

SESSION 2020

**AGREGATION
CONCOURS INTERNE
ET CAER**

Section : PHYSIQUE - CHIMIE

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

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

► **Concours interne de l'Agrégation de l'enseignement public :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAI	1500C	102	0386

► **Concours interne du CAER / Agrégation de l'enseignement privé :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAH	1500C	102	0386

UTILISATION ET VALORISATION DES RESSOURCES AQUATIQUES

Les océans et lacs intérieurs représentent plus de 70 % de la surface de la Terre. Ils renferment de nombreuses ressources exploitées par l'Homme. Elles peuvent être utilisées pour l'alimentation, l'énergie, les matériaux... et représentent une grande importance économique et commerciale. Ce sujet comporte cinq parties indépendantes en lien avec les ressources issues du monde aquatique, comprenant quatre questions pédagogiques [QP6, QP13, QP16, QP23] qui nécessitent des développements substantiels et sont comptabilisées pour environ vingt pourcents de la note finale.

PLAN

I. Étude des algues : applications industrielles

- 1- Étude de la production de spiruline
- 2- Utilisation d'une algue dans la cuisine moléculaire
 - a) *Étude des alginates*
 - b) *Conservation de certaines propriétés nutritives*

II. Protection par voie électrochimique des hublots immergés en milieu marin vis-à-vis des bio-salissures

- 1- Dosage des ions chlorure dans l'eau de mer
- 2- Étude quantitative de l'électrolyse

III. Étude du lithium

- 1- Production du lithium
- 2- Structure cristalline du chlorure de lithium
- 3- Utilisation de l'hydroxyde de lithium comme purificateur d'air dans les sous-marins

IV. Valorisation d'un déchet : extraction du calcium des coquilles de moules pour l'industrie

- 1- Dosage du carbonate de calcium dans les coquilles de moules
- 2- Extraction sélective du calcium à l'aide d'une résine échangeuse d'ions

V. Synthèse d'un diterpénoïde : le 7,20-diisocyanoadociane

- 1- Synthèse d'un auxiliaire chiral : le menthol
- 2- Synthèse du 7,20-diisocyanoadociane

ANNEXES

- A1. Spectre d'absorption du complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ en phase aqueuse**
- A2. Evolution de l'absorbance d'une solution de fer complexé ($[\text{FeSCN}]^{2+}$) en fonction de la concentration en fer (III) (en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)**
- A3. Caractéristiques physico-chimiques sous p_{atm} et données de sécurité**
- A4. Protocole de détermination d'une constante de formation**
- A5. Étude du stockage du fer dans la spiruline en fonction de la composition en fer du milieu**
- A6. Formes du D-mannose, intermédiaire de synthèse de l'alginate**
- A7. Copolymères de l'alginate**
- A8. Molécule d'acide L-(+)-ascorbique ou vitamine C**
- A9. Évaluation de l'incertitude de type A pour un échantillon de n mesures du mesurande X**
- A10. Diagramme E-pH du chlore**
- A11. Molécule de styrène ou vinylbenzène**
- A12. Caractéristiques physico-chimiques des constituants de l'huile essentielle de la menthe poivrée**
- A13. Molécule de néomenthol**

B1. Activité Tardiféron – Document ressource pour le programme de seconde (2010)
B2 : Extraits du programme de seconde
B3. Extrait du programme physique-chimie du cycle 4
B4. Sujet zéro – épreuve de sciences du DNB série professionnelle – janvier 2018
B5 : Extrait du programme de physique-chimie de première générale

C. DONNÉES NUMÉRIQUES À 298 K

D. TABLES DE DONNÉES SPECTROSCOPIQUES IR ET RMN

E. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

I. Étude des algues : applications industrielles

1- Étude de la production de spiruline

La spiruline est une cyanobactérie thermophile vivant en milieu aquatique très alcalin, principalement dans les lacs volcaniques et sources d'eau chaude naturelles. Il existe de nombreuses espèces de spirulines. La spiruline marine, faible en calories, contient une mine de nutriments : des protéines de haute qualité, des caroténoïdes, du fer, des oméga-6, de la phycocyanine (anti-oxydante), de la chlorophylle et de la vitamine B12.

L'étude suivante porte sur *la Lonar*, espèce spiralée et flottante. La spiruline nécessite des conditions de vie très particulières, ainsi le milieu dans lequel celle-ci vit doit être contrôlé. Ce contrôle est très important pour conserver le caractère alimentaire de ce produit. En effet, la spiruline est reconnue pour son utilisation en tant que complément alimentaire car elle est très riche en nutriments, notamment en fer et en protéines.

Le milieu de culture contient les espèces chimiques suivantes :

- bicarbonate de soude 8 g/L
- chlorure de sodium 5 g/L
- nitrate de potassium 2 g/L
- urée 0,01 g/L
- phosphate monoammonique 0,2 g/L
- sulfate de magnésium heptahydraté 0,2 g/L
- chlorure de calcium 0,1 g/L
- solution de fer (III)
- oligoéléments : molybdène, cuivre, bore, acide citrique, zinc, eau déminéralisée.

Il s'agit d'optimiser le milieu de culture en fonction de la concentration en fer en étudiant six milieux de culture possédant des concentrations en fer (III) différentes pour essayer d'approcher le maximum d'absorption de fer de la spiruline. Chaque milieu, d'un volume de 4,0 L, contient 20 mL de spiruline fraîche soit 2650 mg et est placé sous agitation à 37 °C avec un éclairage de 16 h par jour.

Afin de déterminer les conditions optimales de culture, le fer restant après deux semaines de culture dans le milieu est dosé par spectrophotométrie visible et la masse de spiruline produite est pesée.

Cette étude spectrophotométrique nécessite la réalisation préalable d'une droite d'étalonnage.

Afin de réaliser cette courbe étalon, plusieurs solutions sont préparées :

- une solution d'acide chlorhydrique concentré diluée au 100^e ;
- une solution aqueuse de thiocyanate de potassium KSCN à 200,0 g/L ($M = 97,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
- une solution mère d'alun de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ à 100 mg/L ($M = 964 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
- une solution d'eau oxygénée H_2O_2 à 0,2 volume.

À partir de la solution mère d'alun de fer, 10 solutions filles de concentrations c allant de 1,0 mg/L à 10 mg/L sont préparées. Dans chaque tube à essais sont introduits 10,0 mL d'une solution fille, 0,50 mL de la solution d'acide chlorhydrique et 1,0 mL d'eau oxygénée. Les tubes à essais sont agités, et ensuite 1,0 mL de la solution de thiocyanate de potassium est ajouté. La mesure de l'absorbance dans chacune des solutions permet de tracer la courbe $A = f(c)$ (**Annexe A2**).

Q1. À l'aide des données en **annexe A1**, expliciter le mode opératoire permettant d'obtenir la droite d'étalonnage. Rappeler les conditions d'application de la loi de Beer-Lambert.

Q2. Justifier le rôle de l'acide chlorhydrique. La réponse sera argumentée par un calcul de pH à l'aide de l'**annexe A3** afin de vérifier que le précipité d'hydroxyde de fer (III) n'est présent dans aucune des solutions réalisées pour obtenir la courbe d'étalonnage.

Q3. Déterminer la constante de formation du complexe thiocyanatofer (III) à l'aide des données de l'**annexe A4**. On précise que le couple rédox à prendre en compte est $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$.

Q4. Expliquer à l'aide de la réponse précédente le choix des proportions utilisées entre les ions fer (III) et les ions thiocyanate lors du tracé de la droite d'étalonnage (**annexe A2**).

À l'aide de la courbe étalon, après l'ajout de thiocyanate de potassium, on peut avoir accès à la concentration de fer absorbé par l'ensemble de la colonie de spiruline sur deux semaines en soustrayant la concentration en fer finale à l'initiale.

Il s'agit ensuite de faire un rapport entre la quantité de fer absorbé et la quantité de spiruline récoltée pour obtenir la concentration de fer en mg/g de spiruline (**annexe A5**).

Q5. Analyser la courbe présentée en **annexe A5** et proposer une explication.

QP6. L'étude d'un médicament – première STL, spécialité SPCL.

Le programme de spécialité SPCL de première STL contient une partie relative aux dosages par étalonnage spectrophotométrique ; un extrait du bulletin officiel figure ci-dessous).

Notions et contenus	Capacités exigibles
Dosages par étalonnage spectrophotométrique.	- Connaître et utiliser la loi de Beer-Lambert et ses limites. Capacité expérimentale : concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'étalonnage. Capacité numérique : tracer et exploiter une courbe d'étalonnage à l'aide d'un tableur.

Proposer des aménagements à l'activité présentée dans la ressource « Détermination expérimentale de la composition d'un médicament contre l'anémie » (en **annexe B1**) afin de l'adapter aux attendus du programme de première STL, spécialité SPCL. Une réécriture complète de l'activité n'est pas attendue et une réponse concise et une justification des aménagements envisagés sont souhaitées.

2- Utilisation d'une algue dans la cuisine moléculaire

a) *Étude des alginate*s

Les alginates sont extraits des algues brunes ; ils peuvent être également produits par voie bactérienne. Les principales algues exploitées relèvent des espèces suivantes : *Laminaria*, *Ascophyllum*, *Fucus*. Elles sont récoltées principalement sur les côtes rocheuses des États-Unis, en Grande-Bretagne, en France (Bretagne), au Japon, en Chine et en Norvège.

Les alginates sont des polysaccharides linéaires (copolymères), anioniques, constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du D-mannose : l'acide D-mannuronique, noté **M** et son épimère l'acide L-guluronique, noté **G**, dont le rapport M/G dépend de l'algue de départ (**annexes A6 et A7**).

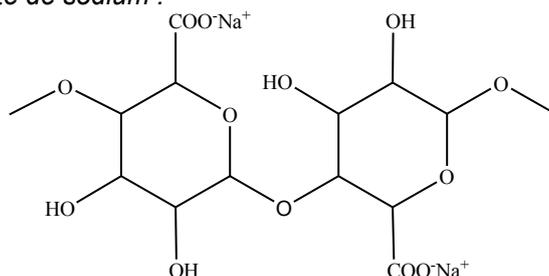
Q7. Justifier l'appellation « D » dans le D-mannose.

