant que l'on a dilué par un facteur 3, cela revient à une concentration en ClO^- dans le berlingot égale à :

$$C_{\text{berlingot}}(\text{ClO}^-) = 0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Question n°18. En déduire la durée écoulée depuis l'ouverture de la bouteille d'eau de Javel en supposant que celle-ci a été conservée à une température de 25°C .

Réponse à la question n°18. En se référant au document n°2, pour une concentration de $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C , on détermine une durée d'environ 90 jours.

Question n°19. Proposer un protocole expérimental permettant de déterminer la valeur de la capacité thermique du calorimètre.

Réponse à la question n°19. On peut utiliser la méthode des mélanges : on a besoin d'un calorimètre, d'un thermomètre précis, une balance à précision, une éprouvette graduée, une plaque chauffante et de l'eau distillée.

1. On mesure un volume précis (de masse m_1) d'eau froide que l'on met dans le calorimètre, on mesure la température initiale T_i .
2. On chauffe un même volume d'eau (de masse m_2) que l'on chauffe à une température connue T_0 .

3. On verse ce volume d'eau rapidement dans la calorimètre, on agite et on mesure la température finale T_f quand la température ne varie plus.

L'enthalpie mesure l'énergie thermique échangée entre un corps chaud et un corps froid. Lorsqu'un corps perd ou gagne de la chaleur, on utilise la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = Q = C\Delta T = mc\Delta T.$$

Avec m la masse du corps, C la capacité calorifique, c la capacité calorifique massique et ΔT la variation de température. Dans le cadre du calorimètre étudié dans le protocole, qui ne réalise pas d'échange thermique avec l'extérieur, l'eau chaude transfère son énergie à l'eau froide, on a :

$$Q_{\text{reçu}} = Q_{\text{perdu}}.$$

D'où, $\Delta H = mc\Delta T = 0$. Dans le cas du système étudié, on a :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{cal}}.$$

Où ΔH_1 est la variation d'enthalpie liée à la masse m_1 d'eau, ΔH_2 , la variation d'enthalpie liée à la masse d'eau m_2 et ΔH_{cal} la variation d'enthalpie liée au calorimètre. En notant C_{cal} la capacité calorifique du calorimètre, $c_{p;\text{eau}}$ la capacité calorifique massique de l'eau et en remplaçant avec les données relevées, on obtient :

$$\Delta H = m_1 c_{p;\text{eau}}(T_f - T_i) + m_2 c_{p;\text{eau}}(T_f - T_0) + C_{\text{cal}}(T_f - T_i) = 0.$$

D'où,

$$C_{\text{cal}} = \frac{m_1 c_{p;\text{eau}}(T_i - T_f) + m_2 c_{p;\text{eau}}(T_0 - T_f)}{T_f - T_i}.$$

Question n°20. En utilisant le graphique et en considérant que la capacité thermique et la masse volumique de la solution, tout au long du titrage, sont sensiblement égales à celles de l'eau pure, évaluer l'enthalpie standard de la réaction de titrage. Commenter.

Réponse à la question n°20. La chaleur reçue par la solution vaut :

$$Q_{\text{sol}} = mc_{p;\text{eau}}\Delta\theta.$$

Où θ correspond à la température ici. À l'équivalence, en supposant que la masse volumique ρ de la solution est sensiblement égale à celle de l'eau, on obtient :

$$m = (V_{\text{ClO}^-} + V_{\text{eq}}) \cdot 10^{-3} \cdot \rho.$$

D'où,

$$Q_{\text{sol}} = (V_{\text{ClO}^-} + V_{\text{eq}}) \cdot 10^{-3} \cdot \rho \cdot c_{p;\text{eau}}\Delta\theta.$$

Les échanges de chaleur étant conservés dans un calorimètre, on a la relation immédiate :

$$Q_{\text{sol}} = -Q_{\text{rx}}.$$

Où Q_{rx} est la quantité de chaleur dégagée par la réaction. L'enthalpie de la réaction, définie par mole de réaction, vaut :

$$\Delta_r H = -\frac{Q_{\text{rx}}}{n_{\text{limitant}}}.$$

Ici, I^- est limitant jusqu'à l'équivalence, d'où,

$$\Delta_r H = -\frac{Q_{rx}}{n_{\text{I}^-}} = -\frac{Q_{rx}}{C_{\text{I}^-} V_{eq}}.$$

