

SESSION 2015

AGRÉGATION 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.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : *La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Les protéines

Les protéines sont l'un des quatre constituants universels de la matière vivante : elles contiennent essentiellement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et, en moindre quantité, du soufre. Ce sujet aborde différents aspects de la chimie des protéines, depuis leur analyse jusqu'à leur utilisation en imagerie.

Certaines questions peuvent conduire le candidat à prendre des initiatives.

Le sujet comprend quatre questions pédagogiques [QP1 à QP4] qui nécessitent des développements substantiels et sont comptabilisées pour environ un tiers de la note finale.

Table des matières

I	Quelques méthodes d'analyse d'espèces organiques	2
I.a	Combustion et analyse élémentaire	2
I.b	Minéralisation et dosage de l'azote organique	3
II	Des acides aminés aux protéines	4
II.a	Analyse structurale par RMN	4
II.b	Peptides et protéines	5
II.c	Hydrolyse des protéines	5
III	Méthodes de séparation des acides aminés et des protéines	6
III.a	Électrophorèse	6
III.b	Électrofocalisation	7
IV	Protéines fluorescentes	8
IV.a	Phénomène de fluorescence	8
IV.b	Inhibition de la fluorescence	10
IV.c	La <i>Green Fluorescent Protein</i> (GFP)	12
 ANNEXES		
A	Données scientifiques	
I.	Tableau périodique des éléments naturels	16
II.	Données structurales et thermodynamiques	17
B	Textes officiels	
I.	Extrait du programme de la classe de quatrième	19
II.	Extrait du programme de la classe de Terminale S	20
III.	Extrait du programme de la classe de Terminale ST2S	20
IV.	Recommandations pour la conception des sujets de baccalauréat S	21

I Quelques méthodes d'analyse d'espèces organiques

I.a Combustion et analyse élémentaire

L'analyse des espèces chimiques, utilisée depuis les travaux de LAVOISIER, permet la détermination de la composition élémentaire des espèces chimiques, notamment des corps composés. Elle est basée sur la combustion des espèces chimiques en présence d'un excès de dioxygène.

1. [QPI] Combustion du carbone en classe de quatrième

À partir de la situation déclenchante représentée ci-dessous, et en utilisant la trame fournie, concevoir le scénario pédagogique d'une investigation scientifique réalisée en classe de quatrième sur une durée de 1 h 30.

Vous disposez en annexe du programme de la classe de quatrième.



Trame d'un scénario pédagogique

Objectifs du programme	Compétences et capacités principalement travaillées au cours de la séance

Étapes de la démarche	Rôle du professeur	Activités des élèves et modalités de travail de la classe	Réponses attendues

2. Écrire l'équation de la réaction de combustion d'un hydrocarbure (on notera cette espèce : C_nH_m).

Expliciter succinctement, comment déterminer, à partir de cette combustion, la formule brute de l'hydrocarbure.

3. La combustion en présence de dioxygène d'une espèce organique contenant de l'azote conduit à des espèces chimiques parfois identifiées par l'acronyme NOX. Quel est la signification de cet acronyme ?

Donner un exemple de NOX, son nom et sa structure de LEWIS.

4. Ce type de composé est également formé dans les moteurs à combustion interne des véhicules automobiles. Proposer l'équation de réaction de formation d'une de ces espèces NOX et indiquer pour quelles raisons cette réaction se produit dans le moteur. Indiquer quel dispositif technologique présent dans les automobiles permet d'éliminer en partie les NOX et exposer son principe de fonctionnement.

1.b Minéralisation et dosage de l'azote organique

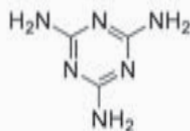
La combustion des espèces chimiques ne permet pas le dosage de l'azote organique ; la méthode généralement employée est celle de KJELDAHL, qui consiste à minéraliser les composés organiques (c'est-à-dire à les transformer en des espèces inorganiques telles que CO_2 , H_2O , SO_2 ...) dans des conditions qui permettent la formation d'ammoniac (NH_3). L'ammoniac formé est alors dosé par un titrage acide-base.

La demande d'aliments riches en protéines (donc en azote organique) augmente avec l'élévation du niveau de vie des populations. Pour estimer la quantité de protéines dans certains aliments comme le lait ou le blé, la méthode de KJELDAHL est encore utilisée aujourd'hui. Les enjeux économiques considérables ont conduit certaines entreprises à ajouter des composés pour augmenter artificiellement le taux massique d'azote dans certains aliments.

5. À quelle(s) condition(s) l'ajout de composés dans les aliments permet-il d'en augmenter le taux d'azote ?

En 2008, du lait frelaté avec la mélamine a conduit à l'empoisonnement de nombreux enfants.

La mélamine est l'espèce chimique dont la formule développée est donnée ci-dessous :



6. Le taux moyen d'azote dans les protéines de l'alimentation est de 16 %. Sur l'exemple de la mélamine, confirmer et justifier par un calcul votre réponse à la question 5.

À l'occasion d'une opération de contrôle, un lot de lait de vache, analysé au moyen de la méthode de KJELDAHL a révélé un taux massique d'azote de 34,0 g par kilogramme de lait. Les lots fournis par le producteur, par la même méthode d'analyse, donnaient habituellement une valeur de 32,0 g d'azote par kilogramme de lait.

7. En considérant que la fraude est avérée, déterminer la quantité de mélamine ajoutée par kilogramme de lait.

La DL50 de la mélamine chez le rat, par voie orale, est de 3160 mg/kg.

8. Quelle est la signification de l'abréviation DL50 ?
Pour quelle raison la valeur 50 a-t-elle été retenue ?

9. La comparaison de la DL50 de la mélamine avec la quantité ajoutée par kilogramme de lait fraudé permet-elle de considérer que l'ajout de mélamine sera sans effet ?
Peut-on conclure à l'absence d'effet sur la santé lors d'une consommation du lait de vache analysé ci-dessus ?

II Des acides aminés aux protéines

II.a Analyse structurale par RMN

Les protéines sont des polymères d'acides aminés associés par une liaison peptidique ; la formule générique des acides aminés est : $\text{NH}_2\text{-CHR-CO}_2\text{H}$, le groupe R est un résidu de structure variable que l'on nomme chaîne latérale.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton de l'acide aspartique ($R = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) présente les signaux suivants :

- singulet large à 11 ppm, intégration 2 ;
- triplet à 3,8 ppm ($J = 7$ Hz), intégration 1 ;
- doublet à 2,7 ppm ($J = 7$ Hz), intégration 2 ;
- singulet très large à environ 2 ppm, intégration 2.

10. Attribuer les signaux observés en exploitant les informations de déplacements chimiques, de multiplicité des signaux et des constantes de couplage.

11. Peut-on détecter les atomes de carbone par RMN et à quelle(s) condition(s) ?

12. [QP2] Résolution et analyse d'un exercice d'un manuel de terminale S.

Extrait d'un ouvrage de Terminale S, Nathan, collection Sirius, édition 2013.

Le spectre de RMN du proton d'un bromoalcane A de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ présente deux signaux à 1,8 et 3,8 ppm. La courbe d'intégration présente un saut de 3 cm pour le signal à 1,8 ppm et un saut de 1 cm pour l'autre signal.

Le spectre de RMN du proton d'un chloroalcane B de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ présente deux signaux à 1,1 et 3,3 ppm. La courbe d'intégration présente un saut de 1 cm pour le signal à 3,3 ppm et un saut de 4,5 cm pour l'autre signal.

- Proposer une formule semi-développée pour chacune des molécules A et B.
- Pour chacun des spectres, montrer que la comparaison des deux valeurs de déplacement chimique est cohérente avec la structure de la molécule correspondante.
- Quelle est la multiplicité attendue pour chaque signal ?

12a. Résoudre l'exercice

12b. Analyser l'exercice en reproduisant et complétant la grille d'analyse proposée ci-dessous.

On pourra se reporter utilement à l'extrait du document « Recommandations pour la conception de l'épreuve écrite de physique-chimie du baccalauréat S » (situé en annexe).

