

SESSION 2011

AGRÉGATION
CONCOURS INTERNE
ET CAER

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 dans les îles

Les besoins en matériaux et en nouvelles molécules pour la santé par exemple sont toujours plus grands. On est ainsi amené à exploiter des ressources un peu partout dans le monde. Les territoires insulaires, du fait de leur isolement et parfois de leur éloignement des continents, sont souvent riches de gisements végétaux ou minéraux originaux.

L'exploitation de ces richesses doit être conduite avec un maximum de précautions, les écosystèmes des îles sont fragiles et doivent être protégés.

La chimie a un rôle à jouer en développant des procédés industriels les moins polluants possibles pour exploiter les ressources minérales et végétales, voire pour remplacer ces dernières par des produits synthétiques.

Première partie - Nickel et cobalt de Nouvelle-Calédonie

En 2007, la Nouvelle-Calédonie a produit 110 millions de tonnes de nickel. Elle dispose de gisements constitués de deux types de minerais : les saprolites (appelées garniérites), minerais silicatés dont la teneur en nickel est comprise entre 2,3 et 3 % et les limonites (appelées latérites) contenant 1,34 % de nickel et 0,12 % de cobalt. Ces minerais contiennent aussi du magnésium, du fer, du silicium et bien d'autres éléments chimiques.

Il existe deux grandes voies d'obtention du nickel : le procédé pyrométallurgique et le procédé hydrométallurgique. Nous nous intéresserons plus particulièrement au procédé hydrométallurgique qui permet l'obtention d'oxyde de nickel et de carbonate de cobalt.

Nous étudierons quelques propriétés du nickel et du cobalt et de leurs dérivés.

Données

- Constante d'AVOGADRO : $\mathcal{N} = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- $\mathcal{F} = e\mathcal{N} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,060 \text{ V}$ à $T = 298 \text{ K}$

- Numéros atomiques Z et masses molaires M :

Élément	C	Fe	Co	Ni
Z	6	26	27	28
$M / [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	12,0	55,8	58,9	58,7

- Masse volumique du nickel : $\rho_{\text{Ni}} = 8,90 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

- Produits de solubilité K_s à 298 K :

Composé	Ni(OH) ₂ (s)	Co(OH) ₂ (s)	Fe(OH) ₃ (s)
$\text{p}K_s$	14,7	14,2	38,6

- Potentiels standard des couples oxydant - réducteur, à 298 K :

Couple	H ⁺ / H ₂ (g)	O ₂ (g) / H ₂ O	Ni ²⁺ / Ni(s)
E° / V	0,00	1,23	-0,25

- Enthalpies molaires standard de formation, $\Delta_f H^\circ$, et entropies molaires standard, S° , à 298 K :

Constituant	O ₂ (g)	CoO(s)	Co ₃ O ₄ (s)
$\Delta_f H^\circ / [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	0	-237,9	-891,0
$S^\circ / [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$	205,2	53,0	102,5

A. Du minerai à l'oxyde de nickel et au carbonate de cobalt par hydro-métallurgie

A.1. Les minerais de limonite et de garniérite sont mélangés avec de l'eau, criblés et broyés pour former une boue, appelée pulpe.

Le minerai mis en pulpe est préchauffé à la vapeur et injecté en continu dans un autoclave avec une solution aqueuse d'acide sulfurique, c'est la lixiviation. La haute température dans l'autoclave (270 °C) permet d'accélérer cette extraction et ainsi de traiter une plus grande quantité de minerai.

A.1.1. En contrepartie, cette haute température exige d'opérer sous haute pression, justifier cette nécessité.

A.1.2. Dans le minerai, le nickel est sous forme d'oxyde de nickel.

Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de la lixiviation de NiO(s) par l'acide sulfurique H₂SO₄ en solution aqueuse.

A.2. La pulpe « lixiviée » qui est ainsi obtenue contient des solides (principalement des oxydes de fer et des hydroxydes de fer) et une solution aqueuse où se retrouvent des ions issus de divers métaux dont le nickel et le cobalt mais aussi d'autres métaux non récupérables pour l'exploitation (magnésium, aluminium, chrome, zinc, cuivre...).

Rechercher, à 298 K, dans quel domaine de pH il faut se placer pour que plus de 99 % des ions Fe³⁺ soient précipités sous forme d'hydroxyde de fer(III) sans qu'il y ait formation d'hydroxyde de nickel(II) ou de cobalt(II); on fera les calculs dans le cas où 1,00 L de la solution de lixiviation contient 1,0 × 10⁻² mol d'ions Ni²⁺, 1,0 × 10⁻³ mol d'ions Co²⁺ et 1,0 × 10⁻¹ mol d'ions Fe³⁺.

A.3. Le solide est séparé de la solution liquide appelée « liqueur mère ».

A.3.1. Préciser les deux techniques de séparation qui sont abordées au collège en classe de cinquième.

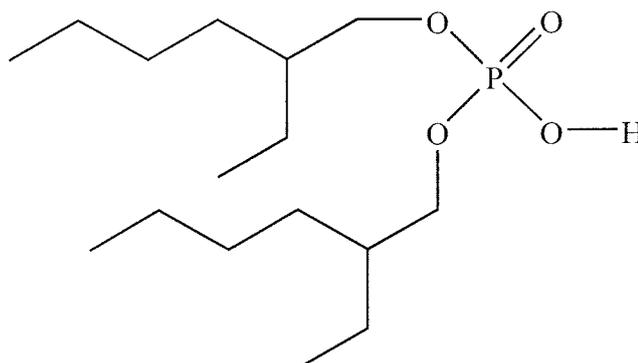
A.3.2. Préciser l'objectif visé par le programme.

A.3.3. Proposer une démarche d'investigation permettant d'atteindre l'objectif visé par le programme.

Préciser la situation déclenchante choisie et les principales étapes de la démarche d'investigation.

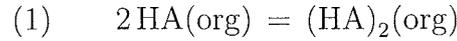
A.4. La liqueur mère est neutralisée par ajout de calcaire et de chaux. Elle contient encore, en plus du nickel et du cobalt, du zinc et du manganèse, ainsi que du magnésium et du calcium. Elle est alors traitée dans une série d'extractions.

La solution utilisée pour l'extraction est constituée d'un hydrocarbure comme solvant contenant de l'acide de di(2-éthylhexyl) phosphorique, représenté ci-dessous et noté HA.



A.4.1. Expliquer pourquoi l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique existe sous forme de dimère dans le solvant organique et représenter la structure du dimère en notant R- le groupe 2-éthylhexyl.

A.4.2. L'équilibre de dimérisation s'écrit

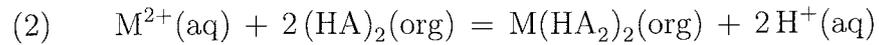


(org) signifie en phase organique.

La constante d'équilibre est $K_D = 1,0 \times 10^4$.

Calculer la fraction de l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique qui est transformé en dimère, lorsque la concentration initiale en HA est $C_O = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A.4.3. Lors de l'extraction d'un cation métallique noté M^{2+} de la solution aqueuse, il se produit la réaction :



(aq) signifie en phase aqueuse et (org) en phase organique.

Pour tester l'efficacité de la séparation entre les ions Co^{2+} et Ni^{2+} , on réalise l'expérience suivante.

- Une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH} = 5,0$, de volume $V_a = 10,0 \text{ mL}$, contient les ions Co^{2+} et Ni^{2+} aux concentrations initiales respectives $C_{\text{Co}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{\text{Ni}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- On l'extrait avec un volume $V_O = 5,0 \text{ mL}$ de la solution organique contenant l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique de concentration $C_O = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- On analyse la phase aqueuse après extraction, on mesure alors des concentrations en ions cobalt et nickel respectives $[\text{Co}^{2+}] = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A.4.3.1. Calculer la fraction des ions Ni^{2+} et celle des ions Co^{2+} extraites par la phase organique.

A.4.3.2. En supposant que l'acide HA non complexé est totalement sous forme de dimère en phase organique, calculer la constante de l'équilibre d'extraction (2), $K_{(2)}^\circ$, dans le cas où le cation est Ni^{2+} .

A.4.4. Les ions sont ensuite extraits de la phase organique par une phase aqueuse d'acide chlorhydrique.

Justifier le passage quantitatif des ions vers la phase aqueuse.

A.5. Après plusieurs cycles d'extractions et des passages sur des résines échangeuses d'ions, on obtient une solution de chlorure de nickel(II) et une solution de chlorure de cobalt(II).

La solution de chlorure de nickel(II) est chauffée à haute température (800°C), on obtient de l'oxyde de nickel(II).

