
MSP de Chimie

CAPES de Physique-Chimie

Benjamin Marchetti ¹
(2018/2019)

1. <https://marchettibenjamin.wordpress.com>

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| MSP 01 - Les médicaments | 5 |
| A Séance 1 : L'aspirine : formulation et intérêt de la chimie de synthèse(AD 1h) | 5 |
| B Séance 2 : L'aspirine : assimilation d'un médicament (AE) | 5 |
| C Séance 3 : Chromatographie de colorants (AE évaluée). | 6 |
| D Séance 4 : Détermination de la concentration d'un colorant (AE). | 6 |
| E Séance 5 : Extraction du diiode d'un antiseptique (AE) | 6 |
| F Séance 6 : Synthèse du paracétamol (AE) | 6 |
| MSP 02 - Les matériaux et les molécules dans le sport. | 8 |
| A Séance 1 : Du gaz pour une plongé(AD/AE 1h) | 8 |
| B Séance 2 : Des polymères performants (AE 1h) | 8 |
| C Séance 3 : Obtention d'une colle (AE+ECE 1h) | 9 |
| D Séance 4 : détermination de la concentration molaire en glucose d'une boisson (AE 1h30) | 9 |
| E Séance 5 :Exercice évalué (RP ou synthèse) | 10 |
| MSP 03 - Molécules organiques colorées, indicateurs colorés, liaison covalente, isomérie Z/E. | 11 |
| A Séance 1 : Double liaison et couleurs (AD+manip prof) | 12 |
| B Séance 2 : Influence du solvant (AE) | 12 |
| C Séance 3 : Influence du pH (AE 1h30) | 12 |
| D Séance 4 : Molécule en trois dimensions (AD+logiciel) | 15 |
| E Séance 5 : La vision, une question de double liaison (AE) | 15 |
| MSP 04 - Analyses physico-chimiques : validité et limites des tests et des mesures effectués en chimie. | 16 |
| A Séance 1 : Analyse qualitative des ions présents dans une eau minérale (AE 1h) | 17 |
| B Séance 2 : Titrage colorimétrique des ions HCO ₃ ⁻ dans une eau minérale(AE) | 17 |
| C Séance 3 : Dosage des ions nitrates dans une eau du robinet par spectrophotométrie (AE) | 17 |
| D Séance 4 : Analyse d'un produit de synthèse par spectroscopie IR et RMN-H (AD) | 18 |
| E Séance 5 : Caféine dans le thé ? (AE) | 19 |
| MSP 05 -Synthèse chimiques : améliorations des cinétiques de synthèse.. | 20 |
| A Séance 1 : Suivi temporel d'une synthèse organique par CCM (AE) | 20 |
| B Séance 2 : Paramètres influençant la cinétique (AD+AE) | 21 |

| | | |
|---|---|-----------|
| C | Séance 3 : Facteur d'influence lors de la catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée (AE) | 21 |
| D | Séance 4 : Biocatalyse industrielle (AD+AE) | 22 |
| MSP 06 - Synthèses chimiques : séparation et purification. | | 23 |
| A | Séance 1 : Distillation d'un vin (AE) | 23 |
| B | Séance 2 : Synthèse du paracétamol.(AE) | 24 |
| C | Séance 3 : Séparation et purification (RP évaluée) | 24 |
| D | Séance 4 : Caféine dans le thé ? (AE) | 24 |
| MSP 07 - Antiseptiques et désinfectants ; Réactions d'oxydo-réduction et transferts d'électrons ; Concentration massique et molaire. | | 26 |
| A | Séance 1 : Les principaux antiseptiques et désinfectants (maison + AD) | 27 |
| B | Séance 2 : Dosage par spectrophotométrie du diiode dans le Lugol/Bétadine (AE) | 27 |
| C | Séance 3 : Caractère oxydant d'un antiseptique (AE) | 28 |
| D | Séance 4 : Caractère oxydant d'un antiseptique (AE évaluée) | 28 |
| MSP 08 - Contrôle de la qualité par dosage : dosage par titrage direct. | | 30 |
| A | Séance 1 : titrage colorimétrique/iodométrique du I ₂ contenu dans la bétadine (AE) | 30 |
| B | Séance 2 : Titrage conductimétrique de la soude contenue dans le Destop (AD) | 31 |
| C | Séance 3 : Dosage de l'acidité d'un vinaigre - suivi pH-métrique (AE) | 31 |
| D | Séance 4 : Titrage pH-métrique de l'éthanoate de sodium | 32 |
| MSP 09 - Réaction chimique par échange de proton. | | 34 |
| A | Séance 1 : Mesure du pH de solutions aqueuses (AE 30min) et Histoire d'équilibre acido-basique (AD 30min) | 34 |
| B | Séance 2 : Notion d'équilibre acido-basique (AE+ECE 1h30) | 36 |
| C | Séance 3 : Détermination d'une constante d'acidité du couple HCO ₂ H/HCO ₂ ⁻ (AE 1h30) | 37 |
| D | Séance 4 : Régulation du pH du sang (AD/RP 1h) | 37 |
| E | Séance 5 : Réaction entre un acide fort et une base forte (AE 1h) | 38 |
| MSP 10 - Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse. | | 40 |
| A | Séance 1 : Autour de la catalyse (Devoir Maison) | 40 |
| B | Séance 2 : Réaction rapides, lentes et facteurs cinétiques (AE) | 41 |
| C | Séance 3 : Mécanisme d'une catalyse (ECE) 1h | 42 |
| D | Séance 4 : La digestion de l'amidon (AD évaluée) | 43 |
| MSP 11 - Stratégie de la synthèse organique. | | 44 |
| A | Séance 1 : Choix du protocole (AD) | 44 |
| B | Séance 2 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle (AE évaluée) | 45 |
| C | Séance 3 : Séparation et purification de l'acétate d'isoamyle (AE évaluée 2h) | 46 |
| D | Séance 4 : Caractérisation de l'acétate d'isoamyle (AD 1h) | 47 |

| | |
|---|-----------|
| MSP 12 - Sélectivité en chimie organique. | 48 |
| A Séance 1 : Réductions sélectives et protection (AD 1h) | 48 |
| B Séance 2 : La synthèse du paracétamol (AE évaluée 2h) | 48 |
| C Séance 3 : Synthèse peptidique (AD 1h) | 50 |
| MSP 13 - Contrôle de qualité par dosage : dosages par étalonnage. | 53 |
| A Séance 1 : Dosage par spectrophotométrie (AE) | 53 |
| B Séance 2 : La conductimétrie : une technique de contrôle (AD 1h) . | 55 |
| C Séance 3 : Dosage du sérum physiologique (AE 1h + évaluation) . . | 55 |
| MSP 14 - Cycle de vie : corrosion, protection. | 57 |
| A Séance 1 : Cycle de vie des matériaux (AD) | 57 |
| B Séance 2 : Extraction et fabrication : Du minerai de bauxite à l'alu- | |
| mine (RP évaluée 1h) | 58 |
| C Séance 3 : Fabrication - Utilisation : protection du fer par électro- | |
| zingage (AE + ECE 2h) | 59 |
| D Séance 4 : Vieillesse, recyclage et élimination des plastiques | |
| (AD 1h) | 61 |
| E Séance 5 : Recyclage d'un polymère : le polyméthacrylate de mé- | |
| thyle (AE 1h) | 61 |
| MSP 15 - Eau et environnement. | 63 |
| A Séance 1 : Mers et océans, réservoirs d'eau sur Terre (AD 1h) | 63 |
| B Séance 2 : Dosage du dioxyde de soufre (AE) | 64 |
| C Séance 3 : Lutte contre la pollution par des agents dispersants (AE) | 64 |
| D Séance 4 : Le système des carbonates des les océans (AE) | 65 |
| MSP 16 - Dosage par titrage. | 68 |
| A Séance 1 : Les principaux antiseptiques et désinfectants (maison + | |
| AD) | 68 |
| B Séance 2 : Dosage de l'acidité d'un vinaigre - choix d'un indicateur | |
| coloré (AE) | 69 |
| C Séance 3 : Dosage colorimétrique de la soude contenue dans le Des- | |
| top (AE évalué) | 69 |
| MSP 17 - Des synthèses avec de meilleurs rendements. | 71 |
| A Séance 1 : Comment améliorer le rendement de synthèse d'arôme ? | |
| (AD) | 71 |
| B Séance 2 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle (AE) | 72 |
| C Séance 3 : Synthèse industrielle de l'arôme de groseille (RP évaluée). | 73 |
| D Séance 4 : Réductions sélectives et protection (AD)(facultative?) . | 73 |
| MSP 18 - Capteurs électrochimiques : électrodes - potentiel d'électrode. | 75 |
| A Séance 1 : Fabrication d'une pile (AE) | 75 |
| B Séance 2 : Fabrication d'une pile (AE) | 76 |
| C Séance 3 : Facteur influençant le potentiel d'électrode (AE) | 76 |
| D Séance 4 : La sonde Lambda (AD évaluée) | 77 |

| | |
|--|-----------|
| MSP 19 - Capteurs électrochimiques : classement des oxydants et des réducteurs - électrodes spécifiques, dosages par capteurs électrochimiques. | 78 |
| A Séance 1 : Potentiel d'électrode : paramètres d'influence et loi de Nernst (AE) | 79 |
| B Séance 2 : La pile à concentration (AE) | 79 |
| C Séance 3 : La sonde Lambda (AD évaluée) | 79 |
| D Séance 4 : Dosage du sérum physiologique (AE) | 80 |
| MSP 20 - Dosage par étalonnage. | 82 |
| A Séance 1 : La conductimétrie : une technique de contrôle (AD+AE) | 82 |
| B Séance 2 : Paramètres influençant la conductance (AE) | 83 |
| C Séance 3 : Conductivité molaire (AE) | 83 |
| D Séance 4 : Contrôle de la pollution de l'eau - Dosage des nitrates par méthode des bandelettes (RP évaluée) | 84 |
| MSP 21 - Des synthèses forcées. | 85 |
| A Séance 1 : Production de dihydrogène (AD) | 86 |
| B Séance 2 : Électrolyse de l'eau (AE). | 86 |
| C Séance 3 : Protection du fer par électrozingage (AE) | 87 |
| D Séance 4 : Electrozingage vs Galvanisation (RP) | 89 |
| MSP 23 - Transformation chimique et transfert d'énergie sous forme électrique : piles, accumulateurs, piles à combustible. | 91 |
| A Séance 1 : Production de dihydrogène (AD) | 91 |
| B Séance 2 : Comment les électrons échangés lors d'une réaction redox circulent-ils? (AE) | 92 |
| C Séance 3 : Pile à combustible (AE 1h évaluée) | 92 |
| D Séance 4 : Quelles batteries pour les voitures du futur? (AD) | 93 |
| MSP 24 - Solutions aqueuses d'antiseptiques. | 94 |
| A Séance 1 : Les sucres réducteurs en cuisine et notre santé (AD) . . . | 95 |
| B Séance 2 : Oxydations ménagée des alcools (AE) | 95 |
| C Séance 3 : Dosage d'une solution de diiode (AE) | 96 |
| D Séance 4 : Dosage de l'eau oxygéné (AE) | 97 |

MSP 1 - Les médicaments

Niveau : Seconde

Thème : La santé

Bulletin Officiel :

- VOIR BO car très très large

Bibliographie :

- Physique-Chimie Seconde (2018), Durupthy, *Hachette*
- Physique-Chimie Seconde, *Bordas*
- Physique-Chimie Seconde, *Hatier*
- Physique-Chimie Tle S (2012), *Hachette*

Pré-requis : Atome, molécule, formule brute – solubilité, miscibilité – réaction chimique (cycle4); Molécule, modèle moléculaire, isomérisation – solution, concentration massique, masse molaire (2nd).

Contexte : Les médicaments ! le BO est très conséquent on ne présentera que quelques activités.

Cette leçon est après celle concernant le diagnostic médical et précède l'Univers.

A Séance 1 : L'aspirine : formulation et intérêt de la chimie de synthèse(AD 1h)

Voir page 196 du Hachette, page 81 du Bordas et page 110 du Hatier.

Le but de cette séance est de faire découvrir aux élèves le vocabulaire et les notions concernant le principe actif, excipient, les formulations, les espèces chimiques naturelles et synthétiques, les groupes caractéristiques, comprendre l'intérêt de la chimie de synthèse.

B Séance 2 : L'aspirine : assimilation d'un médicament (AE)

MANIP voir page 197 du Hachette.

Durant cette séance le but est de pratiquer une démarche expérimentale pour montrer qu'une espèce active interagit avec le milieu (nature du solvant, pH).

Pour cela on va simuler l'intérieur de l'estomac et de l'intestin en fonction du pH : très faible pour l'estomac (acide) et basique pour l'intestin (pH=8). Ainsi le but va être de mettre simultanément un comprimé retard pH8 dans chacun des béchers et observer que

dans le b cher acide il ne se passe rien.

A la suite de leur expérience les élèves devront écrire un compte rendu.

C Séance 3 : Chromatographie de colorants (AE  valu e).

MANIP voir page 198 du Hachette.

Durant cette séance le but est de réaliser et interpréter une CCM. Dans cette séance les élèves découvrent le principe et les intérêts de la CCM : séparation et identification de composés.

Ils vont appliquer cette méthode à l'étude de la composition en colorant de diff rent bain de bouche : on fait la CCM sur le produit avec aussi des colorants types. La composition de l'éluant est donnée (démarche d'investigation).

D Séance 4 : Détermination de la concentration d'un colorant (AE).

MANIP voir page 184 du Hachette.

Tout en gardant le même bain de bouche (Alodont) on peut aller plus loin et essayer d'élaborer et mettre en œuvre un protocole de dilution, pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce ( chelle de teinte), interpréter les informations provenant d'étiquettes.

Les élèves disposent du produit concentré, de fioles et de pipettes jaugées. En s'aidant des documentations sur la dilution page 317 ils doivent élaborer un protocole expérimentale et réalisent les calculs de volume (V_m et V_f) pour la dilution.

Puis ils doivent réaliser l'échelle de teinte (4 à 6 tubes) pour pouvoir finalement valider puis comparer le résultat aux données fabriquant.

E Séance 5 : Extraction du diiode d'un antiseptique (AE)

voir page 211 du Hachette et page 83 du Hatier.

Le but ici est d'aborder les thèmes concernant extraction, séparation et identification d'espèce chimique. Techniques expérimentales (ampoule à décanter, appareil de chauffage...). Caractéristiques physiques d'une espèce chimique : aspect, solubilité, densité, température d'ébullition. CCM (espèce incolore).

Pour cela les élèves vont devoir élaborer une technique d'extraction à partir de données (solubilité, miscibilité etc...) pour ensuite extraire le diiode dans un antiseptique.

F Séance 6 : Synthèse du paracétamol (AE)

MANIP voir page 97 du Bordas ou page 111 du Hatier ou page 277 du Hachette ou page 492 du Hachette Tle S.

Le but ici est de présenter la synthèse chimique. Techniques expérimentales (filtration, chauffage à reflux...) et l'écriture d'une réaction chimique.

Les élèves vont devoir procéder à la synthèse du paracétamol en calculant les différents volumes pour avoir la quantité de matière souhaitée. On ne fera pas la purification attention. Puis ils procéderont à l'identification.

MSP 2 - Les matériaux et les molécules dans le sport.

Niveau : Seconde

Thème : La santé

Bulletin Officiel :

- VOIR BO car très très large

Bibliographie :

- Physique-Chimie Seconde (2018), Durupthy, *Hachette*
- Physique-Chimie Seconde (2014), Durupthy, *Hachette*
- Physique-Chimie Seconde, *Hatier*

Pré-requis : Atome, molécule, formule brute – solubilité, miscibilité – réaction chimique (cycle4).

Contexte : La chimie permet d'améliorer les performances du sportif : nouveaux matériaux et apports énergétiques.

A Séance 1 : Du gaz pour une plongé(AD/AE 1h)

Voir page 128 du Hachette ou page 275 du Hachette (2014).

L'objectif de cette séance est de présenter les molécules sous formes de formules, semi-développées, modèle moléculaire et logiciel se représentation (voir isométrie).

Pour cela les élèves vont devoir lire un document concernant la plongé puis essayer de représenter à l'aide d'un logiciel la disposition spatial des molécules.

B Séance 2 : Des polymères performants (AE 1h)

MANIP : voir page 275 du Hachette.

Présentation de la synthèse du Nylon (attention pour la sécurité!). A partir de cette exemple les élèves doivent écrire la réaction qui se produit en ayant au préalable recherché les formules semi-dev. des deux réactifs et repérer les groupes caractéristiques. Enfin ils chercheront les différentes applications du Nylon.

| Matériel | Consommables (quantités par poste) |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Une éprouvette graduée de 50 mL. • Un montage de filtration sous pression réduite. • Un bûcher de 100 mL. • Une éprouvette graduée de 10,0 mL. • Une pissette d'eau distillée. | <ul style="list-style-type: none"> • Du lait écrémé (40 mL). • Du vinaigre blanc (qsb pour faire cailler le lait). • De la gaze. • De l'acétone (10 mL). • De l'hydroxyde de calcium (1,5 g). • Du carbonate de sodium (0,7 g). • Du carton (2 morceaux). |

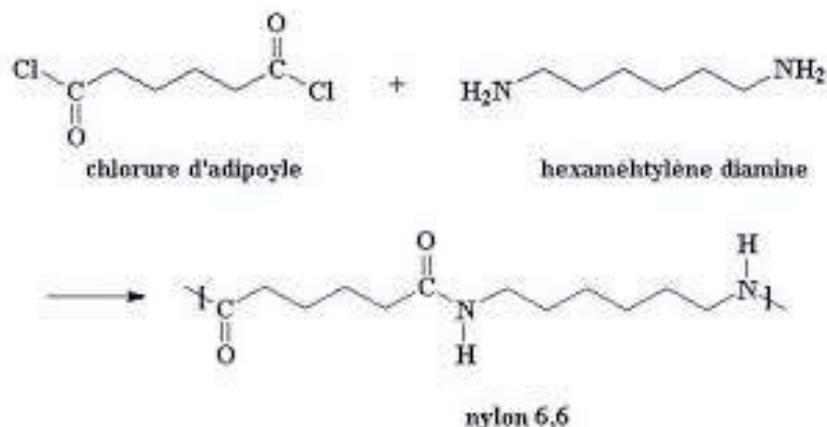


FIGURE 1 – Attention cette représentation n'est pas abordé c'est juste pour avoir l'équation de réaction.

C Séance 3 : Obtention d'une colle (AE+ECE 1h)

MANIP voir page 277 du Hachette.

L'objectif est d'aborder les notions concernant extraction, séparation (filtration) + Caractéristiques physique d'une espèce chimique (solubilité).

Les élèves fabriquent une colle à base de caséine extraite du lait acidifié au vinaigre et interprètent le protocole. L'acétone est utilisée pour éliminer l'acide éthanol (vinaigre).

D Séance 4 : détermination de la concentration molaire en glucose d'une boisson (AE 1h30)

MANIP voir page 247 du Hachette (2014).

L'objectif est de préparer une solution de concentration donnée par dilution + pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une solution (méthode par comparaison) + Caractéristiques physique d'une espèce chimique (masse volumique).