Questions	Tâche complexe ou non	Raisonnement : typologie des raisonnements	Niveau de difficulté	Analyse critique de la question

Commenter la difficulté de cet exercice et proposer des améliorations.

II.b Peptides et protéines

13. Écrire l'équation de la réaction d'autocondensation de l'alanine pour former un dipeptide. Quelle est la fonction chimique formée dans cette réaction ?

14. Représenter les formes mésomères d'une liaison peptidique. Citer deux conséquences physico-chimiques de la délocalisation des électrons du système π dans le cas de la liaison peptidique.

15. Quels seraient tous les dipeptides formés dans un milieu contenant un mélange équimolaire d'alanine et de valine ?

Quelle(s) solution(s) est(sont) mise(s) en application par les chimistes pour orienter la synthèse peptidique ? On explicitera clairement la réponse.

16. La polycondensation d'acides aminés différents conduit à des chaînes polypeptidiques (protéines) dans les organismes vivants. En tant que polymères, les protéines possèdent un motif (unité de répétition). Indiquer la structure de ce motif. Existe-t-il une difficulté pédagogique à employer pour les protéines l'expression "unité de répétition" ?

17. Les protéines assurent différentes fonctions dans les organismes vivants, notamment structurales comme la kératine des cheveux et des ongles. Indiquer deux autres fonctions assurées par les protéines dans les cellules.

18. Les chaînes polypeptidiques se replient pour former des structures dans l'espace (structure tertiaire des protéines). Citer et décrire brièvement les différentes interactions à l'origine de la structure tridimensionnelle des protéines. La réponse n'excédera pas 25 lignes et s'appuiera sur des schémas.

II.c Hydrolyse des protéines

L'hydrolyse des protéines conduit aux acides aminés. Cette hydrolyse est réalisée au laboratoire en milieu acide (chauffage à 100 °C pendant 12 h dans l'acide chlorhydrique de concentration 6 mol·L⁻¹) ou en milieu basique.

19. Quelle grande famille de mécanisme de chimie organique l'hydrolyse des amides permet-elle d'illustrer ?

20. Pourquoi l'hydrolyse des amides n'est-elle pas observable en milieu neutre ? Quelles modifications apportent respectivement le milieu acide et le milieu basique sur les réactivités des espèces ou des sites mis en jeu ?

21. Sous quelle forme se trouvent les acides aminés à l'issue de l'hydrolyse acide d'une protéine ? Est-ce à mettre en lien avec les conditions expérimentales indiquées plus haut ?

22. Donner le mécanisme de l'hydrolyse du N-méthyléthanamide en milieu basique.

23. Lorsque l'hydrolyse des protéines est réalisée en milieu basique, on observe que les acides aminés porteurs d'un atome de carbone stéréogène sont obtenus à l'issue de cette hydrolyse sous la forme d'un mélange équimolaire des deux énantiomères. Ce phénomène n'est pas observé lors de l'hydrolyse en milieu acide. Proposer une explication détaillée.

À l'issue d'une hydrolyse en milieu basique d'une protéine, on extrait un acide aminé, de formule brute C₃H₇NO₂.

24. Identifier cet acide aminé et indiquer de la manière la plus précise possible sous quelle(s) forme(s) il se trouve dans l'extrait.

25. [QP3] - Hydrolyse de l'aspartame (en Terminale ST2S)

Extrait du manuel Terminale ST2S Bordas, édition 2008.

L'aspartame est un composé de synthèse de la famille des édulcorants, c'est-à-dire « au goût sucré ». Il peut être utilisé à la place du saccharose dans le cas de problèmes diabétiques ou de suivi d'un régime alimentaire adapté.

L'hydrolyse de l'aspartame produit deux acides aminés, l'acide aspartique et la phénylalanine, ainsi que du méthanol.

Dans l'estomac, cette hydrolyse se déroule rapidement grâce à des enzymes. Au laboratoire, l'hydrolyse de l'aspartame s'effectue à chaud et en milieu acide chlorhydrique, qui joue le rôle de catalyseur.

Concevoir, au niveau Terminale ST2S, une séquence expérimentale comportant deux séances d'une durée d'une heure chacune, permettant de réaliser l'hydrolyse de l'aspartame et l'identification des acides aminés obtenus.

Cette séquence doit être l'occasion de mobiliser les compétences : Analyser – Réaliser – Communiquer ; on précisera, pour chaque séance et pour chaque compétence, les capacités mises en œuvre.

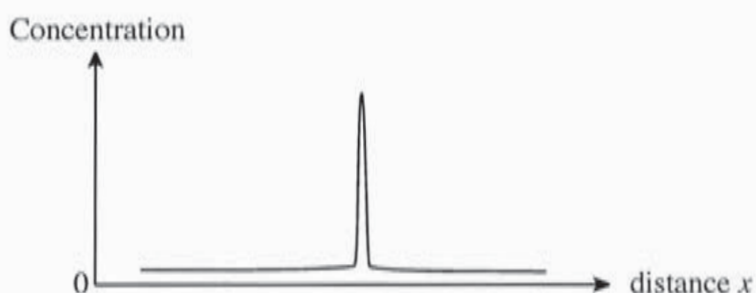
III Méthodes de séparation des acides aminés et des protéines

III.a Électrophorèse

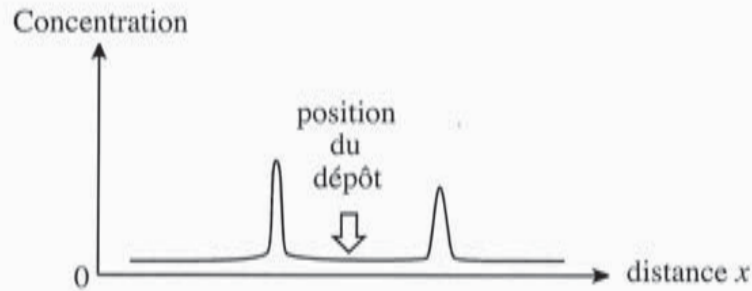
Il existe de nombreuses méthodes de séparation d'acides aminés et de protéines. Une méthode très utilisée est l'électrophorèse, qui consiste à séparer des espèces chimiques chargées au moyen d'un champ électrique. Le mélange à analyser est déposé au centre d'une bande de papier imbibée d'une solution tampon. Un champ électrique est appliqué aux extrémités du papier pendant une durée variable selon les espèces à séparer. Les composés séparés sont ensuite détectés.

On étudie la séparation de deux acides aminés (l'acide aspartique et l'arginine) selon cette technique dans une solution tampon de $\text{pH} = 6$.

Au moment du dépôt, le profil de concentration le long de la bande de papier en fonction de la distance x au pôle négatif a l'allure suivante, l'origine du repère étant l'extrémité de la bande de papier reliée au pôle négatif du générateur.



Après application du champ électrique pendant une durée τ , on obtient le profil final de concentration suivant :



26. Comment fabriquer une solution tampon de $\text{pH} = 6$ à partir d'hydrogénophthalate de potassium et d'hydroxyde de sodium en solution (les deux solutions ayant une concentration de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ? À quelle condition cette solution tampon imposera-t-elle son pH sur la totalité du dispositif ?
27. Attribuer les valeurs de $\text{p}K_A$ aux groupes correspondants dans le cas de l'arginine. Pourquoi la valeur du $\text{p}K_A(3)$ est-elle si différente de celle du $\text{p}K_A(2)$?
28. Sous quelle forme se trouvent les deux acides aminés sur la bande de papier ?
29. En explicitant la démarche, identifier chacun des deux acides aminés sur le profil final de concentration.
30. À l'aide d'un schéma du type concentration $C = f(x)$, indiquer de manière qualitative l'évolution au cours du temps du profil de concentration du mélange en l'absence de champ électrique en précisant la nature du phénomène qui modifie le profil initial. Quel serait l'aspect du profil de concentration (concentration $C = f(x)$) au bout d'un temps infini ?
31. Donner l'aspect du profil de concentration $C = f(x)$ pour le mélange d'acides aminés à séparer après une durée de migration $\tau' = 2\tau$.