La solution de chlorure de cobalt(II) est traitée par ajout de carbonate de sodium ; il se forme une pulpe de cristaux de carbonate de cobalt(II). Après décantation et filtration, on récupère un gâteau pourpre.

Écrire les équations des réactions qui permettent de modéliser les transformations chimiques décrites.

B. Nickel à l'état solide

Le nickel est fréquemment utilisé pur ou en alliage. Il cristallise selon une structure cubique à faces centrées.

B.1. Représenter la maille conventionnelle du nickel.

B.2. Calculer le paramètre de maille a et le rayon métallique du nickel.

B.3. Le nickel peut former des alliages.

Indiquer la position, dans la maille, des sites interstitiels dans lesquels un atome quelconque pourrait se placer. Distinguer et nommer les deux types de sites.

Exprimer en fonction du rayon métallique du nickel, puis calculer, la taille maximale du rayon d'un atome susceptible de se placer dans chacun de ces sites sans induire de distorsions. Faire l'application numérique.

B.4. L'alliage de fer et de nickel est appelé ferronickel.

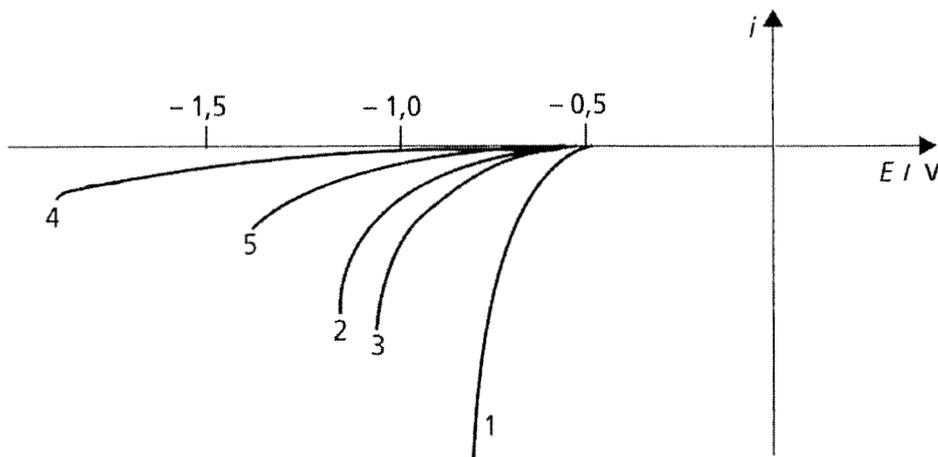
Le rayon métallique du fer est $r_{\text{Fe}} = 124,1 \text{ pm}$.

Indiquer si le ferronickel est un alliage de substitution ou d'insertion, justifier.

C. Dépôt électrolytique de nickel

On réalise le dépôt de nickel à la surface d'une pièce par électrolyse d'une solution de chlorure et de sulfate de nickel(II). Pour éviter le dépôt d'hydroxyde de nickel, la solution est acidifiée.

Afin de déterminer les conditions optimales de dépôt du nickel, on étudie les branches cathodiques des courbes intensité-potentiel pour divers bains, la cathode étant en nickel.



- 1 : pH = 1,2, absence d'ions Ni^{2+}
- 2 : pH = 1,5, absence d'ions Ni^{2+}
- 3 : pH = 1,5, présence d'ions Ni^{2+}
- 4 : pH = 3,5, absence d'ions Ni^{2+}
- 5 : pH = 3,5, présence d'ions Ni^{2+}

C.1. Écrire l'équation de la réaction se produisant à la cathode en l'absence d'ions nickel(II). Donner une raison conduisant au déplacement de la courbe vers les potentiels plus bas lorsque le pH augmente.

C.2. Expliquer pourquoi, à pH donné et à potentiel fixé, la valeur absolue de l'intensité augmente quand on introduit des ions Ni^{2+} dans la solution.

Tournez la page S.V.P.

- C.3.** On réalise le nickelage pour un potentiel fixé à $E = -0,65 \text{ V}$, à $\text{pH} = 4,5$, d'une solution dont la concentration en Ni^{2+} est $C = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
La densité de courant mesurée est $j = -5,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.
La surtension pour la réduction des ions nickel η_{Ni} est donnée par la relation

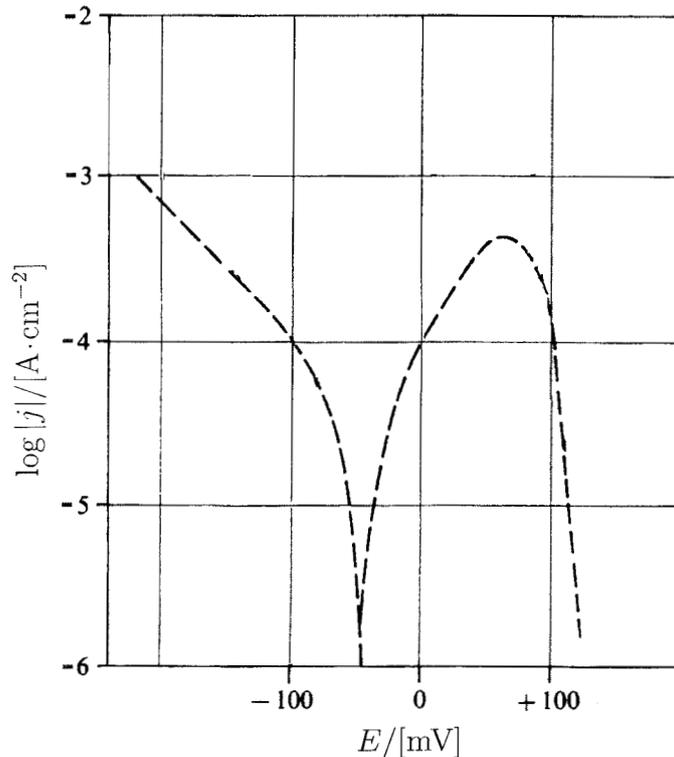
$$\eta_{\text{Ni}} = -0,15 \log |j_{\text{Ni}}| - 0,31$$

avec η_{Ni} en V et j_{Ni} en $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

- C.3.1.** Définir et calculer la surtension pour la réduction des ions Ni^{2+} .
C.3.2. Définir et calculer le rendement faradique pour le dépôt de nickel.
C.3.3. Calculer la vitesse de dépôt de nickel en micromètres par minute.
C.4. Lors de l'électrolyse, l'anode peut être en métal inerte, écrire la réaction qui se produit à l'anode.
C.5. L'anode peut aussi être en nickel. Expliquer l'intérêt d'un tel choix.

D. Protection contre la corrosion

Pour certaines pièces des réacteurs nucléaires, pour lesquelles une excellente résistance à la corrosion est nécessaire, on utilise un alliage de nickel, l'inconel 690, contenant 29 % de chrome et 6 % de fer. La figure présentée ci-après donne la courbe de polarisation représentant $\log |j|$ (j : densité de courant) en fonction du potentiel E du métal par rapport à l'électrode standard à hydrogène pour un alliage d'inconel 690 plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, contenant des ions chlorure (1000 ppm, en masse).



- D.1.** Donner la signification de « ppm ». Proposer un moyen de faire comprendre cette signification à un élève de seconde.
D.2. Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondant à la partie comprise entre -200 et -100 mV de la courbe.
D.3. Indiquer à quelle partie de la courbe correspond l'oxydation du nickel en ions Ni^{2+} .

- D.4.** Quand le potentiel devient supérieur à 70 mV, la densité de courant chute brutalement.
- D.4.1.** Nommer le phénomène qui se produit alors.
- D.4.2.** Indiquer ce qui se passe à la surface du métal.
- D.4.3.** Proposer une expérience de cours à mettre en œuvre devant une classe de première scientifique pour illustrer ce phénomène, dans le cas du fer. Insister sur les précautions à prendre pour assurer la plus grande sécurité.

E. Dosage des ions nickel (II) par l'EDTA

L'acide éthylènediaminetétraacétique ((HOOCCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂) noté H₄Y est un tétraacide, dont la tétrabase conjuguée [Y⁴⁻] peut former un complexe [NiY]²⁻ avec l'ion Ni²⁺.

On peut ainsi envisager un dosage des ions Ni²⁺ selon le protocole suivant.