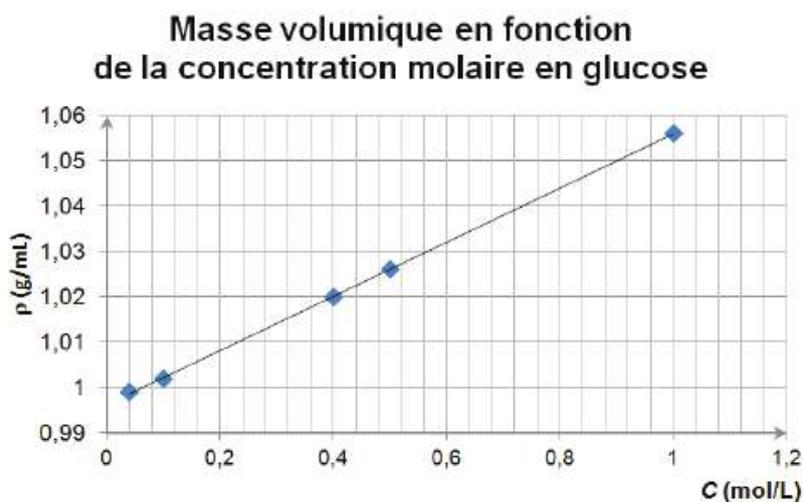
| Matériel | Consommables (quantité par poste) |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Une balance au 1/100^e de gramme. • Une fiole jaugée de 50,0 mL. • Une fiole jaugée de 100,0 mL. • Des pipettes de 1,0, 5,0, 10,0 et 25,0 mL à disposition sur la paillasse du professeur. • Des bûchers de 100 mL. | <ul style="list-style-type: none"> • Une solution de glucose à 2,00 mol·L⁻¹ (50 mL). • Une boisson énergétique (60 mL). • De l'eau distillée (une pissette). |

Les élèves vont devoir :

1. les élèves effectuent une gamme étalon par dilution d'une solution concentrée en glucose et mesurent la masse volumique de chaque étalon. Ils tracent $\rho = f(C)$ sur Excel.

| Solutions | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ | S ₅ | Boisson | Eau distillée* | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|----------------|----------|
| V fiole (mL) | 50,0 | 100,0 | 50,0 | 100,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 mL | 100,0 mL |
| C (mol/L) | 0,040 | 0,10 | 0,40 | 0,50 | 1,0 | | | |
| V _{pipette} (mL) | 1 | 5 | 10 | 25 | 25 | | | |
| m _{solution S_i} (g) | 49,94 | 100,15 | 51,00 | 102,58 | 52,79 | 50,74 | 49,80 | 99,58 |
| $\rho_{\text{solution S}_i}$ (g·mL ⁻¹) | 0,999 | 1,002 | 1,020 | 1,026 | 1,056 | 1,015 | | |
| d _{solution S_i} en faisant de rapport $\frac{m(S_i)}{m(\text{eau})}$ pour un même volume de solution | 1,003 | 1,006 | 1,024 | 1,030 | 1,060 | 1,019 | | |

* Il est intéressant de mesurer la masse de 50,0 mL et de 100,0 mL d'eau distillée afin de faire réagir les élèves sur la masse volumique de l'eau déterminée expérimentalement et de discuter des conditions et erreurs expérimentales.



2. les élèves évaluent la concentration en glucose d'une boisson énergétique par comparaison.

E Séance 5 : Exercice évalué (RP ou synthèse)

Voir page 285 du Hachette ou page 307 du Hachette ou page 292 du Hachette (2014).

L'élève exploite ses connaissances pour pouvoir résoudre un problème ou faire une synthèse sur un sujet.

MSP 03 - Molécules organiques colorées, indicateurs colorés, liaison covalente, isomérisation Z/E.

Niveau : 1er S

Thème : Observer

Bulletin Officiel :

- Savoir que les molécules de la chimie organique sont constituées principalement des éléments C et H.
- Reconnaître si deux doubles liaisons sont en position conjuguée dans une chaîne carbonée.
- Établir un lien entre la structure moléculaire et le caractère coloré ou non coloré d'une molécule.
- Repérer expérimentalement des paramètres influençant la couleur d'une substance (pH, solvant, ...)
- Décrire à l'aide des règles du "duet" et de l'octet les liaisons que peut établir un atome (C, N, O, H) avec les atomes voisins.
- Interpréter la représentation de Lewis de quelques molécules simples.
- Mettre en relation la formule de Lewis et la géométrie de quelques molécules simples.
- Prévoir si une molécule présente une isomérisation Z/E
- Savoir que l'isomérisation photochimique d'une double liaison est à l'origine du processus de la vision.
- Mettre en œuvre le protocole d'une réaction photochimique
- Utiliser des modèles moléculaires et des logiciels de modélisation.
- Recueillir et exploiter des infos sur les colorants, leur utilisation dans différents domaines, et les méthodes de détermination des structures (molécules photochromes, indicateurs colorés, peinture, etc...).

Bibliographie :

- Physique-Chimie 1er S (2011), Durupthy, *Hachette*
- Physique-Chimie 1er S, *Bordas*

Pré-requis : Molécule : modèles moléculaires - formule développée et semi-développée - liaison simple, double, triple (2nd) ; Atome : règle du duet et de l'octet appliquée aux gaz nobles et à la formation des ions (2nd) ; Spectre de la lumière visible : une couleur est associée à une longueur d'onde (2nd) ; L'œil, vision des couleurs et trichromie (1S).

Contexte : La couleur est employée dans la vie de tous les jours (art, mode...) et en chimie (test d'identification, dosage). Mais d'où vient-elle ? Quelles molécules composent

la matière colorée et quelles molécules de nos yeux perçoivent la couleur ?

Cette séquence est après celle concernant la synthèse d'une espèce colorée - Loi de Beer Lambert.

A Séance 1 : Double liaison et couleurs (AD+manip prof)

Voir page 117 du Bordas.

L'objectif de la séance est de savoir que les molécules de la chimie organique sont constituées essentiellement de C et H. Reconnaître des doubles liaisons conjuguées et faire le lien avec la couleur d'une molécule.

Les élèves auront à leur disposition des documents sur la formule semi-dev et λ_{max} de molécules colorées de la vie courante. Les élèves font le lien entre la couleur et la structure de la molécule.

Le professeur fera une manip concernant la polymérisation de l'éthanal : Mise en évidence de l'apparition de la couleur et de son décalage vers le rouge (λ élevée) lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente.

B Séance 2 : Influence du solvant (AE)

Manip - voir page 64 du Hachette 1er S (2011).

Montage : Il faut trois tubes à essais avec quelques grains de diiode auxquels on ajoute trois solvants : eau, acétone et cyclohexane.

On remarque que le diiode est très peu soluble dans l'eau : en effet la molécule I_2 est apolaire : $|\bar{I} - \bar{I}|$. Si on ajoute du KI dans la solution on va avoir :



Soit $|\bar{I} - \bar{I}^- - \bar{I}|$ qui est polaire cette fois-ci. Les observations sont :

| Solvant | Solubilité | Couleur |
|-------------|-------------|----------|
| eau | peu soluble | incolore |
| eau + KI | soluble | brune |
| acétone | soluble | brune |
| cyclohexane | soluble | rose |

On remarque aussi que I_2 dans un solvant oxygénés = couleur brune (cela fait un complexe) et que I_2 dans un solvant non oxygénés = couleur rose.

C Séance 3 : Influence du pH (AE 1h30)

Manip - le chou rouge voir page 117 du Bordas.

On fait chauffer des morceau de chou rouge dans un cristalliseur. On arrête avant ébullition. On filtre et on injecte la solution dans divers tubes à essais. On ajoute. Par groupe 2 ou 4 élèves ils doivent préparer 3 béchers de 50 mL contenant respectivement

environ 25 mL d'eau du robinet, de vinaigre blanc et d'une solution de détergent incolore. A l'aide du pHmètre, ils doivent mesurer le pH de chacune de ces solutions, en pensant à rincer à l'eau distillée la sonde et à l'essuyer entre deux mesures. Noter les valeurs de ces pH.

Rq : Aide à fournir = comment utiliser un pHmètre.

Puis dans un second temps ils doivent ajouter, à l'aide d'une pipette plastique, environ une dizaine de gouttes de jus de chou rouge dans chacun des 3 béchers préalablement préparés. Il faut ensuite agiter à l'aide de l'agitateur en verre et noter les couleurs prises par le jus de chou rouge dans chacune de ces solutions.

Les 3 solutions étudiées ont des pH différents :

- pH(eau du robinet) = 7,8
- pH(vinaigre) = 2,2
- pH(détergent) = 13,1

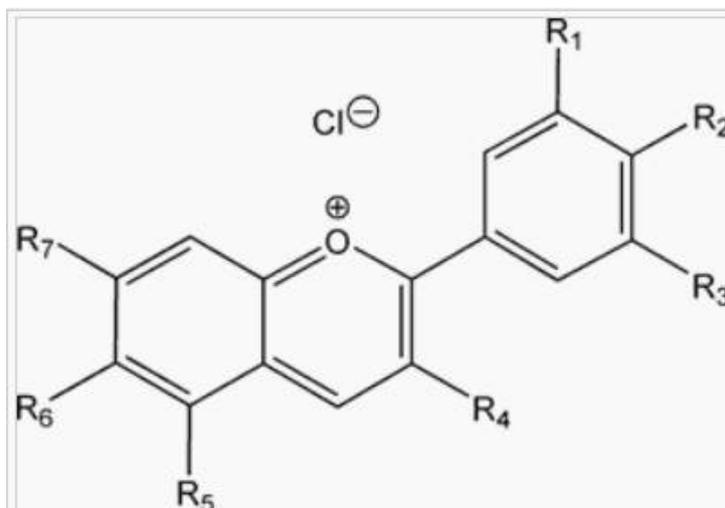
Dans les 3 solutions étudiées, le jus de chou rouge a pris une couleur différente :

- avec l'eau du robinet, le jus de chou rouge est devenu bleu ;
- avec le vinaigre (OH^-), le jus de chou rouge est devenu rose ;
- avec la solution de détergent (H_3O^+), le jus de chou rouge est devenu jaune

On peut conclure en posant la question suivante : On dit parfois que le chou rouge est un «indicateur coloré». Expliquer pourquoi.

Pour cela on peut écrire les différentes propositions des élèves au tableau et discuter sur le bien-fondé de chacune. Suite à cette discussion, n'en retenir qu'une et l'écrire dans cette case.

On doit attendre comme conclusion : le jus de chou rouge est capable de changer de couleur selon le pH de la solution dans lequel il est introduit. C'est un indicateur coloré qui nous donne des indications sur la valeur du pH de la solution dans lequel il est introduit.



Les anthocyanines (ou anthocyanes) sont des molécules sensibles à la présence des ions H_3O^+ et HO^- , et par conséquent à la valeur du pH de la solution dans laquelle elles se trouvent. Les groupements R1 à R7 varient en fonction des molécules de cette famille et des plantes. Ils jouent le rôle de chromophores, c'est à dire de groupements qui modifient la couleur de la molécule de base. Ce sont des molécules aux propriétés antioxydantes (comme la vitamine C, ou les polyphénols), protectrices des ultraviolets et du dioxygène. On les utilise aussi comme colorants alimentaires (codes E163x). Pour les anthocyanines,

le substituant R3 est un glycosyle (glucose substitué). Voici quelques molécules de la famille des anthocyanidines dans lesquelles le groupement glucosyle a été remplacé par un substituant :

| Anthocyanidine | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₇ | Code E | Présence dans |
|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|--------|---|
| Aurantinidine | -H | -OH | -H | -OH | -OH | -OH | -OH | | Lys |
| Cyanidine | -OH | -OH | -H | -OH | -OH | -H | -OH | E163a | Chou rouge, fraise, airelle, mûre, mûroise, framboise, cerise, canneberge, pomme, sureau, aubépine |
| Delphinidine | -OH | -OH | -OH | -OH | -OH | -H | -OH | E163b | Airelle, myrtille, grenade, violette, pensée, dauphinerose |
| Europinidine | -OCH ₃ | -OH | -OH | -OH | -OCH ₃ | -H | -OH | | |
| Lutéolinidine | -OH | -OH | -H | -H | -OH | -H | -OH | | |
| Pélagonidine | -H | -OH | -H | -OH | -OH | -H | -OH | E163d | Fraise, pélagonium (géranium), framboise, myrtille, mûre, prune, canneberge, grenade |
| Malvidine | -OCH ₃ | -OH | -OCH ₃ | -OH | -OH | -H | -OH | E163c | Myrtille, raisin <i>vitis vinifera</i> , vin rouge, primevère |
| Péonidine | -OCH ₃ | -OH | -H | -OH | -OH | -H | -OH | E163e | Airelle, volubilis, canneberge, myrtille, prune, raisin, cerise, riz noir, banane noire |
| Pétunidine | -OCH ₃ | -OH | -OH | -OH | -OH | -H | -OH | E163f | Myrtille, aronia, amélanchier à feuilles d'aulne, muscadine (genre de vigne), et nombreuses fleurs... |
| Rosinidine | -OCH ₃ | -OH | -H | -OH | -OH | -H | -OCH ₃ | | <i>Catharanthus roseus</i> |

Une plante peut contenir un ou plusieurs types d'anthocyanines, en plus ou moins grandes quantités, ce qui fait que la variation de jus de plantes différentes en fonction du pH peut donner des couleurs différentes.

Avec le jus de chou rouge, il est possible de fabriquer une échelle de couleur très variée en fonction du pH, mesuré par exemple avec un pH-mètre. On peut ainsi utiliser un produit naturel et à bas prix pour quelques analyses élémentaires de pH.

La couleur vue par notre œil est en réalité celle qui n'est pas absorbée par la molécule lorsqu'elle est éclairée par une lumière blanche (lumière du soleil), c'est à dire la couleur complémentaire. Si la molécule absorbe majoritairement la couleur rouge, notre œil verra la couleur complémentaire : le vert.

La couleur absorbée par une molécule dépend de la différence d'énergie qui existe entre l'état fondamental (de plus basse énergie) et les premiers états excités. En fonction du pH, la répartition des électrons dans la molécule est modifiée, ce qui implique une modification d'énergie des états, fondamental et excités, de la molécule. (La compréhension de ces notions fait appel à la mécanique quantique.)

Dans une certaine gamme de pH, la passage de la molécule d'une forme à une autre est réversible, ce qui explique pourquoi on peut revenir à la couleur initiale en ajoutant un produit d'acidité contraire. Par contre si le pH est trop basique (couleur jaune), la structure de la molécule est modifiée (réaction chimique) et la réversibilité n'est plus possible.

Rq : La décoction est une technique d'extraction de certaines espèces chimiques (principes actifs, arômes, pigments,...) d'une substance généralement végétale par dissolution dans l'eau bouillante. La décoction consiste à chauffer la substance avec de l'eau, jusqu'à ce que cette dernière soit bouillante (frémillante), pour en extraire certaines espèces chimiques.

Rq : La filtration est une technique de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange hétérogène qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un papier filtre.

Autre manip - le BBT page 64 du Hachette 1er S.

Dans sept tubes à essais, verser respectivement 2mL d'eau, distillée, 2mL d'alcool à 95°,

2mL d'acétone, 2mL de solution d'acide chlorhydrique, 2mL de vinaigre, 2mL d'une solution de soude, 2mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.

Verser quelques gouttes d'une solution de bleu de bromothymol. Boucher les tubes et agiter.

Le bleu de bromothymol est jaune en milieu acide, vert en milieu neutre et bleu en milieu basique.

A ce stade on peut conclure que la couleur de la solution peut dépendre du solvant et du pH.

D Séance 4 : Molécule en trois dimensions (AD+logiciel)

Voir page 97 du Hachette.

Le but de cette séance est d'aborder les notions concernant la règle du duet et de l'octet, la représentation de Lewis et isomérisation Z/E.

Pour cela ils auront à disposition le logiciel ChemSketch et des documents pour représenter les molécules demandées.

E Séance 5 : La vision, une question de double liaison (AE)

Voir page 98 du Hachette.

L'objectif est de savoir que l'isomérisation photochimique est à l'origine du processus de la vision et de mettre en œuvre le protocole d'une isomérisation photochimique.

Pour cela les élèves vont devoir procéder à une petite manip quantitative pour voir que l'isomérisation photochimique, grâce à la lumière, est observable en étudiant la température de fusion.

MSP 4 - Analyses physico-chimiques : validité et limites des tests et des mesures effectués en chimie.

Niveau : 1er STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Apprécier la précision, la répétabilité, la reproductibilité et la fiabilité d'un test ou d'une analyse ou d'un dosage.
- Utiliser un logiciel de simulation pour rechercher les conditions opératoires optimales d'une analyse.
- Utiliser une banque de données pour exploiter les résultats d'une analyse qualitative d'ions ou de groupes caractéristiques.
- Apprécier la pertinence d'un témoin lors d'une analyse qualitative et quantitative.
- Mettre en œuvre un protocole permettant de déterminer une limite de détection d'un test
- Citer quelques techniques mise en œuvre dans le cas de très faibles teneurs d'une espèce chimique à détecter
- Utiliser les principaux dispositifs d'analyse et de mesure : refractomètre, banc Kofler, thermomètre, verrerie graduée, balance, pHmètre, conductimètre, spectrophotomètre.
- Utiliser une chromatographie dans le cadre d'une analyse et interpréter le chromatogramme obtenu
- Pour chaque type d'analyse spectroscopique, citer les caractéristiques du rayonnement utilisé et les structures étudiées.
- Utiliser des banques de données pour confirmer la présence d'un groupe caractéristique (IR) et pour confirmer une formule développée (RMN)

Bibliographie :

- Physique-Chimie Seconde (2018), Durupthy, *Hachette*
- Physique-Chimie Seconde (2014), Durupthy, *Hachette*
- Site SPCL

Pré-requis : Quantité de matière, dilution, échelle de teinte (2nd).

Contexte : Pas de réelle séquence. Ces notions sont abordées de manière transversale via des activités (ou partie d'activité) intégrées à d'autres séquences. Les attendus du programme sont des méthodes et BPL. Les séances présentées ici s'intéressent à la qualité

de l'eau de consommation et rejetée.

A Séance 1 : Analyse qualitative des ions présents dans une eau minérale (AE 1h)

Voir page 75 du Hachette (2014).

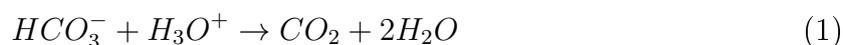
L'objectif de cette séance est de montrer la pertinence d'un témoin lors d'une analyse qualitative, Utiliser une banque de donnée pour exploiter les résultats d'une analyse qualitative d'ions.

Les élèves se constituent une banque de témoins puis recherche la présence d'ions dans une eau minérale.

B Séance 2 : Titrage colorimétrique des ions HCO_3^- dans une eau minérale(AE)

MANIP : voir SPCL séq 9.

On cherche à vérifier si leur teneur est en accord avec celle indiquée sur l'étiquette de la bouteille. Pour cela, on réalise un titrage colorimétrique de ces ions à l'aide d'une solution titrante d'acide chlorhydrique et d'un indicateur coloré, le vert de bromocrésol. L'équation de la réaction mise en jeu est :



L'indicateur coloré utilisé est le vert de bromocrésol ($\text{pK}_a=4,8$).

Réaliser au minimum 8 mesures de volumes équivalents (on peut utiliser les volumes équivalents de différents groupes ; on se trouve alors en condition de fidélité intermédiaire et pas de répétabilité).

On quantifie la précision de la méthode en calculant l'écart-type de la série de mesures. On quantifie la fiabilité de la méthode en calculant le biais, c'est-à-dire la différence entre la moyenne des mesures et la valeur de référence (inscrite sur l'étiquette de la bouteille). Le but de cette activité sera d'apprécier la répétabilité et la justesse de ce titrage.

Matériels : Solution de référence de concentration $c = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions hydrogéno-carbonate ; Solution titrante d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Vert de bromocrésol ; Burette graduée de 25 mL et support ; Bécher de 150 mL ; Agitateur magnétique et turbulent.

C Séance 3 : Dosage des ions nitrates dans une eau du robinet par spectrophotométrie (AE)

MANIP : voir SPCL séq 9.

Les ions nitrate NO_3^- présents dans le sol et les eaux proviennent de la dégradation de l'humus, de la matière organique apportée comme fertilisant ou de l'azote nitrique des engrais azotés. Leur accumulation en trop grande quantité contribue à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques. Ils présentent également des risques pour la santé.

L'objectif est de mettre en œuvre un protocole pour déterminer la limite de détection d'un test.

Les élèves vont procéder de la manière suivante :

- Tracer $A = f(\lambda)$ pour déterminer λ_{max} et expliquer la valeur grâce au cercle chromatique.
- Réaliser une série de dilution jusqu'à de très faibles concentrations
- Passer des solutions de moins en moins concentrées jusqu'à atteindre la LD (= dernière concentration détectable qui donne une réponse linéaire sur le spectrophotomètre)
- Réaliser l'analyse

NB : il y a 2 spectro de LD différente !