III.b Électrofocalisation

Dans le cas de l'analyse des protéines, la situation est plus complexe que celle étudiée précédemment pour le mélange de deux acides aminés en raison du nombre élevé de protéines présentes dans les tissus cellulaires (plusieurs centaines à plusieurs milliers). Dans ce cas, on met à profit l'existence, chez la plupart des protéines, d'un pH isoélectrique (noté pH_i ou pI), c'est-à-dire d'un pH pour lequel la charge globale de la protéine est nulle. Appliquée aux protéines, la technique de l'électrophorèse est modifiée en imposant un gradient de pH parallèle au champ électrique. Le principe de la technique est identique (migration sur support dans un champ électrique des espèces chargées en solution). Cependant, par rapport à l'électrophorèse précédemment examinée, on observe :

- que la migration des espèces cesse au bout d'un certain temps d'application du champ électrique ;
- qu'à la fin de la migration, la suppression du champ électrique provoque un élargissement des bandes ;
- que le rétablissement du champ électrique (après sa suppression et l'élargissement des bandes) permet de retrouver des bandes fines ;
- que les bandes obtenues par cette technique d'électrofocalisation sont plus fines qu'en électrophorèse simple, même après un long temps de séparation.

32. Indiquer, en le justifiant, quel doit être le sens du gradient de pH par rapport au sens du champ électrique appliqué pour observer une séparation des espèces chargées.

33. Proposer une interprétation des quatre observations décrites ci-dessus.
34. Justifier l'emploi du terme *électrofocalisation* pour désigner cette méthode de séparation.

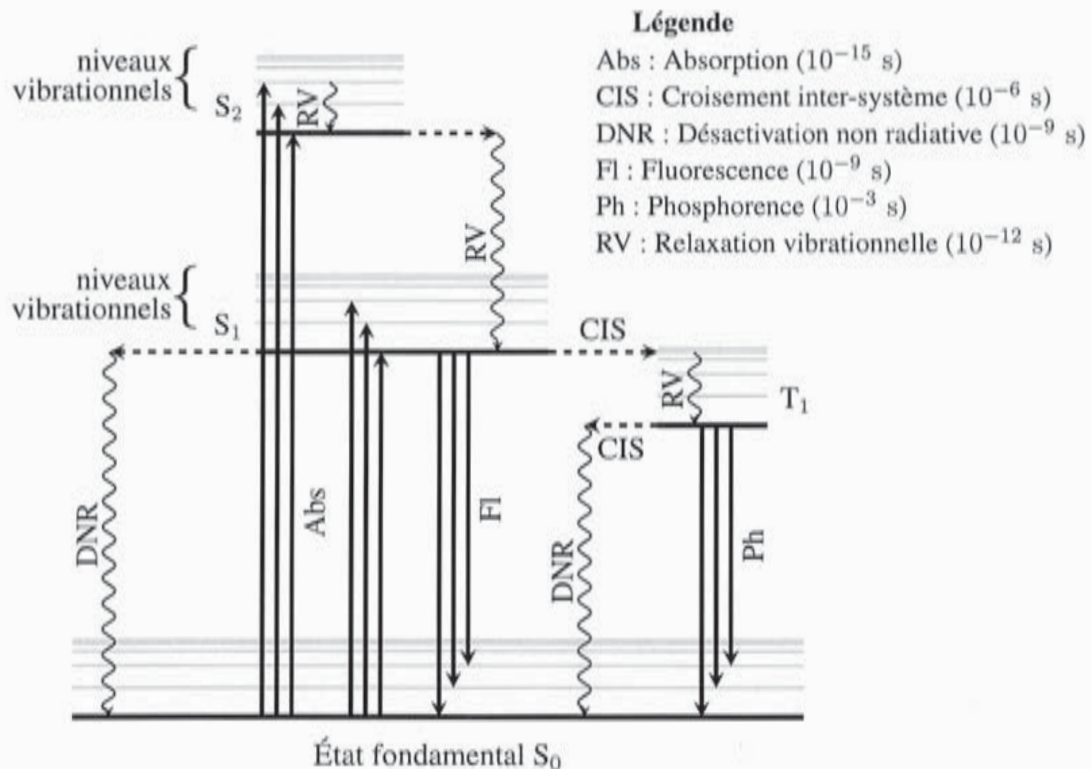
IV Protéines fluorescentes

IV.a Phénomène de fluorescence

La fluorescence est une technique d'analyse très largement répandue aujourd'hui. Le diagramme de PERRIN-JABLONSKI représenté par le schéma ci-dessous indique les niveaux d'énergie relatifs des différents états (fondamental et excités) d'une molécule organique ainsi que les temps caractéristiques (τ) des différents processus. On considère que la loi de décroissance d'une population n de molécules dans un état excité est du type :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Lorsqu'une molécule est excitée par absorption d'un photon, l'entité moléculaire résultante (à durée de vie brève), se désexcite en libérant l'énergie excédentaire par dissipation thermique (processus de désactivation non radiative), et, dans certains cas, par émission d'un photon. La fluorescence correspond à l'émission d'un photon à partir d'un état singulet, la phosphorescence correspond à l'émission d'un photon à partir d'un état triplet.



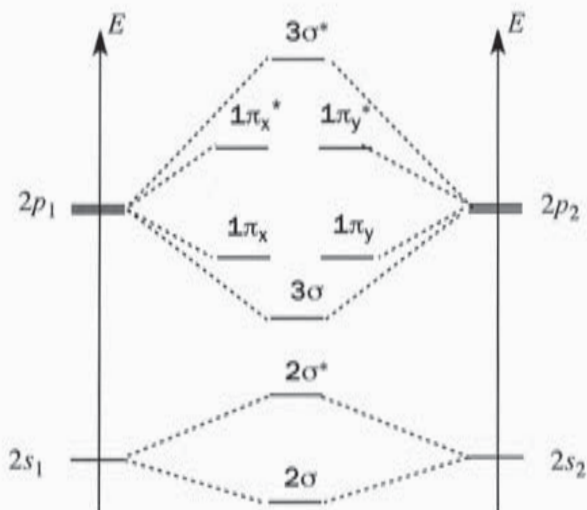
Le principe de FRANCK-CONDON est une approximation stipulant qu'une transition électronique se produit sans modification de la position des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement. La transition est appelée *transition verticale* et l'état résultant est appelé état FRANCK-CONDON.

Les différents états indiqués dans le diagramme de PERRIN-JABLONSKI possèdent des multiplicités différentes. Les états fondamentaux et excités à gauche sur le dessin sont des états singulets (notés S), ceux à droite sur le dessin sont des états triplets (notés T).

35. Quelle est l'origine de cette différence entre les deux types d'état S et T ?

Les molécules organiques existent à l'état fondamental dans l'état singulet, la molécule de dioxygène existe à l'état fondamental dans l'état triplet.

36. Justifier que l'état fondamental du dioxygène est de type triplet en utilisant le diagramme d'OM suivant.



37. Lorsque les photochimistes souhaitent travailler sur des entités chimiques excitées dans les états triplets, ils procèdent à des dégazages répétés des solvants de réaction. Justifier cette pratique expérimentale.

On considère un groupe carbonyle (C=O) qui est irradié par une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée. La transition électronique a pour effet de faire passer un électron d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène vers une orbitale antiliante π^* de la liaison carbonyle. La distance carbone-oxygène dans le groupe carbonyle à l'état fondamental vaut 120 pm.