On finit par obtenir :

$$\Delta_r H = -\frac{(V_{\text{ClO}^-} + V_{eq}) \cdot 10^{-3} \cdot \rho \cdot c_{p;\text{eau}} \Delta\theta}{C_{\text{I}^-} V_{eq}}.$$

Avec un volume équivalent de 10 mL, un volume initial en ClO^- de 100 mL, une masse volumique de l'eau à $1.0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ et une variation de température donnée par le graphique d'environ 5.5°C , on finit par obtenir :

$$\Delta_r H = -253.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

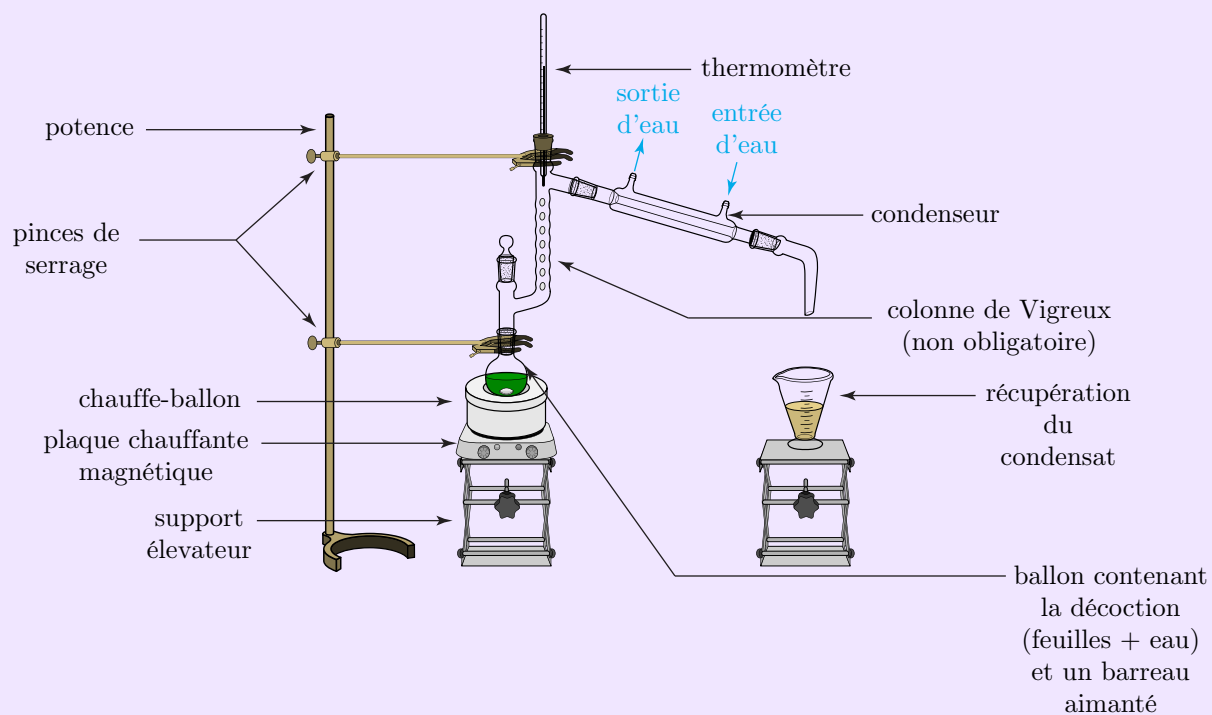
La valeur obtenue est différente de celle obtenue en question 15 et peut s'expliquer pour différentes raisons :

1. La capacité thermique massique et la masse volumique de la solution ont été estimées égales à celle de l'eau. En réalité, la présence d'espèces en solution fait varier ces valeurs. Le calorimètre n'est pas idéal, il y a toujours des pertes de chaleur.
2. Les mesures sont effectuées avec un thermomètre et donc une incertitude.
3. La loi de Hess donne une enthalpie dans des conditions standards (298 K, 1 bar et états purs des réactifs et des produits). Or, la concentration des réactifs est différente de l'état standard. La température initiale n'est pas forcément de 298 K et les effets de solvation des ions ne sont pas pris en compte dans la loi de Hess.