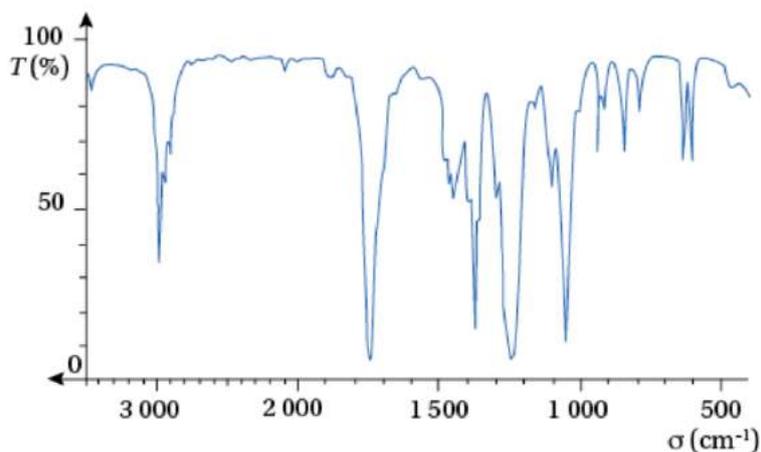
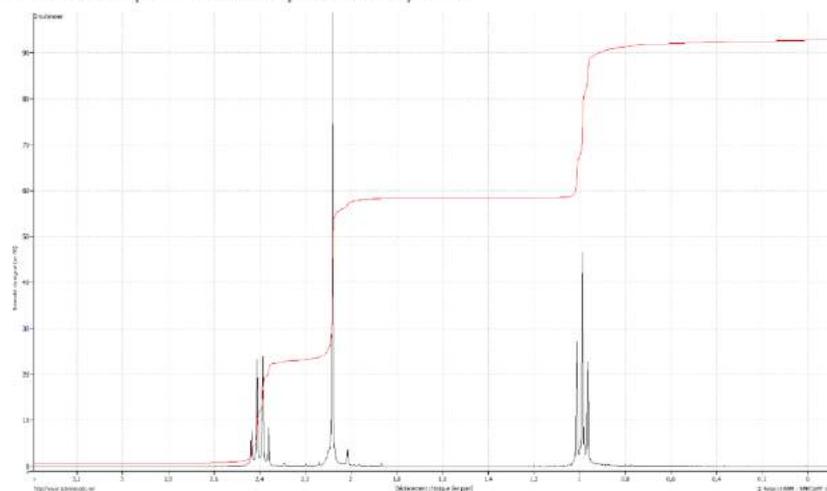
Exercice : dosage des nitrates par bandelettes.

Objectifs : Expliquer le principe des bandelettes-tests + (choix de la méthode la plus adaptée selon le contexte)

D Séance 4 : Analyse d'un produit de synthèse par spectroscopie IR et RMN-H (AD)

Le but ici est d'exploiter des informations extraites de spectres IR et RMN. On fournit des documents exploitants le principe de mesure de chacune des deux techniques.

Document 1 : Spectre RMN ^1H du produit de la synthèse



E Séance 5 : Caféine dans le thé ? (AE)

Le but ici est d'extraire par un solvant (dichlorométhane) la caféine contenu dans le thé et le vérifier par CCM : on fait infuser le thé dans de l'eau chaude, on met la solution dans une ampoule à décanter en attendant que la solution refroidisse car le dichlorométhane bout à 35 degrés, on extrait la phase organique (phase supérieur) et on fait le test sur CCM : on prend une goutte de la solution et une goutte de caféine + éthanol dans un fond d'éthanol (éluant).

MSP 5 - Synthèse chimiques : améliorations des cinétiques de synthèse.

Niveau : 1er STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Effectuer expérimentalement le suivi temporel d'une synthèse chimique.
- Décrire l'évolution de l'énergie d'un système à l'aide d'un profil réactionnel
- Proposer un protocole pour mettre en évidence les facteurs d'influence lors d'une catalyse homogène ou lors d'une catalyse hétérogène.
- Interpréter, au niveau microscopique, l'évolution de la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration, de la température, et de la présence de catalyseur.
- Comparer des vitesses de réaction dans différents solvants et discuter du rôle du solvant.
- Réaliser une synthèse mettant en œuvre une catalyse dans le cadre de la chimie biomimétique.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S (2012), Durupthy, *Hachette*
- Physique-Chimie Tle S (2012), *Bordas*
- Site SPCL

Pré-requis : Synthèse organique : montages, nomenclature, mécanisme... ; Notion de chimie verte (1ere), donc les élèves ont conscience qu'il existe des réactions lentes.

Contexte : Il existe des réactions rapides et des réactions lentes. Les synthèses organiques sont des réactions lentes.

Dans le cadre du développement durable, on cherche à augmenter les vitesses des réactions en minimisant les dépenses d'énergie thermique. Pour cela, les chimistes doivent créer des catalyseurs efficaces en s'inspirant de processus biologiques : c'est la chimie biomimétique.

A Séance 1 : Suivi temporel d'une synthèse organique par CCM (AE)

Voir page 232 du Hachette.

L'objectif de cette séance est d'effectuer expérimentalement le suivi temporel d'une synthèse organique.

Les élèves réalisent la synthèse (chronométrée) et prélève toute les 2/3 min 1 goutte du mélange pour dépôt CCM Il ajoute en témoin le réactif et le produit sur la CCM. Après élution et révélation UV (noyau benzénique) il estime le temps de réaction (= disparition du réactif).



La réaction étudiée est relativement rapide. Aussi doit-on effectuer rapidement les premiers prélèvements pour chromatographie afin de repérer correctement les taches dues au benzaldéhyde. Afin de pouvoir parler de la durée de la réaction à une température donnée, nous nous sommes placés à l'ébullition du mélange, ce qui explique une durée de réaction assez brève (inférieure à dix minutes). Si l'on souhaite allonger la durée de la réaction, on pourra travailler à une température plus basse, mais il faut alors disposer d'agitateurs magnétiques chauffants avec turbulents ovoïdes pour bien homogénéiser le mélange qui contient entre autres du dioxyde de manganèse solide. On peut aussi partir avec un mélange réactionnel contenant, à température ambiante, tous les réactifs dès le départ et chauffer jusqu'à ébullition ; la manipulation est plus facile à conduire, mais le temps de réaction alors trouvé ne peut être rapporté à une température donnée, ce qui peut être gênant après étude du facteur cinétique température.

Afin d'avoir des résultats pertinents, il faut que le benzaldéhyde soit le plus pur possible ; en effet, cet aldéhyde s'oxyde facilement en acide benzoïque, en présence de lumière sous l'action du dioxygène de l'air. Il suffit de faire une chromatographie du réactif pour vérifier qu'il n'a pas déjà été oxydé.

B Séance 2 : Paramètres influençant la cinétique (AD+AE)

voir séquence 7 l'activité 2 et 3 et page 230-231 du Hachette.

Les élèves font quelques manip pour voir quels sont les facteurs influençant la cinétique : manip sur la concentration, la température et le catalyseur.

Les documents mettent en évidence les 4 paramètres :

- Solvant (vitesse de réaction en fonction du solvant)
- Concentration
- Température
- Catalyseur (profil réactionnel)

C Séance 3 : Facteur d'influence lors de la catalyse de la dismutation de l'eau oxygénée (AE).

Voir activité 4 de la séquence 7.

L'objectif ici est d'étudier la catalyse homogène et hétérogène + proposer un protocole pour mettre en évidence les facteurs.

Pour cela les élèves ont à leur disposition des documents concernant : Mécanisme d'une catalyse homogène / hétérogène / enzymatique.

Durant la séance ils doivent :

1. Mise en évidence de la catalyse (dégagement de O_2) + associer chaque réactif à son type de catalyse.
 - Fe^{3+} : homogène
 - Pt : hétérogène
 - Foie : enzymatique
2. Proposition d'un protocole pour mettre en évidence les facteurs d'influence :
 - Homogène : concentration en catalyseur
 - Hétérogène : surface de catalyseur

D Séance 4 : Biocatalyse industrielle (AD+AE)

Voir activité 5 de la séquence 7 et page 235 du Bordas.

L'objectif est d'analyser une synthèse mettant en œuvre une catalyse dans le cadre de la chimie biomimétique. (On pourra faire réaliser une synthèse catalytique : synthèse de la benzoïne par exemple.)

Les élèves vont ensuite réaliser une manip qui permet de voir une catalyse présente dans la nature : lors de la digestion.

Le test positif à la liqueur de Fehling montre que l'acide chlorhydrique est un catalyseur de réaction. En sa présence, l'hydrolyse de l'amidon a eu lieu : on parle d'hydrolyse acide.

La solution d'amylase catalyse l'hydrolyse de l'amidon comme l'attestent les résultats expérimentaux qui révèlent la présence de maltose : il s'agit d'une catalyse enzymatique. En sa présence, l'hydrolyse de l'amidon est notablement accélérée, beaucoup plus qu'elle ne l'est lors d'une catalyse acide comme le montrent les résultats comparés des tubes 2 et 3 à la date $t = 2$ min.

Une enzyme est un catalyseur biochimique dans la mesure où elle est généralement une protéine issue du monde du vivant.

MSP 6 - Synthèses chimiques : séparation et purification.

Niveau : 1er STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Réaliser une distillation simple, une distillation fractionnée, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une chromatographie.
- Comparer les influences de la nature de la phase fixe et de la phase mobile sur la séparation des espèces chimiques.
- Mesurer une température de fusion, un indice de réfraction.
- Argumenter sur la pureté d'un produit à l'aide d'une observation, d'une série de mesures, d'une confrontation entre une mesure et une valeur tabulée.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S (2012), Durupthy, *Hachette*
- Site SPCL

Pré-requis : Synthèse organique : montages, nomenclature, mécanisme... ; CCM.

Contexte : Comment savoir la présence d'un élément dans un produit ? Quelles sont les techniques utilisées pour purifier et séparer des éléments chimique ?

A Séance 1 : Distillation d'un vin (AE)

Séquence 5 activité 1.

En 2013, un alcool artisanal intoxique 378 personnes : l'alcool est frelaté au méthanol. Le méthanol est présent en très faible quantité dans un vin. Il se forme en amont de la fermentation. Un pourcentage en méthanol supérieur à 20% discrédite un vin et présente un danger pour la santé : le méthanol peut rendre aveugle, provoquer une insuffisance rénale et entraîner la mort.

L'objectif ici est d'argumenter sur la pureté d'un produit à l'aide d'une observation, d'une série de mesures, d'une confrontation entre une mesure et une valeur tabulée ; Réaliser une distillation simple ; Réaliser une distillation fractionnée ; Mesurer un indice de réfraction ; Mesurer une température d'ébullition.

Pour le vin suspecté d'être frelaté, il serait plus judicieux de réaliser une distillation fractionnée afin de recueillir d'abord le méthanol et d'en déterminer la quantité présente dans le vin, puis ensuite un mélange d'eau et d'éthanol.

Pour le second vin, il est possible de faire une distillation simple afin de vérifier que l'on distille directement un mélange d'eau et d'éthanol et pas de méthanol.

On pourra également utiliser le réfractomètre pour savoir si il y a présence de méthanol ou pas.

B Séance 2 : Synthèse du paracétamol.(AE)

Voir page 493 du Hachette.

L'objectif ici est de faire la synthèse du paracétamol et ainsi utiliser les techniques de séparations par filtration sous pression réduite, recristallisation (purification, dans un minimum d'eau) et caractérisation par point de fusion ou CCM.

On pourra comparer les mesures de température de fusion des différents groupes de la classe et comparé avec les valeurs tabulées.

C Séance 3 : Séparation et purification (RP évaluée)

Voir exercices de la séquence 5 du site SPCL.

Exercices donnée aux élèves.

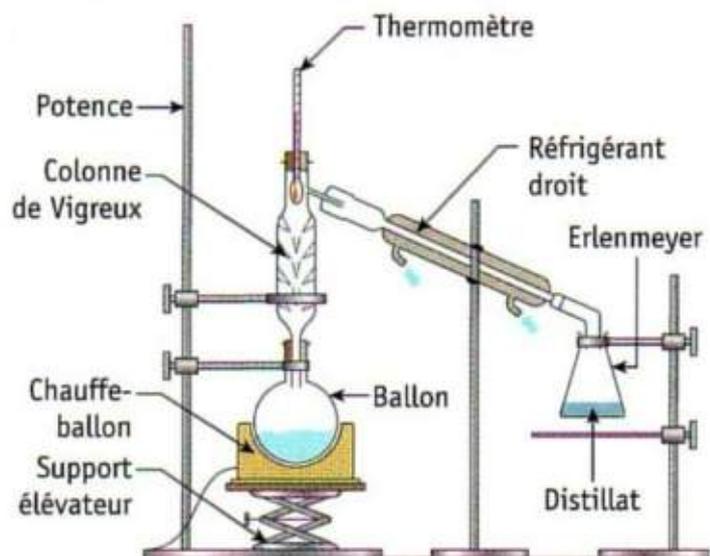
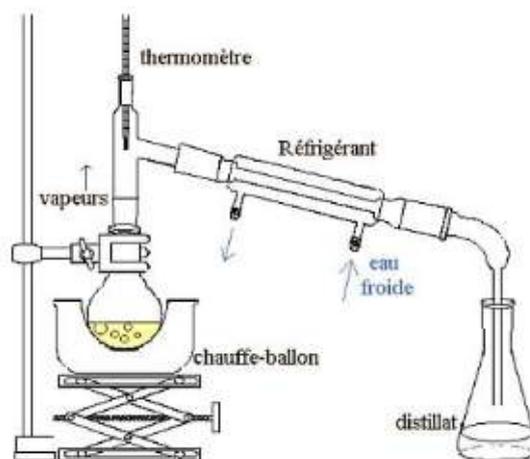
Le but est de formuler et argumenter des réponses structurées, formuler et présenter une conclusion , argumenter sur la pureté d'un produit à l'aide d'une observation, d'une série de mesures, d'une confrontation entre une mesure et une valeur tabulée.

D Séance 4 : Caféine dans le thé? (AE)

L'objectif de cette séance est de réaliser filtration et une CCM.

Les élèves vont devoir extraire par un solvant (dichlorométhane) la caféine contenu dans le thé et le vérifier par CCM : on fait infuser le thé dans de l'eau chaude, **on filtre**, on met la solution dans une ampoule à décanter en attendant que la solution refroidisse car le dichlorométhane bout à 35 degrés, on extrait la phase organique (phase supérieur) et on fait le test sur CCM : on prend une goutte de la solution et une goutte de caféine + éthanol dans un fond d'éthanol (éluant).

| | T_{eb} (°C) sous P = 1 bar | Pictogrammes de sécurité |
|------------------------|---------------------------------|--|
| Mélange Eau/Ethanol | 78,2 |  |
| Méthanol | 64,5 |    |



MSP 7 - Antiseptiques et désinfectants ; Réactions d'oxydo-réduction et transferts d'électrons ; Concentration massique et molaire.

Niveau : 1er STI2D

Thème : Santé

Bulletin Officiel :

- Citer les principaux antiseptiques et désinfectants usuels et montrer expérimentalement le caractère oxydant d'un antiseptique.
- Définir les termes suivant : oxydant, réducteur, oxydation, réduction, couple oxydant/réducteur
- Écrire une réaction d'oxydoréduction, les couples oxydant/réducteur étant donnés.
- Préparer une solution d'antiseptique de concentration molaire donnée par dissolution ou dilution.
- Doser par comparaison une solution d'antiseptique.

Bibliographie :

- Physique-Chimie 1er STI2D (2012), *Hachette*

Pré-requis : Seconde : Dissolution d'une espèce moléculaire ou ionique. Dilution. Concentrations massique et molaire d'une espèce en solution non saturée. Échelle de teinte ou méthode par comparaison pour déterminer la concentration d'une espèce ; Principe actif, excipient ; Écriture symbolique de la réaction chimique : équation de la réaction chimique.

Contexte : Lors d'une séance d'EPS, un élève (Charles) chute et s'écorche le genou. Andréa propose d'amener Charles à l'infirmerie. En arrivant, l'infirmière est occupée. En attendant, les élèves disent bonjour à l'agent d'entretien qui fait le ménage avec des produits désinfectants. Puis l'infirmière prend en charge Charles, se désinfecte les mains à l'aide d'un gel hydroalcoolique puis nettoie la plaie avec un antiseptique avant de mettre un pansement.

Comment agissent les antiseptiques et les désinfectants ?

Cette leçon est après « Prévention et soin » le rayonnement laser – Protection contre les risques du rayonnement laser et précède la séquence "prévention et soin" ondes sonores, propagation.

A Séance 1 : Les principaux antiseptiques et désinfectants (maison + AD)

voir page 188 du Hachette.

Le but est de faire citer les principaux antiseptiques et désinfectants usuels.

Problématique : Quels antiseptiques avons-nous dans nos pharmacies à la maison, que contiennent-ils et comment agissent-ils ?

Avant cette séance, les élèves auront fait une liste des antiseptiques et désinfectants qu'ils ont chez eux, quels sont les principes actifs + leur concentration. Par groupe de 4-5 élèves, ils doivent établir une liste d'antiseptiques et désinfectants : Eau oxygénée H_2O_2 ; Eau de Dakin ($MnO_4^- + ClO^-$) ; Bétadine (I_2) ; eau de Javel (ClO^-).

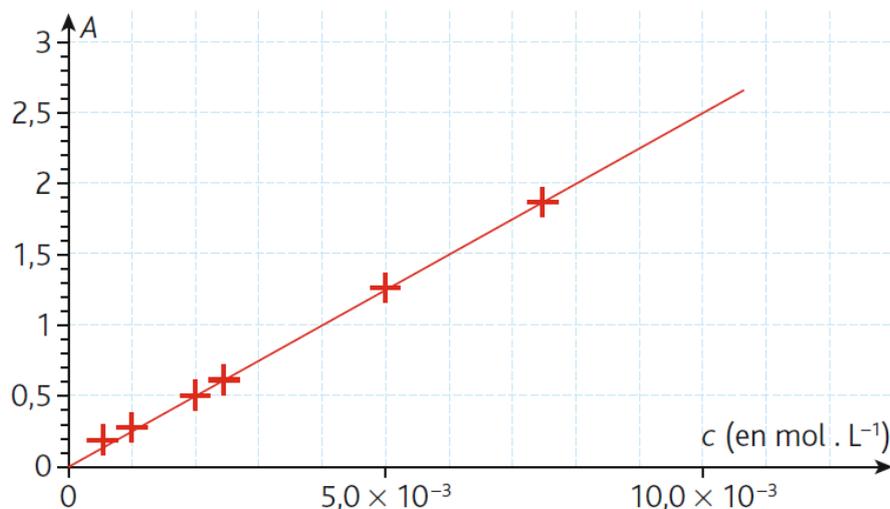
A l'aide de documents, définir et différencier antiseptiques et désinfectants + précautions de stockage et d'utilisation

Ils auront ainsi appris les définitions de titre en volume, degré chlorométrique, teneur en chlore actif.

B Séance 2 : Dosage par spectrophotométrie du diiode dans le Lugol/Bétadine (AE)

Voir page 197 exo 13 du Hachette.

Le but de la séance est de préparer une solution d'antiseptique de concentration molaire donnée par dissolution ou dilution. Doser par comparaison une solution d'antiseptique. Pour cela les élèves vont devoir diluer une solution mère de diiode de concentration connue et pour différentes concentrations (selon le facteur de dilution) ils vont mesurer l'absorbance des solutions de concentrations connues et de celle inconnue diluée. Puis ils vont tracer $A = f(C)$ et en déduire la concentration molaire en diiode du produit.



Rq : Pour réaliser 1 L d'une solution de diiode de concentration $0,1 \text{ mol/L}$, le diiode étant très peu soluble dans l'eau, il faut le mettre en solution dans une solution aqueuse de KI en excès. Suivez la procédure suivante : - Préparez $33,2 \text{ g}$ d'iodure de potassium (KI) de masse molaire $M = 166,01 \text{ g/mol}$ (ceci vous donne $0,2 \text{ mol}$) - Dissolvez dans environ $0,5 \text{ L}$

d'eau en agitant - Préparez 25,4g de diiode (I_2) de masse molaire $M = 253,81g/mol$ (ceci vous donne 0,1mol) - Versez dans la solution aqueuse de KI - Complétez en eau pour réaliser 1 L de solution.

C Séance 3 : Caractère oxydant d'un antiseptique (AE)

Voir page 200 du Hachette.

Problématique : pourquoi le sang a un gout métallique ; Composition du sang : globules rouges qui contiennent de l'hémoglobine (ions Fe^{2+}).

L'objectif de cette séance est de définir les termes suivants : oxydant, réducteur, oxydation, réduction, couple oxydant/réducteur. Écrire une réaction d'oxydoréduction, les couples oxydant/réducteur étant donnés. Montrer expérimentalement le caractère oxydant d'un antiseptique.