Q8. Donner le nom de la réaction permettant l'obtention des formes cycliques α et β du D-mannose. Le α -D-mannose est obtenu majoritairement par rapport à la forme β . Commenter.

L'acide D-mannuronique résulte de l'oxydation de la fonction alcool primaire en acide carboxylique du β -D-mannose. L'acide L-guluronique diffère de l'acide D-mannuronique par la configuration du carbone asymétrique portant cette fonction acide carboxylique.

Q9. Donner la représentation spatiale des acides D-mannuronique et L-guluronique en précisant et en justifiant la relation de stéréoisomérisie existant entre ces deux molécules.

L'alginate de sodium est utilisé comme additif alimentaire, référence E401 sous forme de poudre.
Schéma du motif de l'alginate de sodium :



Q10. Donner la définition d'un copolymère puis expliquer la formation des blocs présentés en **annexe A7**.

Lors de l'ajout d'une solution d'alginate de sodium dans un bain de chlorure de calcium, les ions calcium prennent la place des ions sodium. Ils lient ainsi deux chaînes d'alginate permettant la formation d'un gel. Une membrane souple se forme.

b) Conservation de certaines propriétés nutritives

L'ajout d'alginate de sodium en présence de calcium dans une solution de jus d'orange permet une sphérification du jus de fruit avec une membrane semi-rigide.

Les propriétés nutritives du jus d'orange sont multiples : glucides, vitamine C, ions calcium, magnésium...

La cuisine moléculaire permet de présenter de manière ludique les aliments mais des nutritionnistes ont voulu savoir si l'alginate de sodium altérerait et/ou permettrait une plus longue conservation des propriétés nutritives, en particulier celles de la vitamine C (acide ascorbique) représentée en **annexe A8**.

Mode opératoire :

Pour doser la vitamine C, on utilise un titrage pH métrique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On prélève un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de jus provenant de différentes préparations. L'exploitation des courbes pH-métriques permet d'obtenir les volumes versés à l'équivalence, présentés ci-après :

Jus d'orange frais	Jus d'orange après 7 jours au réfrigérateur	Billes de jus d'orange avec alginate	Billes de jus d'orange avec alginate après 7 jours au réfrigérateur
$V_{E1} = 14,7 \text{ mL}$	$V_{E2} = 13,6 \text{ mL}$	$V_{E3} = 14,2 \text{ mL}$	$V_{E4} = 14,2 \text{ mL}$

Q11. La vitamine C a des propriétés acides. Donner la structure de sa base conjuguée. Donner une explication possible permettant d'interpréter la faible valeur du pK_a .

Q12. Déterminer la teneur en vitamine C dans les quatre échantillons. La teneur en vitamine C s'exprime en mg pour 100 mL de jus de fruit. Conclure sur l'utilisation de l'alginate sur la teneur et sur la conservation en vitamine C dans le jus d'orange.

QP13. Dans le programme de la classe de seconde générale et technologique, un paragraphe du préambule en **annexe B2** indique les attendus de la formation concernant les mesures et les incertitudes. Le programme mentionne par ailleurs l'étude de la variabilité du volume mesuré par une pièce de verrerie ; un extrait du bulletin officiel figure ci-après.

Constitution et transformations de la matière

[...]

Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
Les solutions aqueuses, un exemple de mélange. Solvant, soluté. Concentration en masse, Concentration maximale d'un soluté.	Identifier le soluté et le solvant à partir de la composition ou du mode opératoire de préparation d'une solution. Distinguer la masse volumique d'un échantillon et la concentration en masse d'un soluté au sein d'une solution. Déterminer la valeur de la concentration en masse d'un soluté à partir du mode opératoire de préparation d'une solution par dissolution ou par dilution. <i>Mesurer des masses pour étudier la variabilité du volume mesuré par une pièce de verrerie ; choisir et utiliser la verrerie adaptée pour préparer une solution par dissolution ou par dilution.</i>

Un professeur souhaite proposer à ses élèves une séance expérimentale en effectif réduit d'une heure et trente minutes dont l'objectif est de réaliser une solution physiologique, c'est-à-dire une solution de chlorure de sodium de concentration en masse de $9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

En utilisant la trame présentée ci-dessous, construire le scénario de la **partie** de la séance qui permettra de travailler la capacité « Mesurer des masses pour étudier la variabilité du volume mesuré par une pièce de verrerie ». Pour chacune des phases de cette partie, préciser l'objectif et la consigne donnée aux élèves.

Durée envisagée	Objectif	Consigne donnée aux élèves
Phase 1 : ... minutes environ		
Phase 2 : ... minutes environ		
...		

II. Protection par voie électrochimique des hublots immergés en milieu marin vis-à-vis des bio-salissures

Les éléments optiques immergés en milieu marin se recouvrent progressivement d'un biofilm (groupes de micro-organismes dans lesquels les cellules s'agglomèrent). Ces derniers sont à l'origine de problèmes tels qu'un blocage des fonctions mécaniques de certains appareils, une perte des propriétés optiques ou une accélération de la corrosion. Jusqu'à maintenant, la technique de nettoyage mécanique avec une intervention humaine était utilisée afin de remédier à ces salissures. Une autre voie développée par l'Ifremer est désormais envisagée : la production d'eau de Javel par électrolyse de l'eau de mer.

Une étude préliminaire a montré qu'une concentration supérieure à $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en eau de Javel suffisait à détruire les paramécies (organismes à l'origine du développement des biofilms). Cette concentration est relativement faible et n'aura donc aucun impact sur l'environnement.

L'étude suivante porte sur la production d'eau de Javel dans une eau proche des côtes atlantiques françaises. La température moyenne est de $14 \text{ }^\circ\text{C}$. La production étant directement liée aux ions chlorure, la première partie consiste à les doser. Puis l'électrolyse est menée à une température constante afin de déterminer son rendement.

1- Dosages des ions chlorure dans l'eau de mer

Mode opératoire :

L'eau de mer prélevée est diluée d'un facteur 10. Une prise d'essai, $E = 10,0 \text{ mL}$, de cette eau diluée est dosée par une solution de nitrate d'argent à la concentration molaire $C = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes d'une solution aqueuse de chromate de potassium à la concentration molaire de $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par un changement de couleur.

Afin d'effectuer une mesure statistique, le dosage a été effectué 18 fois. Les volumes relevés à l'équivalence sont donnés ci-après :

V_E (mL)	11,60	11,65	11,60	11,70	11,70	11,80	12,00	12,05	11,95
V_E (mL)	11,90	11,85	11,75	11,90	11,95	12,05	11,80	11,90	11,95

Q14. Écrire l'équation de la réaction support du titrage et déterminer la concentration en ions chlorure en réalisant une étude statistique utilisant l'**annexe A9**.

Q15. Expliquer le rôle du chromate de potassium. Justifier quantitativement les apparitions successives des différents précipités en comparant leur solubilité.

QP16. À l'issue d'une séquence sur la constitution et les états de la matière en troisième sur le thème « Organisation et transformations de la matière » (programme en **annexe B3**), un professeur utilise comme support d'évaluation le sujet proposé en **annexe B4**. Proposer une grille de correction du sujet : pour chaque question, préciser l'élément de réponse attendu et les descripteurs pour chaque niveau de réussite. La réponse sera présentée sous la forme d'un tableau analogue à celui décrit ci-dessous. Il n'est pas forcément attendu 4 niveaux de réussite pour chacune des questions.

Question	Élément de réponse	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4
1.a					
1.b					
...					

2- Étude quantitative de l'électrolyse

Il s'agit d'oxyder électrochimiquement les ions chlorure présents dans l'eau de mer pour produire du chlore actif sous forme d'ion hypochlorite, ClO^- , à la surface même de la surface à protéger.

L'électrolyse d'eau de mer est réalisée à l'aide de deux électrodes de platine auxquelles est appliquée une tension de 9,0 V et une intensité de 58 mA pendant une durée de 13 min. Pour une température maintenue à 14 °C, le volume de gaz recueilli à la cathode est de 5,0 mL à la pression atmosphérique $p_{\text{atm}} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Q17. Donner la structure de Lewis de l'acide conjugué de l'ion hypochlorite. L'angle de valence est de 102,1°. Expliquer cette valeur.

Q18. Écrire les équations des réactions électrochimiques susceptibles de se produire à l'anode d'une part et à la cathode d'autre part.

Q19. À quelle réaction d'oxydoréduction pourrait-on s'attendre au cours de l'électrolyse en ne tenant compte que de l'aspect thermodynamique ? Donner un ordre de grandeur de la tension minimale à imposer pour que débute l'électrolyse.

Q20. Identifier le gaz formé à l'anode et justifier sa formation en vous appuyant sur le tracé des courbes intensité-potentiel. On précise que ce gaz de couleur verdâtre donne un test positif à l'aniline.

Q21. Donner l'équation de la réaction d'électrolyse permettant de justifier la formation de l'eau de Javel à l'aide des documents fournis en **annexe A10**.

Q22. Déterminer le rendement de l'électrolyse dans les conditions opératoires ci-dessus.

QP23. En classe de première de la voie générale, en enseignement de spécialité physique-chimie, un professeur aborde le thème de l'évolution des quantités de matière lors d'une transformation (voir extrait de programme en **annexe B5**). Proposer une évaluation diagnostique permettant d'identifier les difficultés des élèves ; préciser la nature de ces difficultés.

Les électrodes doivent être assez volumineuses pour assurer une électrolyse pendant une durée assez longue et résister aux conditions du milieu marin. Le matériau choisi doit donc être peu sensible

à la corrosion provoquée par l'eau de mer. Pour répondre à ce problème, les chercheurs ont conçu des électrodes DSA (Dimensionally Stable Anode). Ces électrodes sont composées de dioxyde de ruthénium (RuO_2) appliqué sur un substrat de titane.

Q24. En supposant la liaison Ru-O parfaitement ionique, donner le nombre d'oxydation et la configuration électronique de l'élément ruthénium dans le composé RuO_2 .