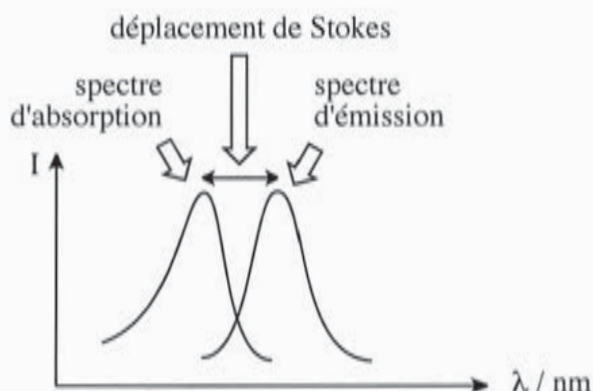
38. Quelle sera la valeur de la distance carbone-oxygène dans le groupe carbonyle dans l'état FRANCK-CONDON ?

39. Que peut-on attendre comme modification de la distance carbone-oxygène dans le groupe carbonyle dans le premier état excité singulet ? (On rappelle que l'indice de liaison est égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons occupant des OM liantes et le nombre d'électrons occupant des OM anti-liantes).

La règle empirique de KASHA indique qu'après l'absorption d'un photon par une molécule dans l'état fondamental et le peuplement résultant des états excités, l'émission radiative qui s'ensuit se produit à partir de l'état excité de plus basse énergie.

40. Sur la base des temps caractéristiques des différents processus indiqués dans le diagramme de PERRIN-JABLONSKI, justifier la règle empirique de KASHA.

Expérimentalement, on observe que les spectres d'absorption et d'émission sont décalés ; ce décalage est appelé déplacement de STOKES.



41. Au moyen du diagramme de PERRIN-JABLONSKI et de la règle de KASHA, expliquer l'origine du déplacement de STOKES

IV.b Inhibition de la fluorescence

Le processus d'absorption d'un photon par une entité E dans son état fondamental s'écrit :



Il est considéré en première approximation comme cinétiquement indépendant de la présence des autres entités présentes dans le milieu.

Le processus d'émission d'un photon par l'entité excitée (fluorescence) s'écrit :



L'entité excitée peut également revenir à l'état fondamental par un processus non-radiatif : la désexcitation thermique.

On définit le rendement quantique de fluorescence Φ_F comme le rapport de la constante de vitesse du processus de fluorescence sur la somme des constantes de vitesse de tous les processus possibles de désexcitation. Ainsi lorsque la désexcitation se produit uniquement par fluorescence (k_{fl}) et par voie thermique (k_{th}), le rendement quantique de fluorescence vaut :

$$\Phi_{F_0} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{th}} \quad \text{avec :} \quad k_{fl} + k_{th} = \frac{1}{\tau_0} \quad (\tau_0 : \text{temps de vie de l'état excité}).$$

Certaines espèces chimiques, appelées *quencher* (notées Q) ou inhibiteurs possèdent la propriété d'inhiber la fluorescence.

Le processus d'inhibition résulte d'une collision entre l'entité à l'état excité et le *quencher* avec libération d'énergie thermique ; on parle d'inhibition dynamique ou collisionnelle. Ce processus d'inhibition s'écrit :



constante de vitesse : k_q

42. Donner la molécularité et la loi de vitesse du processus d'inhibition de l'espèce excitée E^* par le *quencher*.

43. On irradie avec un flux lumineux constant une cellule contenant l'entité E à exciter. Donner l'expression de $\frac{d[E^*]}{dt}$ en l'absence puis en présence de *quencher*.

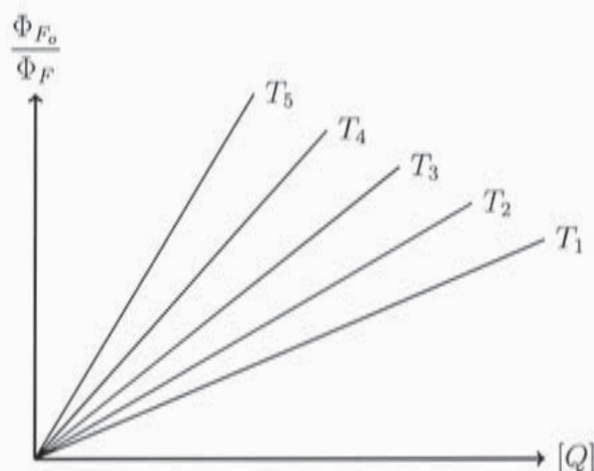
44. On se place dans des conditions photostationnaires, conditions dans lesquelles à tout instant, la quantité d'entité excitée formée par irradiation est égale à la quantité d'entité excitée détruite par tous les processus possibles de désexcitation. En considérant que la cellule est à l'état stationnaire, donner, en l'absence puis en présence de *quencher*, l'évolution temporelle de la concentration en entité excitée E^* .

45. Établir l'équation de STERN-VOLMER écrite ci-dessous et donnant l'évolution du rapport des rendements quantiques de fluorescence $\left(\frac{\Phi_{F_0}}{\Phi_F}\right)$ en fonction de la concentration en *quencher* Q , équation dans laquelle :

$$\frac{\Phi_{F_0}}{\Phi_F} = 1 + k_q \tau_0 [Q].$$

Φ_{F_0} est le rendement quantique de fluorescence en l'absence de *quencher* et Φ_F le rendement quantique de fluorescence en présence de *quencher*.

On a reporté sur le graphe ci-dessous les droites de STERN-VOLMER pour l'inhibition de fluorescence à différentes températures (série de températures croissantes de T_1 à T_5).

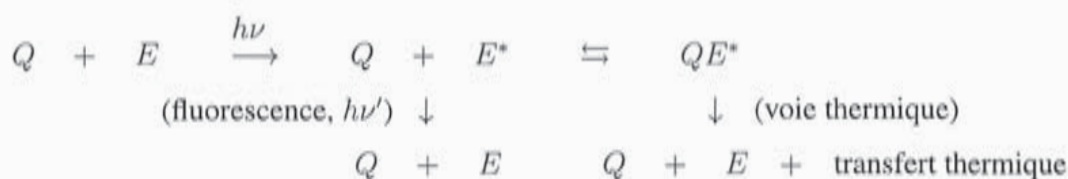


46. Quelle est l'effet d'une augmentation de la température sur l'inhibition de la fluorescence ? Quelle raison peut-on avancer pour expliquer cet effet ?

Une deuxième forme d'inhibition de fluorescence a été observée, elle suit une loi de vitesse analogue à la précédente :

$$\frac{\Phi_{F_0}}{\Phi_F} = 1 + K[Q].$$

Cette inhibition est dite statique, par opposition à la précédente, car elle met en jeu un processus différent : le *quencher* Q et l'espèce à l'état excité E^* réagissent l'un avec l'autre pour donner un complexe QE^* , lequel ne donne pas lieu à une fluorescence mais subit une désactivation thermique. Les étapes du processus sont rassemblées dans la figure suivante :



47. Expérimentalement, on observe dans ce cas que le rendement quantique de fluorescence croît avec la température. Proposer une explication.

IV.c La *Green Fluorescent Protein* (GFP)

48. [QP4] Réalisation d'une affiche en Première S sur le thème de la GFP.

En Première S, dans la partie « Agir – Défis du XXI^e siècle », une des compétences attendues est de « recueillir et exploiter des informations sur l'actualité scientifique et technologique ». Dans ce cadre, le thème des prix NOBEL de chimie peut être retenu.

On peut ainsi envisager de répartir entre les différents groupes d'élèves les années d'obtention des prix NOBEL et les sources documentaires correspondantes, et de proposer une restitution sous forme d'affiches.

48a. En 2005, un chimiste français et deux chimistes américains ont obtenu le prix NOBEL de chimie pour leurs travaux sur le développement de la méthode de la métathèse en synthèse organique. Quel est le nom du chimiste français ?

48b. À partir de l'article suivant, consacré au prix NOBEL de chimie 2008 :

- formuler quelques questions permettant d'aider les élèves à comprendre l'article ;
- préciser les consignes de réalisation de l'affiche pour la restitution ;
- énoncer les critères et les indicateurs de réussite pour cette activité.