Pour cela les élèves vont devoir faire quelques expériences qualitative :

- Expérience Fer-Sulfate de cuivre pour amener le vocabulaire (demi-réaction) :



- Expérience Fer-Diiode pour montrer l'action oxydante du diiode (décoloration). Filtrer et tests caractéristiques soude (précipité vert, indicateur de Fe^{2+}) et thiodène (absence de couleur bleue, indicateur de I^- ou indicateur de la disparition de I_2).



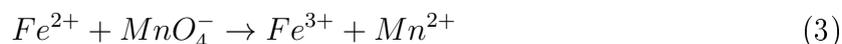
D Séance 4 : Caractère oxydant d'un antiseptique (AE évaluée)

Voir page 201 du Hachette.

Le but de cette séance est celle présenté dans les objectifs de la séquence (B.O.).

Les élèves vont devoir étudier l'action oxydante du permanganate de potassium : Fe^{2+} - MnO_4^- .

L'ajout de quelques gouttes de soude : rouge brique montre la présence de Fe^{3+} . Les étudiants vont devoir écrire les demi-équations des couples redox et l'équation de la réaction :



Ils rappelleront la définition d'un antiseptique.

Ils seront évalués de manière sommative.

Rq : Quelques rappels

- Désinfectant : produit éliminant les micro-organismes ou les virus indésirables portés par des milieux inertes. Ex : eau javel.
- Antiseptique : produit éliminant les micro-organismes ou les virus indésirables portés par des tissus vivants. Ex : eau oxygénée.

Concentration principe actif désinfectant » concentration principe actif antiseptique.

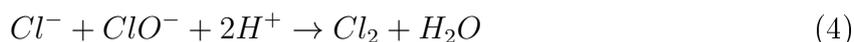
Ce sont des composés chimiques qui éliminent certains micro-organismes (virus, bactérie, champignons, spores), ou du moins ralentissent leur prolifération. Leur point commun est

un principe actif qui agit par oxydation. Ces oxydants sont instables dans l'eau (d'où le dosage des principes actifs).

Le titre volumique d'une solution d'eau oxygénée est le volume de O_2 (à $0^\circ C$ et 1 bar) se dégagant lors de la décomposition d'un litre de cette solution.

Eau de Javel = solution aqueuse d'hypochlorite de sodium (Na^+ ; ClO^-) et de chlorure de sodium (Na^+ ; Cl^-).

Degré chlorométrique : volume de dichlore gazeux (à $0^\circ C$ et 1 bar) qu'un litre de solution peut produire selon la réaction (médiamentation) :



Teneur en chlore actif (c. a.) : pourcentage indiquant la masse de dichlore qui peut être produite par 100g de solution. Ne pas mélanger l'eau de javel et des produits acides (détartrant) car dégagement de dichlore ...

Solution de Dakin : Ions hypochlorite ClO^- (odeur chlorée) + ions permanganate MnO_4^- . Maximum d'absorption à 530 nm.

Après avoir lavé la plaie, il faut détruire le maximum de germes ou limiter leur prolifération. La solution utilisée possède un principe actif reconnu pour ses propriétés fongicides (pour détruire les champignons parasites), virucides (pour détruire les virus), bactéricides (pour détruire les bactéries), sporicides (pour détruire les spores produites par les bactéries).

Mécanisme d'action sur les bactéries : attaque des lipides membranaires, ADN, ribosomes.

| Nom du produit | Principe actif | Catégorie | Bactéricide | Virucide | Fongicide | Sporicide |
|------------------|--|--------------|-------------|----------|-----------|-----------|
| Liquide de Dakin | ClO^- (hypochlorite) MnO_4^- (permanganate) | Antiseptique | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Bétadine | I_2 (diode) | Antiseptique | ++ | ++ | ++ | ++ |
| Eau oxygénée | H_2O_2 (peroxyde d'hydrogène) | Antiseptique | ++ | + | + | ++ |
| Eau de Javel | ClO^- (hypochlorite) | Désinfectant | ++ | ++ | ++ | ++ |

Différents couples oxydo-réducteur des antiseptiques et des désinfectants

| Couple | Désinfectants ou antiseptiques | Demi-équation d'oxydoréduction |
|-------------------|--------------------------------|---|
| I_2/I^- | Bétadine | $I_{2(aq)} + 2 e^- = 2 I^-_{(aq)}$ |
| H_2O_2/H_2O | Eau oxygénée | $H_2O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- = 2 H_2O_{(l)}$ |
| O_2/H_2O_2 | Eau oxygénée | $O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- = H_2O_{2(aq)}$ |
| ClO^-/Cl^- | Eau de Javel + Dakin | $ClO^-_{(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- = Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ |
| MnO_4^-/Mn^{2+} | Dakin | $MnO_4^-_{(aq)} + 8 H^+_{(aq)} + 5 e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 4 H_2O_{(l)}$ |

MSP 08 - Contrôle de la qualité par dosage : dosages par titrage direct.

Niveau : Terminale S

Thème : Agir - Défis du XXI^e siècle

Bulletin Officiel :

- Établir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental.
- Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique et par la visualisation d'un changement de couleur, dans le domaine de la santé, environnement ou du contrôle de qualité.
- Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique.

Bibliographie :

- Des exp. de la famille Acide-Base (3ed), Cachau, *De Boeck*
- Des exp. de la famille Redox (2ed), Cachau, *De Boeck*
- Physique-Chimie Tle S (2012), Durupthy, *Hachette*

Pré-requis : Réaction stœchiométrique, quantité de matière, dilution (2nd et 1S) ; Oxydo Réduction (1S) ; Réaction Acide-Base, Conductivité (TS)

Il s'agit de l'avant dernier chap de l'année = On réutilise de nombreuses notions

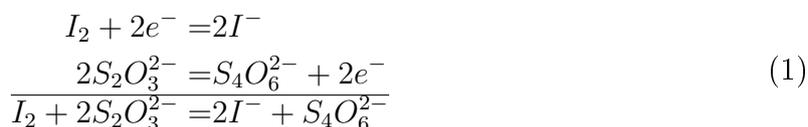
Contexte : Nous voulons contrôler la concentration des produits (douanes, contrôle sanitaire etc...)

A Séance 1 : titrage colorimétrique/iodométrique du I₂ contenu dans la bétadine (AE)

Manip : Dosage du diiode de l'antiseptique page 399 du Cachau redox et questions page 468 du Hachette

Manip réalisée par le professeur pour montrer aux élèves le changement de couleur à l'équivalent.

L'équation de la réaction s'écrit :



Noter le volume à l'équivalence V_E correspondant au changement de teinte de la solution. Les élèves doivent ensuite en exploitant la notion d'équivalence établir une relation entre la quantité initiale $n_1(I_2)$ de diiode de la solution S_1 et la quantité $n_E(S_2O_3^{2-})$ d'ions thiosulfate versée à l'équivalence :

$$\begin{aligned} n_E - 2x_{max} &= 0 \\ n_1 - x_{max} &= 0 \\ \Rightarrow 2n_1 &= n_E \end{aligned} \quad (2)$$

De part de calcul on ils en déduisent la concentration C_1 en diiode de la solution diluée. Associée une incertitude à cette concentration :

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_E}{C_E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2} \quad (3)$$

L'élève aura compris : Réaction support, caractère quantitatif – Notion d'équivalence, repérage colorimétrique

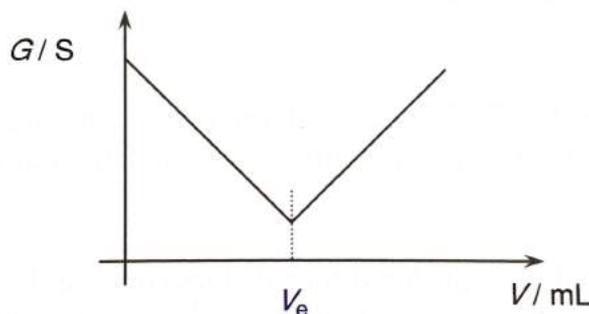
B Séance 2 : Titrage conductimétrique de la soude contenue dans le Destop (AD)

Voir page 291 du Cachau AB et page 466 du Hachette.

L'objectif dans cette séance est de présenter aux étudiants le suivi conductimétrique du dosage du Destop. L'équation du dosage s'écrit :



On fournit aux élèves le suivi :



Les élèves ont pour but d'exploiter de manière qualitative des courbes issus d'expériences et d'en ressortir le volume équivalent. Ainsi connaissant le volume équivalent et en établissant l'équation de la réaction ils peuvent remonter à la concentration C_0 de la solution commerciale (qui aura été diluée 100 fois).

C Séance 3 : Dosage de l'acidité d'un vinaigre - suivi pH-métrique (AE)

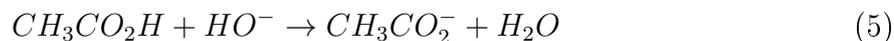
Voir page 259 du Cachau AB.

Le but de cette séance est de laisser de l'autonomie à l'élève pour le dosage de l'acide acétique dans un vinaigre par pH-métrie.

Pour cela l'élève devra :

- Préparer une solution diluée de vinaigre
- Prise d'essais et ajout du BBT (virage aux alentours de 8)
- Étalonner le pH-mètre
- Utilisation de Latis-pro
- Exploitation de la courbe
- Évaluation de l'incertitude
- Comparaison avec la donnée concernant le degré d'acidité du vinaigre

L'équation s'écrit :



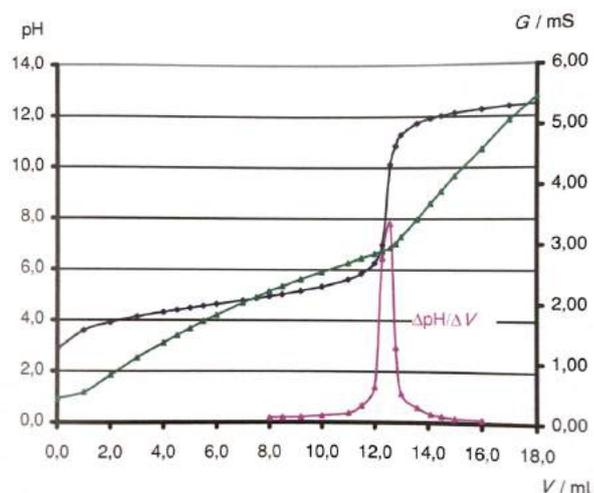
Le degré d'acidité du vinaigre est défini comme la masse d'acide acétique pur contenu dans 100 g de vinaigre. Comme $d \approx 1$, si D désigne le degré d'acidité du vinaigre, C_a la concentration en acide acétique et M_a la masse molaire de l'acide acétique on a :

$$D = C_a M_a 0.1 \quad (6)$$

On va avoir :

$$C_a = \frac{C_b V_e V}{V_a V_0} \quad (7)$$

où V/V_0 est le facteur de dilution.

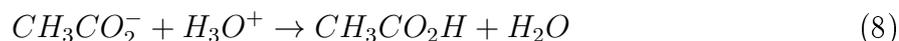


L'élève aura compris ainsi comment exploiter des courbes pH, utiliser Latis Pro.

D Séance 4 : Titrage pH-métrique de l'éthanoate de sodium

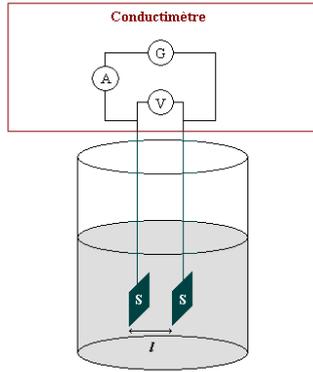
Voir page 483 du Hachette

Proposer un exercice type Bac concernant les chauffeurette chimique. Le but est d'évaluer les compétences : exploiter un graphique : effectuer un calcul statistique. L'équation de réaction s'écrit :



Rq : Une réaction de titrage doit être : rapide, totale, significative.

Rq : Conductimétrie



C'est la conductance G qui est mesurée ($G = 1/R = I/U$); $\sigma = G.L/S$.

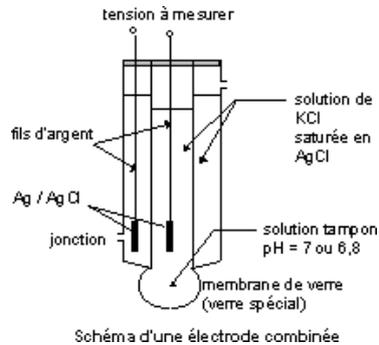
Le générateur fournit une tension alternative pour éviter l'électrolyse de la solution. L'étalonnage est nécessaire pour fixer le paramètre de cellule et prendre compte de la température. Il s'effectue avec une solution de KCl à $0,1M$ de conductivité connue.

Loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$ (C_i en mol/m^3)

Mesurer la conductivité revient à mesurer la mobilité des ions, qui dépend de leur rayon (couche de solvatation incluse) et de leur charge. OH^- et H^+ très mobiles car seule la charge se déplace.

NB : choisir une solution titrante 10x plus concentrée que la solution titrée pour pouvoir négliger les effets de la dilution.

Rq : pH-métrie



Mesurer le pH c'est mesurer une ddp proportionnelle à $[H^+]$. Donc il faut une électrode sensible aux ions H^+ (électrode de verre) + une électrode de référence. On utilisera une électrode combinée concentrique le plus souvent.

$\Delta E = a + b.pH$. L'étalonnage consiste à fixer a et b. Tout d'abord a avec une solution de $pH=7$ qui est lié à l'électrode de référence, puis b avec une solution de $pH=4$: $pH.b = -0.059$ en théorie (Nernst) :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(Q) \quad (9)$$

Ici il s'agit du couple H^+/H_2 dont $E^0 = 0V$ on simplifie en $E = -0,059.\log(H^+) = 0,059.pH$.

MSP 09 - Réaction chimique par échange de proton

Niveau : Terminale S

Thème : Comprendre - Lois et modèle

Bulletin Officiel :

- Mesurer le pH d'une solution aqueuse
- Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Bronsted
- Utiliser les symboles \rightarrow , \leftarrow , \rightleftharpoons
- Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pK_a du couple.
- Mesurer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.
- Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.
- Extraire et exploiter des infos pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S, *Bordas*
- Physique-Chimie Tle S (2012), Durupthy, *Hachette*
- Physique-Chimie Tle S (2012), *Nathan*

Pré-requis : Mesure de pH - Associer le caractère acide ou basique à la présence d'ions H^+ et OH^- (cycle 4) ; Notion d'indicateur coloré (1er)

Contexte : Comprendre les réactions par échange de proton pour expliquer la régulation du pH dans le sang.

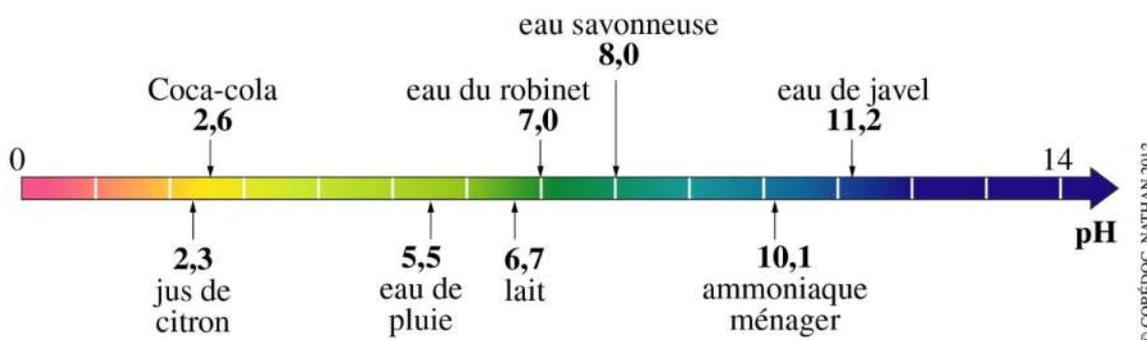
A Séance 1 : Mesure du pH de solutions aqueuses (AE 30min) et Histoire d'équilibre acido-basique (AD 30min)

Mesure du pH de solutions aqueuses

Manip : voir page 322 du Nathan

Le but ici est de faire mesurer le pH de différentes solutions de la vie courante aux étudiants. Cela permet de familiariser les élèves avec l'utilisation du pH-mètre (étalonnage, mesure et incertitude), de classer des solutions courantes en fonction de leur acidité et d'introduire l'usage des fonctions $x \rightarrow \log(x)$ et $x \rightarrow 10^x$ afin d'exploiter la relation

$pH = -\log([H_3O^+])$. Les solutions basiques utilisées (eau de javel, déboucheur) doivent être diluées, tant pour des raisons de sécurité que pour ménager les électrodes de verre.



Les notices donnent en général une incertitude inférieure à 0,05 unités pH et l'affichage numérique donne les centièmes d'unité pH. Mais cette précision nécessite un étalonnage fréquent autour du pH mesuré. En pratique l'incertitude est plutôt de 0,1 unité. À 25°C, les solutions de pH supérieur à 7 sont basiques, les solutions de pH inférieur à 7 sont acides.

| | jus de citron | Coca-cola | eau de pluie | lait | eau du robinet | eau savonneuse | ammoniaque ménager | eau de javel diluée |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| pH | 2,3 | 2,6 | 5,5 | 6,7 | 7,0 | 8,0 | 10,1 | 11,2 |
| $[H_3O^+]$ (mol·L ⁻¹) | $5,0 \times 10^{-3}$ | $2,5 \times 10^{-3}$ | $3,2 \times 10^{-6}$ | $2,0 \times 10^{-7}$ | $1,0 \times 10^{-7}$ | $1,0 \times 10^{-8}$ | $7,9 \times 10^{-11}$ | $6,3 \times 10^{-12}$ |

Mesure du pH de solutions aqueuses

Manip : voir page 323 du Nathan

Cette activité retrace l'histoire de la construction des définitions d'acide et de base, en parallèle avec l'évolution de la compréhension de la structure de la matière. Elle peut être l'objet d'un débat en classe.

Réponses aux questions :

Analyser le document

1)a) La définition de Boyle repose sur des différences de comportement entre acides et bases que l'on peut observer à partir d'expériences simples et concrètes : caractéristiques organoleptiques, effets sur la teinture de tournesol. La définition d'Arrhenius sous-tend l'écriture d'une équation de réaction et nécessite la connaissance de la formule chimique des espèces.

b) Les définitions des acides sont identiques. Pour Arrhenius, une base fournit un ion HO^- , pour Brønsted et Lowry, elle capte un ion H^+ . Ce n'est pas équivalent.

Interpréter et conclure

2)a) Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons, un réducteur est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons. L'équation de la réaction : $ox + ne^- \rightarrow$ met en évidence l'existence d'un couple ox/red. En captant un électron, un oxydant devient une espèce susceptible d'en céder, c'est-à-dire un réducteur. De la même manière, en captant un ion H^+ , une base B devient une espèce BH^+ susceptible de céder un ion H^+ , c'est-à-dire un acide. L'équation $B + H^+ \rightarrow BH^+$ traduit l'existence d'un couple BH^+ (acide)/B(base).

b) Cette notion n'est plus valable avec la définition de Lewis parce qu'il n'y a pas d'échange

de particule entre un acide de Lewis et une base de Lewis.

c) La définition de Boyle s'appuie sur des faits expérimentaux, elle ne repose pas sur la connaissance de la structure atomique des espèces chimiques. Entre Boyle (1627-1691) et le XIXe siècle, les travaux de Lavoisier (1743-1794) ont mis en évidence l'existence d'éléments chimiques, ceux de Faraday (1791-1867) ont ensuite permis la découverte d'espèces chargées. Ces notions étaient nécessaires à l'élaboration des définitions d'Arrhenius et de Bronsted. Enfin, celle de Lewis nécessite une connaissance de la structure électronique de l'atome dont les modèles datent du début du XXe siècle.

B Séance 2 : Notion d'équilibre acido-basique (AE+ECE 1h30)

MANIP : voir page 324 du Hachette et page 324 du Nathan.

S'appuyant sur une mesure de pH, cette activité met en évidence que la réaction acido-basique d'un acide avec l'eau n'est pas toujours totale, elle permet de montrer la différence entre avancement maximal et avancement final. L'élève est amené par un questionnement à remettre en cause le caractère total d'une réaction qu'il utilisait sans le nommer en dressant son tableau d'évolution. Le symbolisme utilisé pour l'écriture des réactions totales ou non totales est introduit. Il permet aussi de différencier acide fort/faible.