III. Étude du lithium

De teinte argentée, le lithium est le moins dense des métaux alcalins. Il n'existe pas à l'état natif mais ce n'est pas un métal rare car il figure au 30^e rang des éléments les plus abondants. Il est commercialisé le plus souvent sous forme de carbonate, Li_2CO_3 , ou d'hydroxyde, LiOH (lithine). Le lithium est utilisé dans de nombreuses applications :

- 40 % pour les batteries lithium-ion ;
- 30 % dans les verres, où il abaisse la température de fusion ;
- 8 % dans les graisses comme additif ;
- 5 % dans les caoutchoucs où, sous forme de sels, il est agent de polymérisation ;
- autres usages : assainissement de l'air, alliages d'aluminium pour l'aéronautique, sels en pharmacie pour lutter contre les troubles bipolaires...

1- Production du lithium

L'exploitation des saumures des lacs salés de la cordillère des Andes constitue l'une des voies permettant la production du lithium. Par évaporation naturelle, NaCl(s) et KCl(s) précipitent ; les solutions de chlorure de lithium alors concentrées à 6 % sont précipitées sous la forme de carbonate de lithium, $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$, par ajout de carbonate de sodium.

Une partie de ces carbonates de lithium est alors récupérée pour la vente et une autre est ajoutée à de l'oxyde de calcium, CaO(s) , pour être vendue sous forme d'hydroxyde de lithium, LiOH(s) .

Q25. Écrire les équations de synthèse du carbonate de lithium puis de l'hydroxyde de lithium.

2- Structure cristalline du chlorure de lithium

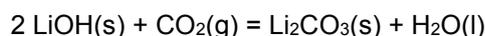
Q26. Le chlorure de lithium cristallise dans une maille cubique : les anions décrivent un réseau CFC, les cations se situant sur les sites octaédriques. Représenter la maille élémentaire de LiCl . À l'aide de données figurant en annexe, vérifier les conditions de tangence et de non-tangence entre les ions.

Q27. KCl présente une structure cristalline identique à celle de LiCl : cette observation est-elle compatible avec les données ? Justifier.

Q28. Est-il *a priori* possible d'avoir une miscibilité partielle à l'état solide de KCl dans LiCl ou l'inverse ? Cela peut-il avoir un impact sur l'extraction du chlorure de lithium ?

3- Utilisation de l'hydroxyde de lithium comme purificateur d'air dans les sous-marins

L'hydroxyde de lithium permet la purification de l'air dans les locaux clos (capsules spatiales, sous-marins...) en éliminant le dioxyde de carbone selon la réaction d'équation :



Q29. Exprimer puis calculer l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction ci-dessus à 298 K. Commenter les signes de ces valeurs.

IV. Valorisation d'un déchet : extraction du calcium des coquilles de moules pour l'industrie

Dans une optique de protection de l'environnement, les déchets mytilicoles présentent aujourd'hui un enjeu écologique. En effet, les coquilles de moules présentent une composition majoritaire en carbonate de calcium, CaCO_3 . Il serait donc possible de recycler ces déchets dans l'intention de créer une nouvelle chaîne de production de calcium. L'hydroxyde de calcium est utilisé dans la conception de différents produits : comme agent d'absorption du CO_2 dans les appareils d'anesthésie, dans l'agroalimentaire, la maçonnerie, l'agriculture...

1- Dosage du carbonate de calcium dans les coquilles de moules

Afin de déterminer la quantité de carbonate de calcium présente dans les coquilles de moules, celles-ci ont tout d'abord été réduites en poudre. Une masse, $m = 0,280 \text{ g}$, de cette poudre est dissoute dans de l'acide chlorhydrique en excès à $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un ballon bicol et le volume de gaz dégagé est mesuré, $V = 61,85 \text{ mL}$ (volume moyen obtenu sur une série de 13 mesures), à température et pression ambiantes : $T = 298 \text{ K}$ et $p_{\text{atm}} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Q30. Écrire l'équation de la réaction se produisant et déterminer le pourcentage en masse en carbonate de calcium présent dans la coquille de moule.

2- Extraction sélective du calcium à l'aide d'une résine échangeuse d'ions

Un dispositif de chromatographie échangeuse d'ions utilise une résine portant des groupements ioniques capables de s'échanger au contact d'autres ions contenus dans une solution.

Afin d'extraire les ions calcium, une colonne contient une résine porteuse de groupements négatifs associés à des ions sodium. Ces derniers vont pouvoir s'échanger avec les ions calcium de la solution de poudre de coquillage dissoute dans l'acide acétique à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les ions calcium sont alors extraits de la colonne à l'aide de solutions de concentrations croissantes en chlorure de sodium. Ensuite, les ions calcium sont précipités à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en maintenant le pH à 12.

Les résines cationiques sont constituées d'un polymère de styrène (vinylbenzène) et d'un groupe actif de type sulfonate (RSO_3^-), phosphate (RPO_3^{2-}) ou carboxylate (RCOO^-), où R représente une chaîne carbonée.

Q31. Donner le motif du polystyrène à l'aide de l'**annexe A11**. Définir la tacticité d'un polymère. Illustrer cette notion sur l'exemple du polystyrène.

Q32. Les résines de type sulfonate sont commercialisées sous leur forme acide. On plonge cette résine dans une solution de chlorure de sodium. Écrire l'équation de la réaction se produisant entre la solution de chlorure de sodium et la résine sous sa forme acide. On notera « R » la chaîne carbonée.

Q33. Après le passage sur la résine, on obtient une solution contenant des ions calcium et magnésium. Justifier quantitativement le choix de se placer à un pH = 12 pour une précipitation sélective des ions magnésium.

V. Synthèse d'un diterpénoïde : le 7,20-diisocyanoadociane

Depuis les travaux de Werner Bergmann en 1951, les substances naturelles marines font l'objet d'une attention particulière. De nombreuses molécules issues du monde marin sont ainsi synthétisées pour le domaine pharmaceutique : molécules aux propriétés antitumorales, antivirales...

Le 7,20-diisocyanoadociane est un métabolite marin rare avec une activité antipaludique.

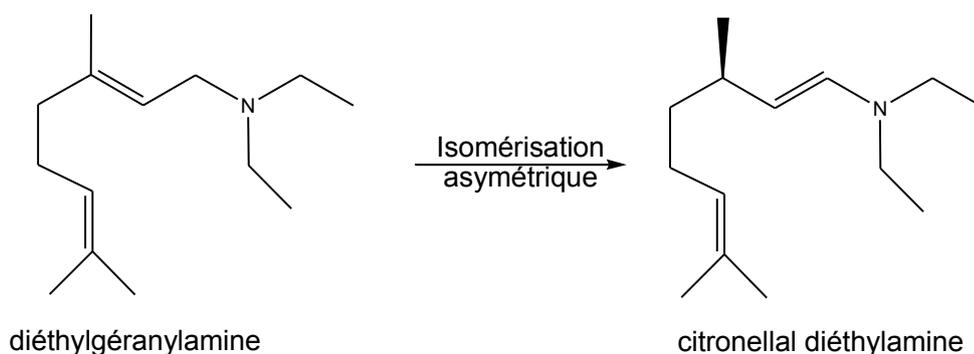
L'étude suivante porte sur certaines étapes permettant la synthèse chimique de cette molécule.

1- Synthèse d'un auxiliaire chiral : le menthol

Le menthol, constituant majeur de l'huile essentielle de menthe, est utilisé dans de nombreux produits de la vie courante. La première étape de synthèse du diterpénoïde utilise le menthol optiquement actif comme auxiliaire chiral.

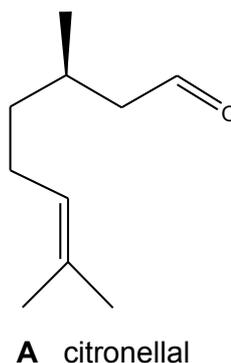
Le craquage thermique du β -pinène permet d'obtenir du myrcène qui après traitement par la diéthylamine et le butyllithium conduit à la diéthylgéranylamine.

La citronellal diéthylamine est obtenue par isomérisation de la diéthylgéranylamine selon le schéma suivant :



Q34. Donner, en le justifiant, les descripteurs stéréochimiques des unités stéréogènes de la citronellal diéthylamine.

L'hydrolyse de la citronellal diéthylamine par l'acide sulfurique permet d'obtenir la molécule **A**, le citronellal optiquement pur présenté ci-après :



Q35. Quelle est la fonction ainsi créée ? Comment pourrait-on la mettre en évidence par des méthodes spectroscopiques RMN et IR ?

Un chauffage catalysé par le dibromure de zinc permet de passer de la molécule **A** à l'isopulégol (1*R*,2*S*,5*R*-2-isopropényl-5-méthylcyclohexan-1-ol, où l'isopropényl est $-C(CH_3)=CH_2$).

Q36. Donner la représentation topologique de l'isopulégol en justifiant les descripteurs stéréochimiques des atomes de carbone asymétriques 1, 2 et 5.

Une hydrogénation permet d'obtenir le menthol.

Q37. Rappeler les conditions opératoires pour réaliser une hydrogénation. Représenter le menthol dans sa conformation la plus stable en justifiant la réponse.

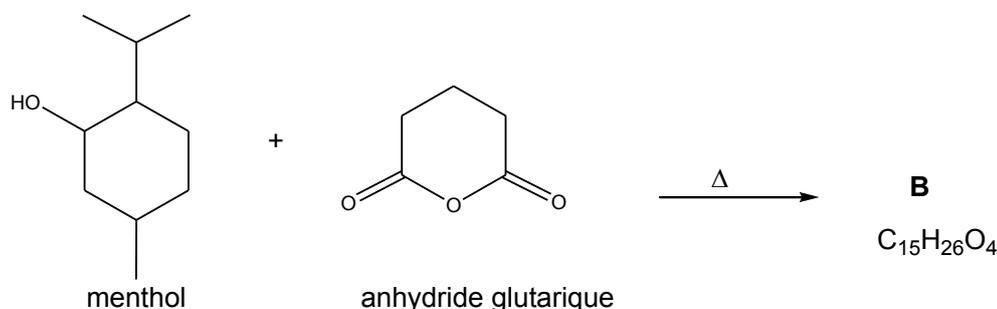
Une autre technique consisterait à réaliser une extraction du menthol présent dans les feuilles de menthe poivrée. Cette plante est cultivée en France, en Italie, en Angleterre et aux Etats-Unis. L'obtention d'un litre d'huile essentielle de menthe poivrée nécessite l'utilisation de 400 kg de cette plante. L'huile essentielle extraite de la menthe poivrée d'origine américaine contient principalement du menthol (40 %), de la menthone (20 %), du néomenthol (4 %) et du cinéole (4 %).

