

SESSION 2009

**CONCOURS INTERNE
DE RECRUTEMENT DE PROFESSEURS AGRÉGÉS
ET CONCOURS D'ACCÈS A L'ÉCHELLE DE RÉMUNÉRATION**

Section : SCIENCES PHYSIQUES
Option : PHYSIQUE ET CHIMIE

COMPOSITION AVEC EXERCICES D'APPLICATION

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 : *Hormis l'en-tête détachable, 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.*

Tournez la page S.V.P.

CHIMIE ET AVENIR

Omniprésente dans notre quotidien comme dans presque tous les domaines de réalisation industrielle, la chimie se doit de relever les défis environnementaux du monde actuel, pour assurer du mieux possible l'avenir de la planète. La médecine et la pharmacologie doivent aussi une partie de leurs progrès à ceux de la chimie, qui contribue donc indirectement à l'avenir des hommes.

Nous aborderons dans ce sujet quelques aspects de l'analyse de l'environnement, des procédés de recyclage ou de destruction non polluante de produits chimiques et enfin une synthèse organique d'hétérocycles présentant des applications thérapeutiques potentielles.

Ces différentes parties sont indépendantes.

DONNEES

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$(RT/F)\ln 10 = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

$$N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

CNTP (conditions normales de température et pression) : 0 °C et 1 bar

Les gaz seront considérés comme parfaits et les phases condensées non miscibles entre elles.

Masses molaires (g.mol^{-1}):

H	C	O	Cl	Si	S	Br
1	12	16	35,5	28	32	80

Potentiels standard à 298 K et $\text{pH} = 0$:

Couple	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\text{liq})$
$E^\circ(\text{V})$	1,77	1,23	0,69	0,85

$\text{Cd}^{2+}(\text{aq})/\text{Cd}(\text{s})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq})/\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$
-0,40	-0,44	0,77	-0,25	0,15

$\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})/\text{Mn}(\text{s})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$
1,23	-1,17	0,34	-0,13

Produits de solubilité à 298 K :

$$\text{pK}_{s1}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$$

$$\text{pK}_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$$

Constantes de stabilité de complexes à 298 K :

$$\log \beta_1([\text{FeSO}_4]) = 2,5$$

$$\log \beta_2([\text{FeSO}_4]^+) = 4,0$$

Constantes d'acidité à 298 K :

H_2SO_4 : première acidité forte puis $\text{pK}_{a2} = 2,0$

Grandeurs thermodynamiques à 298 K :

	SiC(s)	SiO ₂ (liq)	C(graphite)	CO(g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-65	-903		-111
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	17	46	6	198

PREMIERE PARTIE ACCUMULATION DES POLLUANTS DANS LES MILIEUX NATURELS

Pour décrire l'accumulation d'une substance dans un milieu biologique déterminé, on utilise le *facteur de bioaccumulation* (FBC) défini comme le rapport (sans dimension) de la concentration ou teneur en un composé dans un être vivant sur la concentration ou teneur en ce même composé dans le milieu environnant.

I. Cas du mercure

Le mercure est présent sous différentes formes, à l'état métallique, comme à d'autres degrés d'oxydation, sous forme de sulfures, séléniures, organométalliques.

Etres vivants	Animaux marins invertébrés	Poissons marins	Plantes marines
FBC	10^5	10^4	10^3

En moyenne dans l'eau de mer, la concentration en élément mercure est de $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$.
La masse volumique moyenne de l'eau de mer est de 1030 kg.m^{-3} .

I.1. Quels sont les trois facteurs dont dépend la masse volumique de l'eau de mer ?

I.2. Calculer la teneur massique moyenne (mg/kg) en mercure dans les poissons de mer.

I.3. Détermination de la concentration en mercure dans l'eau

Une méthode courante est la suivante : l'échantillon contenant du mercure est décomposé dans un mélange chaud d'acide nitrique et acide sulfurique pour obtenir des sels de mercure (II) que l'on soumet ensuite à l'action des ions Sn^{2+} . Le mercure formé est vaporisé et détecté par le spectrophotomètre d'absorption atomique réglé à 253,7 nm. L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration.

I.3.1. Donner la structure électronique fondamentale de valence de l'atome de mercure, sachant qu'il se trouve dans la dernière colonne des éléments de transition et dans la sixième période.

I.3.2. Quelle propriété physique particulière du mercure explique à la fois sa présence dans l'atmosphère et la possibilité de travailler en spectroscopie atomique à vapeur froide ?

I.3.3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction des ions Sn^{2+} avec les ions Hg^{2+} , à 298 K. Commenter le résultat.

I.3.4. Acide nitrique, acide sulfurique et schémas de Lewis

I.3.4.1. Afin d'amener un étudiant de première année d'études post-baccalauréat à écrire correctement un schéma de Lewis de la molécule d'acide nitrique HNO_3 , et sans dénombrer les paires d'électrons, on peut lui proposer de commencer par écrire une structure de Lewis du monoxyde d'azote, NO .

a. Donner la formule de Lewis du monoxyde d'azote.

b. Quelles formules de Lewis peut-on successivement demander à l'étudiant pour l'amener à écrire celle de HNO_3 en n'ajoutant qu'un atome à chaque étape ? Il est demandé de rédiger à la fois les questions posées et les réponses attendues.

c. Indiquer en quoi cette démarche pourrait être l'occasion d'enrichir la notion de liaison covalente acquise en seconde et d'aborder le formalisme des flèches pour symboliser les déplacements d'électrons.

I.3.4.2. Acide sulfurique et dérivés soufrés

- a. Peut-on proposer une démarche similaire pour aboutir à la structure de la molécule d'acide sulfurique ? Pourquoi ?
- b. L'écriture du schéma de Lewis de l'ion thiosulfate, $S_2O_3^{2-}$, par les étudiants conduit parfois à des structures linéaires avec notamment des enchaînements O-O. Proposer une démarche utilisant l'étymologie du nom de cet anion pour aider les étudiants à retrouver facilement une structure de Lewis acceptable.

I.3.5. Afin d'éviter que le mercure ne se fixe sur les parois, les échantillons sont préparés dans des flacons en Téflon[®], c'est-à-dire en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

I.3.5.1. Rappeler le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la polymérisation radicalaire du tétrafluoroéthylène.

I.3.5.2. Une polymérisation radicalaire donne lieu à de nombreuses réactions de transfert.

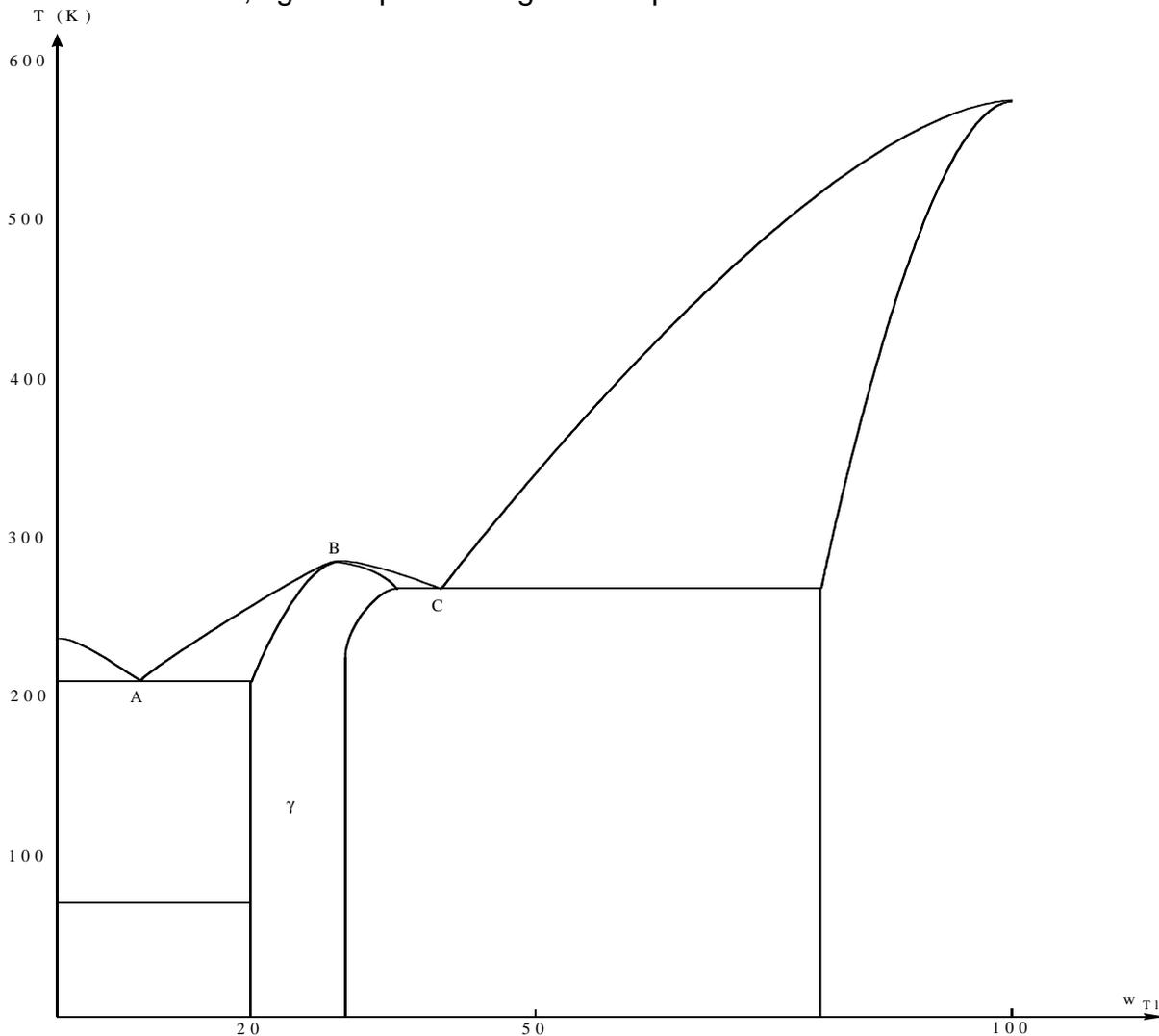
- a. Qu'appelle-t-on réaction de transfert ?
- b. Quelle est la conséquence de ces transferts sur la nature de la chaîne polymère ?
- c. La chaîne polymère de PTFE est parfaitement linéaire : que peut-on en déduire sur les réactions de transferts dans ce cas, ainsi que sur la force de la liaison C-F ?
- d. Compte tenu de cette parfaite linéarité, le PTFE est-il amorphe, faiblement cristallin ou très cristallin ? Donner l'allure de la courbe d'évolution du module d'Young en fonction de la température pour un matériau amorphe et pour un matériau semi-cristallin.
- e. Comment expliquer simplement en termes de comportement des chaînes le phénomène de transition vitreuse et le phénomène de fusion ?