Prix NOBEL de Chimie 2008 : une méduse fluorescente récompensée

(D'après le site ENS-DGESCO CultureSciences-Chimie)

Le Prix NOBEL de Chimie 2008 a été attribué au japonais Osamu SHIMOMURA (Marine Biological Laboratory, Woods Hole, USA & Boston University Medical School, Boston, USA) et aux américains Martin CHALFIE (Columbia University, New York, USA) et Roger Y. TSIEN (University of California, San Diego, La Jolla, USA) pour la découverte et le développement de la protéine fluorescente verte GFP (Green Fluorescent Protein).

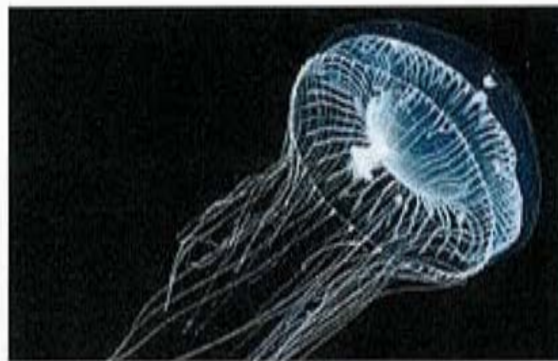
Dans les années 1960, Osamu SHIMOMURA débute l'étude de la méduse bioluminescente *Aequorea victoria* sans se douter de la révolution scientifique que cela va provoquer. Trente ans plus tard, Martin CHALFIE utilise la GFP afin de l'aider dans l'observation du plus petit édifice vivant, la cellule. Aujourd'hui, les scientifiques sont capables d'étudier de nombreux processus biologiques jusqu'alors invisibles grâce aux travaux de Roger Y. TSIEN, dont les protéines GFP « brillent » de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel.

La protéine fluorescente verte GFP est depuis quelques décennies « le microscope » des biochimistes, biologistes et autres chercheurs dans le domaine médical ; la forte couleur verte de la GFP apparaissant sous lumière bleue ou UV. Ainsi dans les applications directes, la GFP permet d'illuminer la croissance des tumeurs cancéreuses, le développement de la maladie d'ALZHEIMER ou l'évolution de bactéries pathogènes.

L'utilisation la plus intéressante de la GFP consiste en la possibilité de suivre les différents processus biologiques et chimiques à l'intérieur même de la cellule. Une cellule – de l'ordre de 0,02 mm de diamètre – est constituée de protéines, d'acides gras, de carbohydrates et autres molécules dont l'observation nécessite une puissance de résolution dépassant celle d'un microscope classique. Pourtant c'est à ce niveau d'échelle d'étude que les chercheurs doivent travailler afin d'affiner leur compréhension du monde cellulaire.

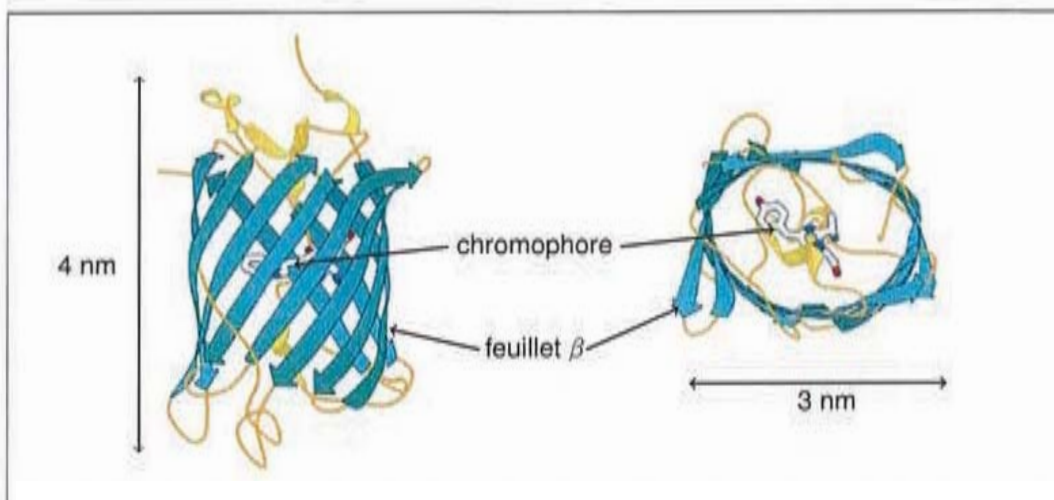
Au sein de la cellule, les processus biochimiques sont en général régulés par les protéines, dont les variétés fonctionnelles sont multiples. En connectant la protéine GFP – facilement traçable de par sa fluorescence verte – à une de ces protéines cellulaires, les chercheurs peuvent à présent suivre son comportement, ses mouvements et ses interactions avec le milieu de la cellule.

Osamu SHIMOMURA débute sa carrière scientifique auprès du Professeur Yashimasa HIRATA à l'université de Nagoya en réussissant à isoler la protéine responsable de la brillance des restes d'un mollusque, le Cypridina, lorsque celui-ci est humidifié par l'eau. Ces travaux impressionnent le Professeur HIRATA – directeur de la thèse de doctorat de SHIMOMURA –, mais également l'équipe de Franck JOHNSON de l'Université de Princeton dans le New Jersey. Ce dernier décide de le recruter et tous deux se penchent alors sur un autre corps bioluminescent, la méduse *Aequorea victoria*.



Après avoir écumé les plages de la côte Ouest des USA pendant l'été 1961 afin de ramener plus de 10.000 spécimens de la méduse *Aequorea victoria*, JOHNSON et SHIMOMURA isolent en 1962 une protéine – la future GFP – qui fluoresce dans la couleur verte lorsqu'elle est soumise à une lumière UV. Ils montrent dans leur article de 1962 que la GFP possède un chromophore particulier, c'est-à-dire un groupe chimique qui absorbe et émet de la lumière. Ainsi quand on soumet la GFP à une lumière UV ou bleue, le chromophore de la GFP passe dans un état excité du fait de l'absorption de cette énergie lumineuse. Il émet ensuite cette énergie sous forme de lumière – phénomène de fluorescence – afin de revenir à son état fondamental ; cette désexcitation est alors dans la longueur d'onde du vert.

La protéine GFP consiste en une longue chaîne de 238 acides aminés. À l'intérieur de la structure, les acides aminés 65, 66 et 67 forment le chromophore, le groupe chimique qui absorbe la lumière bleue et UV et qui fluoresce en vert. La révolution de la protéine GFP par rapport à tout autre matériel luminescent réside dans le fait qu'elle ne nécessite pas d'additifs pour briller. Il suffit de soumettre la GFP à une radiation bleue ou UV pour observer une brillance verte. Ainsi une fois la GFP en place, il n'y a pas besoin d'injecter d'autres substances chimiques au sein de la cellule qui pourraient perturber l'étude.



Martin CHALFIE, citoyen américain, est né en 1947 à Chicago. Il obtient son doctorat en 1977 en neurobiologie à l'Université d'Harvard. Depuis 1982, il est Professeur de sciences biologiques à l'Université Columbia de New York. Au cours d'un séminaire sur les organismes bioluminescents organisé en 1988 à l'Université Columbia, CHALFIE se passionne pour la GFP. Ses travaux portent sur l'étude d'un ver transparent, le *Caenorhabditis elegans*[1]. CHALFIE réalise alors que cette protéine fluorescente verte pourrait se révéler être un formidable outil pour suivre le comportement interne de ce ver. La GFP agirait ainsi comme un signal lumineux vert, rendant compte des différentes activités des cellules du ver. Il a alors l'idée d'attacher le gène codant pour la GFP à ceux codant pour d'autres protéines. Quand la cellule a besoin d'une protéine pour son fonctionnement, elle envoie un signal au gène correspondant qui active alors la production de la dite protéine. Ainsi lorsqu'un gène, attaché à celui codant pour la GFP, est activé, on sera capable de voir les cellules pour lesquelles ce gène est activé ainsi que les lieux de production de la protéine correspondante. La lumière verte de la GFP sert de balise de ces différents événements.