Q38. Représenter en l'annotant un montage d'hydrodistillation. Comparer les deux modes d'obtention du menthol : synthèse organique et extraction à partir de la menthe poivrée en argumentant précisément. Les données en **annexe A12** pourront être utilisées.

Q39. À l'aide de l'**annexe A13**, donner la relation stéréochimique entre le menthol et le néomenthol en justifiant la réponse.

2- Synthèse du 7,20-diisocyanoadociane

Le menthol optiquement actif préparé précédemment est mis à réagir avec l'anhydride glutarique selon le schéma ci-après. Pour simplifier, la stéréochimie des molécules n'est pas prise en compte par la suite.



Q40. En détaillant le mécanisme de sa formation, donner la représentation topologique de la molécule **B**. Quelles sont les fonctions présentes dans la molécule **B** ?

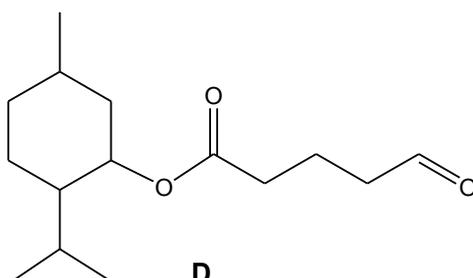
Le composé **B** présente en infrarouge des bandes d'absorption très intenses vers 1700 et 1735 cm^{-1} et une bande très large allant de 3200 à 2800 cm^{-1} environ.

Q41. Attribuer les bandes en IR aux liaisons présentes dans la molécule **B**. Justifier l'allure des bandes : largeur et intensité.

Le composé **B** réagit avec le chlorure de thionyle, SOCl_2 , avec un dégagement gazeux de chlorure d'hydrogène et de dioxyde de soufre et donne un composé **C** de formule brute : $C_{15}H_{25}O_3Cl$.

Q42. Donner la représentation topologique de la molécule **C**. Quel est l'intérêt d'un dégagement gazeux produit au cours de cette réaction ?

La molécule **C** est réduite de manière ménagée par la réaction de Rosenmund, on obtient la molécule **D** représentée ci-après :



Q43. Proposer une autre voie de synthèse permettant de passer de **C** à **D**.

La molécule **D** est ensuite mise à réagir mole à mole à basse température dans le THF (tétrahydrofurane) avec le chlorure de vinyle magnésium ($\text{CH}_2=\text{CH-Mg-Cl}$). On obtient la molécule **E** après hydrolyse acide du milieu réactionnel.

Q44. Donner la représentation topologique de la molécule **E**. Justifier le choix du solvant.

La molécule **E** est oxydée par un oxydant doux, le dioxyde manganèse. Il se forme la molécule **F**, de formule brute $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$.

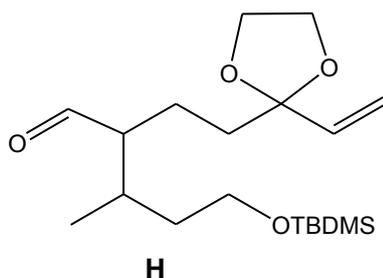
Q45. Donner la représentation topologique de la molécule **F**. Justifier la nature de la réaction à l'aide d'un calcul de nombre d'oxydation.

La molécule **F** est mise en réaction avec l'éthane-1,2-diol avec un dispositif permettant d'éliminer l'eau. Il se forme la molécule **G** de formule brute $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_4$.

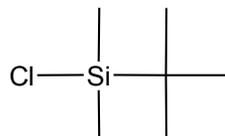
Q46. Expliquer le rôle de cette étape. Donner le nom d'un dispositif permettant d'éliminer l'eau en précisant les conditions opératoires.

Q47. Donner la représentation topologique de **G**.

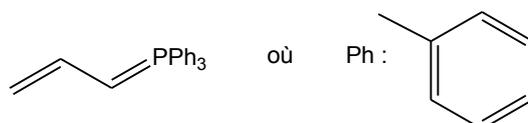
G subit une suite de réactions non étudiées ici, il se forme alors la molécule **H** représentée ci-après :



TBDMS-Cl : chlorure de tertibutyldiméthylsilyle



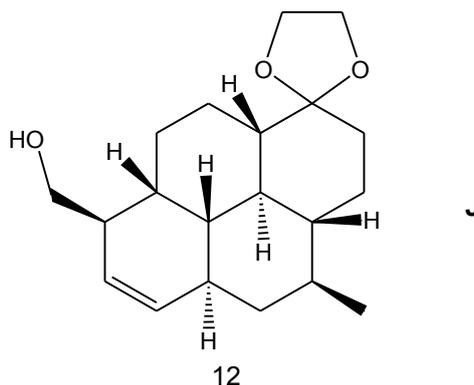
Le composé **H** réagit avec un ylure de phosphore représenté ci-dessous dans le THF à 0°C , il se forme la molécule **I** :



Q48. Donner le nom de la réaction de synthèse de la molécule **I**. Comment se forme l'ylure de phosphore utilisé ici ? Proposer un schéma réactionnel et des conditions opératoires.

Q49. Donner la représentation topologique de **I**.

I subit une suite de réactions non étudiées ici. Il se forme alors la molécule **J** représentée ci-après :



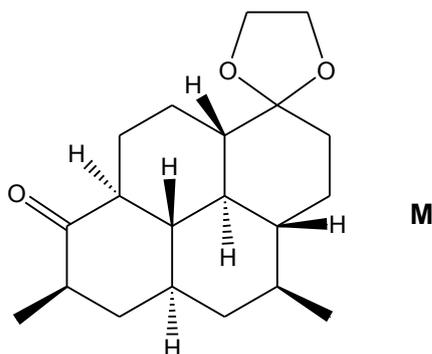
J est traité par du dihydrogène en présence de palladium. On obtient la molécule **K**.

Q50. Donner la représentation topologique de **K**. Quel est le type de catalyse ici ? Justifier la réponse.

Le produit **K** est oxydé par du dichromate pyridinium (PDC) pour former la molécule **L**. Il est précisé que la molécule **L** ne présente pas de bande large en spectroscopie infrarouge.

Q51. Donner la représentation topologique de **L**.

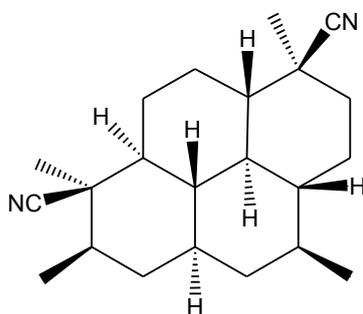
L subit une suite de réactions non étudiées ici. La molécule **M** représentée ci-après est formée :



La molécule **M** est ensuite hydrolysée en milieu acide. On obtient alors **N**.

Q52. Donner la représentation topologique de la molécule formée **N** et préciser le rôle de cette étape.

Après quelques étapes, le 7,20-diisocyanoadociane représenté ci-après est obtenu.



Q53. Combien de stéréoisomères le 7,20-diisocyanoadociane possède-t-il ? Justifier la réponse.

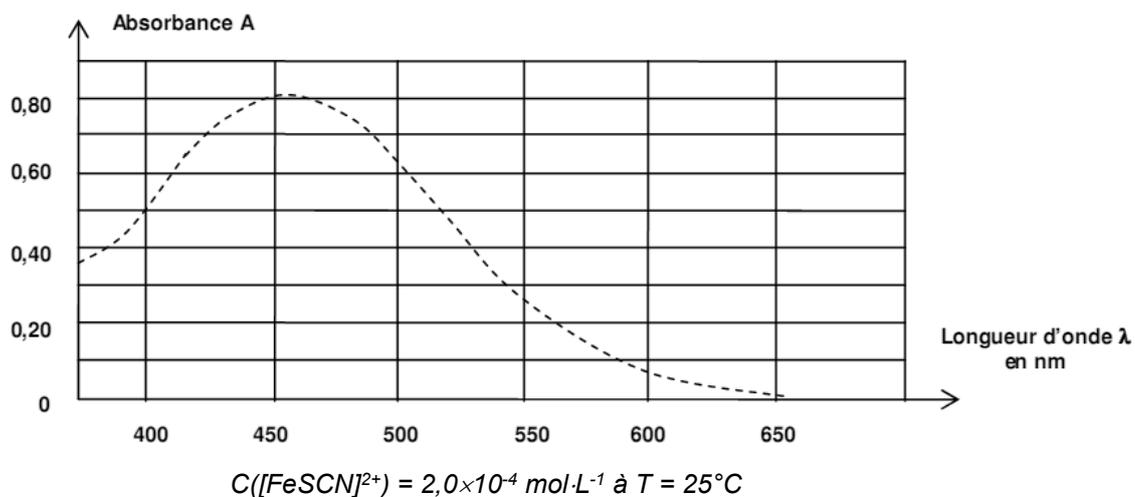
Q54. Le 7,20-diisocyanoadociane, composé solide, contient des impuretés. Proposer un protocole permettant d'éliminer les impuretés.

Q55. Proposer des techniques de laboratoire permettant de vérifier la pureté du produit ainsi purifié.