- Dans un erlenmeyer de 150 mL, introduire, en respectant l'ordre, afin que les ions Ni²⁺ soient complexés par l'EDTA (introduit en excès) et non par l'indicateur (le noir ériochrome T [NET]),
 - V_{Ni} = 20,0 mL d'une solution de chlorure de nickel(II) de concentration inconnue C_{Ni},
 - V_Y = 30,0 mL de la solution de Na₂H₂Y de concentration C_Y = 1,00 × 10⁻² mol·L⁻¹,
 - 5 mL d'une solution tampon ammoniacal à pH = 10.
- Diluer à 75 mL environ avec de l'eau distillée.
- Ajouter une pastille d'indicateur de noir ériochrome T (NET).
- Effectuer immédiatement le dosage par une solution de chlorure de magnésium de concentration C_{Mg} = 1,00 × 10⁻² mol·L⁻¹.

Données

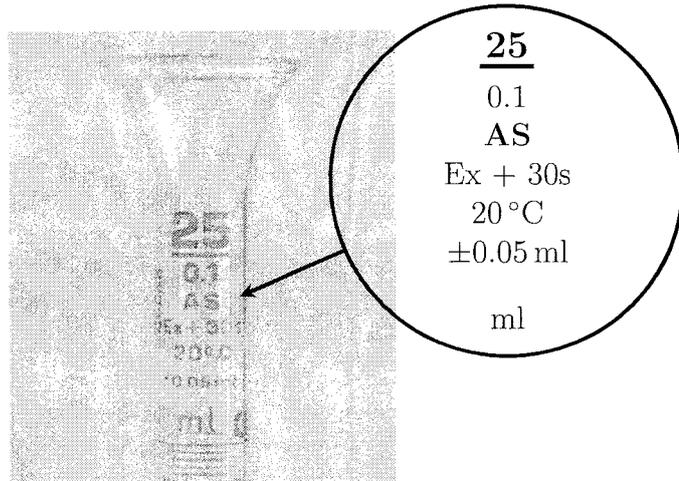
- Le noir ériochrome T (NaH₂Ind) donne un diacide (H₂Ind⁻) dont la dibase conjuguée Ind³⁻ forme un complexe coloré avec les ions magnésium (II) (complexe rouge foncé).
- H₂Ind⁻ : rouge ; HInd²⁻ : bleu ; Ind³⁻ : orange
- Constantes de formation des complexes β :

Complexe	[MgY] ²⁻	[NiY] ²⁻	[MgInd] ⁻
log β	8,7	18,6	7,0

- Constantes d'acidité K_A :
 - H₄Y : pK_{A1} = 2,0 ; pK_{A2} = 2,7 ; pK_{A3} = 6,2 ; pK_{A4} = 10,3
 - H₃Ind : pK_{A1} = 3,9 ; pK_{A2} = 6,4 ; pK_{A3} = 11,5
 - NH₄⁺ : pK_A = 9,2

- E.1.** Tracer le diagramme de prédominance acido-basique des différentes formes acido-basiques de l'EDTA et du noir ériochrome T en fonction du pH.
À pH = 10, indiquer l'espèce prédominante pour l'EDTA et pour le NET.
- E.2.** La formation du complexe [NiY]²⁻ se produit avant le dosage. Écrire l'équation de la réaction correspondante, on fera intervenir l'ion Ni²⁺, la forme prédominante de l'EDTA et les acide et base constitutifs du tampon ammoniacal.
Calculer la constante d'équilibre de la réaction et conclure.
- E.3.** Initialement, l'EDTA est en excès par rapport aux ions Ni²⁺. En déduire l'équation de la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre.
- E.4.** Indiquer le changement de couleur observé à l'équivalence et préciser s'il convient de repérer le début ou la fin du virage de l'indicateur pour pouvoir déduire la concentration C_{Ni}.
- E.5.** Le volume de titrant versé à l'équivalence est V_E = 6,0 mL. En déduire C_{Ni}.
- E.6.** Expliquer pourquoi le titrage ne pourrait pas être réalisé en utilisant une solution tampon pH = 5 ou pH = 12.

E.7. Un élève observe les indications inscrites sur sa burette graduée (photographie ci-après).



Indiquer les explications à lui donner pour expliciter clairement ces indications.

E.8. Préciser les consignes à fournir à des élèves lorsqu'ils utilisent une burette graduée. Donner l'intérêt d'utiliser des burettes graduées présentant une bande photophore. Faire éventuellement un schéma montrant la lecture d'un volume donné.

E.9. Un professeur fait réaliser à ses élèves de terminale scientifique le dosage direct d'un volume V_0 d'une solution d'ions magnésium de concentration C_0 par une solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ de concentration $C_Y = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par le virage du noir ériochrome T.

Le professeur décide de réaliser un traitement statistique de l'ensemble des résultats du groupe de travaux pratiques. Il demande à chaque binôme de venir donner le volume V_0 prélevé en précisant l'instrument utilisé pour le prélèvement, le type de burette utilisée, le volume relevé à l'équivalence et la valeur calculée pour la concentration en ions magnésium de la solution titrée.

Binôme	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Instrument pour le prélèvement	PJ	PJ	PJ	PJ	PJ	PJ	PJ	EG	PJ
V_0 / mL	10,0	10,0	10,0	10,0	20,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Type de burette	Burette graduée de 25 mL								
V_E / mL	12,1	12,8	11,8	11,6	24,0	12,1	11,9	11,3	12,3
$C_0 \times 10^2$ / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1,21	1,28	1,18	1,16	1,20	1,21	1,19	1,13	1,23

Légende • PJ : pipette jaugée à 1 trait • EG : éprouvette graduée
Toute la verrerie rodée est de classe A.

Présenter l'étude que le professeur peut faire réaliser à ses élèves pour obtenir un résultat collectif donnant la concentration C_0 recherchée.

Donner le résultat de cette étude.

On rappelle les coefficients de STUDENT (t_{95} pour l'obtention d'un niveau de confiance de 95 %) en fonction du nombre n de mesures considérées :

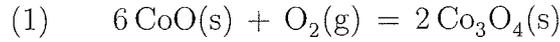
n	3	4	5	6	7	8	9	10
t_{95}	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26

La largeur de l'intervalle de confiance à 95 % est proportionnelle au facteur $\frac{t_{95}}{\sqrt{n}}$

F. Équilibre entre deux oxydes de cobalt

Par chauffage du carbonate de cobalt, on obtient le monoxyde de cobalt CoO . Si on porte CoO à haute température, il est converti en Co_3O_4 .

On étudie ici l'équilibre entre les deux oxydes :



- Le dioxygène gazeux $\text{O}_2(g)$ sera considéré comme un gaz parfait.
- Les deux solides $\text{CoO}(s)$, et $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$ sont non miscibles.

F.1. On considère que l'enthalpie standard de la réaction (1) est pratiquement indépendante de la température. Montrer qu'alors l'entropie standard de réaction est aussi indépendante de la température.

Exprimer numériquement l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T .

F.2. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre $K_{(1)}^\circ$ de la réaction (1), à la température de 1150 K.

En déduire la pression de dioxygène d'équilibre, $P_{\text{éq}}$, correspondant à l'oxydation de $\text{CoO}(s)$ par O_2 , à 1150 K.

F.3. Définir puis calculer la variance du système lorsqu'il y a équilibre entre les deux oxydes de cobalt et le dioxygène ; conclure.

F.4. Un récipient de volume $V_0 = 10,0 \text{ L}$ contient initialement $n_1 = 1,00 \text{ mol}$ de monoxyde de cobalt solide, $\text{CoO}(s)$, et $n_2 = 0,300 \text{ mol}$ de dioxygène gazeux. Le récipient est maintenu à la température de 1150 K.

F.4.1. Indiquer si le monoxyde de cobalt $\text{CoO}(s)$, est oxydé dans les conditions initiales. Justifier.

F.4.2. À la température constante de 1150 K, le récipient subit une compression de volume jusqu'à atteindre un volume final $V_F = 1,00 \text{ L}$. Rechercher le domaine des valeurs du volume du récipient pour lequel l'oxydation du monoxyde de cobalt solide $\text{CoO}(s)$ a lieu.

F.4.3. Indiquer les espèces présentes dans le récipient en fonction du volume V , puis exprimer la pression P dans l'enceinte en fonction de V et enfin tracer l'allure de la courbe donnant P en fonction de V .

G. Catalyse chimique utilisant les ions cobalt(II)

- G.1.** Le programme de la classe de terminale S aborde la catalyse chimique. Quelles expériences de cours le professeur peut-il réaliser et quelles synthèses industrielles peut-il citer, pour illustrer les trois types de catalyse et montrer la sélectivité d'un catalyseur ?
- G.2.** En séance de travaux pratiques, le professeur propose à ses élèves de réaliser l'expérience suivante.

Dans un erlenmeyer propre et sec de 100 mL, placer 20,0 mL d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes et 3,0 g de tartrate de sodium dissous préalablement dans 50,0 mL d'eau distillée.

Placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante, tiédir la solution et la placer sous agitation magnétique.

À l'aide d'une pipette jaugée, verser dans la solution lorsque sa température est de l'ordre de 45 °C, 5,0 mL d'une solution de chlorure de cobalt(II) à 40 g · L⁻¹.

Observer et noter les modifications qui se produisent dans l'erlenmeyer au cours du temps.

Répondre aux questions suivantes.

- 1. Écrire les équations des couples d'oxydo-réduction H_2O_2 / H_2O et $CO_2 / C_4H_4O_6^{2-}$ (ion tartrate).*
- 2. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation chimique qui se produit dans le milieu réactionnel.*
- 3. Quelle est la nature du dégagement gazeux qui se produit au cours de la transformation chimique réalisée ?*
- 4. Sachant que les ions cobalt(II) en solution aqueuse ont une couleur rose et que les ions cobalt(III) ont une couleur verte, expliquer les changements de couleur observés au cours de l'expérience réalisée.*
- 5. En quoi l'expérience réalisée permet-elle d'expliquer le principe de fonctionnement d'un catalyseur en catalyse homogène ?*
- 6. Les ions tartrate font penser à un scientifique français célèbre. Quel est le nom de ce scientifique ? À quelle époque a-t-il vécu ? Pour quels travaux est-il mondialement connu ? (Faire une recherche internet)*

Données

- Avant l'ajout de la solution de chlorure de cobalt(II), la solution contenue dans l'erlenmeyer est incolore et aucune transformation chimique n'est observable.
 - Après l'ajout de la solution de chlorure de cobalt(II), une effervescence assez vive se produit dans le milieu réactionnel et la couleur de la solution passe progressivement du rose au vert pour redevenir définitivement rose.
- G.2.1.** Répondre aux questions **1**, **2**, **3** et **4** posées par le professeur à ses élèves.
- G.2.2.** Rédiger soigneusement la réponse à donner aux élèves pour la question **5** sachant que les potentiels standard ne sont pas au programme de la classe de terminale S.
- G.2.3.** Répondre sommairement à la question **6**.
- G.2.4.** L'évolution d'un système chimique peut être modifiée par changement d'un réactif ou par l'utilisation d'un catalyseur. Indiquer comment expliquer à des élèves la différence entre ces deux méthodes.

H. Cinétique de l'isomérisation d'un complexe de cobalt

Les ions Co^{3+} peuvent donner des complexes. On s'intéresse ici aux complexes formés avec l'éthylènediamine ou 1,2-diaminoéthane ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, noté *en*) et les ions chlorure, de formule $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$.

H.1. Écrire la structure électronique des ions Co^{3+} dans l'état fondamental.

H.2. Expliquer pourquoi l'éthylènediamine est un ligand.

H.3. Il existe plusieurs complexes $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, de géométrie octaédrique ; l'un est *trans*, deux autres sont *cis*. Donner une représentation spatiale du complexe *trans* et d'un complexe *cis* en utilisant le formalisme de CRAM. Donner la relation de stéréo-isomérisation entre eux. Indiquer si ces complexes sont chiraux, justifier brièvement.

H.4. On étudie ici l'isomérisation dans le méthanol d'un complexe *cis*, noté **C**, en complexe *trans*, noté **T**.

La transformation est suivie par mesure de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde $\lambda = 539 \text{ nm}$.

Le protocole expérimental est le suivant :

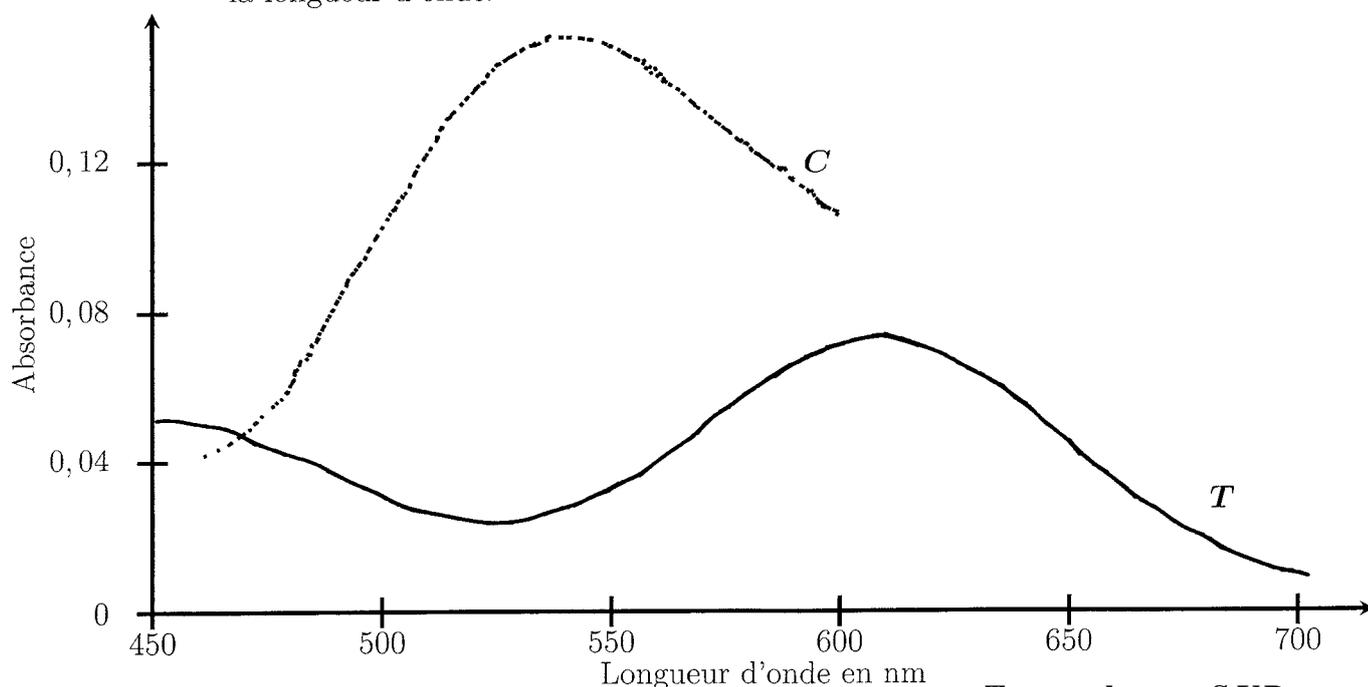
- Dans un erlenmeyer de 200 mL surmonté d'un réfrigérant à air, chauffer 100 mL de méthanol à 40°C grâce à un bain thermostaté.
- Dissoudre 56 mg du solide $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ *cis* et déclencher le chronomètre (la dissolution totale peut prendre quelques minutes).
- Suivre l'évolution de l'absorbance *A* en prélevant des échantillons de la solution.
- Entre la première et la deuxième mesures, prélever environ 20 mL de la solution et la porter au reflux à l'aide d'un montage approprié pendant environ 45 minutes (la solution doit être franchement verte).

Mesurer alors son absorbance à la même longueur d'onde.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$t / [\text{min}]$	5	10	20	25	30	38	46	53	60	65	∞
<i>A</i>	0,131	0,127	0,120	0,117	0,113	0,108	0,104	0,100	0,096	0,094	0,024

H.4.1. Au vu des spectres d'absorption, donnés ci-après, des complexes **C** et **T** obtenus pour une même concentration en complexe dans le méthanol, justifier le choix de la longueur d'onde.



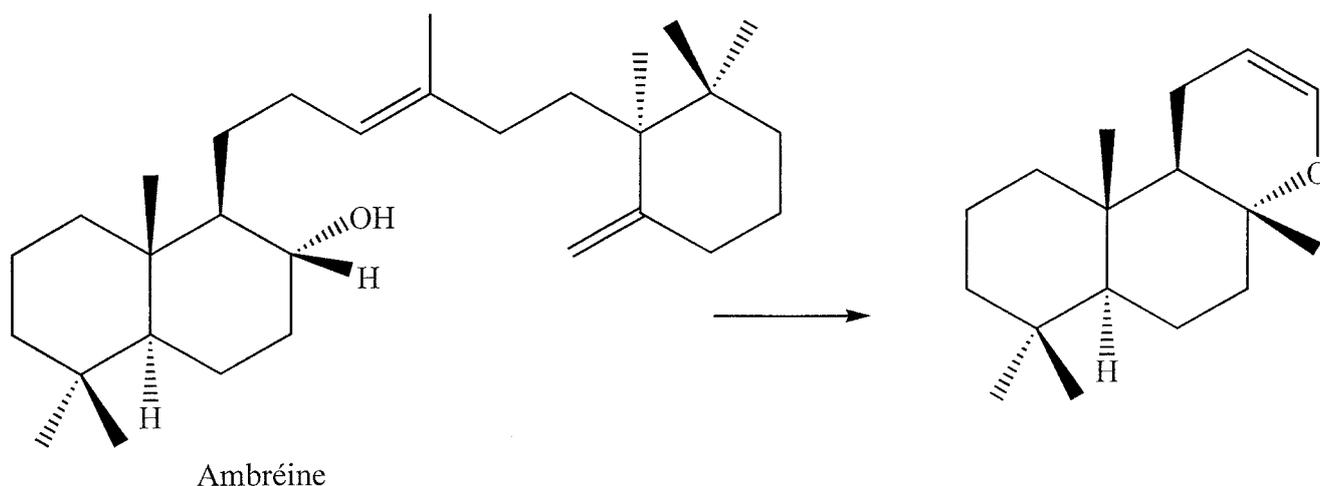
Tournez la page S.V.P.