I.4. Une origine du mercure : les alliages

Le mercure peut s'associer à de nombreux éléments, formant des alliages intéressants (semi-conducteurs, liquides pour thermomètres...).

On se propose d'étudier ici les mélanges binaires liquide-solide mercure-thallium, dont le comportement est donné dans le diagramme isobare ($P = 1 \text{ bar}$) ci-dessous.

En abscisse, figure le pourcentage massique en thallium.



Coordonnées des points remarquables :

A(8,6 ; 212,0) B(28,6 ; 287,5) C(40,5 ; 273,5)

Fusion du thallium pur sous 1 bar : 576,7 K

Fusion du mercure pur sous 1 bar : 234,2 K

Transition de phase du mercure sous 1 bar : $T_{\beta \rightarrow \alpha} = 70 \text{ K}$

La phase γ est une solution solide de mercure et thallium.

I.4.1. Une masse de dix grammes d'un mélange constitué à 15 % de thallium est amenée à la température de 150 K. Donner la nature et la masse des phases en présence.

I.4.2. On chauffe régulièrement ce mélange jusqu'à 300 K. Tracer l'allure de la courbe d'évolution de la température en fonction du temps lors de ce réchauffement, en indiquant la nature des phases en présence et des phases qui apparaissent ou disparaissent.

I.4.3. Comment appelle-t-on les mélanges dont la composition est donnée par l'abscisse du point A ? Quelle est leur caractéristique principale ?

II. Cas des substances organiques

Dans la pratique, on manque souvent de données pour déterminer les valeurs de FBC pour des substances telles les hydrocarbures chlorés. On détermine dans ce cas les coefficients de partage octan-1-ol/eau, l'eau et l'octan-1-ol étant des liquides supposés totalement non miscibles :

$$P_{OW} = \frac{[X]_{\text{octanol}}}{[X]_{\text{eau}}}$$

Sont réunies dans le tableau ci-dessous quelques valeurs de $\log P_{OW}$:

Benzène	Chlorobenzène	Hexachlorobenzène	Pentachlorophénol	Acétone	Ethanol
2,13	2,84	6,18	5,01	-0,24	-0,32

II.1. En supposant que les composés organiques s'accumulent surtout dans les tissus adipeux, peut-on établir un lien qualitatif entre l'évolution du FBC et celle du coefficient de partage ?

II.2. Etude du coefficient de partage du pentachlorophénol (PCP)

Le PCP présente des propriétés fongicides utilisées dans la protection du bois. On le retrouve donc fréquemment dans les effluents industriels. Une étude complète a été menée par des chercheurs de l'Institut National de Recherche sur l'Eau du Canada, de la manière suivante.

On prépare des mélanges de quatre types (A,B,C,D) en PCP, eau et octan-1-ol. Pour chaque mélange, on ajuste le pH de la phase à l'une des 16 valeurs choisies entre 1,2 et 13,5. On obtient donc $4 \times 16 = 64$ mélanges différents, que l'on soumet chacun aux opérations ci-après.

Après 1 h 30 de centrifugation du mélange, on laisse reposer le système pendant 12 h. On sépare ensuite les deux phases. A la phase aqueuse, on ajoute 1,0 g de soude (NaOH) solide et, après dissolution, 1,5 mL d'anhydride acétique et 5 mL de toluène. Après réaction sous agitation pendant 1 h 15, on récupère la phase organique que l'on analyse par chromatographie en phase gaz.

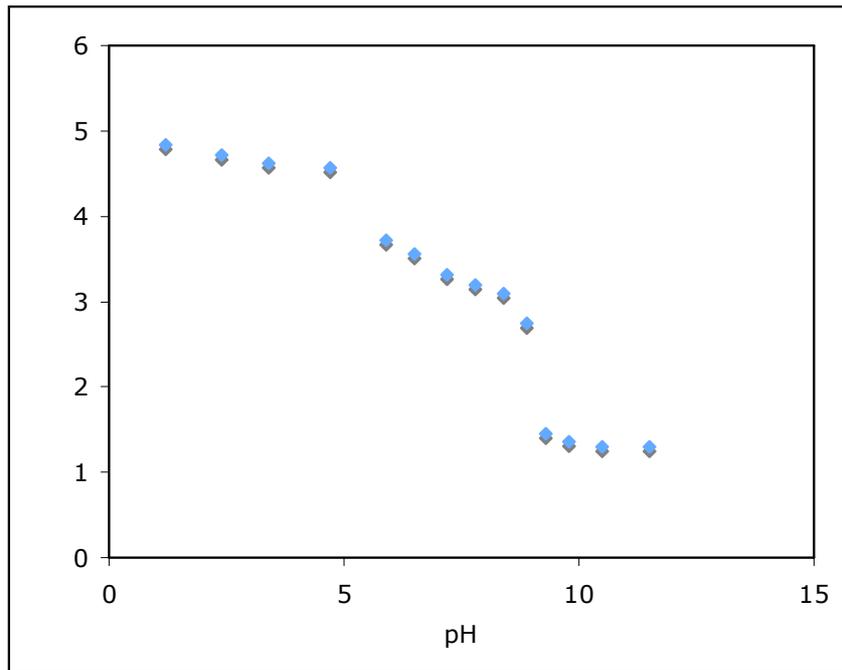
Mélange	A	B	C	D
Masse de PCP / mg	0,02	0,1	0,2	1,0
Volume d'octan-1-ol / mL	2	10	2	10
Volume d'eau / mL	200	200	200	200

II.2.1. Donner la formule semi-développée du pentachlorophénol (PCP, que l'on pourra noter ArOH).

II.2.2. Le PCP est un acide faible de $pK_a = 4,8$. Le phénol est un acide de $pK_a = 9,9$. Comment expliquer cette différence d'acidité ?

II.2.3. Dans le cas du mélange A, à $pH = 1,2$, on trouve une valeur de $\log P_{OW}$ égale à 4,74. En déduire les concentrations en PCP dans chacune des phases. Pourquoi le volume d'eau est-il beaucoup plus grand que celui d'octan-1-ol ?

II.2.4. La courbe suivante montre l'évolution du coefficient de partage avec le pH de la phase aqueuse.



- a. Commenter la décroissance nette observée autour de $\text{pH} = 5$.
- b. Sachant que les solutions à pH élevé sont riches en soude, proposer une explication à la deuxième phase de décroissance observée vers $\text{pH} = 9$.
- II.2.5. a. Un élève de première scientifique vous présente cette publication comme base de travail pour l'épreuve de TPE : comment lui expliquer les différentes opérations mises en jeu, de la centrifugation à l'analyse, en faisant référence à ses connaissances en chimie ?
- b. Un étudiant de deuxième année de classes préparatoires présente dans le cadre des TIPE les résultats de cette publication. Proposer quatre questions à lui poser afin de vérifier qu'il a bien compris ces différentes opérations et qu'il a un regard critique sur ce procédé.
- c. Proposer la réponse attendue de la part de cet étudiant aux questions concernant des notions non abordées en a.
- II.2.6. En réalité, ces 64 déterminations ont été réalisées deux fois chacune. Pour chaque valeur de pH , on a donc déterminé 8 valeurs de $\log P_{\text{OW}}$, dont on fait une moyenne.
- a. Définir la justesse (ou précision) d'une méthode expérimentale. Quelle grandeur permet de l'évaluer ?
- b. Définir l'exactitude d'une mesure expérimentale. Que fait-on calculer aux élèves pour l'évaluer ?
- c. Pour faire comprendre aux élèves la différence entre ces deux notions, on peut représenter les huit résultats par des points d'impact sur une cible, centrée sur la valeur attendue pour la grandeur mesurée. On distingue alors les quatre cas suivants :
1. bonne justesse et bonne exactitude
 2. bonne justesse et mauvaise exactitude
 3. mauvaise justesse et bonne exactitude
 4. mauvaise justesse et mauvaise exactitude
- Représenter ces quatre cibles.