2 Obtention du camphre

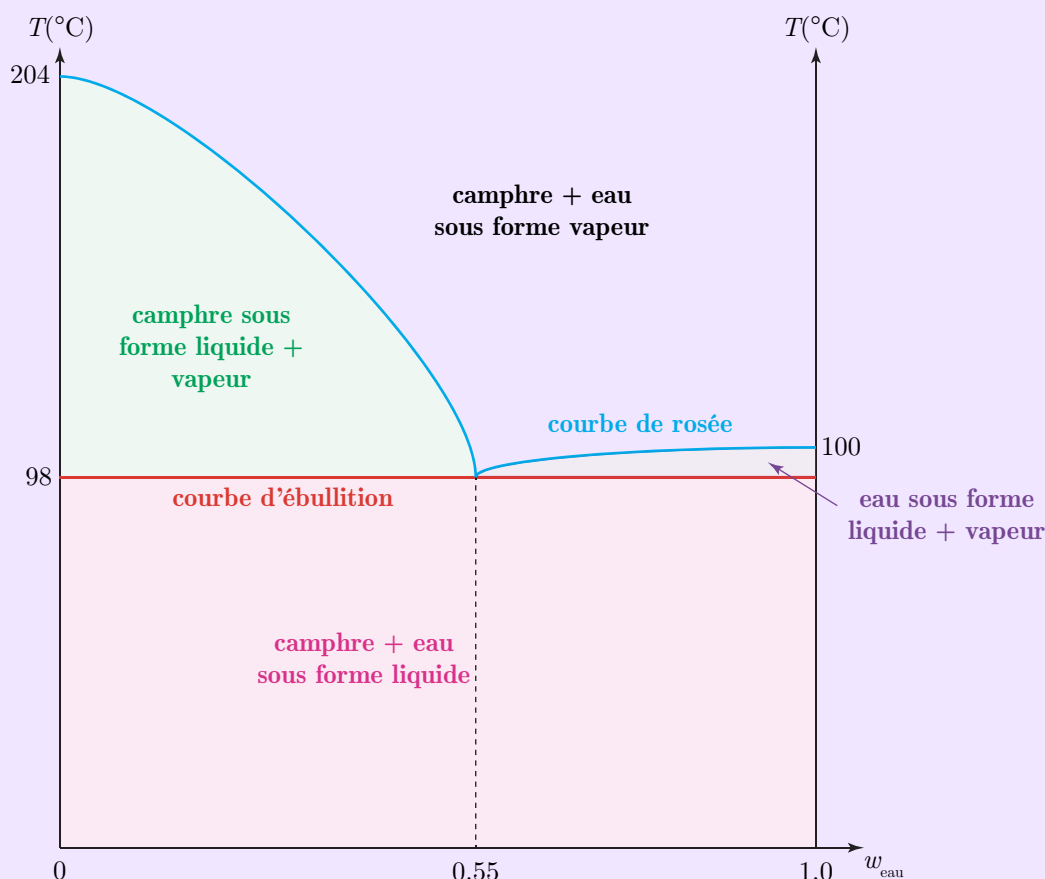
Question n°21. Réaliser un schéma légendé du montage à effectuer au laboratoire pour extraire le camphre.

Réponse à la question n°21.



Question n°22. Le camphre a une faible solubilité dans l'eau et forme avec elle un hétéroa-zéotrope de fraction massique en eau $w_{\text{eau}} = 0.55$. Sachant que la température d'ébullition du camphre est de 204°C et que celle de l'hétéroa-zéotrope est de 98°C , représenter l'allure du diagramme binaire isobare liquide-vapeur pour le système eau-camphre, en supposant une miscibilité nulle pour les deux espèces à l'état liquide. Indiquer la nature et la composition des phases dans chaque partie du diagramme.

Réponse à la question n°22.



Question n°23. Définir la sublimation et préciser, en justifiant, s'il s'agit d'une transformation endothermique ou exothermique.