- H.4.2.** Nommer et exprimer la loi donnant l'absorbance en fonction des concentrations des espèces chimiques, seuls les complexes C et T absorbent à la longueur d'onde de travail.
- H.4.3.** Indiquer les réglages à réaliser avant de commencer les mesures.
- H.4.4.** Expliquer le rôle du chauffage en d .
- H.4.5.** Montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec une transformation totale modélisée par une réaction d'ordre 1 par rapport à C , faire une régression linéaire et donner le coefficient de corrélation. Indiquer la valeur de la constante de vitesse k .
- H.4.6.** En classe de terminale S, spécialité physique-chimie, le professeur fait réaliser à ses élèves un dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie. Sur un exemple précis, donner clairement les étapes de ce protocole, le travail demandé aux élèves et l'évaluation formative qui leur serait proposée.
(La réponse à cette question devra tenir sur une page au maximum.)

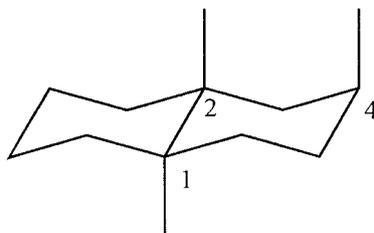
Deuxième partie - Molécules des îles et d'ailleurs...

I. Ambre et autres parfums

La plupart des substances utilisées dans la parfumerie sont des substances naturelles végétales ou, plus rarement, animales. Ainsi l'ambre gris est à l'origine une sécrétion intestinale du cachalot qui est récoltée en mer ou sur les rivages des îles de Sumatra, Madagascar et des côtes du Pacifique. Cette substance, qui se présente sous forme d'un solide gris, est un mélange de plusieurs constituants dont le principal est un terpénoïde, l'ambréine. C'est un précurseur d'éthers polycycliques formés après dégradation oxydante.



Plusieurs substances ont été synthétisées pour remplacer les produits naturels. Elles présentent toutes un squelette de type décaline avec trois atomes ou groupements axiaux en positions relatives 1, 2, 4.



I.1. Une décaline est l'association de deux cycles cyclohexaniques.

I.1.1. Présenter sous la forme de vignettes, à la manière d'une bande dessinée, ce qu'un professeur doit **successivement** dessiner au tableau pour apprendre à des élèves à représenter un cyclohexane, en conformation chaise, en perspective, avec ses atomes d'hydrogène ; accompagner les vignettes d'un commentaire.

I.1.2. On considère le 1-bromo-2-méthylcyclohexane. Représenter, en plaçant le cycle dans le plan de la feuille, tous ses stéréoisomères de configuration ; indiquer les relations de stéréo-isomérisie entre eux.

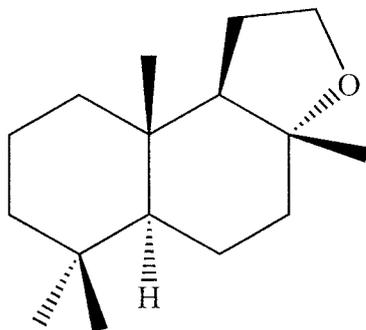
I.1.3. Dessiner en perspective et en représentation de NEWMAN, le (1*R*, 2*R*)- 1-bromo-2-méthylcyclohexane dans sa conformation la plus stable. On donnera le classement, brièvement justifié, des substituants des centres asymétriques selon les règles de CAHN-INGOLD-PRELOG.

I.1.4. Sur l'exemple, du (1*R*, 2*R*)-1-bromo-2-méthylcyclohexane, présenter l'interconversion chaise-chaise comme vous le feriez à des étudiants en première année de classe préparatoire scientifique.

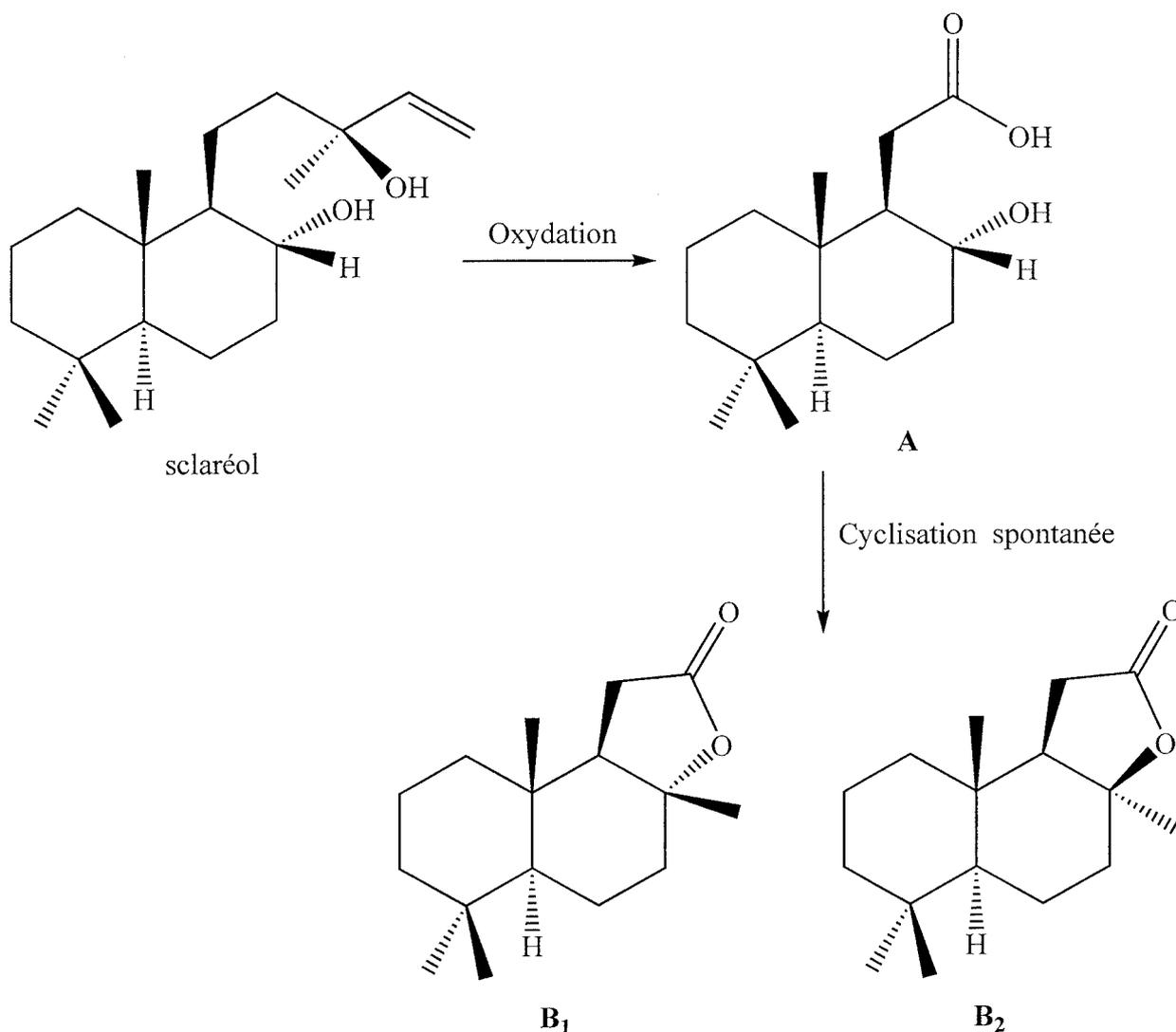
Tournez la page S.V.P.

I.1.5. Dessiner, en représentation de NEWMAN, la décaline avec trois groupes méthyle axiaux en position 1, 2 et 4 (voir schéma ci-dessus).