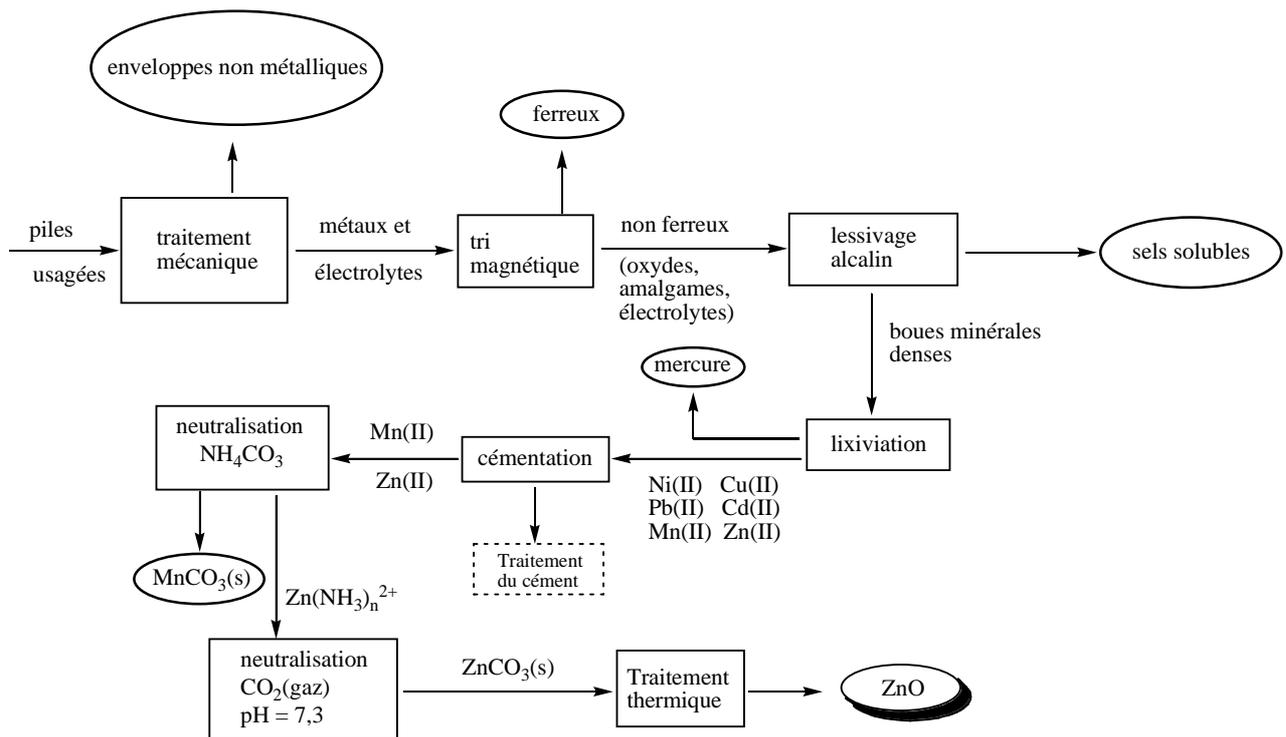
DEUXIEME PARTIE **RECYCLAGE DES PILES USAGEES**

I. Généralités

- I.1. a. Quel savant, et à quelle époque, a conçu le premier générateur électrochimique ?
Quelle en était la conception ?
- b. Les élèves peuvent être tentés d'assimiler cette pile à la pile Daniell. Quels sont les couples effectivement mis en jeu dans chacune de ces piles? Quelles analogies et différences peut-on leur proposer entre cette première pile citée en I.1.a. et les générateurs électrochimiques qui figurent dans leur cours ?
- I.2. Piles commerciales usuelles
- a. Qu'est-ce qui distingue la pile Leclanché d'une pile alcaline ?
- b. Comment expliquer les fuites parfois observées sur les piles bâtons ?

II. Quelques aspects d'un procédé de valorisation des piles usagées

Les principales étapes d'un procédé de traitement des piles usagées par la société française RECUPYL SA sont les suivantes :

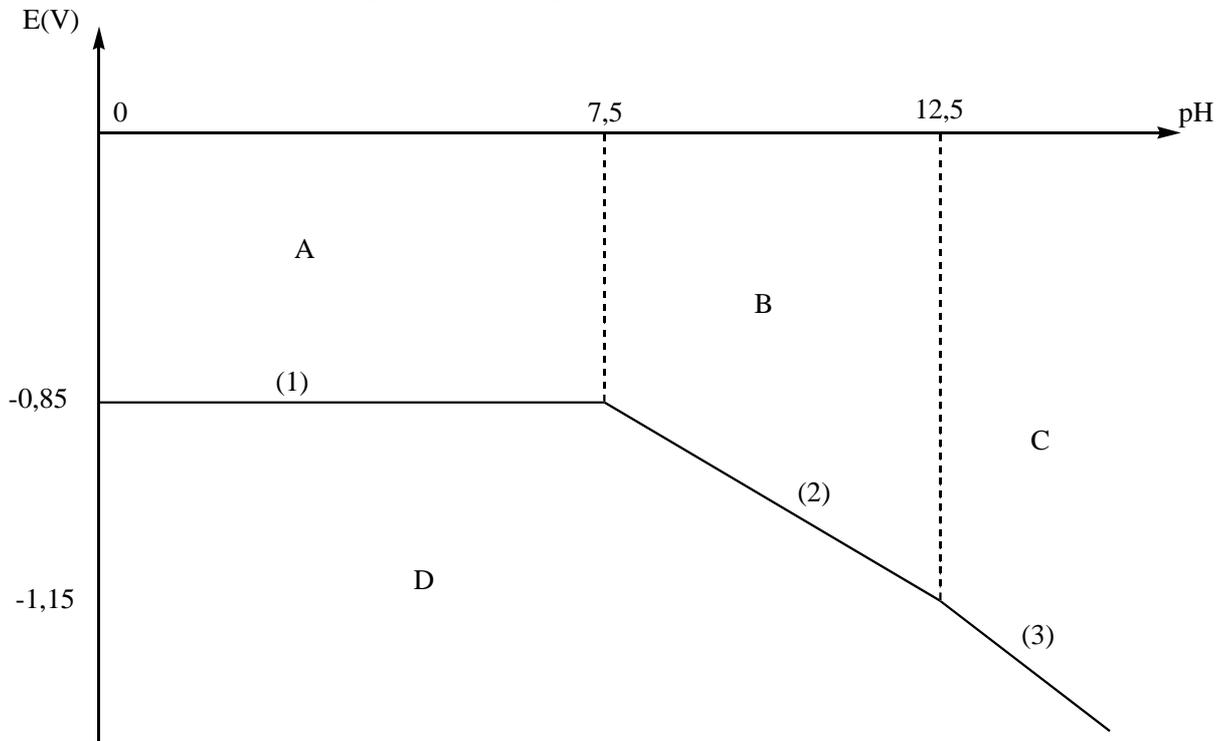


II.1. Etape de lixiviation

Le résidu de lessivage comporte des hydroxydes métalliques ainsi que des particules métalliques fines. La lixiviation est effectuée au moyen d'acide sulfurique concentré à pH proche de 1.

II.1.1. *Diagramme E-pH du zinc*

On donne le diagramme potentiel-pH de l'élément zinc pour une concentration totale en solution $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



- Identifier les domaines de prédominance ou existence des espèces concernées : Zn(s) , $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ et $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}(\text{aq})$.
- A partir de ce diagramme, retrouver la valeur du potentiel standard du couple $(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn(s)})$ et la pente du segment (3).

II.1.2. *Lessivage et lixiviation*

- A quelle condition sur le pH du lessivage alcalin n'élimine-t-on pas l'élément zinc au degré (II) ?
- Quelles sont les deux réactions qui se produisent lors de la lixiviation acide des boues contenant entre autres Zn et Zn(OH)_2 ? On justifiera la réponse avec le diagramme tracé.

II.2. Cémentation

II.2.1. Définir ce terme.

II.2.2. Quel réactif sera-t-il judicieux de choisir pour cette étape ? Pourquoi le choisir sous forme de poudre ?

II.2.3. Qu'est-ce que le ciment ? Que contient-il ici ?