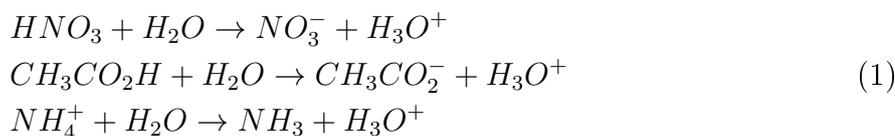
Durant cette activité l'élève doit :

- Mesurer le pH de trois solutions de même concentration puis calcule $[H_3O^+]$
- Dresser le tableau d'avancement pour pouvoir calculer une concentration théorique de $[H_3O^+]$
- Il doit ainsi conclure quand au caractère total ou équilibré de la réaction et de différencier entre ces acides lesquels est fort ou faible.

On a par exemple :

| Solution | pH | $[H_3O^+]$ (mol·L ⁻¹) |
|---------------------|-----|-----------------------------------|
| Acide nitrique | 4,0 | $1,0 \times 10^{-4}$ |
| Acide éthanoïque | 4,4 | $4,0 \times 10^{-5}$ |
| Chlorure d'ammonium | 6,6 | $2,5 \times 10^{-7}$ |

Les équations de réactions sont :

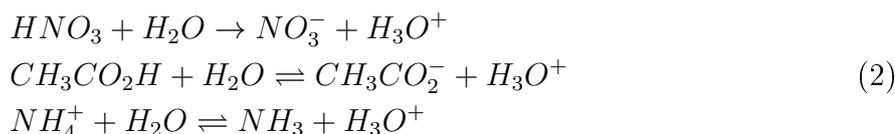


Les tableaux d'avancements s'écrivent :

| | avancement | HA(aq) + H ₂ O(l) → A ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq) | | | |
|-----------------|------------|---|-------|---|---|
| EI | 0 | cV | excès | 0 | 0 |
| en cours | x | cV-x | | x | x |

En faisant $cV - x_{max} = 0$ on a $c = x_{max}/V$. La valeur attendu pour HNO_3 est bien obtenue mais pour les deux autres non. On peut alors dire que le terme « réaction totale » signifie que la totalité de l'acide introduit a été consommée, c'est-à-dire que l'avancement final est égal à l'avancement maximal. C'est le cas de la réaction de l'acide nitrique avec

l'eau, mais pas de l'acide éthanoïque ni de l'ion ammonium pour lesquels la réaction avec l'eau est non totale. Les équations se réécrivent alors :

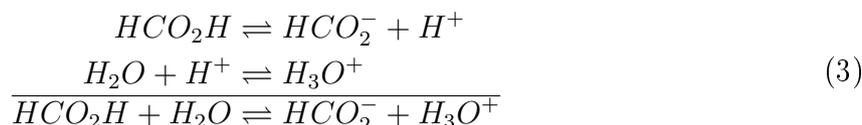


C Séance 3 : Détermination d'une constante d'acidité du couple HCO_2H/HCO_2^- (AE 1h30)

MANIP : voir page 328 du Hachette avec concentration d'acide formique $< 10^{-2}$ car $K_a=3,75$

L'objectif est de mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.

L'élève doit dans un premier temps mesurer la conductivité σ d'une solution aqueuse S d'acide méthanoïque HCO_2H de concentration molaire en soluté apporté $C = 5.10^{-2} mol/L$. Il doit ensuite établir l'équation de la réaction :



Ce qu'il lui permet alors de déduire à l'équilibre en supposant que $[HCO_2^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq}$:

$$\sigma = \lambda(HCO_2^-).[HCO_2^-] + \lambda(H_3O^+).[H_3O^+] = (\lambda(HCO_2^-) + \lambda(H_3O^+)).[H_3O^+] \quad (4)$$

Alors $[H_3O^+]_{eq} = \sigma / (\lambda(HCO_2^-) + \lambda(H_3O^+))$. Or sachant que :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}[HCO_2^-]_{eq}}{[HCO_2H]_{eq}} \quad (5)$$

Or à l'éq. $n(HCO_2^-)_{eq} = n_0 - x_f = n_0 - n(H_3O^+)$ soit $[HCO_2^-]_{eq} = C - [H_3O^+]_{eq}$, d'où la valeur de K_A qu'il peut déduire :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{C - [H_3O^+]_{eq}} \quad (6)$$

Il peut ensuite faire la même manip avec des concentrations différentes. Il pourra ainsi avoir suffisamment de données pour faire une statistique en utilisant Excel pour calculer un écart type $\sigma = \sqrt{(1/n) \sum (x_i - \bar{x})^2}$. Avec une incertitude de répétabilité de 99% un nombre de mesure n cela donne un coefficient de Student égale à M que l'on trouve dans les tableaux sur EducSol². On retrouve l'incertitude :

$$U(K_A) = M\sqrt{\sigma} \quad (7)$$

D Séance 4 : Régulation du pH du sang (AD/RP 1h)

Voir page 326-327 du Hachette et page 347 du Bordas

Le but de cette séance est d'extraire et exploiter des information pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique : lien avec la SVT. On a la relation $pH = pK_A + \log([HCO_3^-]_{eq}/[CO_2, H_2O]_{eq})$.

2. https://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/kohl/tp/tp_phys_ts1_stud.pdf

E Séance 5 : Réaction entre un acide fort et une base forte (AE 1h)

MANIP : voir page 325 du Hachette.

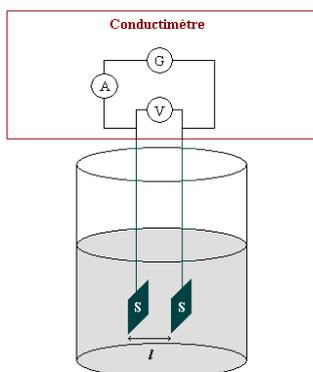
Le but est de mettre en évidence l'influence des quantités de matière mise en jeu sur l'élévation de la température observée. On pourra également introduire le chapitre suivant concernant le transfert d'énergie (thermique).

L'élève doit dans cette séance verser de l'acide chlorhydrique dans de l'hydroxyde de sodium et observer l'élévation de température, pour différentes concentration.

| | | |
|---|--|--|
| Expérience 1 : acide et base à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\theta_i = 20,4 \text{ }^\circ\text{C}$ | $\theta_f = 26,8 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Expérience 2 : acide et base à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\theta_i = 20,4 \text{ }^\circ\text{C}$ | $\theta_f = 21,1 \text{ }^\circ\text{C}$ |

Il doit en conclure que lors de la réaction étudiée, le système chimique cède de l'énergie thermique au milieu extérieur et elle est d'autant plus grande que les concentrations sont élevées. (On pourra essayer d'évaluer l'énergie thermique en donnant $E_{th} = mc\Delta\theta$).

Rq : Conductimétrie



C'est la conductance G qui est mesurée ($G = 1/R = I/U$); $\sigma = G \cdot l/S$.

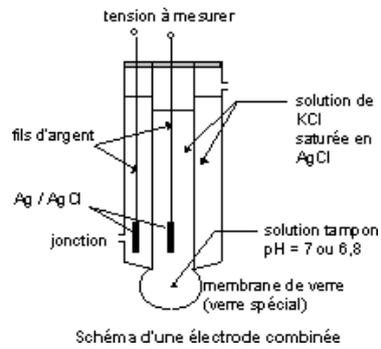
Le générateur fournit une tension alternative pour éviter l'électrolyse de la solution. L'étalonnage est nécessaire pour fixer le paramètre de cellule et prendre compte de la température. Il s'effectue avec une solution de KCl à $0,1M$ de conductivité connue.

Loi de Kohlraush : $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$ (C_i en mol/m^3)

Mesurer la conductivité revient à mesurer la mobilité des ions, qui dépend de leur rayon (couche de solvatation incluse) et de leur charge. OH^- et H^+ très mobiles car seule la charge se déplace.

NB : choisir une solution titrante 10x plus concentrée que la solution titrée pour pouvoir négliger les effets de la dilution.

Rq : pH-métrie



Mesurer le pH c'est mesurer une ddp proportionnelle à $[H^+]$. Donc il faut une électrode sensible aux ions H^+ (électrode de verre) + une électrode de référence. On utilisera une électrode combinée concentrique le plus souvent.

$\Delta E = a + b.pH$. L'étalonnage consiste à fixer a et b. Tout d'abord a avec une solution de pH=7 qui est lié à l'électrode de référence, puis b avec une solution de pH=4 : $pH.b = -0.059$ en théorie (Nernst) :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(Q) \quad (8)$$

Ici il s'agit du couple H^+/H_2 dont $E^0 = 0V$ on simplifie en $E = -0,059.\log(H^+) = 0,059.pH$.

MSP 10 - Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

Niveau : Terminale S

Thème : Comprendre - Lois et modèle

Bulletin Officiel :

- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.
- Déterminer un temps de demi-réaction
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur.
- Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S, *Bordas*
- Physique-Chimie Tle S (2012), Durupthy, *Hachette*
- Épreuve orale de chimie (3ed), Porteu-de Buchère, *Dunod*

Pré-requis : 1ère S : réactions d'oxydoréduction, tableau d'avancement, loi de Beer - Lambert.

Contexte : Le pétrole brut n'est pas utilisable il faut utiliser un procédé catalytique, lorsqu'on digère de nombreuses enzymes interviennent pour favoriser/améliorer la digestion des aliments. Ainsi la catalyse permet d'agir efficacement, d'économiser les matières premières et réduire l'impact écologique : mais comment cela marche-t-il ?

Cette leçon vient après le temps et relativité restreinte et précède la représentation spatiale des molécules.

A Séance 1 : Autour de la catalyse (Devoir Maison)

Voir page 234 du Bordas

L'objectif est d'extraire une information utile sur la catalyse et notamment son intérêt en milieu biologique et dans le domaine industriel.

L'élève devra répondre aux questions et faire des recherches internet pour s'aider.

Réponses :

1. Un catalyseur est une espèce chimique qui est susceptible d'accélérer une réaction cinétiquement inerte, ou de modifier la durée d'évolution d'un système chimique, mais qui n'est pas elle-même consommée lors de cette réaction. La catalyse permet encore d'orienter l'évolution d'un système vers une réaction, lorsqu'il est susceptible d'être le siège de réactions concurrentes.
2. Une enzyme est un biocatalyseur, c'est-à-dire un catalyseur d'origine biologique.
3. Lors d'une synthèse industrielle ou au laboratoire, la catalyse permet généralement d'accélérer les processus et d'améliorer la sélectivité des réactions.
4. La synthèse de l'ammoniac, tout comme le traitement et la valorisation des pétroles, utilisent la catalyse hétérogène.
5. La catalyse homogène peut être définie comme un processus dans lequel le catalyseur et le milieu réactionnel sont dans le même état physique.
6. Dans ce cas, le catalyseur utilisé « modifie les données du jeu et donc oriente vers un résultat plutôt qu'un autre » : c'est donc la sélectivité du catalyseur qui est mise en évidence.
- 7.

| Procédés ou synthèses | Type de catalyse | Catalyseur |
|---------------------------|------------------|--|
| Craquage | Hétérogène | Zéolithes |
| Reformage | Hétérogène | Pt-Al ₂ O ₃ |
| Synthèse de l'ammoniac | Hétérogène | Fer associé à de faibles quantités d'oxydes métalliques ou ruthénium sur support de graphite |
| Dimérisation des oléfines | Homogène | Selon la sélectivité souhaitée : trialkyl aluminium ou complexe du nickel |
| Synthèse du styrène | Hétérogène | Fe ₂ O ₃ |

8. On peut légitimement penser que l'industrie chimique poursuit deux objectifs : produire au moindre coût tout en préservant la santé des opérateurs et des utilisateurs ainsi que l'environnement. En cela, « la catalyse nous permet de trouver des solutions pour élaborer plus efficacement les molécules que nous utilisons, en économisant les matières premières, l'énergie et réduisant de fait notre impact sur l'environnement ». Ainsi, la chimie verte, concept développé (plus tard ?), emprunte beaucoup à la catalyse.

A la fin de la séance il comprendra ce qu'est un catalyseur et les types, une enzyme, une catalyse homogène/hétérogène...

B Séance 2 : Réaction rapides, lentes et facteurs cinétiques (AE)

MANIP : voir page 230 du Hachette et page 34 du Porteu de Buchère.

L'objectif ici est de comprendre ce qu'est une réaction lentes, rapides et de quantifier la durée d'une transformation. Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction

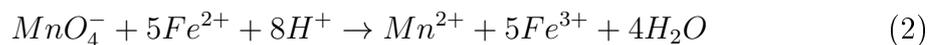
chimique : concentration, température et solvant.

Dans un premier temps le prof fait deux manips (2 béchers, 2 éprouvette graduées de 10mL, 2 pipettes graduées de 5mL et solutions) :

– Réaction lente : MnO_4^-/Mn^{2+} et $CO_2/H_2C_2O_4$ (coloration violette persistante) :

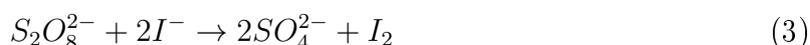


– Réaction rapide : MnO_4^-/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+} (disparition rapide de la coloration violette) :



On constate bien une différence de vitesse quand on compare les réactions : on a un solvant différent \rightarrow les réactions ont des vitesses variables selon le solvant utilisé.

Dans un second temps on propose aux élèves la réaction entre les ions $S_2O_8^{2-}$ et I^- :



Pour cela on va procéder à trois essais :

- un à température ambiante qui fait témoin ;
- un dans un bain d'eau froide ou sur une plaque chauffante pour modifier la température ;
- un où l'on change la concentration des solutions.

A la fin de cette séance l'élève comprendra ce qu'est une réaction lente et rapide et comprendra les différents facteurs qui peuvent influencer la cinétique d'une réaction.

C Séance 3 : Mécanisme d'une catalyse (ECE) 1h

MANIP voir ECE physique chimie numéro 30 (2018) ou page 39 du Porteur de Buchère pour variante.

Les réactions d'oxydoréduction catalysées sont largement répandues dans la chimie du vivant mais aussi dans l'industrie. Tout catalyseur intervient dans le mécanisme de la réaction qu'il catalyse. Celle-ci est alors accélérée, mais son bilan et son rendement restent inchangés. Le catalyseur est entièrement restitué en fin de réaction. La réaction étudiée dans ce sujet, considérée comme un exemple de réaction lente, a pour équation :



Le but de l'épreuve est de vérifier que la transformation chimique est catalysée par les ions Fe^{2+} et d'étudier le mécanisme de cette catalyse.

Les élèves auront à disposition un spectrophotomètre dont le blanc est déjà réalisé ($\lambda_{max} = 490nm$ et durée d'enregistrement 15min).

Dans un premier temps ils auront quelques documents à disposition (suivi spectro, protocole proposé et explication de ce qu'est un catalyseur). Puis ils devront mettre en œuvre le protocole, interpréter le résultat, réaliser des tests en tubes à essais et identifier les étapes du mécanisme de la catalyse étudiée.

On leur fournira une courbe d'absorbance avec et sans catalyseur et ils devront mesurer le temps de demi-réaction et comparer.

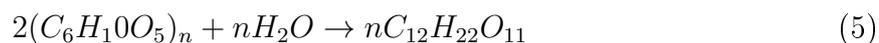
D Séance 4 : La digestion de l'amidon (AD évaluée)

voir Bordas page 235

Lorsqu'on mâche longtemps du pain, une saveur sucrée apparaît. Quelle transformation a lieu et à quelle condition se produit-elle ?

L'objectif est d'extraire une information utile sur la catalyse et notamment son intérêt en milieu biologique et dans le domaine industriel.

L'élève devra étudier des documents pour pouvoir ensuite mettre en équation la réaction entre l'amidon et l'eau :



L'amidon est obtenu par polycondensation de molécules de glucose.

Le glucose et le maltose (les sucres réducteurs) sont mis en évidence par le précipité rouge d'oxyde de cuivre qu'ils forment en réagissant à chaud avec de la liqueur de Fehling. L'amidon est quant à lui mis en évidence par de l'eau iodée : en sa présence, elle prend une coloration violette ou noire selon sa concentration dans le milieu.

MSP 11 - Stratégie de la synthèse organique

Niveau : Terminale S

Thème : Agir - Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux

Bulletin Officiel :

- Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu.
- Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées.
- Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S, *Bordas*
- Physique-Chimie Tle S (2012), Durupthy, *Hachette*

Pré-requis : Groupes caractéristiques, concentration massique et molaire, identification et caractéristiques physiques d'une espèce chimique, synthèses d'une espèce chimique, densité, masse volumique (Seconde) ; Partie « synthétiser des molécules et fabriquer de nouveaux matériaux » : Synthèse ou hémisynthèse, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes, cétones (1ere S) ; Facteurs cinétiques, substitution, addition, élimination, site donneur/accepteur de doublets d'électrons (Term S).

Contexte : Quels sont les paramètres à considérer pour optimiser la synthèse de molécules organiques répondants aux besoins et aux défis de la société ?

Cette leçon vient après le contrôle de la qualité par dosage et précède sélectivité en chimie organique.

A Séance 1 : Choix du protocole (AD)

Voir page 488 du Bordas.

Dans cette séance l'élève a pour objectif de se poser les questions concernant les synthèses afin d'en déduire des critères pour sélectionner la synthèse optimale. Ainsi il faudra effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux et justifier le choix des techniques de synthèse.

Pour cela il devra étudier des documents qu'il lui permettront de répondre à différentes questions tel que :

- Identifier les différents réactifs et écrire les équations de réaction
- Déterminer les quantités de matières et en déduire le réactif limitant
- Connaître le rôle du catalyseur
- Effectuer un rendement et justifier de la voie de synthèse la plus efficace.

Réponses :

1.a. Les réactifs sont : le butan-1-ol et l'acide éthanoïque (synthèse n. 1) ; le butan-1-ol et l'anhydride éthanoïque (synthèse n.2).

b. La quantité de matière présente dans un volume V de chaque espèce chimique à l'état liquide et de densité d vaut donc $n = d\rho_{eau}V/M$ avec $\rho_{eau} = 1,0g/mL$, V en mL, M en g/mol . On trouve $n_{butan-1-ol} = 1,6.10^{-1}mol$; $n_{acide\ ethanoique} = 1,6.10^{-1}mol$; $n_{anhydride\ ethanoique} = 1,6.10^{-1}mol$ (on constate que les mélanges sont équimolaires).

2. Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'accélérer une réaction en intervenant dans le mécanisme de la réaction mais qui est intégralement reformé en fin de réaction.

3. L'erenmeyer utilisé doit être sec afin de ne pas décomposer l'anhydride éthanoïque en acide éthanoïque, ce qui reviendrait à réaliser la voie 1 à nouveau !

4.a. Athermique : qui ne libère pas globalement d'énergie sous forme de chaleur. Exothermique : qui libère globalement de l'énergie sous forme de chaleur.

b. Lors de la synthèse n 1, on porte le milieu réactionnel à ébullition, ce qui générera une grande quantité de matière à l'état de vapeur : un réfrigérant au fort pouvoir condensant est donc nécessaire, on va utiliser un réfrigérant à eau. La synthèse n 2 se fait à une température très inférieure à celle des températures d'ébullition des différentes espèces chimiques, elle ne générera que très peu de matière à l'état gazeux : un simple réfrigérant à air suffit dans ce cas.

5. Dans les deux cas, la quantité de matière théorique en éthanoate de butyle obtenue est : $n_{ethanoate\ de\ butyle} = 1,6.10^{-1}mol$. Soit une masse $m = n_{ethanoate\ de\ butyle}.M = 18,6g$. 6. a. Le rendement de la synthèse est : $R = n_{reel}/n_{theo} = m_{reelle}/n_{theo}$ donc $R_1 = 0,48 = 48\%$ et $R_2 = 0,89 = 89\%$.

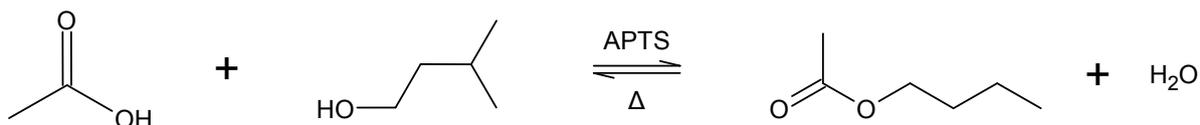
b. La différence s'explique par le fait que la réaction mise en jeu lors de la synthèse 1 est réversible, c'est-à-dire que l'éthanoate de butyle réagit avec l'eau pour reformer le butan-1-ol et l'acide éthanoïque, la synthèse est donc limitée.