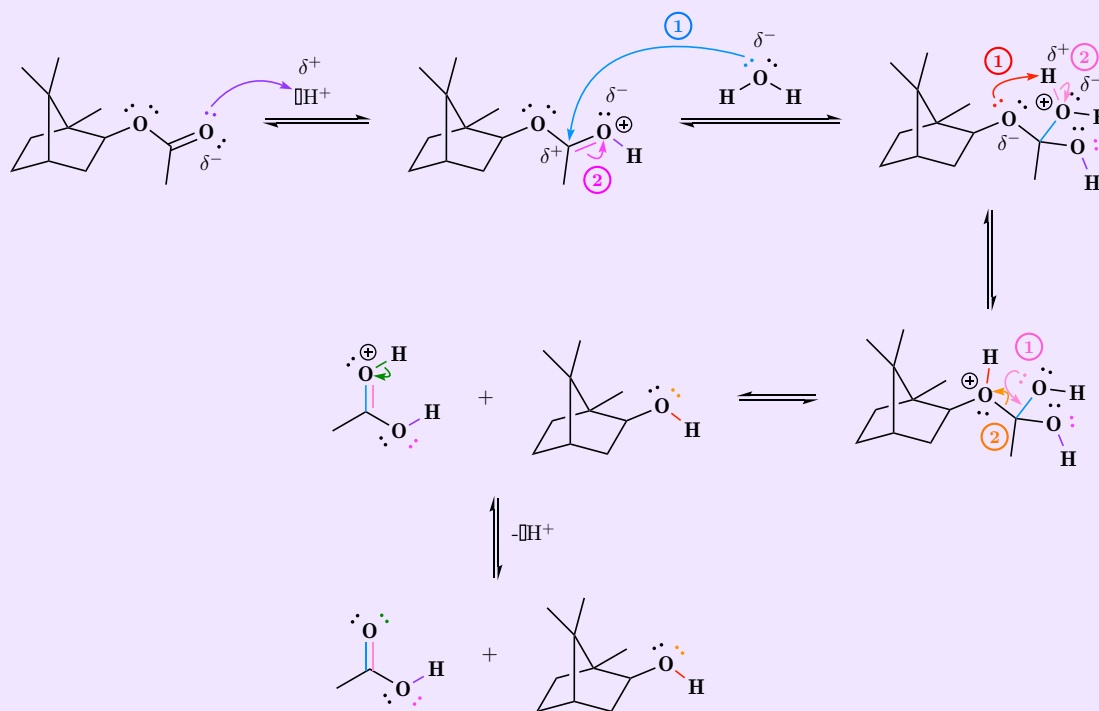
Réponse à la question n°23. La sublimation correspond au passage d'un corps de l'état solide à l'état gazeux sans passer par l'état liquide. C'est un processus endothermique car il faut apporter de l'énergie sous forme de chaleur pour briser les interactions intermoléculaires subsistant à l'état solide.

Question n°24. Calculer le pourcentage massique de camphre extrait des feuilles lors de l'hydrodistillation. Commenter cette valeur.

Réponse à la question n°24. 0.35 g de camphre représente environ 0.18 % de la masse totale de feuilles utilisées. C'est une valeur très faible qui montre que l'extraction à partir de sources naturelles est peu rentable. Il est nécessaire de s'intéresser à une obtention par voie synthétique du camphre.

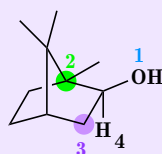
Question n°25. Proposer un mécanisme réactionnel pour transformer l'éthanoate d'isobornyle en isobornéol (étape 3 du document n°4). Nommer cette réaction.

Réponse à la question n°25. Cette réaction correspond à l'hydrolyse d'un ester (en milieu acide). On ne peut parler de saponification *sensu stricto*. Le mécanisme est le suivant :



Question n°26. Déterminer, en justifiant, le descripteur stéréochimique associé à l'atome de carbone n°1.

Réponse à la question n°26. On applique les règles de Cahn, Ingold et Prelog. On numérote les substituants en α (puis β , γ etc... Si nécessaire) du carbone asymétrique considéré dans l'ordre décroissant de leur numéro atomique.



On regarde ensuite la liaison dans l'axe C*–(substituant minoritaire) et on tourne dans l'ordre croissant des numéros. Ici, le sens de rotation est anti-horaire, indiquant que le carbone a une configuration absolue *S*.

Question n°27. Justifier le fait que l'isobornéol ne possède que trois autres stéréoisomères de configuration.

Réponse à la question n°27. Le carbone asymétrique portant le groupe hydroxyle peut être de configuration absolue *R* ou *S*. Ce qui fait un stéréoisomère en plus. L'isobornéol possède deux autres carbones asymétriques mais qui ne sont pas indépendants (ils sont reliés par un groupement méthylène $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ formant un pont). La configuration absolue de l'un des carbones impose forcément une configuration absolue à l'autre. Les deux carbones pouvant être *R* ou *S*, on obtient deux autres stéréoisomères. La somme fait bien 3 autres stéréoisomères.

Question n°28. Représenter la structure de l'un des trois autres stéréoisomères de configuration de l'isobornéol et préciser la relation de stéréoisomérisme qui le lie à l'isobornéol.

Réponse à la question n°28. Stéréoisomère possible :



La configuration d'un seul carbone est inversée, ce stéréoisomère est un diastéréoisomère de l'isobornéol.