II.2.4. Quelle expérience spectaculaire peut-on montrer aux élèves en relation avec ce procédé ?

TROISIEME PARTIE **LE CARBURE DE SILICIUM**

On peut estimer qu'entre 20 et 30 % du PNB de la plupart des pays industrialisés sont directement issus de la catalyse, et cette part est en croissance puisque les procédés catalytiques en général sont moins consommateurs d'énergie et produisent moins de polluants. Le carbure de silicium est un matériau dont les propriétés physiques et chimiques particulières permettent l'utilisation comme support de phase active en catalyse hétérogène.

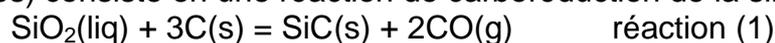
I. Structure cristalline du carbure de silicium

Le carbure de silicium SiC existe sous de nombreuses formes cristallines (polytypes). La phase β cristallise dans le réseau CFC de type blende. On donne $r_{\text{Si}} = 115 \text{ pm}$ et $r_{\text{C}} = 77 \text{ pm}$.

- I.1. Décrire et dessiner la maille cristalline représentative du solide SiC.
- I.2. Quelles sont les coordinences de Si et C dans cette structure ?
- I.3. Quel type d'interaction assure la cohésion d'un tel solide ?
- I.4. Donner la relation entre a , paramètre de maille et les rayons des deux atomes.
- I.5. Définir et calculer la compacité d'une telle structure. Commenter le résultat obtenu.
- I.6. Calculer la masse volumique du carbure de silicium ; exprimer le résultat en g.cm^{-3} .

II. Préparation du carbure de silicium

Le procédé industriel courant de préparation de SiC (utilisé aussi comme abrasif ou additif dans les céramiques) consiste en une réaction de carboréduction de la silice vers $1800 \text{ }^\circ\text{C}$:

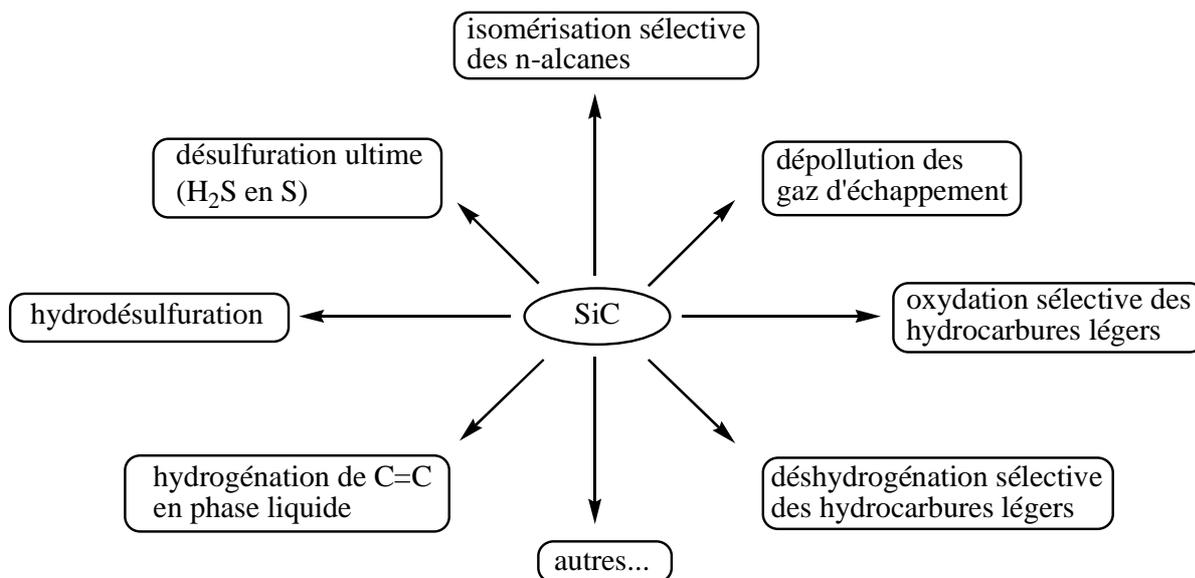


- II.1. Que signifie l'approximation d'Ellingham ? On se placera dans le cadre de cette approximation dans toute la suite.
- II.2. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur la constante de cet équilibre ?
- II.3. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température T .
- II.4. On demande souvent aux étudiants le calcul de la température d'inversion.
 - a. Définir cette température.
 - b. Que répondre à un étudiant qui s'interroge sur le sens physique de cette grandeur ?
 - c. Peut-on la relier aux conditions industrielles de température données ici pour ce procédé ?
- II.5. Calculer la variance du système à l'équilibre dans le cas général. On maintient la température constante et l'on diminue la pression. Quel est l'effet sur l'équilibre (1) ? Quel est l'intérêt de cette méthode ?

II.6. Par ce procédé, la surface spécifique du carbure de silicium obtenu est faible. Définir ce terme de surface spécifique et expliquer en quoi cela constitue un inconvénient pour son utilisation comme support de catalyseur.

III. Utilisations

Le schéma suivant présente différentes réactions catalytiques utilisant le carbure de silicium comme support de phase active. Il pourrait être présenté à des élèves de terminale S, en fin d'année, afin de proposer une synthèse partielle de notions vues en première et en terminale.



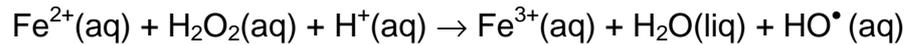
En s'appuyant sur les extraits des programmes de première et terminale scientifiques qui figurent en annexe, proposer une activité au cours de laquelle les élèves devront relier les informations de ce schéma, les connaissances acquises pendant ces deux années, en lien avec les objectifs des parties de programme concernées. On s'attachera à mettre en évidence à la fois les questions posées aux élèves et les réponses attendues.

QUATRIEME PARTIE

DESTRUCTION DE POLLUANTS ORGANIQUES DISSOUS DANS L'EAU PAR UN PROCÉDE D'OXYDATION AVANCEE (POA)

Fenton a découvert en 1894 les propriétés oxydantes du mélange $[H_2O_2 + Fe^{2+}]$, appelé depuis « réactif de Fenton ».

En milieu acide ($pH < 3$), la réaction rapide de H_2O_2 avec les ions Fe^{2+} conduit à la formation des radicaux HO^\bullet , selon la réaction :

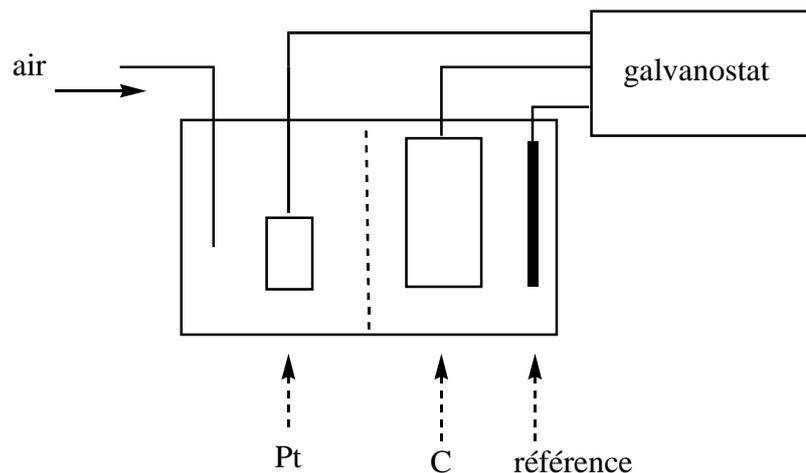


I. Production des radicaux HO^\bullet par le procédé électro-Fenton

Ce procédé consiste à produire in situ et de manière catalytique le réactif de Fenton, à partir de dioxygène dissous et d'ions fer (III).

I.1. Dispositif expérimental

On peut schématiser le dispositif comme suit :



La cellule d'électrolyse contient une solution aqueuse contenant les polluants organiques dissous.