CHALFIE demande l'aide de Douglas PRASHER de l'Institut Océanographique de Woods Hole (Massachusetts) afin d'isoler le gène codant de la GFP. En 1990, CHALFIE et son équipe injectent ce gène au sein de la bactérie *Escherichia Coli* qui se met à produire de la GFP. La bactérie *E. Coli* brille alors d'un vert intense quand elle est irradiée par une lumière UV : c'est cette découverte qui constitue l'utilisation actuelle révolutionnaire de la GFP.

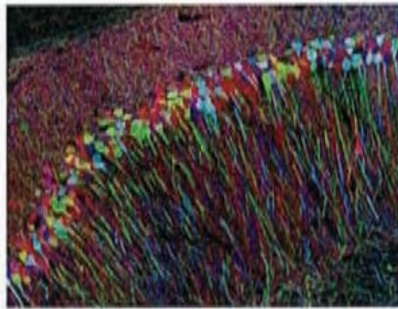
L'étape suivante est l'insertion de ce gène au niveau des neurones impliqués dans la perception tactile du ver *C. Elegans*. Les résultats sont publiés dans le journal Science en Février 1994 ; sur la couverture apparaissent alors lesdits neurones illuminés d'une couleur verte intense. Cette méthode non invasive se multipliera dans les années à venir pour l'observation interne du vivant microscopique.

Roger Y. TSIEN, citoyen américain, est né en 1952 à New York. Il obtient son doctorat en 1977 en physiologie à l'Université de Cambridge. Depuis 1989, il est Professeur à l'Université de Californie, San Diego. TSIEN développe alors des GFP capables d'émettre à des couleurs différentes plus longtemps et plus intensément. L'énorme intérêt de cette découverte est la faculté de pouvoir suivre simultanément le trajet de différentes protéines en affectant à chaque protéine une couleur différente. Ainsi, TSIEN facilite par cette innovation l'étude des interactions entre protéines. TSIEN

s'intéresse donc au chromophore de la GFP, que l'on sait être formé des trois acides aminés en position 65-66-67 de la longue chaîne des 238 acides aminés composant la protéine GFP. Par des échanges astucieux des différents acides aminés de la GFP, Tsien et son équipe parviennent à créer des variantes de la GFP émettant dans différentes teintes de bleu et de jaune.

Néanmoins, la teinte la plus intéressante pour l'étude des tissus biologiques est le rouge car il y pénètre plus facilement. Le rouge devient la teinte à obtenir afin d'être utilisée pour tout ce qui touche à l'observation des organes d'un corps. Avec la collaboration de deux chercheurs russes – Mikhail MATZ et Sergei LUKYANOV –, TSIEN relève le défi de la couleur « rouge » en mettant au point d'autres protéines type GFP à partir d'études de coraux fluorescents. Leurs noms sont évocateurs de leur teinte : *mPlum*, *mCherry*, *mStrawberry*, *mOrange* et *mCitrine*. À présent, de nombreuses équipes de recherche ont considérablement augmenté la palette de teintes des protéines type GFP.

Une expérience impressionnante, nommée « the brainbow » [2] et publiée dans Nature en 2007, consiste en la modification génétique des cellules nerveuses du cerveau d'une souris afin qu'elles produisent différentes couleurs. Elle montre la possibilité de suivre les fibres nerveuses à partir de différentes cellules individuelles au sein du réseau dense du cerveau de la souris.



[1] Le *Caenorhabditis elegans* est un ver transparent constitué de seulement 959 cellules, possédant un cerveau. De plus, un tiers de ses gènes sont reliés à ceux de l'homme. Le fait qu'il soit transparent est également intéressant pour suivre l'évolution de ses organes au microscope.

[2] « brainbow » pour contraction de brain - cerveau - et rainbow - arc-en-ciel -.

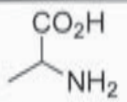
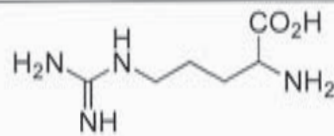
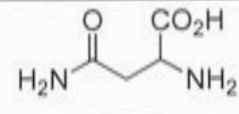
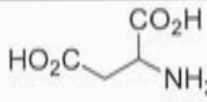
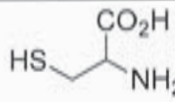
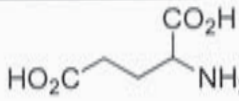
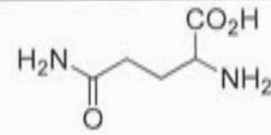
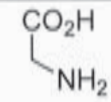
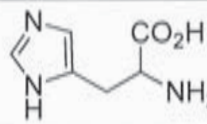
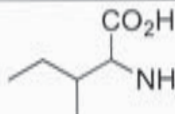
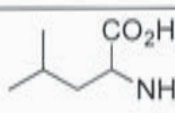
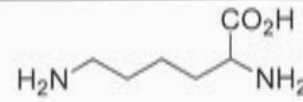
49. La GFP s'est révélée très peu sensible à l'inhibition dynamique. Sur la base du processus d'inhibition dynamique et de la structure de la GFP, proposer une explication.

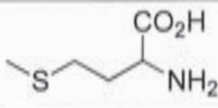
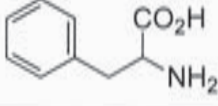
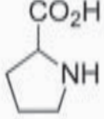
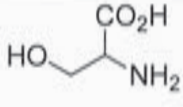
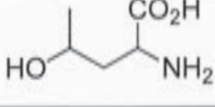
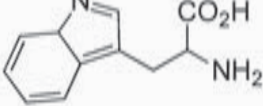
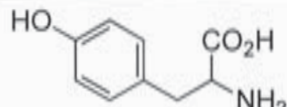
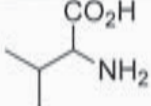
Annexes

A.I – Tableau périodique des éléments naturels

1	numéro atomique		symbole chimique		masse molaire / g·mol ⁻¹	
H						
1,008						
1	1	H	1,008			
2	2	He	4,003			
3	3	Li	6,941	4	4	Be
4	4	Be	9,012	5	5	B
5	5	Na	22,99	6	6	C
6	6	Mg	24,30	7	7	N
7	7	Al		8	8	O
8	8	Si		9	9	F
9	9	P		10	10	Ne
10	10	S		11	11	Na
11	11	Cl		12	12	Mg
12	12	Ar		13	13	Al
13	13	K	39,10	14	14	Si
14	14	Ca	40,08	15	15	P
15	15	Sc	44,96	16	16	S
16	16	Ti	47,88	17	17	Cl
17	17	V	50,94	18	18	Ar
18	18	Cr	52,00	19	19	K
19	19	Mn	54,94	20	20	Ca
20	20	Fe	55,85	21	21	Sc
21	21	Co	58,93	22	22	Ti
22	22	Ni	58,69	23	23	V
23	23	Cu	63,55	24	24	Cr
24	24	Zn	65,39	25	25	Mn
25	25	Ga	69,72	26	26	Fe
26	26	Ge	72,61	27	27	Co
27	27	As	74,92	28	28	Ni
28	28	Se	78,96	29	29	Cu
29	29	Br	79,90	30	30	Zn
30	30	Kr	83,80	31	31	Ga
31	31	Rb	85,46	32	32	Ge
32	32	Sr	87,62	33	33	As
33	33	Y	88,91	34	34	Se
34	34	Zr	91,22	35	35	Br
35	35	Nb	92,91	36	36	Kr
36	36	Mo	95,94	37	37	Rb
37	37	Tc	98,91	38	38	Sr
38	38	Ru	101,1	39	39	Y
39	39	Rh	102,9	40	40	Zr
40	40	Pd	106,4	41	41	Nb
41	41	Ag	107,9	42	42	Mo
42	42	Cd	112,4	43	43	Tc
43	43	In	114,8	44	44	Ru
44	44	Sn	118,7	45	45	Rh
45	45	Sb	121,5	46	46	Pd
46	46	Te	127,6	47	47	Ag
47	47	I	126,9	48	48	Cd
48	48	Xe	131,3	49	49	In
49	49	Cs	132,9	50	50	Sn
50	50	Ba	137,3	51	51	Sb
51	51	La	138,9	52	52	Te
52	52	Hf	178,5	53	53	I
53	53	Ta	180,9	54	54	Xe
54	54	W	183,8	55	55	Cs
55	55	Re	186,2	56	56	Ba
56	56	Os	190,2	57	57	La
57	57	Ir	192,2	58	58	Ce
58	58	Pt	195,1	59	59	Pr
59	59	Au	196,9	60	60	Nd
60	60	Hg	200,6	61	61	Pm
61	61	Tl	204,4	62	62	Sm
62	62	Pb	207,2	63	63	Eu
63	63	Bi	209,0	64	64	Gd
64	64	Po	209,0	65	65	Tb
65	65	At	210,0	66	66	Dy
66	66	Rn	222,0	67	67	Ho
67	67			68	68	Er
68	68			69	69	Tm
69	69			70	70	Yb
70	70			71	71	Lu
71	71					
72	72					
73	73					
74	74					
75	75					
76	76					
77	77					
78	78					
79	79					
80	80					
81	81					
82	82					
83	83					
84	84					
85	85					
86	86					
87	87					
88	88					
89	89					
90	90					
91	91					
92	92					
93	93					
94	94					
95	95					
96	96					
97	97					
98	98					
99	99					
100	100					
101	101					
102	102					
103	103					
104	104					
105	105					
106	106					
107	107					
108	108					
109	109					
110	110					
111	111					
112	112					
113	113					
114	114					
115	115					
116	116					
117	117					
118	118					
119	119					
120	120					