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

Réponse à la question n°29. On a une bande d'élongation C=O intense à $\tilde{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$. Il y a absence d'une bande large d'élongation O–H entre 3300 et 3500 cm^{-1} .

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

Réponse à la question n°30. Il a été introduit 0.021 mol d'isobornéol. On a récupéré 0.013 mol de camphre. Le rapport de ces quantités de matière multiplié par 100 donne un rendement de 66 %.

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

Réponse à la question n°31. 1. Économie d'atomes : le dichromate de potassium a plus d'atome que l'eau de Javel. 4. Conception de produits chimiques plus sûrs : le dichromate de potassium est classé comme un CMR, pas l'eau de Javel.

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

Réponse à la question n°32.

$$r = 0.97 \cdot 0.98 \cdot 0.95 \cdot 0.66 = 0.60.$$

Soit un rendement global de 60 %. Cette valeur peut être comparée à celle de l'extraction, d'environ 0.18 %. L'approche synthétique est plus efficace que l'extraction.

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

Réponse à la question n°33. Le camphre est une molécule chirale qui peut exister sous la forme de deux énantiomères. Par définition, une molécule chirale est optiquement active.

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

Réponse à la question n°34. La loi de Biot est additive. La concentration massique totale C_{tot} est de $0.9 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. La cuve fait 2 dm de longueur. les deux molécules sont énantiomères dont leur pouvoir rotatoire spécifique est égal et opposé en signe. En notant $C_m^{(+)}$ la concentration massique en (+)-camphre et $C_m^{(-)}$ la concentration massique en (–)-camphre, il reste à résoudre le système de deux équations à deux inconnues suivant :

$$\begin{cases} 2 \cdot 44.26 \cdot C_m^{(+)} - 2 \cdot 44.26 \cdot C_m^{(-)} = \alpha \\ C_m^{(+)} + C_m^{(-)} = C_{tot} \end{cases} \iff \begin{cases} C_m^{(+)} = 0.44 \\ C_m^{(-)} = 0.46 \end{cases}.$$

Question n°35. Indiquer la composition d'une solution dont l'excès énantiomérique est de 1 (ou 100 %) puis de 0.

Réponse à la question n°35. Un excès énantiomérique de 1 correspond à une solution ne contenant qu'un seul des deux énantiomères. Un excès énantiomérique de 0 correspond à un mélange racémique.

Question n°36. Déterminer la valeur de l'excès énantiomérique de cette solution de camphre.

Réponse à la question n°36. En appliquant la formule donnée, on obtient l'excès énantiomérique suivant :

$$e.e. = 0.02.$$

3 Formulation d'une crème au camphre

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

Réponse à la question n°37. L'acide stéarique, la cire d'abeille et l'huile d'amande douce ne sont pas solubles dans l'eau car ces molécules possèdent de longues chaînes carbonées hydrophobes. Le camphre n'est pas soluble dans l'eau non plus car c'est une cétone possédant une chaîne carbonée très ramifiée hydrophobe aussi. Le glycérol et le glucoside de cétéaryle sont solubles dans l'eau car ces molécules possèdent des groupements hydroxyles capables de former des liaisons hydrogènes avec l'eau.

Lors de la fabrication, l'acide stéarique, la cire d'abeille, l'huile d'amande douce et le camphre sont introduits dans la phase grasse tandis que le glycérol et le glucoside de cétéaryle sont introduits dans l'eau.

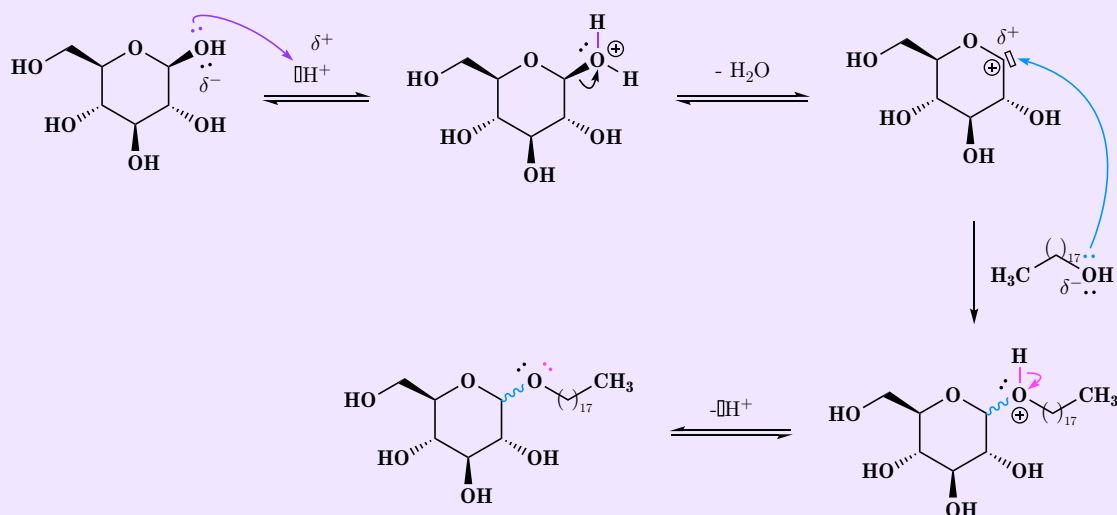
Question n°38. Justifier la température choisie pour le milieu réactionnel dans le mode opératoire.