7. La voie de synthèse 2 est donc la plus rentable industriellement.

B Séance 2 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle (AE évaluée)

Manip : voir page 490 du Hachette

Pb : Comment aromatise t-on les yaourts que l'on peut trouver dans les supermarchés ou dans les sirops ?



Durant cette première séance de travaux pratiques l'élève doit préparer un compte rendu qui va permettre de faire émerger certaines informations concernant la synthèse de l'acétate d'isoamyle :

- Identifier les réactifs, les produits, le type de réaction et le montage adéquat (**APP évaluée**)

- Déterminer les quantités de matières, le réactif limitant et les conditions de stœchiométrie (**APP évaluée**)
- Proposer des modifications aux protocoles : ajout d'un catalyseur, réactif en excès et temps du chauffage à reflux (**ANA évaluée**)
- L'enseignant valide et 4 montages sont réalisés comprenant les modifications
- L'estimation de la quantité de matière théorique d'acétate d'isoamyle (**ANA évaluée**)

Dans cette séance on propose de donner le rendement du protocole (sans catalyseur etc...) simple.

Rq : Cette réaction est une réaction de substitution, résultat d'une addition suivie d'une élimination. Les fonctions présentes sont : acide acétique (acide carboxylique), alcool isoamylique (fonction alcool primaire) et acétate d'isoamyle (fonction ester). Le réactif en excès est l'acide car celui-ci est totalement miscible à l'eau. Ainsi, lors du lavage de la phase organique, tout l'acide va être éliminé avec la phase aqueuse, alors que l'alcool ne l'aurait pas été vu sa miscibilité faible avec l'eau. La pierre ponce permet d'homogénéiser le mélange et de réguler l'ébullition. Le milieu réactionnel est refroidi pour recondenser les vapeurs et pour pouvoir conduire la suite des opérations à froid.

C Séance 3 : Séparation et purification de l'acétate d'isoamyle (AE évaluée 2h)

Manip : voir page 490 du Hachette

Dans cette deuxième séance expérimentale l'élève doit procéder à la séparation et à la purification de l'acétate d'isoamyle. L'objectif est qu'il puisse justifier le choix de la technique de séparation et de purification.

Il doit durant cette séance :

- Proposer un protocole expérimentale pour récupérer l'acétate d'isoamyle en étudiant les données fournies : densité et solubilité (**ANA évaluée**)
- Réalisation du protocole choisi (**REA évaluée**)
- Proposition d'une technique de purification de l'acétate d'isoamyle en connaissant les températures d'ébullition : distillation fractionné (voir page 593 du Hachette).
→ un seul montage réalisé par le professeur.
- Volume récupéré de l'ester
- Calcul du rendement et comparaison.

Rq : L'eau salée améliore la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique : l'ajout de chlorure de sodium augmente la densité de la phase aqueuse ; d'autre part, l'ester est moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau. Cette technique s'appelle le re-largage. En lavant la phase organique avec la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, l'acide acétique est transformé en ion carboxylate, beaucoup plus soluble dans la phase aqueuse que dans la phase organique. Cette étape permet donc de purifier la phase organique.

Pour le rendement on mesure le volume et on a :

$$n = \frac{d\rho_{eau}V}{M} = \frac{0,87 \cdot 1000 \cdot V}{130,2 \cdot 10^{-3}} \quad (1)$$

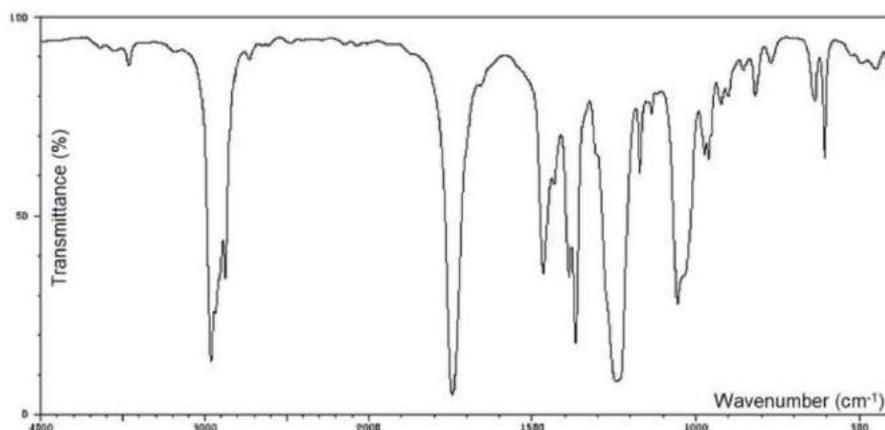
D Séance 4 : Caractérisation de l'acétate d'isoamyle (AD 1h)

Manip : voir page 490 du Hachette

Dans cette séance l'élève devra justifier le choix des techniques de caractérisation et comparer les deux protocoles (simples et avec modifications).

Pour cela il devra :

- Proposer différents tests de caractérisation : RMN, IR, indice de réfraction, CCM
- Analyser le spectre IR et/ou RMN (voir page 594 du Hachette)
- Comparer les deux protocoles pour en déduire le protocole optimale (meilleur rendement).
- Comparaison du coût, impact environnemental et sur la santé des 5 protocoles.
- Essayer de trouver des pistes d'améliorations : remplacement de l'acide acétique par de l'anhydride d'acide + réactif, éliminer au fur-et-à-mesure un des produits (montage Dean Stark).



La bande intense vers 1740 cm^{-1} est caractéristique de la liaison $C - O$ des esters. Il n'y a pas de bande entre 3200 et 3600 cm^{-1} , ce qui implique l'absence de la liaison $O - H$. On peut donc conclure qu'il n'y a plus de trace d'alcool et d'acide carboxylique.

Pour ce qui est de la RMN on a :

- Le signal correspondant à 6 H est un doublet, car ces 6 H sont couplés avec 1 H voisin.
- Le signal correspondant à 3 H est un singulet, car ces 3 H ne sont couplés à aucun H.
- Le signal correspondant à 2 H est un triplet, car ces 2 H sont couplés à 2 H voisins.

MSP 12 - Sélectivité en chimie organique

Niveau : Terminale S

Thème : Agir - Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux

Bulletin Officiel :

- Extraire et exploiter des informations :
 - sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs
 - sur la protection d'une fonction dans le cas de la synthèse peptidique
 - pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction.
- Pratiquer une démarche expérimentale pour synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole.
- Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournis.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S, *Bordas*
- Physique-Chimie Tle S (2012), Durupthy, *Hachette*

Pré-requis : Nomenclature en chimie organique (2nd et 1ere S) ; Facteurs cinétiques, substitution, addition, élimination, site donneur / accepteur de doublets d'électrons (TS) ; Stratégie de synthèse organique : les différentes étapes, optimisation du rendement (TS).

Contexte : Quels sont les paramètres à considérer pour optimiser la synthèse de molécules organiques répondants aux besoins et aux défis de la société ?

Cette leçon vient après la stratégie de synthèse organique et transmettre et stocker l'information.

A Séance 1 : Réductions sélectives et protection (AD 1h)

Voir page 495 du Hachette.

L'objectif est d'extraire et exploiter des informations sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs et sur la protection de fonctions pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction.

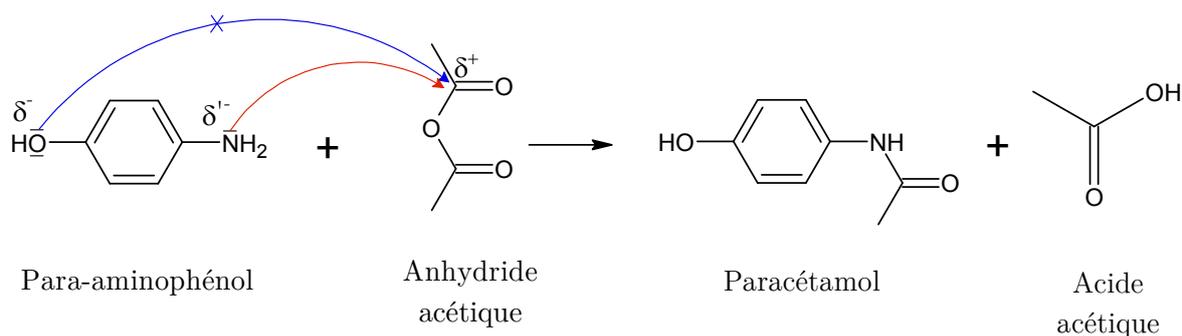
B Séance 2 : La synthèse du paracétamol (AE évaluée 2h)

MANIP : voir page 492 du Hachette.

L'objectif est d'expliquer le caractère sélectif de la réaction via son mécanisme + synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole + identifier les réactifs et produits à l'aide de spectres et tables.

L'élève devra mettre en œuvre :

- L'écriture de la réaction avec son mécanisme : NH_2 est un meilleur donneur d'électron que OH car il est moins électronégatif.
- Justifier le protocole proposé (**APP+ANA évaluée**)
- Appliquer le protocole (**REA évaluée**)
- Caractériser le produit : température de fusion + CCM révélation UV (page 598 du Hachette) (**REA évaluée**).



Rq : Une réaction est sélective lorsque, parmi plusieurs fonctions d'une même molécule, l'une d'elles réagit préférentiellement avec le réactif considéré. Ce réactif est dit chimio-sélectif. Dans l'exemple du paracétamol, les groupes amine et hydroxyle sont susceptibles de réagir avec l'anhydride acétique et seul le groupe amine réagit.

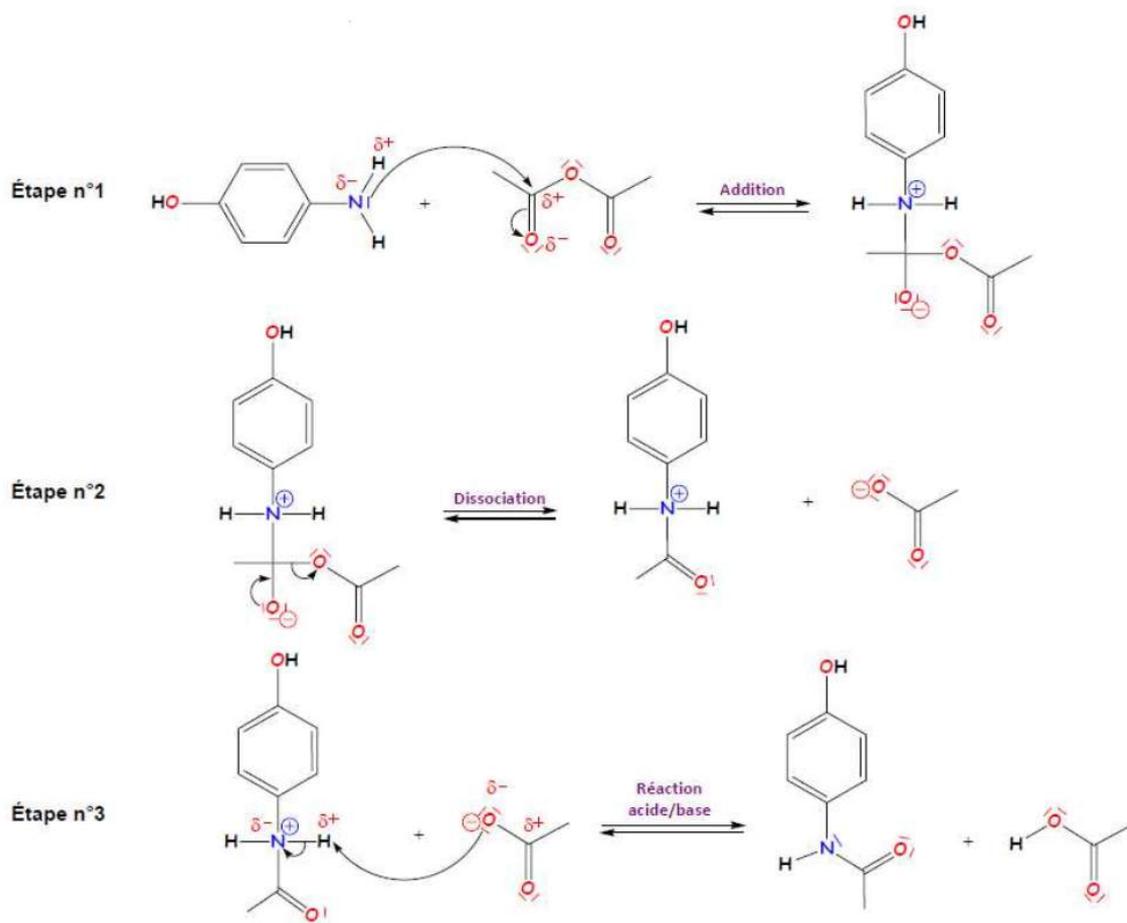
L'anhydride acétique est introduit progressivement, car la réaction est exothermique et on veut éviter tout emballement de la réaction qui provoquerait une forte élévation de la température dans le milieu réactionnel (et donc éviter les réactions parasites).

On utilise de l'eau glacée pour minimiser la dissolution du solide lors de ce lavage.

Lors de la recristallisation, on chauffe pour augmenter la solubilité du solide dans le solvant de recristallisation. Pour cela on introduit le minimum de solvant de recristallisation pour minimiser les pertes de solide resté en solution (la solution refroidie est saturée en solide). La solubilité du produit est de 250 g/L à 100°C : il faut donc peser la masse de solide brut obtenue et utiliser les proportions. On refroidit ensuite progressivement pour ne pas emprisonner à nouveau les impuretés.

Rq : Utilisation du Banc Kofler : on fait la manip sans gant ; il faut étalonner le banc avec un produit test dont la température de fusion est proche de celle notre produit. On pose notre étalon proche de sa température de fusion, on déplace le tas vers les températures haute jusqu'à voir la première goutte de liquide : on place la flèche sur la frontière entre liquide et solide \rightarrow on a étalonné. Une fois étalonnage fait on nettoie d'abord avec un coton puis avec un peu d'éthanol et coton. On peut ensuite procéder à notre mesure.

Rq : Étapes de la synthèse du paracétamol



C Séance 3 : Synthèse peptidique (AD 1h)

Voir page 496 du Hachette et page 490 du Bordas

L'objectif est d'extraire et exploiter des informations sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs et sur la protection de fonctions dans le cas de la synthèse peptidique pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction.

Rq : Quelques notions théoriques.

Un dipeptide est une molécule constituée de deux résidus d'acide aminé liés par une liaison peptidique.

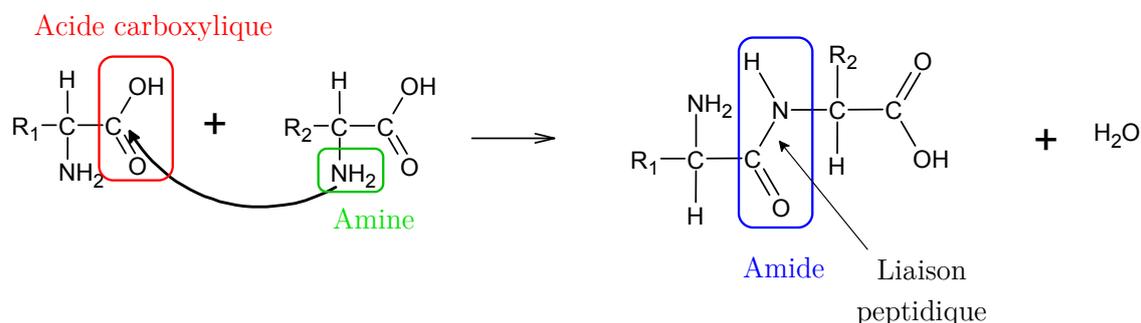
C'est au début du 20^{ème} siècle qu'Emil Fischer, chimiste allemand (1852-1919) s'est intéressé à la nature de la liaison peptidique. Il est le premier à avoir synthétisé (1901) le premier dipeptide artificiel. Puis il réussira à lier 18 acides α -aminés entre eux en 1907.

Un acide aminé ou amino-acide est un composé organique possédant à la fois une fonction acide carboxylique $-\text{COOH}$ et une fonction aminé $-\text{NH}_2$.

Un acide α -aminé est un acide carboxylique dans lequel le groupe amino est porté par l'atome de carbone en C du groupe carboxyle.

→ Les acides α -aminés sont des composés polyfonctionnels.

Deux acides α -aminés peuvent réagir entre eux : le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ d'un acide α -aminé 1 va former une liaison avec le groupe amin- NH_2 d'une acide α -aminé 2, schématisé par :



La liaison qui se forme est appelée liaison peptidique et il apparaît le groupe caractéristique des amides. Or, chaque acide α -aminé possède un groupe amino et un groupe carboxyle. La réaction entre deux acides aminés conduit donc à la formation de quatre dipeptides distincts. Pour obtenir le dipeptide souhaité, il faut qu'un seul groupe amino (de l'acide α -aminé 1) réagisse avec un seul groupe carboxyle (de l'acide α -aminé 2). Les deux autres groupes (carboxyle de l'acide α -aminé 1 et amino de l'acide α -aminé 2) doivent être préalablement protégés.

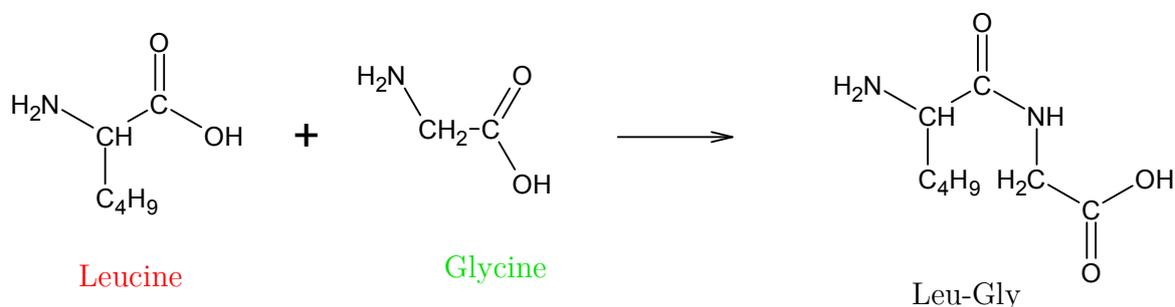
Il faut donc :

- Protéger le groupe amino d'un acide α -aminé et protéger le groupe carboxyle de l'autre acide- α -aminé.
- Effectuer le couplage entre les groupes amino et carboxyle non protégés
- Dé-protéger le groupe amino et carboxyle protégés lors de la première étape

→ **La synthèse d'un dipeptide (ou d'un polypeptide) nécessite d'utiliser des groupes protecteurs et des groupes activant.**

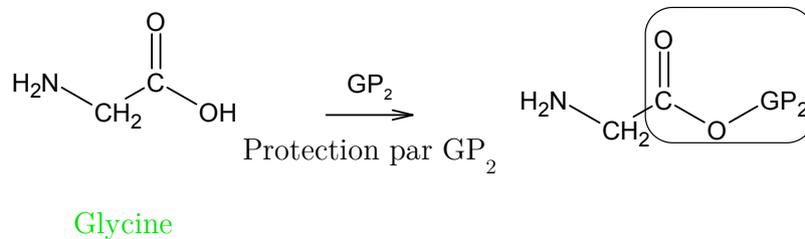
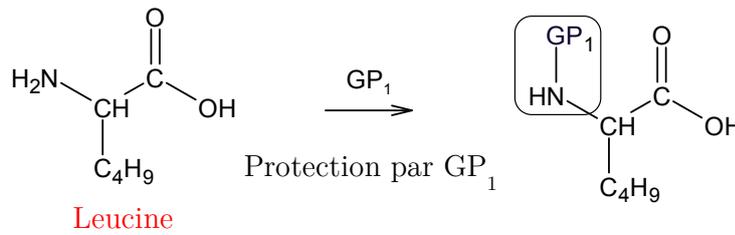
Rq : Actuellement, cette méthode comporte trop d'étapes pour une synthèse à l'échelle industrielle. On lui préfère une catalyse enzymatique, hautement sélective.

Prenons l'exemple de la synthèse du dipeptide **Leu-Gly**. On veut protéger les fonctions NH_2 du Leu et COOH du Gly.