I.2. Une des molécules produites industriellement à parfum ambré est le 3a,6,6,9a-tétraméthylododcahydronaphto[2,1-b]furane, commercialisé sous le nom d'Ambrox[®], représenté ci-après.



La synthèse présentée ci-après part du sclaréol : la chaîne latérale subit une coupure oxydante pour donner une molécule qui se cyclise spontanément en lactone.

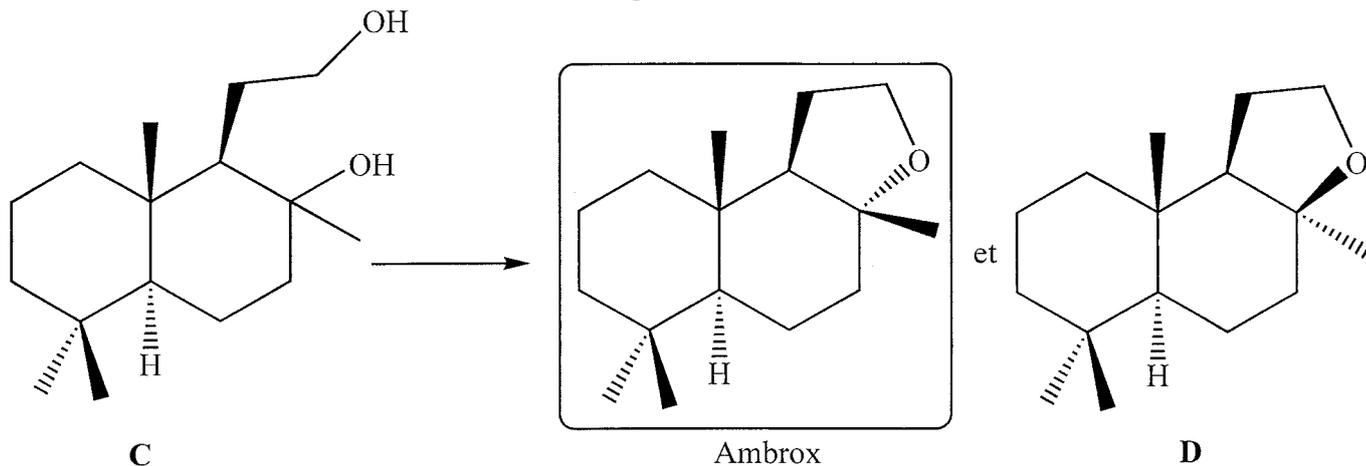


La réaction de cyclisation est une estérification.

I.2.1. Donner le mécanisme d'une estérification entre un acide carboxylique, noté RCOOH, et un alcool **primaire** R'OH, en milieu acide.

I.2.2. Au vu du résultat de l'estérification intramoléculaire en œuvre dans la synthèse étudiée, expliquer pourquoi le mécanisme n'est pas le même. Proposer alors un mécanisme compatible avec le résultat.

I.3. La lactone (stéréo-isomères **B₁** et **B₂**) est réduite en dialcool **C**, une déshydratation intramoléculaire conduit ensuite à un mélange de deux stéréo-isomères, dont l'un est l'ambrox[®].



- I.3.1.** Proposer un réactif et indiquer les conditions permettant la transformation de la lactone en dialcool **C**.
- I.3.2.** Indiquer si on peut envisager une séparation aisée de l'ambrox[®] et de son stéréo-isomère **D**, justifier.
Proposer une méthode de séparation.

J. Parfums à odeur florale

Les huiles essentielles utilisées en parfumerie sont obtenues par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau d'une matière première végétale. Ces huiles essentielles sont généralement constituées d'un mélange de plusieurs composés.

Pour limiter la quantité de matière végétale utilisée, quand cela est possible, on réalise des synthèses des composés présentant un intérêt olfactif.

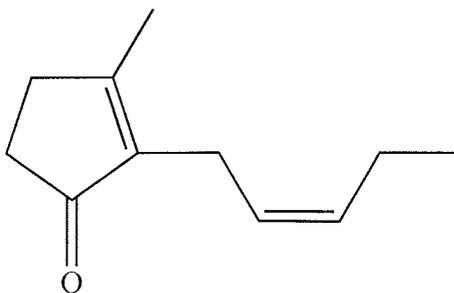
- J.1.** On réalise un entraînement à la vapeur sur de l'herbe fraîchement coupée.
- J.1.1.** Représenter un schéma annoté du dispositif utilisé au laboratoire, pour réaliser un entraînement à la vapeur d'eau. Indiquer comment se présente le distillat obtenu.
- J.1.2.** Dans le cas où une seule substance, liquide à température et pression ordinaires, est entraînée par la vapeur d'eau, expliquer le principe de l'entraînement à la vapeur, on représentera le diagramme d'équilibre liquide - vapeur utile à cette interprétation.
Indiquer à quel moment on peut arrêter l'entraînement à la vapeur.
- J.1.3.** En classe de seconde, en séance de travaux pratiques, un professeur décide de faire réaliser à ses élèves une hydrodistillation de feuilles d'eucalyptus pour extraire l'eucalyptol ou cinéol.
- J.1.3.1.** Situer cette séance dans une progression, à l'intérieur du thème intitulé « la santé », portant sur les médicaments (programme joint en annexe).
Donner et expliquer les objectifs principaux de cette partie du programme de chimie de la classe de seconde.
- J.1.3.2.** Quelle différence y-a-t-il entre un montage d'entraînement à la vapeur et un montage d'hydrodistillation ? (un schéma n'est pas demandé).
- J.1.3.3.** Un élève interpelle le professeur parce qu'il ne comprend pas pourquoi un montage à distillation fractionnée ne pourrait pas être utilisé à la place du montage d'hydrodistillation.
Préciser la réponse que le professeur peut donner à cet élève pour répondre le plus simplement possible à son interrogation.

J.1.3.4. Le professeur a trouvé en pharmacie des suppositoires dont la composition est donnée ci-dessous :

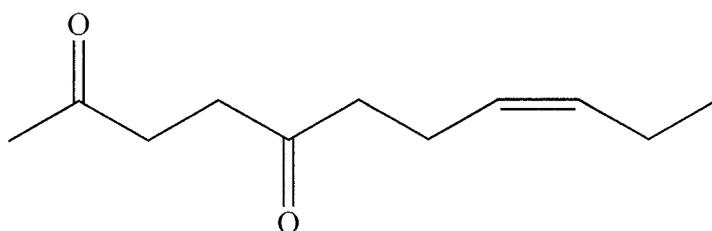
- exapneumine Supp N : un supp x 3 par jour
- Composition par suppositoire
Biclotymol : 40 mg, Eucalyptol ou cinéol : 35 mg, Paracétamol : 100 mg
- PPM : 12.95 DH

Quelle suite le professeur pourrait-il donner à cette séance de travaux pratiques, les élèves disposant alors de l'huile essentielle extraite des feuilles d'eucalyptus ?

J.2. L'huile essentielle obtenue à partir du jasmin est très prisée en parfumerie, elle contient de la *cis*-jasmone représentée ci-après.

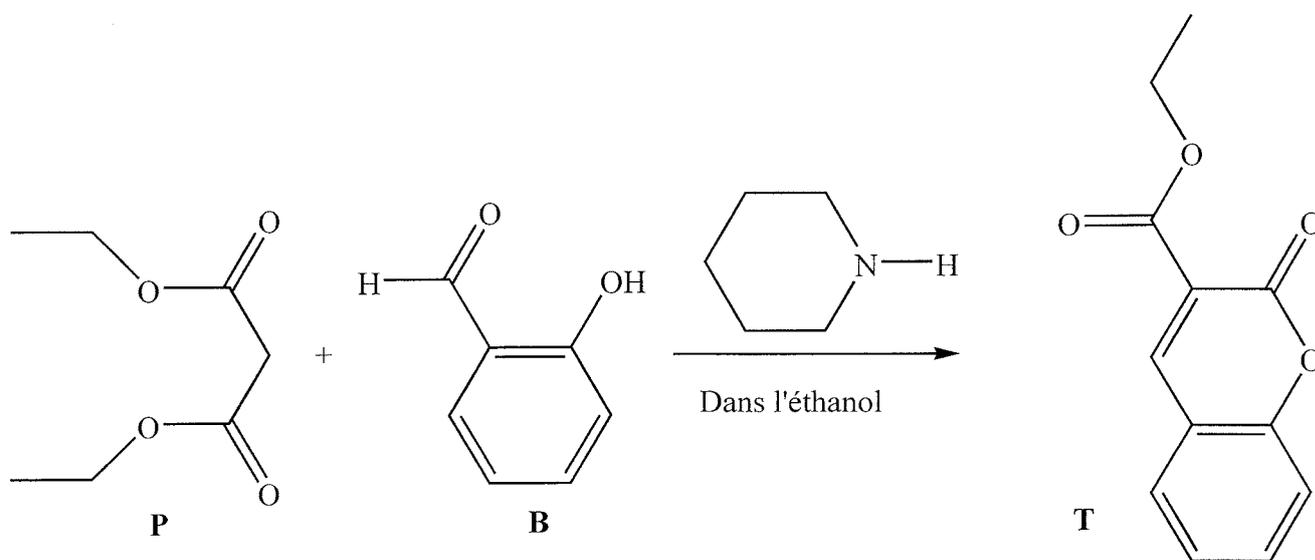


On propose une synthèse de la *cis*-jasmone. On traite la dicétone insaturée ci-dessous par de la soude dans l'éthanol.