A.II – Données structurales et thermodynamiques

Acide aminé	Structure	$pK_A(1)$	$pK_A(2)$	$pK_A(3)$
Alanine		2,3	9,7	–
Arginine		2,2	9,0	12,5
Asparagine		2,0	8,8	–
Acide Aspartique		2,2	3,9	9,8
Cystéine		1,7	8,3	10,8
Acide Glutamique		2,2	4,3	9,7
Glutamine		2,2	9,1	–
Glycine		2,3	9,6	–
Histidine		1,8	6,0	9,2
Isoleucine		2,4	9,7	–
Leucine		2,4	9,6	–
Lysine		2,2	9,0	10,5

Acide aminé	Structure	$pK_A(1)$	$pK_A(2)$	$pK_A(3)$
Méthionine		2,3	9,2	
Phénylalanine		1,8	9,1	–
Proline		2,0	10,6	–
Sérine		2,2	9,2	–
Thréonine		2,6	10,4	–
Tryptophane		2,4	9,4	–
Tyrosine		2,2	9,1	10,1
Valine		2,3	9,6	–

- $pK_A(\text{acide phtalique/hydrogénophtalate}) = 2,89$;
- $pK_A(\text{hydrogénophtalate/phtalate}) = 5,51$.

B – Textes officiels

B. I – Programme de la classe de quatrième

A - De l'air qui nous entoure à la molécule

Cette partie a pour objet d'introduire dans un premier temps la molécule à partir de deux exemples : l'eau, déjà étudiée en classe de cinquième et l'air, abordé en classe de quatrième. Elle permet notamment de réinvestir les notions sur l'eau vues en classe de cinquième concernant la distinction entre mélanges et corps purs, les changements d'état et la conservation de la masse lors de ces changements d'état. Dans un second temps, elle conduit, en s'appuyant sur les combustions, à l'étude des transformations chimiques et à leur interprétation atomique.

Connaissances	Capacités	Commentaires
COMPOSITION DE L'AIR : de quoi est composé l'air que nous respirons ? Est-il un corps pur ?		
L'air est un mélange de dioxygène (environ 20 % en volume) et de diazote (environ 80 % en volume). Le dioxygène est nécessaire à la vie. <i>Distinction entre un gaz et une fumée.</i>	Extraire d'un document les informations relatives à la composition de l'air et au rôle du dioxygène.	Thèmes de convergence : développement durable, santé
LES COMBUSTIONS : qu'est-ce que brûler ?		
La combustion du carbone nécessite du dioxygène et produit du dioxyde de carbone. La combustion du butane et/ou du méthane dans l'air nécessite du dioxygène et produit du dioxyde de carbone et de l'eau. Test du dioxyde de carbone : en présence de dioxyde de carbone, l'eau de chaux donne un précipité blanc.	Questionner, identifier un problème, formuler une hypothèse Mettre en œuvre un protocole expérimental. Observer, extraire les informations d'un fait observé. Exprimer à l'écrit ou à l'oral des étapes d'une démarche de résolution. Proposer une représentation adaptée. Suivre un protocole donné.	
Une combustion nécessite la présence de réactifs (combustible et <i>comburant</i>) qui sont consommés au cours de la combustion ; un (ou des) nouveau(x) produit(s) se forme(nt). Ces combustions libèrent de l'énergie.	Extraire d'un document (papier ou numérique) les informations relatives aux combustions.	Thème de convergence : énergie
Certaines combustions peuvent être dangereuses (combustions incomplètes, combustions explosives).	Extraire d'un document (papier ou numérique) les informations relatives aux dangers des combustions.	

B. II – Programme de la classe de Terminale S
Analyse spectrale

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Spectres UV-visible</p> <p>Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques.</p>	<p><i>Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.</i></p> <p>Exploiter des spectres UV-visible.</p>
<p>Spectres IR</p> <p>Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques.</p> <p>Mise en évidence de la liaison hydrogène.</p>	<p>Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels.</p> <p>Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.</p> <p>Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.</p>
<p>Spectres RMN du proton</p> <p>Identification de molécules organiques à l'aide :</p> <ul style="list-style-type: none"> - du déplacement chimique ; - de l'intégration ; - de la multiplicité du signal : règle des $(n + 1)$-uplets. 	<p>Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels.</p> <p>Identifier les protons équivalents, Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.</p> <p>Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.</p>

B. III – Programme de la classe de Terminale ST2S

Présentation des programmes

Les programmes de la série précisent les connaissances ordonnées à acquérir. La présentation n'induit en aucun cas une chronologie d'enseignement mais une simple mise en ordre des concepts. Le degré d'approfondissement est présenté sous la forme d'une taxonomie à quatre niveaux :

1 - Niveau d'information : le contenu est relatif à l'appréhension d'une vue d'ensemble d'un sujet. Les réalités sont montrées sous certains aspects de manière partielle ou globale. Ceci peut se résumer par la formule : « l'élève en a entendu parler et sait où trouver l'information. » Il n'y a pas d'évaluation envisageable à l'examen pour les savoirs situés à ce niveau d'approfondissement.

2 - Niveau d'expression : le contenu est relatif à l'acquisition de moyens d'expression et de communication permettant de définir et utiliser les termes composant la discipline. Le « savoir » est maîtrisé. Ceci peut se résumer par la formule : « l'élève sait en parler. »

3 - Niveau de maîtrise des outils : le contenu est relatif à la maîtrise de procédés et d'outils d'études ou d'action (lois, démarches, actes opératifs, ...) permettant d'utiliser, de manipuler des règles, principes ou des opérateurs techniques en vue d'un résultat à atteindre. Il s'agit de maîtriser un « savoir-faire ». Ceci peut se résumer par la formule : « l'élève sait faire. »

4 - Niveau de maîtrise méthodologique : le contenu est relatif à la maîtrise d'une méthodologie d'énoncé et de résolution de problèmes en vue d'assembler et organiser les éléments d'un sujet, identifier les relations, raisonner à partir de celles-ci, décider en vue d'un but à atteindre.