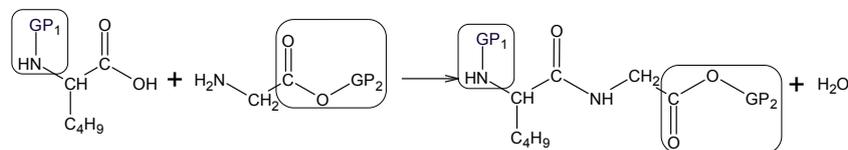


En l'absence de protection des groupes, ceux-ci réagissent également, ce qui mène à un mélange de produits. La stratégie est donc de protéger le groupe qui ne doit pas réagir dans chacun des α -aminés. Les α -aminés protégés peuvent alors réagir pour former le dipeptide protégé. Une réaction de dé-protection est ensuite nécessaire pour obtenir le dipeptide souhaité.

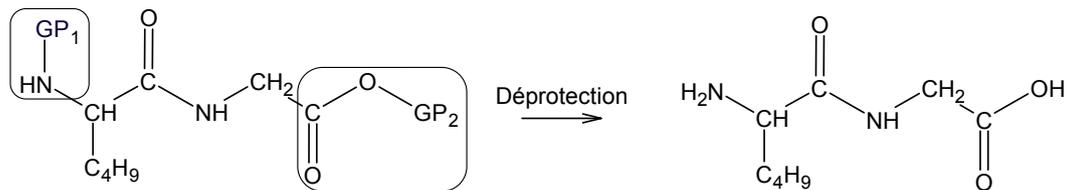
Protection de chaque acide-aminé



Réaction de formation de la liaison peptidique



Dé-protection



Les équations précédentes ne laissent apparaître que les produits d'intérêt direct. En pratique, elles produisent d'autres produits secondaires et baissent le rendement global de la synthèse.

Rq : Principes de la chimie verte



MSP 13 - Contrôle de qualité par dosage : dosages par étalonnage

Niveau : Terminale S

Thème : Agir - Défis du XXI^e siècle

Bulletin Officiel :

- Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie et la conductimétrie dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de qualité.

Bibliographie :

- Physique-Chimie 1^{ere} S (2005), Durupthy, *Hachette*
- Physique-Chimie Tle S (2012), Durupthy, *Hachette*
- Épreuve orale de chimie (3^{ed}), Porteu-de Buchère, *Dunod*

Pré-requis : Échelle de teinte, dilution (2nd) ; Dosage par étalonnage appliqué à la spectro et à la conductimétrie, réactions RedOx (1^e) .

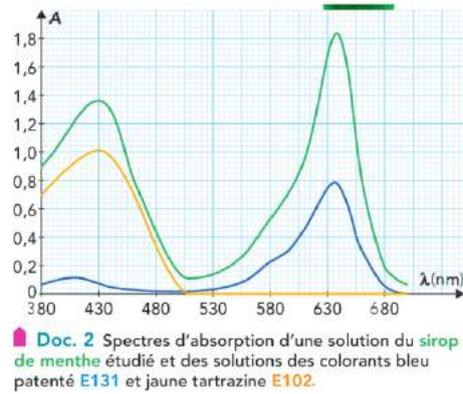
Contexte : Un technicien veut contrôler la conformité de certain produit pour pouvoir valider la mise en vente.

A Séance 1 : Dosage par spectrophotométrie (AE)

Voir page 464 du Hachette et page 248 du Porteu de Buchère.

Certain sirops de menthe contiennent le colorant alimentaire bleu de patenté (E131). La dose journalière admissible (DJA) de ce colorant est de 2,5mg par kilogramme de masse corporelle.

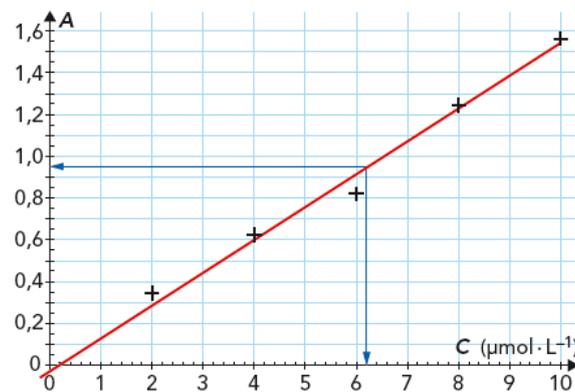
L'élève durant cette séance va devoir dans un premier temps étudier le spectre d'absorption d'une solution du sirop de menthe, du bleu de patenté et du jaune tartrazine pour devoir en déduire la longueur d'onde à laquelle il faudra travailler : $\lambda_{max} = 640nm$.



Puis il va préparer différentes solutions à partir d'une solutions mère de bleu de patenté $C_0 = 10^{-5} \text{ mol/L}$ (11,6 mg/L).

| Solution fille | S ₀ | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Volume V ₀ de S ₀ (mL) | 10,0 | 8,0 | 6,0 | 4,0 | 2,0 |
| Volume V _{eau} d'eau (mL) | 0,0 | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 |
| Volume V _{sol} des solutions (mL) | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Facteur de dilution $F = \frac{V_{\text{sol}}}{V_0}$ | 1,00 | 1,25 | 1,67 | 2,50 | 5,00 |
| Concentration C en bleu patenté (μmol·L ⁻¹) $C = \frac{C_0}{F}$ | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 |

Il va ensuite dilué 10 fois le sirop de menthe et mesurer l'absorbance du sirop de menthe. Il pourra ainsi en déduire la concentration dans le sirop dilué C_1 puis dans le sirop $C_2 = 10 \times C_1$.



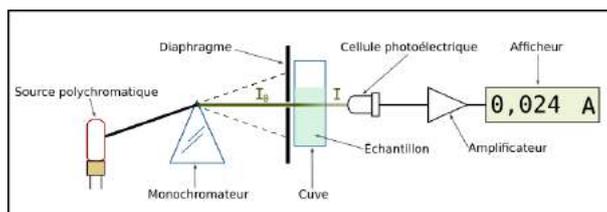
Il pourra enfin en déduire la concentration massique :

$$t_{E131} = C_2 \cdot M(E131) = C_2 \cdot 1159,4 \quad (1)$$

Ainsi en buvant 0,2 L de ce sirop, l'élève (de 60kg) ingère une masse de colorant égale à $C_2 \times 0,20 = r$ mg, soit $r/60$ mg de colorant par kilogramme de masse corporelle. La DJA étant de 2,5 mg de colorant par kilogramme, l'élève ne la dépasse pas s'il ingère 0,2 L de ce sirop de menthe.

A la fin de la séance l'élève aura compris le principe du dosage par étalonnage par spectrophotométrie et la loi de Beer-Lambert.

Rq : Loi de Beer-Lambert : $A = kC (= \log(I_0/I))$ avec $k = \epsilon l C$



B Séance 2 : La conductimétrie : une technique de contrôle (AD 1h)

Voir page 79 et 86 du Hachette 1er S

Dans un premier temps le professeur fait la manip afin de montrer ce qu'il se passe lors du passage du courant électrique dans une solution ionique : on prend un tube en U et on mélange $KMnO_4^-$ et $CUSO_4^{2-}$. Dans chaque branche du tube on ajoute quelques millilitres d'une solution d'acide sulfurique et on y introduit une électrode en graphite. On relie les électrodes aux bornes d'un générateur de tension continue. On ferme le circuit et on observe la mobilité des ions.

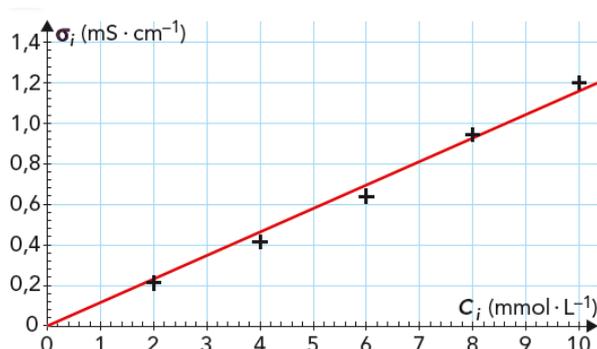
Puis on donne aux élèves un corpuscule documentaire permettant de comprendre l'utilité des mesures conductimétriques notamment pour la survie des poissons en aquarium par exemple.

C Séance 3 : Dosage du sérum physiologique (AE 1h + évaluation)

MANIP : voir page 218 du Porteu-de Buchère ou page 87 du Hachette 1er S et page 465 du Hachette terminale S.

Les élèves devront durant cette séance mettre en oeuvre une démarche scientifique pour retrouver la concentration d'une solution de sérum physiologique.

Pour cela ils auront a disposition une cellule conductimétrique et une solution mère de chlorure de Sodium de concentration $C_0 = 0,01mol/L$. Il devra procéder à l'étalonnage de la cellule conductimétrique pour ensuite mesurer la conductivité du sérum et en déduire la concentration du sérum. (Utilisation du logiciel Excel pour trouver le coeff directeur)



Le graphe est une droite passant par l'origine. La conductivité σ_i est donc proportionnelle à la concentration C_i en chlorure de sodium des solutions étalon. Ils retrouveront

ainsi la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = kC \quad (2)$$

Sachant que le sérum est dilué n fois il suffit de multiplier par n la concentration obtenue. Pour retrouver la concentration massique t_{serum} on pose :

$$t_{serum} = C_{serum} \times M(NaCl) \quad (3)$$

Rq : La valeur non nulle de la conductivité de l'eau distillée σ est due à la présence d'ions, en faible quantité, dissous dans l'eau distillée. La conductivité $\sigma_i = \sigma'_i \sigma$ représente la conductivité des ions chlorure et sodium dans les solutions.

Rq : Il faut être dilué attention $< 10^{-2} mol/L$.

Rq : Exemples de solutions

Facteur de dilution: $F = \frac{V_t}{V_0}$, avec $V_t = 20,0 \text{ mL} = V_0 + V_{eau}$ et $C_i = \frac{C_0}{F}$

| Solution | S ₀ | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| F | 1,0 | 1,25 | 1,67 | 2,50 | 5,00 |
| V ₀ (mL) | 20,0 | 16,0 | 12,0 | 8,0 | 4,0 |
| V _{eau} (mL) | 0,0 | 4,0 | 8,0 | 12,0 | 16,0 |
| C _i (mmol · L ⁻¹) | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 |

| Solution | S ₀ | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| σ'_i (mS · cm ⁻¹) | 1,26 | 1,01 | 0,71 | 0,48 | 0,28 |
| $\sigma_i = \sigma'_i - \sigma_{ED}$ (mS · cm ⁻¹) | 1,19 | 0,94 | 0,64 | 0,41 | 0,21 |
| C _i (mmol · L ⁻¹) | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 |

Rq : Le générateur fournit une tension alternative pour éviter l'électrolyse de la solution. L'étalonnage est nécessaire pour fixer le paramètre de cellule et prendre compte de la température. Il s'effectue avec une solution de KCl à 0,1M de conductivité connue. Mesurer la conductivité revient à mesurer la mobilité des ions, qui dépend de leur rayon (couche de solvation incluse) et de leur charge. OH⁻ et H⁺ très mobiles car seule la charge se déplace.

A la fin de cette séance l'élève aura compris les notions concernant la mesure de conductivité, le dosage par étalonnage et la loi de Kohlrausch.

MSP 14 - Cycle de vie : corrosion, protection

Niveau : Terminale S Spécialité

Thème : Matériaux : cycle de vie

Bulletin Officiel :

- Élaboration, vieillissement, corrosion, protection, recyclage, élimination.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S Spécialité (2012), Durupthy, *Hachette*
- Des exp. de la famille Redox (2ed), Cachau, *De Boeck*
- La chimie expérimentale 2 (2007), Barbe, *Dunod*
- Épreuve oral de chimie (2012), Porteu-de Buchère, *Dunod* (pour complément cours page 440).

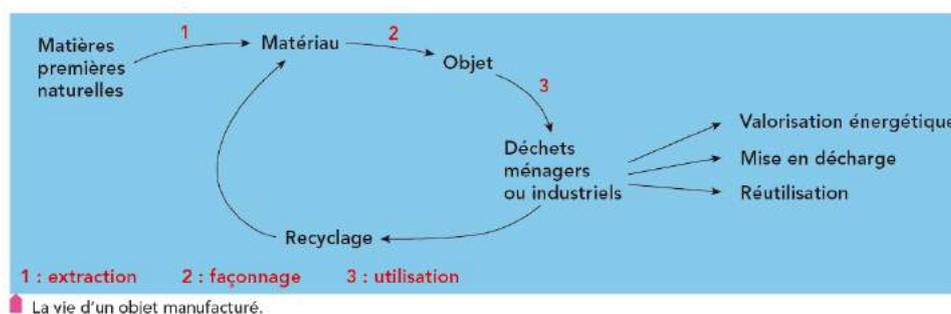
Pré-requis : Impact environnemental, cycle de vie (dès le cycle 3) ; Oxydoréduction, pile et accumulateur (1S) ; Réaction d'addition (TS).

Contexte : Comment réduire notre impact environnemental ?.

A Séance 1 : Cycle de vie des matériaux (AD)

Voir page 134 du Hachette Spé.

Le but de cette séance est de sensibilisé les élèves au cycle de vie des matériaux et surtout comment peut on réduire l'impact environnemental : c'est agir sur l'ensemble des étapes du cycle de vie d'un matériau.



Réponses :

1. D'une part, l'aluminium est extrait de la bauxite, un minerai présent en énormes quan-

tités sur notre planète. D'autre part, il est l'un des métaux les plus recyclés aujourd'hui, sa pénurie n'est donc pas à craindre. 2. La plupart des matières plastiques produites aujourd'hui sont des dérivés de la pétrochimie : leurs monomères proviennent, pour la plupart, soit de la distillation des pétroles, soit des opérations de reformage ou de vapocraquage des coupes issues de la distillation, soit des produits obtenus à partir de l'éthylène, du propène ou du benzène. Le recyclage des plastiques pour fabriquer de nouveaux objets limite le recours au pétrole. Par la suite on va s'intéresser à différentes étapes du cycle.

4. Grâce au recyclage des matériaux :

- on limite l'extraction des matières premières, ce qui a pour conséquence de retarder l'épuisement des ressources, de réduire les coûts, de diminuer la pollution autour des sites d'extraction, etc. ;
- on économise de l'énergie ; réutiliser une canette en aluminium coûte moins cher qu'électrolyser de l'alumine fondue pour la fabriquer ;
- on participe au développement durable en préservant la planète (moins de production de gaz à effet de serre, limitation des pollutions associées à certains procédés de fabrication, etc.).

5. Bilan Le « cycle de vie » d'un matériau représente l'ensemble des étapes qui jalonnent la vie de celui-ci depuis l'extraction du minerai qui va servir à le produire jusqu'à sa mise au rebut ou son recyclage. Lorsqu'il est recyclé, le cycle est fermé ; il est ouvert dans le cas de sa mise définitive en décharge. L'homme joue un rôle essentiel dans la vie d'un matériau, en particulier dans le choix effectué en fin d'utilisation active : recyclage ou réutilisation ? Ce choix relève d'aspects économiques et écologiques liés au type de société considéré.

B Séance 2 : Extraction et fabrication : Du minerai de bauxite à l'alumine (RP évaluée 1h)

Voir page 144 du Hachette Spé.

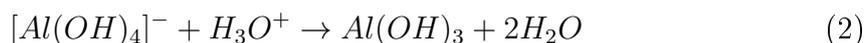
Le but dans cette séance est que l'élève puisse analyser un protocole, raisonner et rédiger les réactions chimiques nécessaires à l'élaboration d'un métal.

Le protocole proposé doit présenter les étapes suivantes :

- attaque sous agitation du minerai broyé par la solution de soude concentrée, seule l'alumine réagit selon l'équation :



- filtration du mélange obtenu ; le filtrat contient alors $[Al(OH)_4]^- + Na^+$;
- acidification du filtrat ; il se produit alors la réaction d'équation :



- filtration, lavage, essorage du solide blanc obtenu, puis chauffage à haute température pour déshydrater l'hydroxyde d'aluminium en alumine selon la réaction d'équation :



Comme seule l'alumine réagit avec l'hydroxyde de sodium selon la réaction d'équation :



il vient : $n(NaOH) = 2n(Al_2O_3)$ d'où : $m(NaOH) = 2m((Al_2O_3)/M(Al_2O_3)) \cdot M(NaOH)$, soit : $m(NaOH) = 2 \times 0,583 \times 1,00 \times 10^3 \times (40,0/102) = 457 \text{ kg}$.

C Séance 3 : Fabrication - Utilisation : protection du fer par électrozingage (AE + ECE 2h)

MANIP : voir page 138 du Hachette Spé, page 176 du Cachau redox et page 252 du Chimie exp. 2.

Dans un premier temps l'objectif est de mettre en évidence le phénomène de corrosion. Pour cela on prend deux tubes à essais l'un rempli d'hydroxyde de Sodium (NaOH) à $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L en mettant deux gouttes de phénolphthaléine ; l'autre rempli de solution de sulfate de fer (II) à 0,1mol/L et en ajoutant deux gouttes d'hexacyanoferrate (III) de potassium à $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

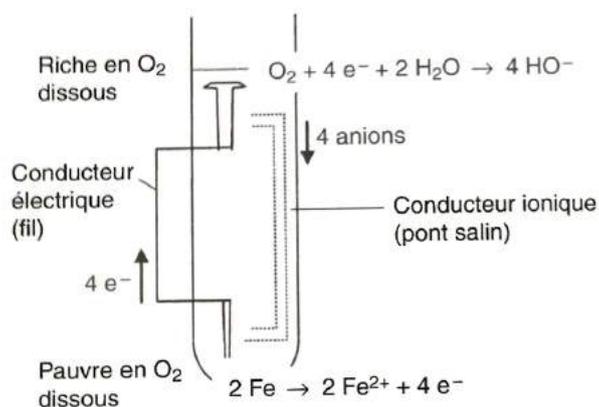
L'équation de formation pour le deuxième cas est :



Enfin le professeur prépare une boîte de pétri dans laquelle il y a un clou seul et un clou enroulé par du zinc et la solution qui est détaillé dans le Hachette.

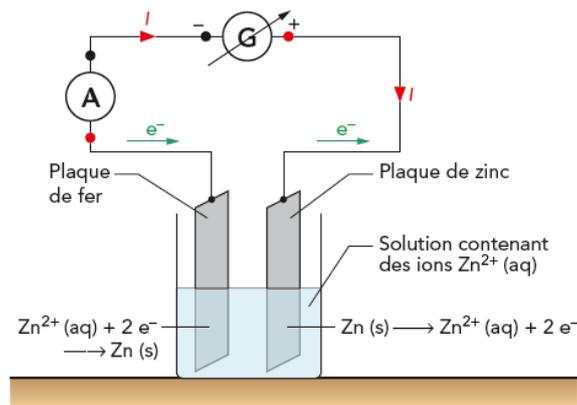
Le but est de remarquer la coloration et de conclure aux équations qui se déroule pour chacune des colorations et de voir que le zinc est attaqué et pas le fer pour le deuxième clou : on a trouvé un moyen de protéger le fer, car c'est le zinc qui s'oxyde !

La coloration bleu traduit la formation d'ion Fe^{2+} résultant de l'oxydation du fer et l'autre couleur traduit la réduction du dioxygène avec formation d'ions hydroxyde.



Dans un second temps le but est de montrer le principe de l'électrozingage : Pour cela les élèves devront avec le matériel proposé essayer de mettre en place le dispositif expérimental et notamment concernant les branchements : Un dépôt de Zinc doit se produire sur l'électrode en fer. Ce dépôt résulte de la réduction des ions Zinc en solution. L'électrode en acier doit donc être effectivement la cathode.

A la cathode, il se produit une réduction donc une capture d'électrons ; les électrons doivent donc arriver sur la plaque d'acier, celle-ci doit donc être reliée à la borne - du générateur qui fournit des électrons au circuit. Par conséquent, des électrons doivent partir de l'électrode de Zinc ; des électrons doivent y être produits. L'électrode de Zinc est donc le siège d'une oxydation et fournit des électrons au circuit. L'anode en Zinc doit donc être reliée à la borne + du générateur.



Le bilan global de la réaction d'électrolyse est $Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(s)}$; Lorsqu'une mole de Zn^{2+} est produite à l'anode, une mole de Zn^{2+} est consommée à la cathode donc la quantité d'ions zinc en solution n'est pas modifiée ; tout se passe comme si des atomes de zinc étaient "transportés" de l'anode à la cathode.