Réponse à la question n°38. Il est nécessaire d'avoir une température supérieure à 69°C pour permettre de faire fondre l'acide stéarique qui possède une température de fusion de 69°C . La température doit être inférieure à 98°C pour ne pas que l'eau et le camphre ne s'évapore (hétéroa-

zéotrope). Une température de 80°C est un bon compromis permettant la fusion de l'ensemble des composés et d'éviter les pertes en principes actifs.

Question n°39. Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation du glucoside de cétéaryle.

Réponse à la question n°39. Le mécanisme correspond à une déshydratation formelle du glucose en position anomérique au contact d'un acide. La formation d'un carbocation explique la non-stéréosélectivité de la réaction d'addition de l'alcool sur ce dernier. Le mécanisme est le suivant :



Question n°40. Rappeler les caractéristiques structurales d'un tensioactif. Montrer que le glucoside de cétéaryle fait partie de cette famille de molécules.

Réponse à la question n°40. Un tensioactif est une molécule amphiphile : à la fois soluble dans l'eau et dans la phase grasse. Le glucoside de cétéaryle en fait partie car il possède une partie polaire (le glucoside) et une partie apolaire (la chaîne carbonée apportée par l'octadécane-1-ol).

Question n°41. Justifier pourquoi, à l'échelle microscopique, le glucoside de cétéaryle permet de stabiliser l'émulsion.

Réponse à la question n°41. À l'échelle microscopique, le glucoside de cétéaryle se place à l'interface entre les gouttelettes de la phase grasse et les gouttelettes d'eau, il abaisse la tension interfaciale en s'intercalant entre les molécules d'eau et les molécules de la phase grasse. En se plaçant à l'interface il permet d'éviter la coalescence des gouttelettes de la phase grasse (gouttes qui se réunissent pour reformer la phase) tout en les maintenant à proximité des gouttelettes d'eau en formant avec cette dernière des liaisons hydrogènes.

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

Réponse à la question n°42. Une solution étalon a plusieurs avantages :

1. Chaque composé a un temps de rétention spécifique dépendant des conditions de chromatographie (température, débit du gaz porteur, phase stationnaire), la réalisation d'une gamme étalon permettra de connaître le temps de rétention spécifique du camphre et de

le déterminer quand la crème sera injectée (il y a en effet plusieurs autres composés dans la crème possédant des temps de rétention spécifiques eux-mêmes).

2. La concentration de l'étalon interne étant fixée pour chacune des solutions, le rapport des aires permettra d'éliminer des sources d'erreurs : en effet, on ne contrôle pas nécessairement le volume injecté en solution dans la CPG et donc la quantité de camphre injecté.

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

Réponse à la question n°43. La droite d'étalonnage :

$$\frac{\text{Aire}(\text{camphre})}{\text{Aire}(\text{étalon})} = f(C_m)$$

a pour équation :

$$\frac{\text{Aire}(\text{camphre})}{\text{Aire}(\text{étalon})} = 581248C_m + 5.$$

En remplaçant par le rapport des aires trouvées dans cette équation (soit 11583), on détermine une concentration massique de $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

Réponse à la question n°44. 100 mg de crème ont été diluée dans 20.0 mL. La concentration de la crème est de $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Or, le fabricant annonce une quantité de 0.4 % en camphre dans la crème, soit une concentration de $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. En utilisant le z -score, on trouve immédiatement une valeur de 0. On en conclut que la concentration massique en camphre annoncée par le fabricant est cohérente avec ce qui a été évaluée expérimentalement.

* *
*