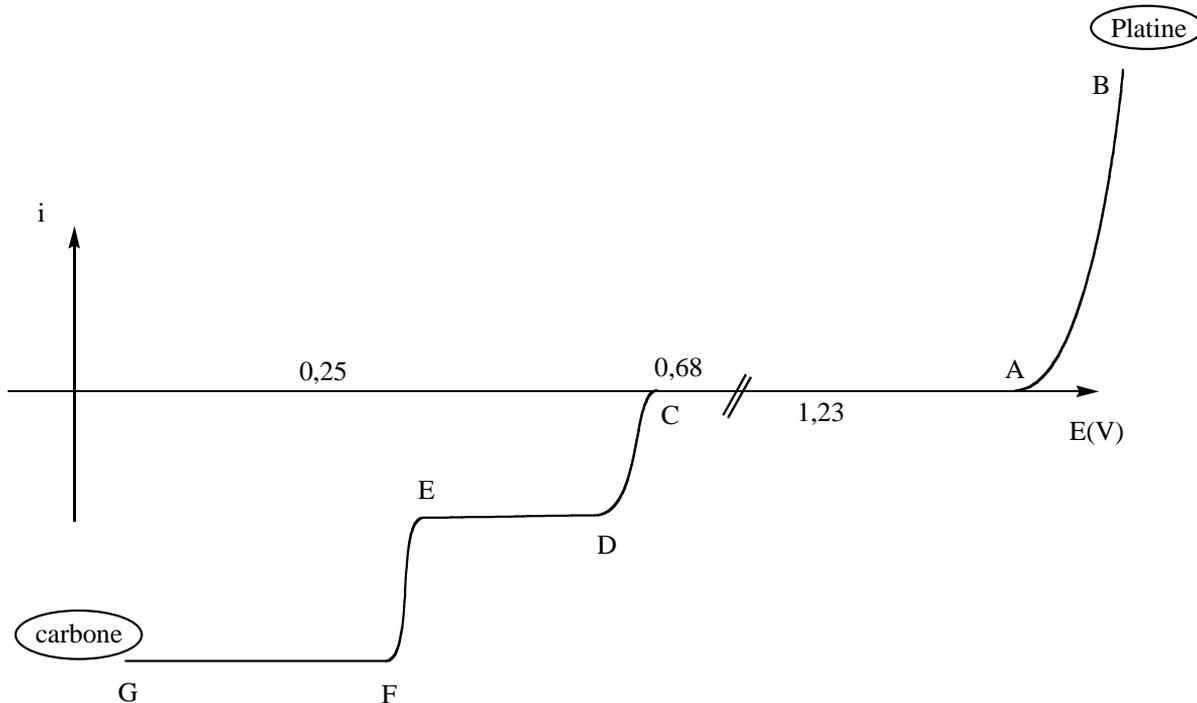
Cette solution contient de l'acide sulfurique, du sulfate de fer (III) et du sulfate de sodium.

On utilise ici un montage comparable au « montage à trois électrodes » couramment employé pour réaliser des tracés de courbes $i = f(V)$, afin de pouvoir fixer le potentiel de l'électrode de carbone.

- I.1.1. Schématiser complètement ce montage à trois électrodes en faisant figurer notamment les deux multimètres et leur fonction.
- I.1.2. Justifier la nécessité de l'utilisation d'une électrode auxiliaire (ou contre-électrode).
- I.1.3. Citer deux électrodes de référence couramment employées dans les séances de travaux pratiques. Expliquer, en s'appuyant sur la constitution de l'une d'entre elles, en quoi elle peut servir de référence.

I.2. Les réactions aux électrodes

Le dispositif expérimental a été donné ci-dessus en I.1. On s'appuie sur le tracé qualitatif ci-dessous des courbes intensité-potentiel.



Le couple (O_2/H_2O_2) de potentiel standard 0,69 V est un couple lent sur carbone. On considèrera que les ions du fer sont entièrement complexés par les ions sulfate. Le couple des ions du fer est un couple rapide.

I.2.1. Déterminer l'expression du potentiel standard E° du couple ($[FeSO_4]^+(aq)/FeSO_4(aq)$) en fonction de $E^\circ(Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq))$ et des constantes de formation β_1 et β_2 des complexes mis en jeu.

I.2.2. Application numérique : calculer E° .

I.2.3. Donner l'équation de la réaction électrochimique anodique (portion AB).

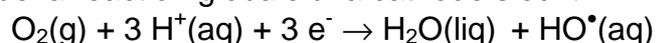
I.2.4. Donner l'équation de la réaction électrochimique relative à la portion CE.

I.2.5. Donner les équations des réactions électrochimiques relatives à la portion EG.

I.3. Bilan de l'électrolyse

I.3.1. On impose à la cathode un potentiel de 0,25 V. Indiquer la (les) réaction(s) de réduction observée(s).

I.3.2. En déduire que la réaction globale à la cathode s'écrit :

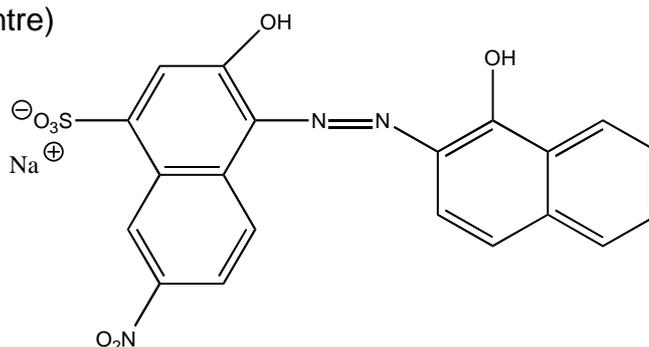


I.3.3. Ecrire alors l'équation donnant le bilan global d'électrolyse ?

I.3.4. Commenter ce procédé en termes environnementaux.

II. Étude de la dégradation d'un colorant par le procédé électro-Fenton

Le noir d'ériochrome T (NET) (formule ci-contre) est un colorant synthétique largement utilisé dans l'industrie textile, dont la dégradation biologique est très difficile.



Nous allons étudier sa dégradation par le procédé électro-Fenton.

L'électrolyse est menée dans les conditions décrites en II. On suit l'évolution de la concentration en NET par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda_0 = 540 \text{ nm}$.

III.1. Détermination de la concentration en NET

- III.1.1. En général, la longueur d'onde de travail correspond au maximum d'absorption de la substance étudiée. Justifier ce choix.
- III.1.2. Quelle grandeur mesure-t-on avec le spectrophotomètre ? Comment la relier à la concentration en NET dans le milieu ?
- III.1.3. On veut proposer à des élèves de terminale S, en travaux pratiques, la détermination d'une concentration c_0 en NET d'une solution S_0 fournie.
 - a. Expliquer avec concision le protocole expérimental.
 - b. La valeur c_0 choisie peut-elle être quelconque ? Pourquoi ?
 - c. En quoi le protocole doit-il être adapté à cette valeur de c_0 ?
 - d. Etablir la liste de matériel nécessaire à cette séance de TP.

III.2. Étude cinétique

On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	1	2	3	4	5
$10^5 \cdot [\text{NET}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	5,00	2,12	0,89	0,38	0,16	0,07

L'équation relative à l'action des radicaux HO^\bullet sur le NET s'écrit :

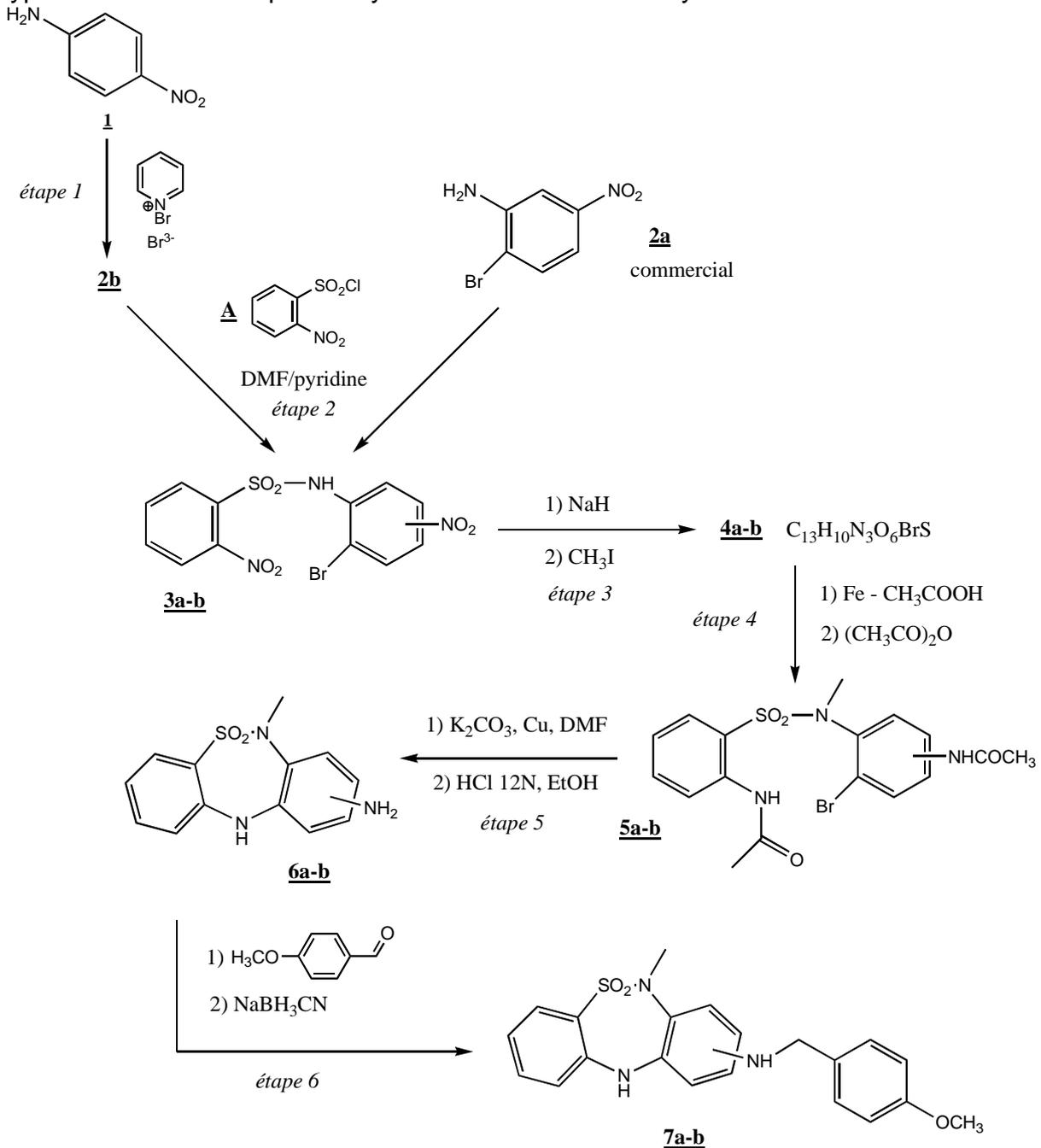


La vitesse de cette réaction peut se mettre sous la forme : $v = k[\text{NET}]^\alpha[\text{HO}^\bullet]^\beta$