Après chauffage, on obtient un mélange de plusieurs produits dont la *cis*-jasmone. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction.

J.3. La coumarine est une substance à odeur de foin, on étudie la synthèse de la 3-carbéthoxycoumarine (**T**) :



On mélange, dans 15,0 mL d'éthanol absolu, 4,0 g de 2-hydroxybenzaldéhyde (**B**) et 5,6 g de propanedioate de diéthyle (**P**). On ajoute, goutte à goutte, 2 mL de solution éthanolique de

pipéridine (fraction volumique de la pipéridine voisine de 0,15).

On chauffe à reflux pendant 20 minutes, on observe l'apparition d'une coloration jaune.

On ajoute 20 mL d'eau chaude.

Le mélange, jaune et homogène, est mis à refroidir, sous agitation, dans un bain eau-glace pilée.

Les cristaux de 3-carbéthoxycoumarine apparaissent.

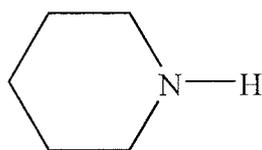
Les données relatives aux risques et à la sécurité des produits utilisés sont les suivantes :

propanedioate de diéthyle	R 36-37-38 - Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. S 24-25 - Éviter le contact avec la peau et les yeux.
2-hydroxybenzaldéhyde	R 21-22 - Nocif par contact avec la peau et par ingestion. S 24-25 - Éviter le contact avec la peau et les yeux.
Éthanol	R 11 - Facilement inflammable. S 7 - Conserver le récipient bien fermé. S16 - Conserver le récipient fermé, à l'écart de toute flamme et étincelle.
Pipéridine	R 11-20/21/22-35 - Nocif par inhalation, par contact avec la peau, par ingestion. Provoque de graves brûlures. S 3-16-26-29-36/37/39-45 - Conserver à l'écart de toute flamme. En cas de contact avec les yeux, laver abondamment.
3-carbéthoxycoumarine	Nocif par contact et ingestion S 24-25 - Éviter le contact avec la peau et les yeux.

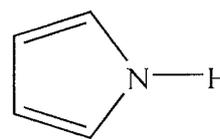
J.3.1. Préciser les précautions opératoires à imposer à des élèves pour conduire la manipulation dans de bonnes conditions de sécurité.

J.3.2. Indiquer comment justifier aux élèves le rôle et l'intérêt d'un chauffage à reflux.

J.3.3. La pipéridine est une base, justifier et comparer sa basicité à celle du pyrrole.



pipéridine



pyrrole

J.3.4. Donner le nom trivial du propanedioate de diéthyle. Identifier les atomes d'hydrogène mobiles dans le propanedioate de diéthyle, justifier leur mobilité.

J.3.5. La masse de cristaux bruts et secs obtenus est $m = 6,0$ g.

J.3.5.1. Calculer le rendement.

Masses molaires moléculaires M :

Constituant	$M / [g \cdot mol^{-1}]$
propanedioate de diéthyle	160
2-hydroxybenzèncarbaldéhyde	122
3-carbéthoxycoumarine	218

J.3.5.2. Lors d'une transformation chimique, peut-on confondre la valeur du taux d'avancement final et la valeur du rendement ? Justifier clairement la réponse.

J.3.6. Lors d'une attaque d'un nucléophile **N** sur un aldéhyde **A**, indiquer quel type de réaction se produit.

Pour une réaction sous contrôle frontalier, indiquer l'interaction prépondérante

Tournez la page S.V.P.

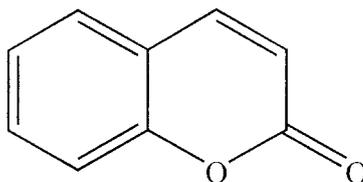
entre les orbitales frontières de **N** et de **A** qu'il faut étudier pour interpréter la réaction.

Préciser sur quel atome de **A** attaque le nucléophile, justifier en donnant une représentation schématique de l'orbitale moléculaire frontière de **A** au niveau du groupe C=O.

J.3.7. Proposer une méthode de purification des cristaux obtenus.

J.3.8. Indiquer la transformation à réaliser pour transformer le groupe $-\text{COOEt}$ de **T** en groupe $-\text{COOH}$, on obtient alors **U**. Indiquer la difficulté rencontrée pour réaliser cette transformation.

J.3.9. **U** est chauffée en milieu acide pour donner la coumarine représentée ci-dessous. Indiquer de quel type de réaction il s'agit.



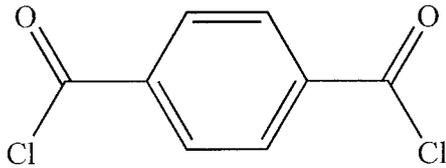
J.3.10. Indiquer comment se distinguent les spectres de résonance magnétique du ^1H de la coumarine et de **T**.

Troisième partie - Des polymères pour voguer d'île en île

Les voiliers sont de plus en plus sophistiqués tant dans leur profil que dans les matériaux utilisés. Ainsi, le poly(para-phénylènetéréphtalamide) ou PPD-T, associé à d'autres matériaux, est utilisé pour le renforcement des coques et pour les voiles. C'est un aramide, c'est-à-dire un polyamide aromatique, commercialisé sous le nom de Kevlar®.

K. La réaction de polymérisation

Le PPD-T est obtenu par la réaction entre le chlorure d'acyle et la diamine représentés ci-dessous.



- K.1. Écrire le mécanisme réactionnel de la réaction entre une monoamine et un monochlorure d'acyle, proposer un composé généralement ajouté au mélange de l'amine et du chlorure d'acyle et indiquer son rôle.
- K.2. Écrire le motif du PPD-T.
- K.3. La réaction en jeu est une polymérisation par étapes, justifier.
- K.4. Définir le degré moyen de polymérisation d'un polymère.
- K.5. Pour une polymérisation par étapes, indiquer comment évolue le degré moyen de polymérisation en fonction de l'avancement de la réaction.
- K.6. Indiquer si le polymère obtenu est linéaire ou ramifié, justifier.
- K.7. Proposer un réactif à ajouter pour obtenir un polymère réticulé, sans pour autant changer notablement la composition chimique.

L. Les propriétés du PPD-T

Le PPD-T présente les propriétés suivantes :

- une bonne résistance à l'allongement,
 - une très haute contrainte à la rupture,
 - un module d'élasticité élevé,
 - une excellente stabilité thermique, y compris à très haute température,
 - isolant électrique.
- L.1. Définir le module d'Young d'un matériau. Indiquer à laquelle des propriétés mentionnées ci-dessus il se réfère.
 - L.2. On compare les températures de transition vitreuse du PPD-T et du polyamide 6,6. Pour l'un, elle est d'environ 360 °C, pour l'autre d'environ 20 °C. Attribuer, tout en justifiant, la bonne température de transition vitreuse à chacun.
 - L.3. Indiquer si, à 25 °C, le PPD-T est amorphe ou fortement cristallin, justifier.
 - L.4. Un inconvénient du PPD-T est qu'il a une forte reprise d'humidité, expliquer ce phénomène.

Annexe
Extraits des programmes de cinquième, seconde
et terminale scientifique

◇ Extraits de la partie A programme de cinquième

A - L'eau dans notre environnement – Mélanges et corps purs

Cette partie propose un ensemble de notions essentiellement fondées sur l'observation et l'expérimentation. Sa finalité est de clarifier les notions de mélanges et de corps purs et de présenter les trois états de la matière et les changements d'état associés. Cette partie s'appuie sur l'étude de l'eau qui permet de travailler sur des sujets en relation avec leur environnement et de développer les

thèmes de convergence : météorologie et climatologie, développement durable, énergie et sécurité.