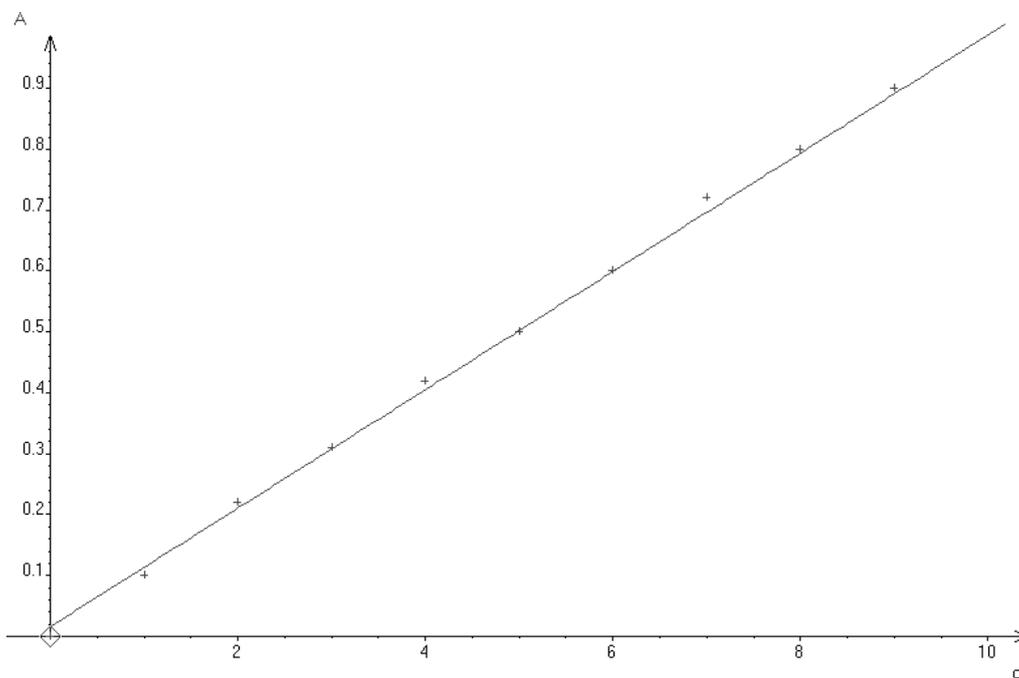
Fin de l'épreuve

ANNEXES

Annexe A1 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ en phase aqueuse



Annexe A2 : Évolution de l'absorbance d'une solution de fer complexé ($[\text{FeSCN}]^{2+}$) en fonction de la concentration en fer (III) (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)



Annexe A3 : Caractéristiques physico-chimiques sous p_{atm} et données de sécurité

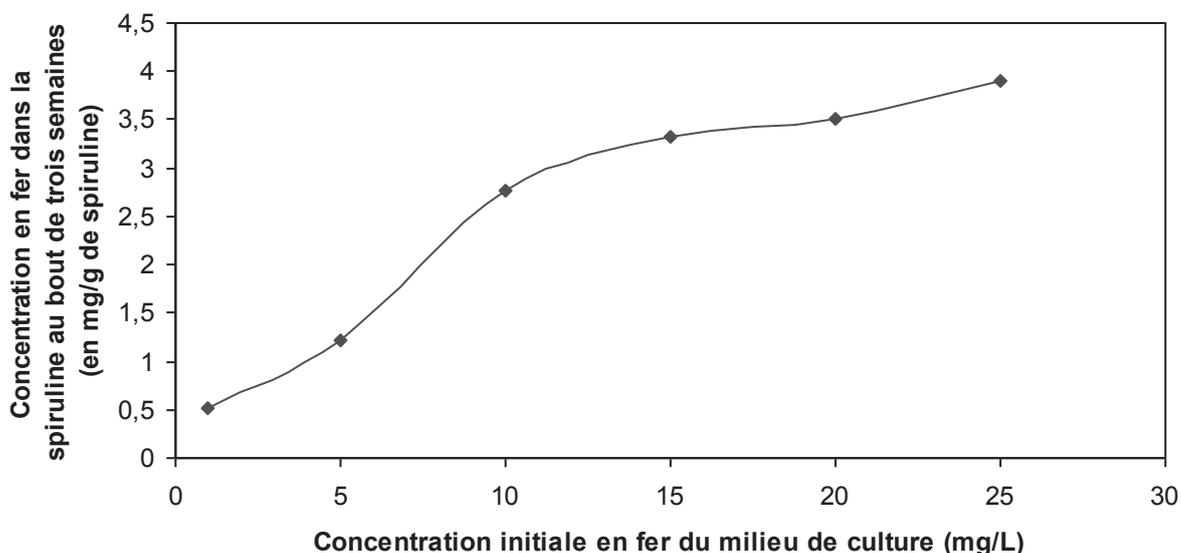
acide chlorhydrique à 37 % en masse	$M = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $d = 1,18 \text{ à } 20^\circ\text{C}$ Miscible avec l'eau	 H314 / H335 P280 P305+351+338 P301+330+331
eau de Javel (mélange de chlorure et d'hypochlorite de sodium en milieu basique)	$M = 74,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	 H314 P301 + P310 P305 + P351 + P338 P302 + P352

Annexe A4 : Protocole de détermination d'une constante de formation

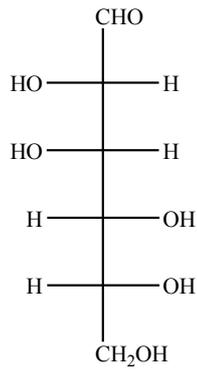
Afin de déterminer la constante de formation du complexe thiocyanatofer (III), on réalise une pile de concentration selon le mode opératoire suivant :

- on verse 50,0 mL d'une solution de thiocyanate de potassium à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un bécher, puis on ajoute 1,0 mL de solution de chlorure ferrique FeCl_3 à la concentration $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On y plonge une électrode de fer branchée à la borne COM du voltmètre ;
- on verse un volume de solution de chlorure ferrique FeCl_3 à la concentration $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un autre bécher. On y plonge une électrode de fer branchée à la borne (+) du voltmètre ;
- on relie les deux béchers par un pont salin au nitrate de potassium ;
- la fem de la pile ainsi constituée est de 56 mV.

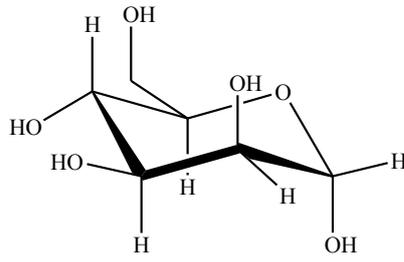
Annexe A5 : Étude du stockage du fer dans la spiruline en fonction de la composition en fer du milieu



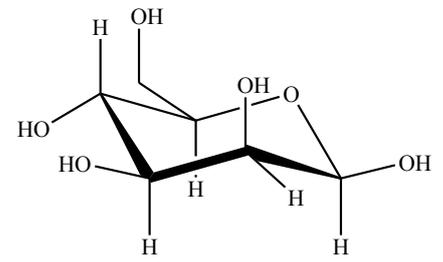
Annexe A6 : Formes du D-mannose, intermédiaire de synthèse de l'alginate



D- mannose

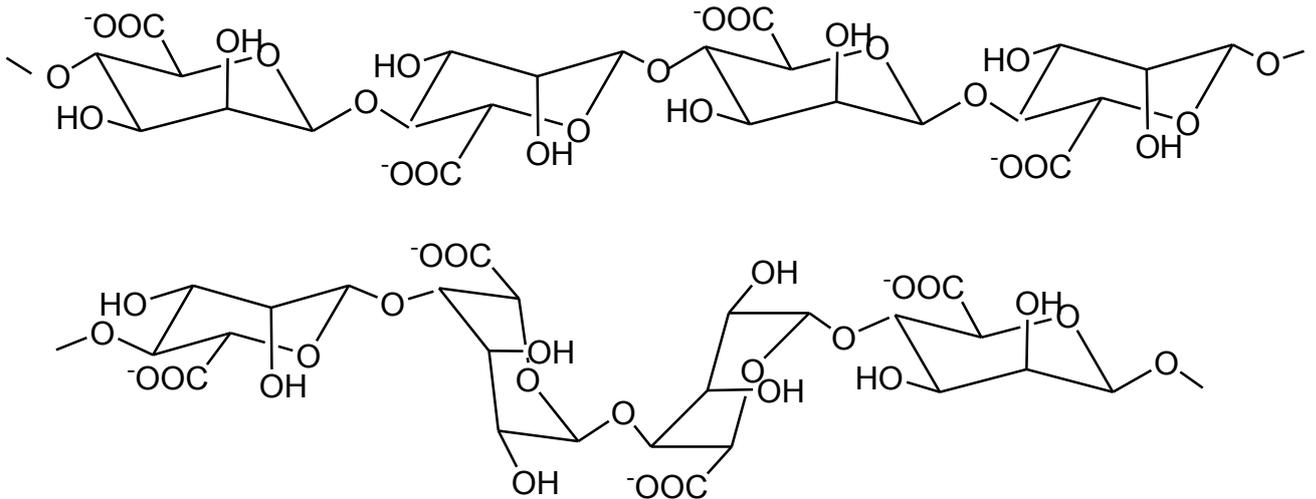


α -D-mannose

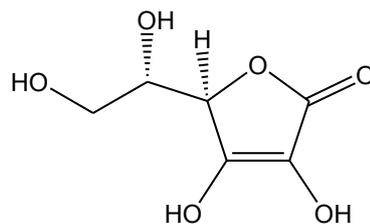


β -D-mannose

Annexe A7 : Copolymères de l'alginate



Annexe A8 : Molécule d'acide L-(+)-ascorbique ou vitamine C ($M = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)



Annexe A9 : Calcul de l'incertitude de type A pour un échantillon de n mesures du mesurande X