- III.2.1. Expliquer pourquoi on peut considérer comme constante la concentration en HO^\bullet au cours du traitement.
- III.2.2. Dédire des résultats expérimentaux l'ordre partiel en NET et la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} que l'on définira.

CINQUIEME PARTIE
SYNTHESE DE COMPOSES D'INTERET PHARMACOLOGIQUE

Beaucoup de dérivés de thiadiazépine présentent des activités pharmacologiques intéressantes (anti-dépresseur, anti-microbien, anti-fongique, analgésique, anti-inflammatoire et anti-tumoral) selon le type de substitution. Les laboratoires de Chimie thérapeutique sont donc amenés à préparer des familles de composés afin de trouver le plus efficace dans les tests de cytotoxicité. Nous nous proposons donc ici d'étudier une synthèse de dérivés de type dibenzothiadiazépine d'oxyde selon le schéma de synthèse suivant :



I. L'étape 1 : bromation d'un cycle aromatique

Une solution de tribromure de bromopyridinium (22 mmol) dans le THF (50 mL) est ajoutée goutte à goutte à une solution de 4-nitroaniline **1** (22 mmol dans 25 mL de THF). Après 12 h d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est traité, puis la phase organique est séchée et le solvant évaporé. On récupère alors une huile jaune que l'on purifie par chromatographie sur colonne (éther de pétrole/acétate d'éthyle 85/15), afin d'obtenir avec un rendement de 89 % le composé **2b** sous forme d'une poudre jaune dont la température de fusion est de 106 °C.

- I.1. Le composé **1** est aromatique. Quels critères permettent d'attribuer le caractère aromatique à un composé ?
- I.2. Rappeler les conditions opératoires usuelles de bromation du benzène, ainsi que le mécanisme de cette réaction.
- I.3. Donner la structure du composé **2b** et justifier l'orientation de la bromation de **1**. Pourquoi ne procède-t-on pas à la préparation du composé **2a** (2-bromo-5-nitroaniline) de la même manière ?
- I.4. Pourquoi est-il nécessaire de sécher la phase organique ? Comment procède-t-on ?
- I.5. a. Comment réalise-t-on une chromatographie sur colonne ? Expliquer le principe de cette opération de purification.
b. Afin de déterminer l'éluant optimal de chromatographie sur colonne, on réalise au préalable une étude par CCM. On dispose de deux produits P₁ et P₂ à séparer, de deux solvants totalement miscibles (cyclohexane et acétate d'éthyle par exemple) et du matériel pour CCM.
Imaginer un scénario pour une séance de TP réalisable dès la classe de seconde permettant de montrer la plus ou moins grande efficacité de la séparation selon les conditions d'élution.
- I.6. Peut-on proposer une explication qualitative au fait que le produit pur soit un solide alors qu'avant chromatographie on avait un mélange huileux ? On pourra considérer le mélange étudié comme binaire et accompagner les explications d'un schéma.

II. L'étape 2

On ajoute lentement le chlorure de sulfonyle **A** (18 mmol) à une solution de **2a** (15 mmol) dans le DMF, en présence de pyridine (base faible). Après 5 h de chauffage, on évapore le solvant, on fait précipiter par addition d'eau un solide que l'on récupère par filtration et que l'on recristallise dans l'éthanol à 95 %.

Le composé **3a** est obtenu avec un rendement de 91 % et identifié par spectroscopie : le spectre RMN ^1H dans CDCl_3 présente les signaux ci-dessous, tous d'intégration 1H.

δ (ppm)	7,70	7,75	7,82	7,91	7,98	8,08	8,35	8,64
multiplicité	d	td	td	dd	dd	dd	s	d
Constantes de couplage (Hz)	8,80	1,40 et 7,85	1,40 et 7,85	2,30 et 8,80	1,40 et 7,40	1,40 et 7,40		2,30

On donne les valeurs moyennes des constantes de couplage entre atomes d'hydrogène aromatiques : $^3J_{\text{ortho}} = 7$ à 10 Hz et $^4J_{\text{méta}} = 1,3$ à 3 Hz.

On rappelle les abréviations : s = singulet ; d = doublet ; t = triplet. Ainsi, dd correspond à un doublet dédoublé.

- II.1. En considérant que le chlorure de sulfonyle **A** présente une réactivité analogue à un chlorure d'acyle, proposer un mécanisme réactionnel pour cette transformation.
- II.2. Quel est le rôle de la pyridine ?
- II.3. Qu'est-ce qu'une recristallisation ? Comment procède-t-on ? Quels sont les critères de choix du solvant de recristallisation ?
- II.4. Quelle est la masse de composé **3a** obtenue ?
- II.5. Analyser avec soin le spectre RMN.

III. L'étape 6

- III.1. Montrer, en proposant un mécanisme réactionnel, que l'action d'une amine primaire (notée RNH_2) sur un aldéhyde (noté ArCH=O) *en milieu acide* conduit à une imine (RN=CHAr).
- III.2. Les proportions utilisées pour cette étape correspondent à un excès d'aldéhyde (rapport 10 des quantités d'aldéhyde et d'amine au départ).
Montrer que l'on peut commenter ce choix en termes cinétiques et thermodynamiques avec les notions acquises en terminale S.
- III.3. Citer une réaction conduisant à la formation de la liaison C=N à partir de C=O et utilisée couramment en cours de chimie au lycée. Donner le bilan de cette transformation et citer une expérience couramment présentée aux élèves dans laquelle on fait appel à cette réaction.
- III.4. Citer un composé de réactivité analogue à celle de NaBH_3CN .
- III.5. Il faut isoler l'imine (obtention et filtration d'un solide) du mélange réactionnel avant de le soumettre à l'action de l'hydrure. Donner deux raisons à cette précaution opératoire.
- III.6. Proposer un mécanisme réactionnel simplifié relatif à l'action de NaBH_3CN , suivie d'une hydrolyse basique.

II - La chimie créatrice

(Durée indicative: 11 h de cours, 4 ou 5 TP)

Objectifs

L'objectif de cette partie est de faire apparaître qu'une formule chimique a du sens pour un chimiste, qu'elle évoque des propriétés physiques et chimiques, qu'elle est un outil qui lui permet de rationaliser et de prévoir le comportement des espèces chimiques. Les molécules organiques ont été choisies pour atteindre cet objectif.

L'élève met en évidence lors d'un travail expérimental complété par un travail documentaire que les molécules de la chimie organique comportent un squelette carboné et éventuellement un ou plusieurs groupes caractéristiques (groupes fonctionnels).

La démarche consiste ensuite à développer la lecture des squelettes carbonés en montrant leur diversité, leur influence sur les propriétés des molécules et à présenter des modifications possibles de ces squelettes carbonés: allonger, raccourcir, ramifier, cycliser ou déshydrogéner. Les applications industrielles choisies pour illustrer ces modifications sont empruntées tout particulièrement à la chimie du pétrole qui conduit aux carburants et aux polymères.

Dans cette partie, l'objectif est aussi d'initier à la réactivité sous deux aspects: exploration du champ de réactivité d'une famille de composés (en l'occurrence les alcools), et synthèses montrant le passage d'un groupe caractéristique à un autre. Les synthèses effectuées mettent en œuvre les techniques de base d'un laboratoire de chimie. Elles conduisent à préciser à nouveau les règles de sécurité et de protection de l'environnement. Chaque fois que possible, des applications industrielles sont présentées.

La chimie est créatrice de ses objets comme l'illustre la multitude et la diversité des molécules ainsi que la richesse de leurs applications.

Cette partie du programme permet aussi à l'élève d'élargir sa culture scientifique.