Il s'agit de maîtriser une démarche. Ceci peut se résumer par la formule : « l'élève maîtrise la méthode. »

Chacun de ces niveaux englobe les précédents

8 – DES MOLÉCULES DE LA SANTÉ

	Niveau			
	1	2	3	4
8.1 L'aspartame				
- Groupes caractéristiques présents dans cette molécule : acide carboxylique, amine primaire, amide, ester		■		
- Dose journalière admissible (DJA)			■	
8.2 Acides aminés				
- Hydrolyse de l'aspartame		■		
- Formule générale et exemple d'acides α -aminés ; chiralité ; atome de carbone asymétrique		■		
- Représentation de Fisher d'un acide α -aminé. Configurations D et L d'un acide α -aminé		■		
- Réalisation de modèles moléculaires			■	
8.3 Liaison peptidique				
- Liaison peptidique ; cas particulier du groupe caractéristique amide : formule semi-développée ; planéité		■		
- Synthèse peptidique :		■		
- principe de la synthèse des dipeptides, équation			■	
- hydrolyse d'un dipeptide, équation			■	
- généralisation à la synthèse d'un polypeptide		■		

B. IV – Quelques extraits de « Recommandations pour la conception de l'épreuve écrite de physique-chimie du baccalauréat S » (IGEN groupe physique-chimie)

Les tâches simples

Il est possible et assez fréquent de ne mobiliser qu'une capacité dans une question. Il s'agit alors de vérifier l'acquisition de connaissances, de savoir-faire ou de procédures. La consigne délimite explicitement le domaine dans lequel la tâche est réalisée. L'élève doit reconnaître une opération classique régulièrement pratiquée durant sa formation. Il s'agit :

- de restitution de connaissances ;
- d'applications plus ou moins directes de procédures qui peuvent pour certains élèves constituer des « automatismes » (calculs, raisonnements courts, manipulation d'outils, réalisation de schémas, *etc.*) ;
- d'extractions simples d'informations ;
- d'exploitations simples d'informations (par exemple vérification d'une proportionnalité entre grandeurs et non recherche d'une relation entre deux grandeurs).

La restitution de connaissances doit être conduite différemment selon que l'épreuve est prévue avec ou sans calculatrice. Si celle-ci est autorisée, le mode de questionnement doit prendre en compte cet aspect et des questions de restitutions simples et directes d'éléments factuels du cours (énoncé d'une formule sans contexte, d'une définition, *etc.*) sont à éviter.

Les tâches complexes

Introduites dans le cadre du socle commun, les tâches complexes mobilisent des ressources internes (culture, capacités, connaissances, *etc.*) et externes (aides méthodologiques, protocoles, fiches

techniques, ressources documentaires, etc.). Une question mobilisant la compétence « Extraire et exploiter des informations » (dont les contours sont explicités dans le préambule du programme de la classe de terminale S) ou une question amenant l'élève à effectuer une tâche articulant plusieurs éléments relevant de registres différents peuvent ainsi constituer une tâche complexe. La résolution de problèmes et l'analyse et/ou la synthèse de documents scientifiques peuvent également servir de support à une tâche complexe.

Graduation des tâches

Afin d'analyser le sujet, une graduation des tâches en 4 niveaux de difficulté est proposée en annexe 2. Un sujet doit comporter des questions de difficultés différentes avec un nombre suffisant de questions de difficulté 1 et 2 permettant à un élève moyen d'obtenir une note satisfaisante. Par contre, quelques tâches ou questions de difficulté 3 ou 4 doivent pouvoir valoriser une bonne maîtrise de la démarche scientifique.

Analyse d'un exercice

La nature des tâches mises en œuvre doit être diversifiée dans la globalité de l'épreuve, l'annexe 3 exemplifie la typologie des tâches possibles. Une progressivité dans le niveau de difficulté des tâches doit aussi être assurée quand l'exercice comporte plusieurs questions.

Une analyse *a posteriori* de la « qualité » d'un exercice et d'un sujet doit être menée question par question, afin d'identifier la nature simple ou complexe de la tâche demandée, la typologie de la tâche, le niveau de difficulté associée et les compétences dominantes mises en œuvre pour réaliser la tâche. Cette analyse doit permettre de s'assurer que, dans un exercice donné, les questions et leur enchaînement satisfont bien aux critères décrits dans ce document (part des connaissances, diversité des compétences, variété des modes de raisonnement, progressivité dans la difficulté, part de l'autonomie et des prises d'initiative).

Descripteurs des niveaux de difficulté d'une tâche (ou question)

La difficulté d'une tâche n'est pas uniquement liée au niveau d'autonomie laissé à l'élève. Elle peut aussi être associée à un niveau d'abstraction élevé ou bien à un formalisme (vocabulaire, symbole, démonstration, calculs) dont la maîtrise par les élèves est susceptible d'être imparfaite. Les « changements de registres » qui imposent d'établir des liens entre le « monde réel » et le « monde des théories et des modèles » peuvent constituer également une source de difficultés. Pour décrire le niveau de difficulté d'une question, une échelle ordinale graduée de 1 à 4 a été expérimentée. D'une manière générale, dans l'évaluation de la difficulté d'une question, il convient de prêter attention à la manière dont la question est rédigée et de prendre en compte les indicateurs suivants :

- s'agit-il de la reproduction d'une procédure standard ou donnée ?
- faut-il mettre en œuvre une stratégie de résolution ? Est-ce une question ouverte ? Nécessite-t-elle d'utiliser des résultats antérieurs de l'exercice ? . . .
- y-a-t-il un « changement de registre » : monde réel-monde des théories et des modèles et vice et versa (part d'abstraction) ?
- quel est le poids du formalisme ? (vocabulaire, symbole, calculs. . .)
- faut-il faire preuve d'autonomie d'initiative, prendre des décisions ?

Descripteurs des 4 niveaux de difficulté :

- Niveau 1 : question n'amenant à effectuer aucun raisonnement (par exemple les questions de restitution directe de connaissances, ou d'application numérique).
- Niveau 2 : question amenant l'élève à effectuer un raisonnement peu élaboré, (tâches simples ne demandant ni raisonnement qualitatif/quantitatif à plusieurs étapes ni formalisme spécifique, type application directe d'une loi).
- Niveau 3 : question amenant l'élève à effectuer un raisonnement moyennement élaboré, (tâches demandant un raisonnement qualitatif/quantitatif à étapes avec une place modérée du formalisme dédié).

- Niveau 4 : question amenant l'élève à effectuer un raisonnement élaboré. (tâches demandant un raisonnement qualitatif/quantitatif avec de nombreux paramètres d'influence (plusieurs étapes, causes multifactorielles, ramifications,..) avec éventuellement mais pas nécessairement une place notable du formalisme dédié).

Exemples de typologie de tâches

Tâches « numériques ». (ou manipulant des nombres)

- effectuer une application numérique
- maîtriser les chiffres significatifs
- convertir des unités
- prédire l'influence d'une grandeur dans une expression littérale par une approche numérique
- ...

Tâches portant sur des grandeurs littérales. (ou manipulant des grandeurs exprimées sous forme littérale ou symbolique)

- prédire l'influence d'une grandeur dans une expression littérale
- étudier une fonction
- effectuer des calculs sur des scalaires
- manipuler des grandeurs algébriques
- procéder à un calcul vectoriel
- résoudre une équation différentielle $y' = C^{ste}$
- procéder à des bilans quantitatifs à partir d'équations chimiques
- ...

Utilisation de représentations, de codages symboliques. (encodage, décodage de l'information)

- lire un graphique
- utiliser un tableau
- tracer un graphique
- élaborer un tableau
- représenter un édifice chimique
- utiliser des modèles de représentations en chimie
- écrire une équation chimique
- utiliser du formalisme des flèches dans un mécanisme
- réaliser des schémas explicatifs
- ...

Raisonnements/procédures.

- mettre en œuvre un raisonnement faisant appel de manière plus ou moins directe à la règle des proportions
- procéder à une analyse dimensionnelle
- raisonner qualitativement dans le domaine de la physique : effet d'une force sur un mouvement, influence de l'air sur une chute, analyse énergétique qualitative, ...
- raisonner qualitativement dans le domaine de la chimie : effet d'un facteur cinétique, prévision de la structure d'une molécule à partir de l'analyse d'un spectre, ...
- ...