Cette partie prolonge les acquis de l'école élémentaire, conforte et enrichit le vocabulaire (mélanges homogènes et hétérogènes...) ; elle développe les savoir-faire expérimentaux (manipulation d'une verrerie spécifique).

Connaissances	Capacités	Commentaires
L'EAU DANS NOTRE ENVIRONNEMENT : quel rôle l'eau joue-t-elle dans notre environnement et dans notre alimentation ?		
L'eau est omniprésente dans notre environnement, notamment dans les boissons et des organismes vivants. Test de reconnaissance de l'eau par le sulfate de cuivre anhydre.	Suivre un protocole donné pour mettre en évidence la présence d'eau dans différentes substances. Valider ou invalider l'hypothèse de la présence d'eau.	Pour les expériences avec le sulfate de cuivre anhydre, le port des lunettes est indispensable et l'utilisation de faibles quantités est fortement recommandée. Thème de convergence : météorologie et climatologie
MÉLANGES AQUEUX : comment obtenir de l'eau limpide ?		
Mélanges homogènes et hétérogènes. Décantation. Filtration.	Extraire des informations de l'observation d'un mélange. Réaliser un montage de décantation ou de filtration à partir d'un schéma. Faire le schéma d'un montage de décantation ou de filtration en respectant des conventions.	On peut approfondir le concept d'homogénéité en mettant en évidence son caractère relatif dans la mesure où l'aspect de la matière dépend de l'échelle d'observation. Thème de convergence : développement durable
L'eau peut contenir des gaz dissous. Test de reconnaissance du dioxyde de carbone par l'eau de chaux.	<i>Mettre en œuvre un protocole pour récupérer un gaz par déplacement d'eau.</i> Réaliser le test, le schématiser.	Le professeur précise que le dioxygène est également soluble dans l'eau.
MÉLANGES HOMOGÈNES ET CORPS PURS : un liquide d'aspect homogène est-il pur ? Une eau limpide est-elle une eau pure ?		
Une eau d'apparence homogène peut contenir des substances autres que l'eau. Mélanges et corps purs. Évaporation. <i>Chromatographie.</i>	Extraire les informations utiles de l'étiquette d'une eau minérale ou d'un autre document. Pratiquer une démarche expérimentale. <i>Suivre un protocole pour réaliser une chromatographie.</i> <i>Interpréter un chromatogramme simple.</i>	L'introduction de la molécule comme entité chimique est reportée en classe de quatrième. Ceci n'exclut pas que le professeur, s'il le juge pertinent, utilise dès la classe de cinquième la notion de molécule pour éclairer celle de corps pur. Le concept d'ion n'est abordé qu'en classe de troisième. Thème de convergence : développement durable
La distillation d'une eau minérale permet d'obtenir de l'eau quasi pure.	Présenter la démarche suivie lors d'une distillation, les résultats obtenus.	

◇ Thème du programme de seconde : la santé. Partie : les médicaments.

LA SANTE

Les citoyens doivent acquérir une culture scientifique de façon à procéder à des choix raisonnés en matière de santé. L'objectif de ce thème est de montrer et d'expliquer le rôle des sciences physiques et chimiques dans les domaines du diagnostic médical et des médicaments.

NOTIONS ET CONTENUS	COMPÉTENCES ATTENDUES
Les médicaments : un médicament générique et un médicament « princeps » contiennent un même principe actif mais se différencient par leur formulation.	
Principe actif, excipient, formulation. Espèces chimiques naturelles et synthétiques. Groupes caractéristiques.	Analyser la formulation d'un médicament. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour montrer qu'une espèce active interagit avec le milieu dans lequel elle se trouve (nature du solvant, pH).</i> Comprendre le rôle de la chimie de synthèse. Repérer la présence d'un groupe caractéristique dans une formule développée.
Solution : solvant, soluté, dissolution d'une espèce moléculaire ou ionique. Concentrations massique et molaire d'une espèce en solution non saturée. Dilution d'une solution.	Savoir qu'une solution peut contenir des molécules ou des ions. Connaître et exploiter l'expression des concentrations massique et molaire d'une espèce moléculaire ou ionique dissoute. <i>Prélever une quantité de matière d'une espèce chimique donnée.</i> <i>Élaborer ou mettre en œuvre un protocole de dissolution, de dilution.</i> <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce (échelle de teintes, méthode par comparaison).</i>
Extraction, séparation et identification d'espèces chimiques. Aspect historique et techniques expérimentales. Caractéristiques physiques d'une espèce chimique : aspect, température de fusion, température d'ébullition, solubilité, densité, masse volumique. Chromatographie sur couche mince.	Interpréter les informations provenant d'étiquettes et de divers documents. <i>Élaborer et mettre en œuvre un protocole d'extraction à partir d'informations sur les propriétés physiques des espèces chimiques recherchées.</i> <i>Utiliser une ampoule à décanter, un dispositif de filtration, un appareil de chauffage dans les conditions de sécurité.</i> <i>Réaliser et interpréter une chromatographie sur couche mince (mélanges colorés et incolores).</i>
Synthèse d'une espèce chimique. Densité, masse volumique.	Déterminer la masse d'un échantillon à partir de sa densité, de sa masse volumique. Déterminer une quantité de matière connaissant la masse d'un solide ou le volume d'un liquide. <i>Mettre en œuvre un protocole expérimental pour réaliser la synthèse d'une molécule et son identification.</i>
Système chimique. Réaction chimique. Écriture symbolique de la réaction chimique : équation de la réaction chimique.	Décrire un système chimique et son évolution. Écrire l'équation de la réaction chimique avec les nombres stoechiométriques corrects. <i>Étudier l'évolution d'un système chimique par la caractérisation expérimentale des espèces chimiques présentes à l'état initial et à l'état final.</i>

◇ Partie D du programme de terminale scientifique

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.

Voir tableau page suivante

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.

◇ Partie C du programme de l'enseignement de spécialité en terminale scientifique

C - Effectuer des contrôles de qualité* (4 séances)

TECHNIQUES MISES EN JEU ET ACTIVITÉS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
<p>A - Étalonnage (1 séance)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ions fer dans un vin ou dans une bande magnétique. - "Chlore" dans une eau de piscine. - Colorant alimentaire dans des confiseries. - Cuivre dans un lait. - Bleu de méthylène dans un collyre. 	<ul style="list-style-type: none"> - Distinguer un dosage par étalonnage d'un dosage par titrage d'après le protocole expérimental. - Exploiter une courbe d'étalonnage. - Réaliser un titrage acide-base en présence d'un indicateur coloré ou à l'aide d'un pH-mètre.
<p>B - Titrage direct (d), indirect (i)</p> <p>1. Réaction d'oxydoréduction (1 séance)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vitamine C dans un jus de citron (d ou i). - Ethanol dans un vin (i). - Eau oxygénée officinale (d). - Eau de Javel (i). - Dioxyde de soufre total dans un vin blanc (i). - Ions fer dans un produit phytosanitaire, un minéral ou une bande magnétique (i). <p>2. Réaction acido-basique (1 séance)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Titrages directs suivis par pH-métrie ou indicateur de fin de réaction. • Titrage de l'acide - Acide lactique dans un lait. - Vitamine C dans un comprimé. - Indice d'acide d'une huile. • Titrage de la base - Ions hydrogénéocarbonate dans une eau minérale ou dans une solution de perfusion de pharmacie. - Ammoniaque de droguerie. <p>3. Autres réactions (1 séance)</p> <p>3.1 Réaction de précipitation</p> <ul style="list-style-type: none"> • Indicateur de fin de réaction - Ions chlorure dans une eau ou dans un absorbeur d'humidité (d). - Ions argent dans un papier ou un film photographique (d). • Conductimétrie - Ions chlorure dans une eau minérale (d). - Ions sulfate dans une eau minérale (d). - Métal lourd dans une eau usée (ions argent, ions plomb(II), etc.) (d). <p>3.2 Réaction de complexation, avec indicateur de fin de réaction</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ions calcium et magnésium dans une eau minérale (d). - Ions calcium seuls dans une eau minérale ou dans un absorbeur d'humidité (d). <p>3.3 Autres</p> <ul style="list-style-type: none"> - Indice d'iode d'une huile (insaturation) par le réactif de Wijs (i). 	<ul style="list-style-type: none"> - Exploiter un titrage. - Utiliser les domaines de prédominance des espèces acide et basique pour justifier un protocole. - Distinguer un titrage direct d'un titrage indirect d'après le protocole expérimental.

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

Réinvestissements

Réactions acido-basiques.

Réactions d'oxydoréduction.

Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique.

Équivalence.

Domaine de prédominance des espèces chimiques.

Grandeurs physiques : absorbance, conductance, pH.