A - LA CHIMIE ORGANIQUE : DE SA NAISSANCE À SON OMNIPRÉSENCE DANS LE QUOTIDIEN

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	CONNAISSANCES ET SAVOIR-FAIRE EXIGIBLES
Travail documentaire*: - composition des espèces chimiques organiques (importance quantitative des éléments C et H principalement), - histoire de la chimie organique sous l'angle des découvertes et des hommes, - mise en évidence de la multitude et de la diversité des molécules en chimie organique (nombre de molécules, nombre d'espèces organiques synthétisées chaque année, etc.), - importance économique de la chimie organique.	1 - Qu'est-ce que la chimie organique? Cerner le champ de la chimie organique. Ressources naturelles: photosynthèse, synthèses biochimiques et hydrocarbures fossiles.	Savoir que les molécules de la chimie organique sont constituées principalement des éléments C et H. À l'aide des règles du "duet" et de l'octet, décrire les liaisons que peut établir un atome de carbone avec ses atomes voisins.
	2 - Le carbone élément de base de la chimie organique Comment l'atome de carbone établit-il des liaisons avec d'autres atomes?	
	3 - Quelques dates dans l'histoire de la chimie organique	
	4 - L'omniprésence de la chimie organique	

* Activités pouvant donner lieu à l'utilisation des technologies de l'information et de la communication

Commentaires

L'esprit de cette partie est de montrer, en réinvestissant le programme de la classe de seconde (en particulier la première partie), l'importance de la chimie de synthèse (l'homme reproduit des espèces naturelles et crée des espèces chimiques nouvelles).

Les représentations de Lewis des molécules permettent d'identifier les liaisons simple, double et triple et de préciser leur orientation dans l'espace.

La présentation de l'histoire de la chimie organique et la recherche documentaire correspondante se prêtent particulièrement bien à des entrées historiques en y associant les chimistes concernés: la théorie de la "force vitale", l'histoire de la détermination de la formule et de la structure du benzène, la croissance vertigineuse de la chimie organique après 1827 (date à laquelle F. Wöhler effectue la synthèse de l'urée) grâce à la synthèse de nouvelles molécules (colorants, médicaments, parfums synthétiques, etc.).

B - APPRENDRE À LIRE UNE FORMULE CHIMIQUE

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	CONNAISSANCES ET SAVOIR-FAIRE EXIGIBLES
<p><i>Expériences visant à montrer l'importance du squelette carboné, du groupe caractéristique et leur rôle respectif sur les propriétés physiques et chimiques: tests de solubilité, tests de caractérisation.</i></p> <p>Travail documentaire de sensibilisation aux différentes représentations de molécules (y compris des molécules biologiques en lien avec le programme de SVT) faisant apparaître différents types de squelettes et faisant émerger la notion de groupe caractéristique*. <i>Éléments de nomenclature, isomérisie, (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus et aux molécules de type CHA=CHB), modèles moléculaires et logiciels de simulation*.</i></p> <p>Activités documentaires, utilisation de cédéroms, vidéos et expériences de cours permettant d'illustrer les transformations des pétroles (par reformage, craquage catalytique et vapocraquage) et la polymérisation en spécifiant les produits obtenus (carburants et polymères) ainsi que leurs nombreuses applications*.</p> <p><i>Illustration expérimentale du champ de réactivité des alcools.</i></p> <p><i>Synthèses permettant de réinvestir et d'acquérir des techniques expérimentales au laboratoire et d'illustrer la réactivité de molécules sous l'angle du passage d'un groupe à un autre avec caractérisation du groupe obtenu.</i> Applications industrielles.</p>	<p>1 - Introduction</p> <p>Une molécule organique comporte un squelette carboné et éventuellement des groupes caractéristiques.</p> <p>2 - Le squelette carboné</p> <p>a) La diversité des chaînes carbonées</p> <ul style="list-style-type: none"> - Chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique saturée et insaturée. Formule brute, formule semi-développée plane, approche de l'écriture topologique, isomérisie de constitution mise en évidence sur quelques exemples simples de l'isomérisie Z et E. - Influence de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques: température d'ébullition, densité, solubilité (les exemples sont pris sur des chaînes saturées). - Application à la distillation fractionnée. <p>b) La modification du squelette carboné</p> <p>Allonger, raccourcir, ramifier, cycliser, ou déshydrogéner à partir de quelques applications industrielles : chimie du pétrole, polyaddition des alcènes et des dérivés éthyléniques.</p> <p>3 - Les groupes caractéristiques: initiation à la réactivité</p> <p>a) Reconnaître les familles de composés: amine, composé halogéné, alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique.</p> <p>b) Illustrer la réactivité des alcools: oxydation, déshydratation (élimination) passage aux composés halogénés (substitution).</p> <p>c) Passage d'un groupe caractéristique à un autre : quelques exemples au laboratoire et dans l'industrie.</p>	<p>Reconnaître une chaîne carbonée saturée linéaire ou non. Donner le nom des alcanes (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus). Reconnaître la présence d'une liaison double sur une chaîne carbonée (alcènes et dérivés éthyléniques). Donner les formules brute et semi-développée d'une molécule simple. Prévoir les isomères de constitution d'une molécule à partir de sa formule brute (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus).</p> <p>À partir d'un monomère CH₂=CHA, écrire le motif du polymère obtenu par polyaddition: $\text{---}(\text{CH}_2 - \text{CHA})\text{---}_n$</p> <p>Au vu de la formule développée plane d'une molécule, reconnaître les familles de composés suivantes : amine, composé halogéné, alcool, aldéhyde, cétone et acide carboxylique.</p> <p><i>Lors de la réaction d'un alcool, reconnaître s'il s'agit d'une réaction d'oxydation, de déshydratation (élimination) ou de substitution.</i> Connaître les familles de composés obtenus par oxydation ménagée d'un alcool. Écrire la réaction d'oxydation d'un alcool par les ions permanganate en milieu acide.</p> <p><i>Mettre en œuvre au laboratoire une extraction par solvant, un chauffage à reflux, une filtration sous vide, une CCM, une distillation en justifiant du choix du matériel à utiliser.</i> <i>Déterminer la valeur du rendement d'une synthèse.</i></p>

* Activités pouvant donner lieu à l'utilisation des technologies de l'information et de la communication

Commentaires

En menant des expériences au laboratoire, l'élève prend conscience de l'importance du squelette carboné et découvre l'influence de la structure sur quelques propriétés physiques et chimiques: longueur de la chaîne carbonée, structure linéaire ou ramifiée, présence ou non de liaisons doubles, de groupes caractéristiques. L'élève manipule, puis s'interroge. En ayant connaissance des formules chimiques des produits utilisés, il relie ces formules aux propriétés physiques et chimiques observées. La manipulation est complétée par un travail documentaire visant à "apprendre à lire" différentes formules de molécules: différents types de squelettes, eux-mêmes éventuellement porteurs de divers groupes caractéristiques. Plusieurs modes de représentations sont utilisés; en lien avec le programme de SVT des molécules complexes peuvent être présentées. Le programme de la classe de première se limite à la reconnaissance des groupes caractéristiques suivants: -NH₂, -X, -OH, -CO, -CO₂H et aux familles de composés correspondants. Les réactifs de caractérisation utilisés: solution aqueuse de dibrome, 2,4-dinitrophénylhydrazine, réactif de Fehling ou réactif de Tollens, solution alcoolique de nitrate d'argent, ions permanganate, papier pH, permettent d'identifier expérimentalement quelques-uns de ces groupes. Ces tests peuvent donner l'occasion de spécifier les couples oxydant/réducteur mis en jeu; dans des cas simples, ils peuvent donner lieu à l'écriture des réactions chimiques correspondantes. La famille

des acides carboxyliques et celle des amines se prêtent bien à un retour sur les couples acide/base. Les amines ne doivent donner lieu à aucun développement ; il s'agit seulement, en lien avec le programme de SVT, de permettre la reconnaissance du groupe amine d'un acide aminé.

Pour illustrer un champ de réactivité d'une famille de composés, les alcools conviennent bien parce qu'ils permettent de revoir les réactions d'oxydoréduction et parce que ce groupe joue un rôle central en biochimie (en lien avec le programme de SVT). Les synthèses effectuées au laboratoire donnent quelques exemples d'aménagement fonctionnel: l'enseignant illustre sur quelques cas bien choisis, le passage d'un groupe à un autre et inversement (RX/ROH; ROH/dérivés carbonyles) et également le passage des alcools aux dérivés éthyléniques. Les tests caractéristiques précédents permettent d'identifier ces groupes.

Des exemples de modification du squelette carboné et de l'aménagement fonctionnel sont pris dans la chimie industrielle. À propos de la chimie du pétrole, l'enseignant présente les opérations industrielles de craquage catalytique, de vapocraquage et de reformage sans les développer, l'objectif étant limité à mettre en évidence les modifications du squelette carboné sur les produits obtenus. Les polymères obtenus par polyaddition d'alcènes et de dérivés éthyléniques ainsi que les carburants sont choisis comme exemples de transformations des pétroles (ces aspects seront réinvestis dans la partie III: L'énergie au quotidien). Les composés halogénés, importants pour leurs applications industrielles, donnent l'occasion de poser le problème des solvants chlorés et les précautions d'emploi au laboratoire (utilisation et déchets).