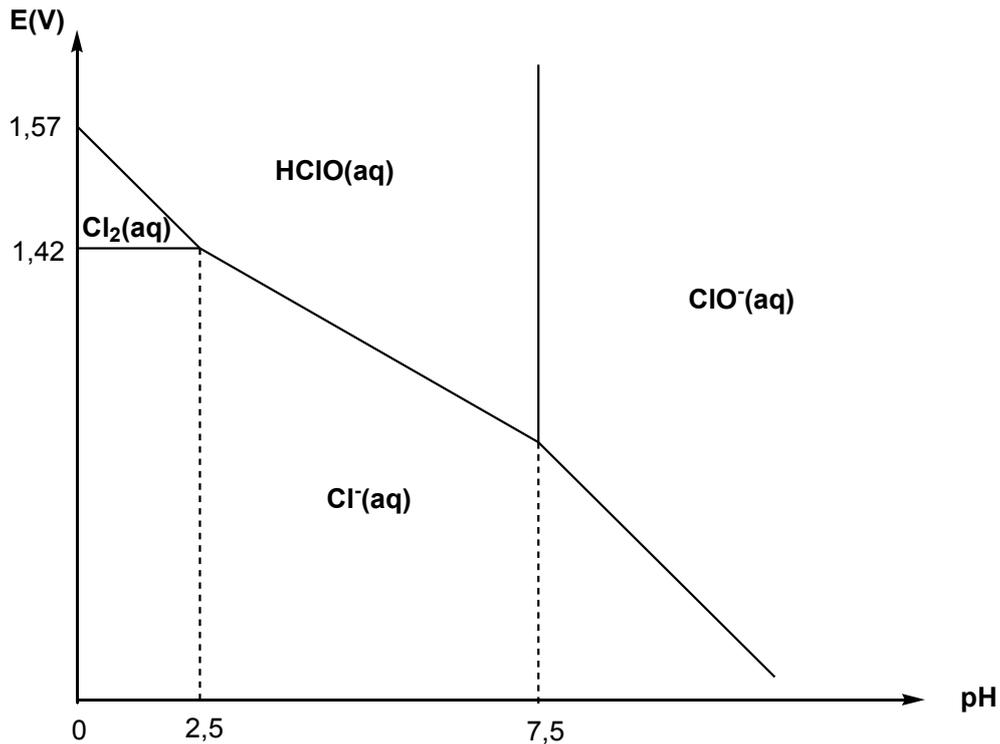
* **Ecart-type expérimental des mesures :**
$$s_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

* **L'écart-type des moyennes**, appelée **incertitude-type**, notée $u(X)$ se calcule par la formule suivante sur n mesures effectuées :
$$u(X) = \frac{s_{\text{exp}}(X)}{\sqrt{n}}$$

* **Incertitude élargie U(x)** avec un coefficient de Student $t_n^{95\%}$ pour un niveau de confiance de 95% avec un échantillon de n mesures. Pour $n = 18$, on prendra $k = 2,1$.

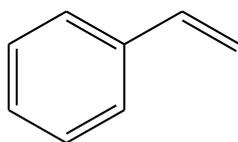
$$U(x) = k.u(x)$$

Annexe A10 : Diagramme E-pH du chlore



La concentration des espèces dissoutes est fixée à $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$.

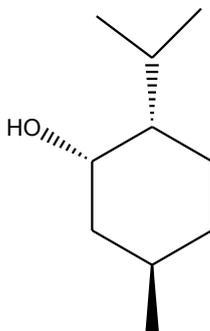
Annexe A11 : Molécule de styrène ou vinylbenzène



Annexe A12 : Caractéristiques physico-chimiques des constituants de l'huile essentielle de la menthe poivrée

	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Aspect	Solubilité
Menthone	154	206	Liquide	Peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther
Menthol	156	216	Solide	Légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'éthanol, l'éther diéthylique, l'acétone
Néomenthol	156	212	Liquide	Légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'acétone et l'éthanol
Cinéol (eucalyptol)	154	176	Liquide	Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol

Annexe A13 : Molécule de néomenthol



Annexe B1 : Activité Tardyféron – Document ressource pour le programme de seconde (2010)

Direction générale de l'Enseignement scolaire – Inspection générale de l'Éducation nationale © Ministère de l'Éducation nationale

Seconde

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE COMPOSITION D'UN MÉDICAMENT CONTRE L'ANÉMIE.

COMPÉTENCES ATTENDUES	COMPÉTENCES TRANSVERSALES
<ul style="list-style-type: none">- Savoir qu'une solution peut contenir des molécules ou des ions- Savoir que la concentration d'une solution en espèce dissoute peut s'exprimer en g.L^{-1} (ou en mol.L^{-1})- Connaître et exploiter l'expression des concentrations massique et molaire d'une espèce moléculaire ou ionique dissoute,- Préparer une solution de concentration donnée par dissolution et dilution- Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce (échelle de teinte).- Analyser la formulation d'un médicament.	<ul style="list-style-type: none">- Mobiliser ses connaissances- Extraire des informations utiles- raisonner- Élaborer et mettre en œuvre un protocole comportant des expériences afin de vérifier ses hypothèses, faire les schématisations et les observations correspondantes, réaliser et analyser les mesures et les résultats de façon adaptée.- Travailler en équipe.

Problème :

Émile est fatigué et le médecin a diagnostiqué une légère anémie. Le médecin prescrit donc à Émile du « Timoférol[®] ». Émile désire vérifier la quantité du principe actif du Timoférol[®] contenu dans une gélule.

La notice de ce médicament est reproduite en annexe 1.

Comment peut-on vérifier la teneur en fer d'une gélule de TIMOFEROL[®] ?

I. Mise en évidence des ions fer II

On dispose d'une solution S_0 de sulfate ferreux, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ dont la concentration massique en ion fer (II), $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, est $C_{0m} = 280 \text{ mg.L}^{-1}$.

1. Expérience 1

Préparer 100,0 mL d'une solution S_1 de sulfate ferreux de concentration massique $C_{1m} = 28 \text{ mg.L}^{-1}$, en utilisant le matériel mis à votre disposition sur la table.

Schématiser cette préparation et justifier la démarche.

2. Expérience 2

Introduire environ 2 mL de solution S_0 dans un tube à essai et ajouter très exactement 1 goutte d'une solution de ferricyanure de potassium. Recommencer en remplaçant la solution S_0 par la solution S_1 .

a- Schématiser et noter les observations.

b- Décrire l'évolution de la coloration de la solution en fonction de la dilution.

II. Préparation d'une solution à partir d'une gélule de Timoférol[®]

Expérience 3 (collective)

- Placer le contenu d'une gélule de Timoférol[®] dans une fiole jaugée de 100,0 mL
- Ajouter de l'eau distillée au $\frac{3}{4}$ puis compléter au trait de jauge avec de l'acide sulfurique concentré (attention port des lunettes et des gants obligatoires). Soit S^x la solution obtenue.

- Prélever 2,00 mL de cette solution mère à l'aide d'une pipette jaugée, et compléter à l'eau distillée dans une fiole de 100,0 mL. Soit S_x la solution obtenue.

Donner la relation entre la concentration molaire C°_x de la solution S°_x et C_x la concentration molaire de la solution S_x .

III. Préparation d'une échelle de teinte

On cherche à réaliser, par dilution de S_1 , différentes solutions de fer (II) de concentrations C_1 (cf. tableau ci-dessous).

N° du tube	Volume V_i de solution S_1 à introduire (mL)	Volume d'eau à ajouter (mL)	Concentration massique C_{im} de la solution diluée de fer (II) (.....)
1	10,0	0	
2	8,0	2,0	
3	6,0	4,0	
4	4,0	6,0	
5	2,0	8,0	
6	1,0	9,0	

Expérience 4

- Introduire dans chaque tube à essai (tous identiques) un volume V_i de solution S_1 de fer (II) à l'aide d'une burette graduée.
- Compléter à 10,0 mL avec de l'eau distillée à l'aide d'une deuxième burette graduée.
- Ajouter dans chaque tube à essai exactement 1 goutte d'une solution de ferricyanure de potassium.
- Boucher et bien agiter.

a- Comment utilise-t-on une burette graduée ?

b- Décrire l'évolution la couleur du tube 1 à 6.

c- Justifier l'emploi de tubes à essais identiques.

d- Compléter le tableau en calculant la valeur de la concentration en ions dans chaque tube à essai.

IV. Détermination de teneur en fer du Timoférol®

Lire Annexe 2

Expérience 5

Élaborer une méthode expérimentale permettant d'estimer la concentration massique, C_x , en ions fer(II) de la solution S_x puis la mettre en œuvre après accord du professeur.

a- En déduire un encadrement de la valeur de C_x .

b- Calculer la masse en ions fer (II) contenue dans une gélule de Timoférol®.

c- La valeur obtenue est-elle en accord avec la valeur indiquée par l'étiquette ?

V. Prolongement possible. Un peu de culture : chimie et Art !

Lire Annexe 3

Le bleu de Prusse, découvert vers 1705 a supplanté l'indigo la fin du XIX^{ème} siècle. De même l'indigo (teinture de tous vos jeans) a remplacé le Pastel qui a fait la richesse de la région Toulousaine du XII^e au XVI^e siècle.

Faire une recherche documentaire sur le pastel ou sur l'indigo.

ANNEXE 1 : ETIQUETTE DU TIMOFEROL®

COMPOSITION (PAR GÉLULE)

Sulfate ferreux : 172,73 mg soit fer : 50 mg
Acide ascorbique (vitamine C) : 30 mg
Magnésium carbonate (E504) ; Talc (E553b) ; Silice (E551) ; Amidon de maïs ; Enveloppe de la gélule : Gélatine ; Titane dioxyde (E171) ; Bleu patenté V (E131), ; Jaune de quinoléine (E104).

ANNEXE 2 : PRINCIPE D'UNE ÉCHELLE DE TEINTE

- Deux solutions contenant la même espèce chimique colorée, et observées dans les mêmes conditions (même verrerie, même éclairage, même quantité) ont la même couleur si elles ont la même concentration en espèce colorante.
- La couleur est d'autant plus intense que la solution est concentrée.

ANNEXE 3 : LE « BLEU » DE PRUSSE

UN PEU DE CULTURE... CHIMIE ET ART !

Le bleu de Prusse est un pigment bleu foncé utilisé en peinture. Il a été découvert accidentellement par un peintre Heinrich Diesbach à Berlin vers 1705. Jusqu'à sa découverte, les pigments utilisés pour peindre en bleu étaient rares et chers (par exemple le lapis lazuli), ce qui explique pourquoi cette couleur était si peu utilisée avant le XVIII^{ième} siècle.

Annexe B2 : Extraits du programme de seconde

Préambule

[...]

Mesure et incertitudes

En classe de seconde, l'objectif principal est de sensibiliser l'élève, à partir d'exemples simples et démonstratifs, à la variabilité des valeurs obtenues dans le cadre d'une série de mesures indépendantes d'une grandeur physique. L'incertitude-type fournit alors une estimation de l'étendue des valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à la grandeur physique.