IV - CHIMIE - ENSEIGNEMENT OBLIGATOIRE

INTRODUCTION : LES QUESTIONS QUI SE POSENT AU CHIMISTE (1 HCE)

L'objectif de cette introduction est de faire apparaître aux élèves l'importance et la place des activités du chimiste dans le monde contemporain au travers de leurs apprentissages antérieurs et de la perception qu'ils ont de la chimie dans leur environnement quotidien et dans l'industrie. Il s'agit de faire prendre conscience des nombreuses questions auxquelles le chimiste est confronté. Certaines font l'objet du programme de la classe de terminale S, à savoir comprendre les processus d'évolution des systèmes susceptibles de transformations chimiques, les contrôler, maîtriser les protocoles opératoires et disposer d'outils de mesure permettant de réaliser des "contrôles de qualité".

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
Film vidéo, analyse d'un article, intervention d'un chimiste en vue de permettre un questionnement sur la perception des activités du chimiste.	- Inventorier les activités du chimiste et les enjeux de la chimie dans la société. - Dégager quelques questions qui se posent au chimiste dans ses activités professionnelles.	

Commentaires

Le travail du chimiste dans le monde contemporain peut être classé par **types d'activités** dont certaines ont déjà été vues par les élèves au laboratoire : extraire, identifier, analyser, créer, purifier, protéger, recycler, formuler, etc.

Il est envisagé dans cette introduction de dégager quelques préoccupations du chimiste dans la société à travers une réflexion sur le rendement, la durée de fabrication et donc les coûts de production en chimie industrielle (chimie lourde et chimie fine), les impacts sur l'environnement avec le recyclage et l'élimination des matériaux.

L'enseignant s'efforce d'organiser les réflexions et les réponses des élèves en les regroupant et en les classifiant en vue de faire émerger les quatre questions que le programme explore :

- La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ?
- La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ?
- Le sens spontané d'évolution d'un système est-il prévisible ? Et son corollaire, le sens d'évolution d'un système chimique peut-il être inversé ?
- Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

Après avoir donné des éléments de réponse aux trois premières questions, la dernière partie permet de montrer quelques exemples de stratégies mises en œuvre par le chimiste pour résoudre quelques uns des problèmes qu'il rencontre ; les exemples dans cette partie sont essentiellement pris en chimie organique.

Tout comme dans les classes de seconde et de première scientifique, l'entrée par l'expérience et le questionnement des élèves continue d'être privilégiée pour l'introduction de chaque nouveau concept.

D - Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

Exemples pris dans les sciences de l'ingénieur et dans les sciences de la vie (4 TP, 7 HCE)

L'objectif de cette partie est de montrer que le chimiste peut, dans le cas d'une transformation spontanée, en contrôler la vitesse et le rendement. L'exemple des réactions d'estérification et d'hydrolyse sert de support à cette partie et permet de réinvestir les connaissances de l'élève sur la cinétique et sur l'état d'équilibre des systèmes chimiques. Le chimiste peut en particulier déplacer l'état d'équilibre dans un sens choisi, pour améliorer le rendement d'une synthèse.

Le contrôle de l'évolution des systèmes chimiques est illustré par des exemples pris dans l'industrie des parfums, des arômes, des savons et des médicaments et dans le domaine des sciences de la vie.

L'enseignant aborde quelques domaines de la chimie contemporaine dans lesquels les chimistes contrôlent la vitesse et le rendement d'une synthèse en utilisant une espèce plus réactive et un catalyseur.

Quelques exemples de catalyse sont proposés. La catalyse enzymatique, en particulier, contrôle les systèmes chimiques dans les milieux biologiques ; l'élève découvre que ces systèmes obéissent aussi aux lois physico-chimiques.

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
<p><i>Découvrir que les transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse sont lentes, qu'elles conduisent à un état d'équilibre et qu'il est possible de modifier la vitesse et/ou le taux d'avancement final de ces réactions.</i></p>	<p>1. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse</p> <ul style="list-style-type: none"> - Formation d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool, écriture de l'équation de la réaction correspondante, appelée réaction d'estérification. - Hydrolyse d'un ester, écriture de l'équation de la réaction correspondante. - Mise en évidence expérimentale d'un état d'équilibre lors des transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse. - Définition du rendement d'une transformation. - Définition d'un catalyseur. - Contrôle de la vitesse de réaction : température et catalyseur. - Contrôle de l'état final d'un système : excès d'un réactif ou élimination d'un produit. 	<ul style="list-style-type: none"> - Reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques : - OH, - CO₂H, - CO₂R, - CO - O - CO -. - Écrire l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse. - À partir de la formule semi-développée d'un ester, retrouver les formules de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants. - Savoir nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum. - Savoir que les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et que les transformations associées à ces réactions sont lentes. - Savoir qu'un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier l'état d'équilibre du système. - Savoir que l'excès de l'un des réactifs et/ou l'élimination de l'un des produits déplace l'état d'équilibre du système dans le sens direct.
<p><i>Synthèse de l'aspirine à partir d'un anhydride d'acide. Identification par chromatographie sur couche mince.</i></p> <p><i>Synthèse et propriétés d'un savon.</i></p> <p><i>Choix des conditions expérimentales permettant, lorsque plusieurs réactions chimiques interviennent dans une transformation, d'en privilégier une. Exemple d'application : titrage direct de l'aspirine.</i></p> <p><i>Expériences qualitatives sur la catalyse. Recherche documentaire sur la catalyse et ses applications.</i></p>	<p>2. Des exemples de contrôle de l'évolution de systèmes chimiques pris dans l'industrie chimique et dans les sciences de la vie</p> <ul style="list-style-type: none"> - Changement d'un réactif Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool. Hydrolyse basique des esters : applications à la saponification des corps gras (préparations et propriétés des savons, relations structure-propriétés). - Utilisation de la catalyse Catalyse homogène, hétérogène, enzymatique : sélectivité des catalyseurs. 	<ul style="list-style-type: none"> - Calculer le rendement d'une transformation. - Mettre en œuvre au laboratoire, en justifiant le choix du matériel à utiliser : chauffage à reflux, distillation fractionnée, cristallisation, filtration sous vide, chromatographie sur couche mince. - Respecter les consignes de sécurité. - Justifier les étapes d'un protocole - Écrire l'équation de la réaction d'un anhydride d'acide sur un alcool et de l'hydrolyse basique d'un ester. - Savoir que l'action d'un anhydride d'acide sur un alcool est rapide, qu'elle donne un ester et que l'avancement maximal est atteint. - Savoir que l'hydrolyse basique d'un ester est rapide et que l'avancement maximal est atteint. - Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe d'un ion carboxylate à longue chaîne. - Savoir qu'un catalyseur agit sélectivement lors d'une transformation.

Commentaires

En chimie organique, deux nouvelles familles de composés sont introduites : les esters et les anhydrides d'acide. Ceci est l'occasion de développer quelques applications industrielles et de réinvestir les connaissances de la classe de première scientifique concernant les groupes caractéristiques.

La reconnaissance de ces groupes et la nomenclature qui s'y rapporte se fait au fur et à mesure de l'introduction des familles de composés correspondantes, en cours ou en travaux pratiques.

Concernant le contrôle de l'évolution du système, un raisonnement qualitatif permet d'amener l'élève à concevoir que l'ajout d'un des réactifs ou l'élimination d'un des produits entraîne la diminution du quotient de réaction Q_r , ce qui met le système dans une situation où la valeur de Q_r est inférieure à K . Le système évolue donc spontanément dans le sens direct.

Seul l'anhydride d'acide est proposé comme exemple de réactif pour améliorer le rendement de la synthèse d'un ester. Il n'est pas donné de justification sur la réactivité de l'anhydride d'acide comparée à celle d'un acide carboxylique.

Les savons illustrent la réaction d'hydrolyse des esters en milieu basique et ouvrent la porte à un réinvestissement des relations structures-propriétés abordées en classe de première scientifique lors de l'étude des solutions électrolytiques et de l'influence de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques.

Il est exceptionnel de rencontrer des situations réelles où une seule réaction est associée à une transformation, ce qui est l'unique situation connue de l'élève jusqu'alors. Sur un exemple, l'enseignant montre que dans des conditions expérimentales appropriées (température,

concentration des réactifs, pH, etc.), il est possible de privilégier une réaction et donc d'obtenir de façon majoritaire un produit de synthèse ou de faire un contrôle de qualité : il est possible par exemple de vérifier par titrage direct la quantité d'aspirine dans un comprimé en évitant la saponification.

Contrairement aux deux facteurs cinétiques -température et concentration- étudiés dans la première partie, qui agissent sur la probabilité de chocs efficaces entre entités réactives, le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel (les mécanismes réactionnels ne sont pas abordés avec les élèves dans ce programme). Un catalyseur est spécifique à une réaction, il ne modifie pas l'état d'équilibre du système car il accélère à la fois les réactions directe et inverse. Enfin, dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former. L'autocatalyse n'est pas évoquée.