Les activités expérimentales proposées visent aussi à sensibiliser l'élève à l'influence de l'instrument de mesure et du protocole choisi sur la valeur de l'incertitude-type.

Lorsque cela est pertinent, la valeur mesurée sera comparée avec une valeur de référence afin de conclure qualitativement à la compatibilité ou à la non-compatibilité entre ces deux valeurs.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique.	Exploiter une série de mesures indépendantes d'une grandeur physique : histogramme, moyenne et écart-type. Discuter de l'influence de l'instrument de mesure et du protocole. Évaluer qualitativement la dispersion d'une série de mesures indépendantes. Capacité numérique : Représenter l'histogramme associé à une série de mesures à l'aide d'un tableur.
Incertitude-type.	Expliquer qualitativement la signification d'une incertitude-type et l'évaluer par une approche statistique.
Écriture du résultat. Valeur de référence.	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure. Comparer qualitativement un résultat à une valeur de référence.

Annexe B3 : Extrait du programme physique-chimie du cycle 4

Compétences travaillées

Pratiquer des démarches scientifiques

- » Identifier des questions de nature scientifique.
- » Proposer une ou des hypothèses pour répondre à une question scientifique. Concevoir une expérience pour la ou les tester.
- » Mesurer des grandeurs physiques de manière directe ou indirecte.
- » Interpréter des résultats expérimentaux, en tirer des conclusions et les communiquer en argumentant.
- » Développer des modèles simples pour expliquer des faits d'observations et mettre en œuvre des démarches propres aux sciences.

Domaine du socle : 4

Concevoir, créer, réaliser

- » Concevoir et réaliser un dispositif de mesure ou d'observation.

Domaine du socle : 4, 5

S'approprier des outils et des méthodes

- » Effectuer des recherches bibliographiques.
- » Utiliser des outils numériques pour mutualiser des informations sur un sujet scientifique.
- » Planifier une tâche expérimentale, organiser son espace de travail, garder des traces des étapes suivies et des résultats obtenus.

Domaine du socle : 2

Pratiquer des langages

- » Lire et comprendre des documents scientifiques
- » Utiliser la langue française en cultivant précision, richesse de vocabulaire et syntaxe pour rendre compte des observations, expériences, hypothèses et conclusions.

- » S'exprimer à l'oral lors d'un débat scientifique.
- » Passer d'une forme de langage scientifique à une autre.

Domaine du socle : 1

Mobiliser des outils numériques

- » Utiliser des outils d'acquisition et de traitement de données, de simulations et de modèles numériques.
- » Produire des documents scientifiques grâce à des outils numériques, en utilisant l'argumentation et le vocabulaire spécifique à la physique et à la chimie.

Domaine du socle : 2

Adopter un comportement éthique et responsable

- » Expliquer les fondements des règles de sécurité en chimie, électricité et acoustique. Réinvestir ces connaissances ainsi que celles sur les ressources et sur l'énergie, pour agir de façon responsable.
- » S'impliquer dans un projet ayant une dimension citoyenne.

Domaine du socle : 3, 5

Se situer dans l'espace et dans le temps

- » Expliquer, par l'histoire des sciences et des techniques, comment les sciences évoluent et influencent la société.
- » Identifier les différentes échelles de structuration de l'Univers.

Domaine du socle : 5

Organisation et transformations de la matière

Attendu de fin de cycle : Décrire la constitution et les états de la matière

Connaissances et compétences associées	Exemples de situations, d'activités et d'outils pour l'élève
Caractériser les différents états de la matière (solide, liquide et gaz). Proposer et mettre en œuvre un protocole expérimental pour étudier les propriétés des changements d'état. Caractériser les différents changements d'état d'un corps pur. Interpréter les changements d'état au niveau microscopique. Proposer et mettre en œuvre un protocole expérimental pour déterminer une masse volumique d'un liquide ou d'un solide. Exploiter des mesures de masse volumique pour différencier des espèces chimiques. » Espèce chimique et mélange. » Notion de corps pur. » Changements d'états de la matière. » Conservation de la masse, variation du volume, température de changement d'état. » Masse volumique : Relation $m = \rho \cdot V$	Dans la continuité du cycle 2 au cours duquel l'élève s'est initié les différents états de la matière, ce thème a pour but de lui faire découvrir la nature microscopique de la matière et le passage de l'état physique aux constituants chimiques. Mise en œuvre d'expériences simples montrant la conservation de la masse (mais non conservation du volume) d'une substance lors d'un changement d'état. Si l'eau est le principal support expérimental – sans en exclure d'autres – pour l'étude des changements d'état, on pourra exploiter des données pour connaître l'état d'un corps dans un contexte fixé et exploiter la température de changement d'état pour identifier des corps purs. L'étude expérimentale sera l'occasion de mettre l'accent sur les transferts d'énergie lors des changements d'état. L'intérêt de la masse volumique est présenté pour mesurer un volume ou une masse quand on connaît l'autre grandeur mais aussi pour distinguer différents matériaux. Un travail avec les mathématiques sur les relations de proportionnalité et les grandeurs-quotients peut être proposé.
Concevoir et réaliser des expériences pour caractériser des mélanges. Estimer expérimentalement une valeur de solubilité dans l'eau. » Solubilité. » Miscibilité. » Composition de l'air.	Ces études seront l'occasion d'aborder la dissolution de gaz dans l'eau au regard de problématiques liées à la santé et l'environnement. Ces études peuvent prendre appui ou illustrer les différentes méthodes de traitement des eaux (purification, désalinisation...).

Annexe B4 : Sujet zéro – épreuve de sciences du DNB série professionnelle – janvier 2018

Épreuve de sciences du DNB de la série professionnelle – sujet zéro Physique - Chimie Durée : 30 minutes

Pour faire face à la pénurie annoncée d'eau potable, de nouvelles techniques de production sont mises en place pour satisfaire les besoins des populations toujours plus nombreuses. Une des techniques prometteuses pour certains pays est le dessalement de l'eau de mer.

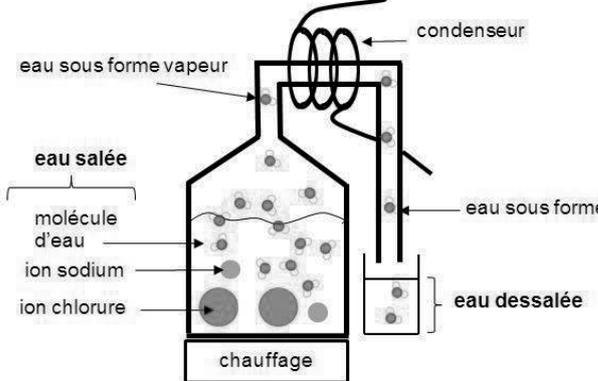
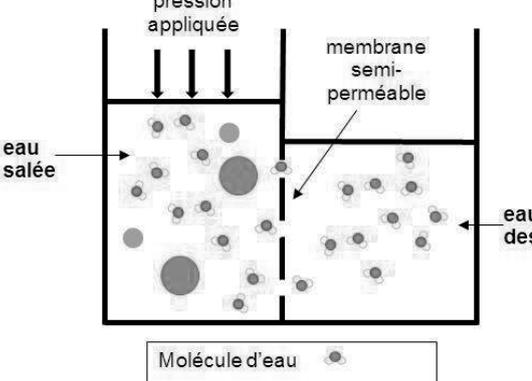
On s'intéresse aux deux techniques les plus utilisées pour dessaler l'eau de mer : **la distillation** et **l'osmose inverse**.

Question 1 - Dessalement de l'eau de mer.

On considère que l'eau de mer est constituée essentiellement d'eau et de sel (ions chlorure Cl^- et ions sodium Na^+). En moyenne, un litre d'eau de mer contient une masse de 35 g de sel.

- a. À l'aide des données du document 1, calculer la masse de sel récupérée en une journée dans une station utilisant la technique d'osmose inverse.

Document 1 : Présentation de la distillation et de l'osmose inverse.

La distillation	L'osmose inverse
<p>Dans les procédés de distillation, il s'agit de chauffer l'eau de mer pour en vaporiser une partie. La vapeur ainsi produite ne contient pas de sels, il suffit alors de liquéfier cette vapeur en la refroidissant à l'aide d'un condenseur, pour obtenir de l'eau douce liquide.</p>	<p>L'osmose inverse est un procédé de séparation de l'eau et des sels dissous au moyen de filtres (membranes semi-perméables). Les membranes laissent passer les molécules d'eau et ne laissent pas passer les sels dissous.</p>
 <p>The diagram shows a distillation apparatus. A flask containing 'eau salée' (salt water) with 'molécule d'eau', 'ion sodium', and 'ion chlorure' is heated ('chauffage'). The resulting 'eau sous forme vapeur' (water vapor) rises into a 'condenseur' (coiled tube). The condensed 'eau sous forme' (water) is collected in a container labeled 'eau dessalée' (desalinated water).</p>	 <p>The diagram shows an osmosis setup. A container is divided by a 'membrane semi-perméable'. On the left is 'eau salée' (salt water) with 'ion sodium' and 'ion chlorure'. On the right is 'eau dess' (desalinated water). 'pression appliquée' (applied pressure) is shown as downward arrows on the salt water side. A legend below identifies 'Molécule d'eau' (small dot), 'Ion sodium' (medium dot), and 'Ion chlorure' (large dot).</p>
<p style="text-align: center;"><u>Schéma d'un distillateur</u></p>	<p style="text-align: center;"><u>Schéma d'un osmoseur</u></p>
<p>L'inconvénient majeur des procédés de distillation est leur consommation énergétique. En effet pour transformer 1 kg d'eau liquide en 1 kg d'eau vapeur à la même température il faut environ 2 250 kilojoules.</p>	<p>Une station utilisant la technique d'osmose inverse, peut dessaler 10 m³ d'eau de mer par jour. L'énergie nécessaire vaut environ 20 000 J par kilogramme d'eau traitée.</p>
	<p><u>Rappel</u> : 1 m³ correspond à 1 000 L</p>

D'après <http://culturesciences.chimie.ens.fr/le-dessalement-de-leau-de-mer-et-des-eaux-saumâtres>

- b. On souhaite vérifier expérimentalement qu'un échantillon d'eau dessalée ne contient plus d'ions chlorure.

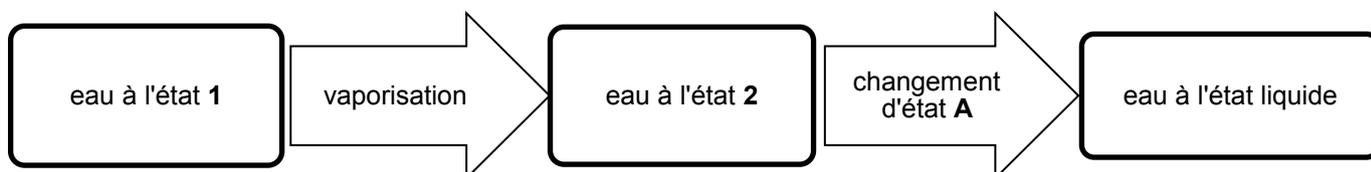
Proposer un protocole expérimental à mettre en place. On précisera en particulier les étapes de la manipulation et les observations attendues. On pourra s'aider de textes ou de schémas.

Document 2 : Tests de reconnaissance de quelques espèces chimiques

Formule de l'espèce chimique testée	Réactif	Observation
Cu^{2+}	Solution d'hydroxyde de sodium (soude)	Formation d'un solide bleu
Fe^{2+}	Solution d'hydroxyde de sodium (soude)	Formation d'un solide vert
Cl^-	Solution de nitrate d'argent	Formation d'un solide blanc qui noircit à la lumière

Question 2 - Étude de la distillation.

Le diagramme ci-dessous représente les changements d'états ayant lieu lors de la distillation.



- Nommer les états de l'eau 1 et 2.
- Nommer le changement d'état A.
- En utilisant le document 1 et la relation

$$t = \frac{E}{P}$$

avec t la durée en seconde, E l'énergie en joule et P la puissance en watt, calculer la durée nécessaire pour distiller 1 kg d'eau de mer si on dispose d'une puissance de chauffage $P = 2\,300\text{ W}$.

Question 3

Comparer l'énergie nécessaire pour dessaler 1 kg d'eau de mer par chacune des deux techniques, en s'appuyant sur le document 1.

Annexe B5 : Extrait du programme de physique-chimie de première générale

Constitution et transformations de la matière

1. Suivi de l'évolution d'un système, siège d'une transformation

Cette partie poursuit l'étude de la modélisation macroscopique de la transformation chimique d'un système.

Les notions de masse molaire, volume molaire et concentration en quantité de matière (en mol.L⁻¹) sont introduites pour déterminer la composition d'un système chimique. Pour décrire l'évolution d'un système, siège d'une transformation chimique, des bilans de matière complets sont effectués en s'appuyant sur la notion d'avancement (en mol). La notion de transformation totale et non totale est introduite en comparant la valeur de l'avancement final à celle de l'avancement maximal, sans référence à la notion d'équilibre chimique.

Les réactions d'oxydo-réduction, modélisant les transformations impliquant un transfert d'électron(s) entre espèces chimiques, sont introduites puis réinvesties pour suivre l'évolution d'un système. Certaines de ces réactions font intervenir des réactifs ou des produits colorés et permettent d'appréhender plus aisément l'évolution d'un système au cours d'un titrage et de repérer l'équivalence.

Pour rendre plus concrète l'introduction de l'ensemble des nouveaux concepts, des exemples dans des domaines variés seront proposés pour les transformations et les titrages : combustion, corrosion, détartrage, contrôle qualité, analyse de produits d'usages courants, surveillance environnementale, analyses biologiques, etc.

Notions abordées en seconde

Quantité de matière (mol), définition de la mole, solution, soluté, concentration en masse, dosage par étalonnage, modélisation d'une transformation par une réaction chimique, équation de réaction, notion de réactif limitant.

Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
A) Détermination de la composition du système initial à l'aide de grandeurs physiques	
<p>Relation entre masse molaire d'une espèce, masse des entités et constante d'Avogadro. Masse molaire atomique d'un élément.</p> <p>Volume molaire d'un gaz.</p> <p>Concentration en quantité de matière.</p> <p>Absorbance, spectre d'absorption, couleur d'une espèce en solution, loi de Beer-Lambert.</p>	<p>Déterminer la masse molaire d'une espèce à partir des masses molaires atomiques des éléments qui la composent.</p> <p>Déterminer la quantité de matière contenue dans un échantillon de corps pur à partir de sa masse et du tableau périodique.</p> <p>Utiliser le volume molaire d'un gaz pour déterminer une quantité de matière.</p> <p>Déterminer la quantité de matière de chaque espèce dans un mélange (liquide ou solide) à partir de sa composition.</p> <p>Déterminer la quantité de matière d'un soluté à partir de sa concentration en masse ou en quantité de matière et du volume de solution.</p> <p>Expliquer ou prévoir la couleur d'une espèce en solution à partir de son spectre UV-visible.</p> <p>Déterminer la concentration d'un soluté à partir de données expérimentales relatives à l'absorbance de solutions de concentrations connues.</p> <p><i>Proposer et mettre en œuvre un protocole pour réaliser une gamme étalon et déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution par des mesures d'absorbance. Tester les limites d'utilisation du protocole.</i></p>
B) Suivi et modélisation de l'évolution d'un système chimique	
<p>Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction : oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur, demi-équation électronique.</p>	<p>À partir de données expérimentales, identifier le transfert d'électrons entre deux réactifs et le modéliser par des demi-équations électroniques et par une réaction d'oxydo- réduction.</p> <p>Établir une équation de la réaction entre un oxydant et un réducteur, les couples oxydant-réducteur étant donnés.</p> <p><i>Mettre en œuvre des transformations modélisées</i></p>

<p>Évolution des quantités de matière lors d'une transformation.</p> <p>État initial, notion d'avancement (mol), tableau d'avancement, état final.</p>	<p><i>par des réactions d'oxydo-réduction.</i></p> <p>Décrire qualitativement l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques lors d'une transformation.</p> <p>Établir le tableau d'avancement d'une transformation chimique à partir de l'équation de la réaction et des quantités de matière initiales des espèces chimiques.</p>
<p>Avancement final, avancement maximal. Transformations totale et non totale. Mélanges stœchiométriques.</p>	<p>Déterminer la composition du système dans l'état final en fonction de sa composition initiale pour une transformation considérée comme totale.</p> <p>Déterminer l'avancement final d'une réaction à partir de la description de l'état final et comparer à l'avancement maximal.</p> <p><i>Déterminer la composition de l'état final d'un système et l'avancement final d'une réaction.</i></p> <p>Capacité numérique : Déterminer la composition de l'état final d'un système siège d'une transformation chimique totale à l'aide d'un langage de programmation.</p> <p>Capacité mathématique : Utiliser une équation linéaire du premier degré.</p>
<p>C) Détermination d'une quantité de matière grâce à une transformation chimique</p>	
<p>Titration avec suivi colorimétrique. Réaction d'oxydo-réduction support du titrage ; changement de réactif limitant au cours du titrage. Définition et repérage de l'équivalence.</p>	<p>Relier qualitativement l'évolution des quantités de matière de réactifs et de produits à l'état final au volume de solution titrante ajoutée.</p> <p>Relier l'équivalence au changement de réactif limitant et à l'introduction des réactifs en proportions stœchiométriques.</p> <p>Établir la relation entre les quantités de matière de réactifs introduites pour atteindre l'équivalence.</p> <p>Expliquer ou prévoir le changement de couleur observé à l'équivalence d'un titrage mettant en jeu une espèce colorée.</p> <p><i>Réaliser un titrage direct avec repérage colorimétrique de l'équivalence pour déterminer la quantité de matière d'une espèce dans un échantillon.</i></p>

Annexe C. DONNÉES NUMÉRIQUES À 298 K

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constantes de solubilité :
 $K_s (\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})) = 10^{-38}$
 $K_s (\text{AgCl}(\text{s})) = 10^{-9,7}$
 $K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})) = 10^{-12}$
 $K_s (\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-5,3}$
 $K_s (\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-11}$

Constantes d'acidité :
 $K_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 10^{-6,4}$
 $K_{a2} (\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10^{-10,3}$

Acide ascorbique : AH $K_a (\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})) = 10^{-4,1}$

Rayons ioniques :

Ion	K ⁺	Li ⁺	Cl ⁻
Rayon en pm	152	90	167

Potentiels standard à pH = 0 :

$E^\circ (\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Na}^+(\text{aq}) / \text{Na}(\text{s})) = -2,71 \text{ V}$

$\frac{RT}{F} \text{Ln}10 = 0,06 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Cl}_2(\text{aq}) / \text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,39 \text{ V}$

$E^\circ (\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$

Données thermodynamiques :

	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Entropie molaire standard S° en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
H₂O(l)	- 285,8	69,95
Li₂CO₃(s)	- 1175	90,00
CO₂(g)	- 393,5	213,8
LiOH(s)	- 484,2	42,80

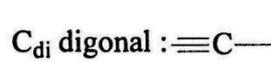
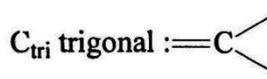
Annexe D. TABLES DE DONNÉES SPECTROSCOPIQUES IR ET RMN

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3300-3500	m
imine			
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Valence	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850	F ; 2 bandes
		1740-1790	
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C-C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550	F ; 2 bandes
		1290-1360	
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique			
o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tet} -Cl	Valence	600-800	F
C _{tet} -Br	Valence	500-750	F
C _{tet} -I	Valence	≈ 500	F

F:fort ; m:moyen ; f: faible



SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ R	0,8-1,6	M-C-CH ₂ R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR ₂	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR ₂	1,1-1,8
M-NH ₂ et M-NR ₂	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-N ⁺ R ₃	3,0-3,6	M-C-N ⁺ R ₃	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO ₂	4,1-4,4	M-C-NO ₂	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH-	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		

https://test.eduscol.education.fr/rnchimie/bts_c/annales/bts_chim_2000.pdf