Au cours de l'électrolyse des atomes de zinc de l'anode s'oxydent en ions zinc, lesquels passent en solution (comme si l'anode de zinc se dissolvait) d'où le nom d'électrolyse à anode soluble. Macroscopiquement, on voit donc la taille de l'anode diminuer, « comme si » elle se dissolvait dans la solution. Attention!!! Visuellement, le phénomène ressemble à une dissolution et l'expression « à anode soluble » prête à confusion mais une oxydation ne correspond en rien à une dissolution.

L'élève devra ensuite écrire les équations se produisant au niveau de chacune des plaques. Puis procéder à l'expérience (solution voir page 176 du Cachau redox). Il faudra qu'il pèse au préalable la masse de chacune des plaques. Puis de mettre en route le courant de façon à ce qu'il soit constant pendant un certain temps Δt . On observera un dégagement gazeux, consommation de Zn à l'anode et formation à la cathode. Après au moins 20 min, il faut sécher les électrodes de manière délicate et les peser. On sait que :

$$Q = I\Delta t = n(e^-) \cdot \mathcal{N}_A \cdot e = n(e^-) \mathcal{F} \quad (6)$$

mais aussi $n(e^-) = 2 \cdot n(Zn) = 2m(Zn)/M(Zn)$, il vient alors :

$$m(Zn) = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(Zn)}{2\mathcal{F}} \quad (7)$$

Ainsi on peut comparer entre la pesée et le résultat théorique et conclure quant au rendement : $\rho = m_{exp}/m_{theo}$. On peut également estimer l'épaisseur d du dépôt :

$$d = \frac{M(Zn) \cdot I \cdot \Delta t}{2 \cdot S \cdot \rho(Zn) \cdot \mathcal{F}} \quad (8)$$

avec $\rho(Zn) = 7,1 \text{g/cm}^3$ et $S = 2 \times 25 \text{cm}^2$.

L'intérêt d'utiliser une anode en zinc est de maintenir sensiblement constante la concentration en ion zinc (II), Zn^{2+} , et d'assurer ainsi un dépôt régulier de métal zinc sans risque de pénurie de réactif cathodique.

Approfondissement possible : réaction parasite $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$; cinétique limitée par la diffusion des ions Zn^{2+} .

D Séance 4 : Vieillessement, recyclage et élimination des plastiques (AD 1h)

Voir page 132 du Hachette Spé

Le but ici est de sensibiliser les élèves à la composition des matières plastiques et comment peut on les revaloriser.

E Séance 5 : Recyclage d'un polymère : le polyméthacrylate de méthyle (AE 1h)

MANIP : voir page 139 du Hachette Spé et page 115 du Chimie exp. 2.

Le TP s'articule en deux parties :

- la dépolymérisation du PMMA : test préalable et dépolymérisation (sous hotte!!)

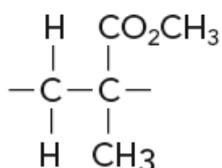


Les réactions observées avec le cyclohexène et le 2-méthylbut-2-ène sont dues à la double liaison carbone C=C. La réaction est une addition qui n'est pas possible avec le cyclohexane qui ne possède pas de liaison C=C.

Remarques : on peut constater au bout d'un certain temps, et surtout en présence d'une lumière intense, la décoloration de la solution contenant le cyclohexane ; il se produit alors une substitution (radicalaire) d'un atome d'hydrogène par un atome de brome.

On peut vérifier expérimentalement que le liquide recueilli est le monomère, le méthacrylate de méthyle, en rajoutant quelques gouttes du distillat à une solution aqueuse de dibrome : la décoloration est immédiate.

- la repolymérisation du PMMA. Le motif du polyméthacrylate de méthyle se déduit de la formule ci-contre du monomère :



Un matériau plastique peut être recyclé comme le PMMA s'il n'est pas thermodurcissable, car il n'est alors pas dé-polymérisable par chauffage.

Rq : Addition ionique du dibrome

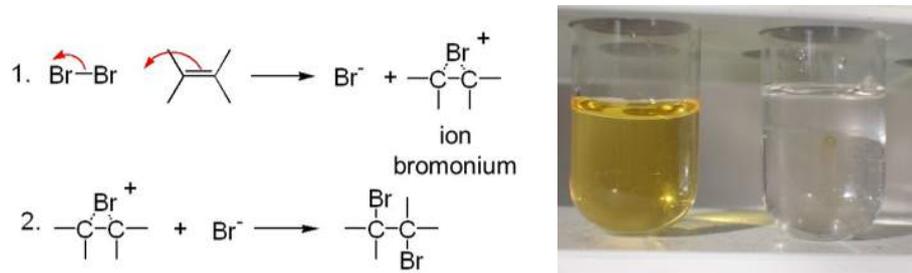
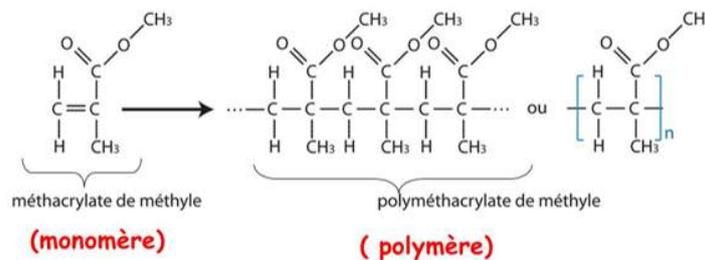


FIGURE 2 – Droite : Mise en évidence d'une insaturation dans une chaîne carbonée par décoloration de l'eau de brome

Rq : Polyaddition pour former le plexiglas :



- Si l'initiateur est le peroxyde de benzoyle (Ar-O-O-Ar), 3 étapes de la polymérisation :
- l'initiation ou amorçage de la réaction où il y a formation des radicaux libres par rupture de la molécule de l'initiateur par la chaleur ou l'exposition à la lumière, et attaque de la première molécule du monomère. $\text{Ar}-\text{O}-\text{O}-\text{Ar} \rightarrow 2\text{Ar}-\text{O}\cdot$ et $\text{Ar}-\text{O}\cdot + \text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}) \rightarrow \text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})\cdot$
 - la propagation qui consiste en l'allongement progressif de la chaîne par attaque des radicaux libres $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})\cdot$ sur d'autres unités monomériques : $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})\cdot + n\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}) \rightarrow \text{Ar}-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})]_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})\cdot$
 - la terminaison des chaînes peut survenir par recombinaison entre deux radicaux libres, soit $\text{R}-\text{O}\cdot$ et une chaîne en croissance $\text{R}-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})]_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})\cdot$, soit entre deux chaînes en croissance.

MSP 15 - Eau et environnement

Niveau : Terminale S Spécialité

Thème : L'eau

Bulletin Officiel :

- Mers, océans ; climat ; traceurs chimiques.
- Érosion, dissolution, concrétion
- Surveillance et lutte physico-chimique contre les pollutions ; pluies acides.

Bibliographie :

– Physique-Chimie Tle S Spécialité (2012), Durupthy, *Hachette*

Pré-requis : Dosage.

Contexte : Réchauffement climatique et pollution.

A Séance 1 : Mers et océans, réservoirs d'eau sur Terre (AD 1h)

Voir page 12 du Hachette Spé.

L'objectif de cette séance d'analyse documentaire est d'avoir des notions concernant la mers et les océans et sur l'érosion, dissolution et la concrétion.

Dans l'atmosphère, il y a évaporation, puis condensation ; l'eau ruisselle ensuite vers les océans et s'infiltre dans les roches (pédosphère et lithosphère).

L'érosion est la dégradation, l'usure des roches de l'écorce terrestre par un agent extérieur (eau, agents atmosphériques). Le degré d'érosion dépend des propriétés des roches (dureté, dilatation, composition chimique, etc.).

La concrétion correspond à des agrégats de particules en un corps solide. Par exemple, les stalactiques se forment par concrétion. La dissolution est le passage en solution d'une espèce solide, liquide ou gazeuse. Par exemple, la dissolution dans l'eau du trioxyde de soufre (gaz).

Par l'action de l'eau (ruissellement), des rigoles de dissolution se forment sur les sols. La roche est déchiquetée ; apparaissent alors des aspérités, des trous, des crevasses, etc. L'action de l'érosion est inégale : les roches les plus résistantes forment des reliefs, alors que les roches les moins résistantes forment des creux. Les gouffres sont le plus souvent formés par l'effondrement de la voûte d'une cavité souterraine au cours de la **dissolution**, par les eaux, des minéraux formant les roches. Lorsque l'eau circule dans le sous-sol, elle se charge d'ions et peut déboucher dans une cavité souterraine : un phénomène inverse de la dissolution va se produire.

Des concrétions se forment telles que les stalactites, stalagmites, draperies, piliers, etc.

B Séance 2 : Dosage du dioxyde de soufre (AE)

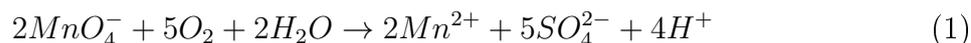
Voir page 18 du Hachette spé.

L'objectif de cette séance est de présenter les moyens possibles pour mettre en place une surveillance contre les pollutions : pluies acides.

Matériel et produits

- Une solution aqueuse de dioxyde de soufre ;
- une solution aqueuse de permanganate de potassium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ;
- une solution aqueuse de chlorure de baryum ;
- une pipette ;
- une pipette jaugée et une propipette ;
- quatre tubes à essais ;
- une burette graduée ;
- un erlenmeyer ou un bécher ;
- un agitateur magnétique et un barreau aimanté.

Pour cela les élèves vont devoir doser le dioxyde de soufre (élaboration du protocole). Puis on mettra les différents valeurs en commun pour voir la dispersion sur les résultats. L'équation de la réaction s'écrit :



On a $n(\text{SO}_2) = (5/2)n(\text{MnO}_4^-)$.

C Séance 3 : Lutte contre la pollution par des agents dispersants (AE)

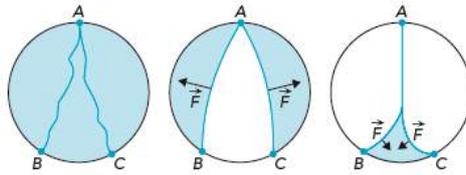
Voir page 20 du Hachette spé.

L'objectif de cette séance est de présenter les moyens de lutte physicochimie contre la pollution.

Matériel et produits

- Deux cadres métalliques avec fils (voir les documents 5 et 6, p. 20) ;
- un cristalliseur ;
- du liquide vaisselle ;
- une plaque de verre très propre ;
- une pipette pasteur ;
- une coupelle ;
- un trombone ;
- deux béchers ;
- une éprouvette de 10 mL ;
- de l'huile ;
- un agitateur en verre.

Pour cela les élèves vont procéder à différentes expériences sur :
- La tension superficielle.



La cohésion des molécules d'eau est assurée par des forces électrostatiques (liaisons hydrogène et forces de van der Waals). À l'intérieur du liquide, le milieu est homogène, la somme des forces qui s'exercent sur une molécule est en moyenne nulle. En revanche, pour les molécules de la couche superficielle, le milieu n'est plus homogène et elles ne subissent que l'action des molécules d'eau en dessous d'elles. Il en résulte l'apparition de forces, dites de tension superficielle, s'exerçant sur les molécules de surface et dirigées vers l'intérieur du liquide.

- Action des tensioactifs : Un tensioactif augmente la surface de contact entre un liquide et le milieu extérieur, il diminue la valeur des forces de tension superficielle. La goutte d'eau a une forme plus ronde que la goutte du mélange eau-détergent qui s'étale davantage sur la plaque de verre.

La surface de contact avec l'air (surface libre) de l'eau est inférieure à celle du mélange savonneux. Les forces de tension superficielle tendent à diminuer la surface libre d'un liquide. Le trombone peut flotter sur de l'eau, mais coule sur de l'eau savonneuse.

Le pouvoir mouillant de l'eau savonneuse est supérieur à celui de l'eau. Les valeurs des forces de tension superficielle sont plus grandes dans le cas de l'eau que dans celui du mélange.

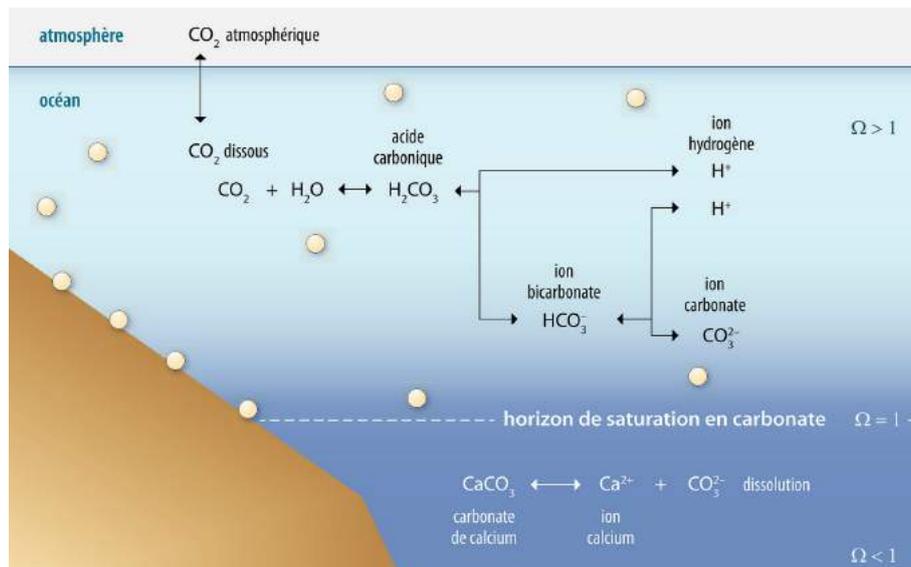
- Dispersion d'une nappe d'huile : Le détergent permet de créer une émulsion eau-huile et donc d'assurer la dispersion de l'huile dans l'eau.

Les chaînes hydrophobes des tensioactifs se « tournent » vers la nappe de pétrole, les têtes hydrophiles dirigées vers l'eau de mer ; par agitation naturelle de l'eau de mer, il se forme des micelles dans lesquelles se trouve un liquide hydrophobe (le pétrole) ; les micelles se dispersent par répulsion électrostatique et donc sont mises en suspension dans l'eau ; puis elles sont ensuite dispersées par les courants marins. Dans l'expérience 5, il est très difficile de récupérer l'huile à la petite cuillère ; tout comme il est difficile de récupérer directement du pétrole sur la surface des mers. Il est donc préférable d'avoir recours aux agents dispersants.

D Séance 4 : Le système des carbonates des les océans (AE)

Voir page 21 du Hachette spé (ou bien exercice page 26 du Hachette spé.

L'objectif de cette séance est de reconnaître un des traceurs chimiques présent dans les océans.



Matériel et produits

- Un pH-mètre;
- de l'eau minérale gazeuse et de l'eau non gazeuse;
- deux béchers de 200 mL;
- deux béchers de 100 mL;
- un erlenmeyer de 250 mL;
- un entonnoir tulipe comprenant un robinet avec bouchon et bulleur (voir le document 7, p. 21 du manuel);
- du carbonate de calcium solide;
- de l'acide chlorhydrique à 5 mol·L⁻¹;
- du bleu de bromothymol;
- des éprouvettes graduées de 20 mL;
- de l'eau de chaux fraîche;
- une balance;
- un tube à essais;
- une solution de tampon carbonate (voir préparation de la question 6, p. 21 du manuel);
- une solution de soude de pH égal à celui du tampon carbonate.

Pour cela les élèves vont devoir procéder à quelques manip pour voir les réactions qui se produisent dans la nature pour maintenir un pH constant dans les océans.

Réaction entre acide chlorhydrique et le carbonate de calcium :



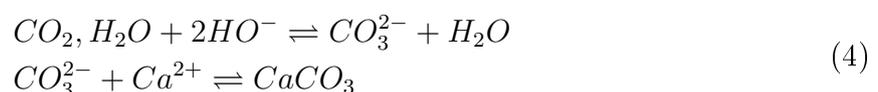
Le dioxyde de carbone gazeux se dissout et réagit avec l'eau pour donner CO_2 , H_2O puis :



Lorsque du dioxyde de carbone est dissous dans l'eau, il réagit en produisant des ions oxonium : le pH diminue.

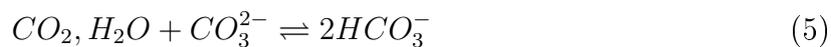
De même, le dioxyde de carbone atmosphérique peut se dissoudre dans l'eau des mers, des océans, des lacs, des rivières etc.. (hydrosphère) et ainsi les acidifier.

Dans l'expérience 3 le dioxyde de carbone gazeux se dissout et réagit avec l'eau pour donner CO_2 , H_2O :



Le dioxyde de carbone dissous peut réagir avec les ions présents dans la litosphère pour donner du carbonate de calcium solide, c'est à dire du calcaire.

La réaction le dioxyde de carbone dissous et les ions carbonate est :



L'excès de dioxyde de carbone consomme les ions carbonate, le précipité de carbonate de calcium se dissout et il se forme des ions hydrogénocarbonate. Ceux-ci ne précipitent pas avec les ions calcium : le trouble de l'eau de chaux disparaît.

| pH | Solution tampon | Soude |
|------------|-----------------|-------|
| pH initial | 9,60 | 9,60 |
| pH final | 9,58 | 6,60 |

MSP 16 - Dosage par titrage

Niveau : Tle STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Proposer et réaliser un protocole de titrage mettant en jeu une réaction de précipitation suivie par conductimétrie
- Interpréter qualitativement l'allure de la courbe de titrage par suivi conductimétrique en utilisant des tables de conductivités ioniques molaires et en déduire le volume à l'équivalence du titrage.
- Reconnaître expérimentalement et dans la description d'un protocole un indicateur coloré acido-basique.
- Tracer le diagramme de prédominance des deux formes d'un indicateur coloré pour en déduire la zone de virage.
- Justifier le choix d'un indicateur coloré pour un titrage donnée à partir de la courbe de titrage pHmétrique et/ou des diagrammes de prédominance.
- Proposer et réaliser un protocole de titrage mettant en œuvre un indicateur coloré. Repérer expérimentalement l'équivalence.
- Interpréter le comportement de l'indicateur dans le cas du titrage halogénure selon la méthode de Mohr.
- Réaliser et exploiter un titrage d'ions halogénure selon la méthode de Mohr.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S spé (2012), *Hachette*
- Physique-Chimie Tle S (2012), *Hachette*
- Des expériences de la famille redox (2ed), Cachau-Herreillat, *De Boeck*
- Site SPCL

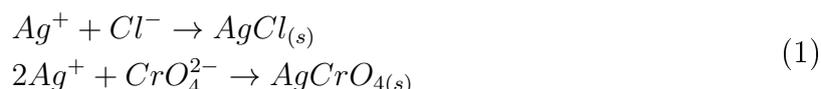
Pré-requis : Dosage par titrage : équivalence, réaction support (1ere); Conductimétrie (Term);

Contexte : Nous sommes au laboratoire des douanes et devons contrôler la qualité des produits entrants sur le territoire pour assurer la sécurité des personnes et le respect de l'environnement. Comment agissent les antiseptiques et les désinfectants ?

A Séance 1 : Les principaux antiseptiques et désinfectants (maison + AD)

voir page 39 du Hachette ; page 404 du Cachau redox et Séquence 12 activité 3.

Dans un premier temps le professeur fait des manip qualitative : réaction de précipitation :



Dans un troisième tube on met chromate de potassium et chlorure de sodium puis on ajout du nitrate d'argent : Le précipité de chlorure d'argent se forme en premier. Si l'on continue à ajouter la solution de nitrate d'argent, la couleur du précipité de chromate d'argent apparaît : ce précipité se forme dans un deuxième temps. Le précipité de chromate d'argent est le plus soluble dans l'eau.

Cette méthode permet de voir qu'il y a changement de couleur au changement de réactif limitant : les ions chromate peuvent servir d'indicateur de fin de réaction.

Dans un second temps les élèves vont devoir mettre en œuvre une démarche d'investigation à partir de la manip prof et de quelques documents (table conductivité des ions, solubilité des précipités). Ils doivent proposer deux méthodes pour repérer l'équivalence :

- conductimétrique
- colorimétrique avec ajout de K_2CrO_4 comme indicateur.

Ainsi il verront le dosage conductimétrique avec une réaction de précipitation - Interprétation qualitative des courbes. Titrage d'ion Halogénure selon la méthode de Mohr et interprétation du comportement de l'indicateur.

Cette méthode illustre les précipitations compétitives : le chlorure d'argent est un précipité moins soluble que le chromate d'argent ; les ions Cl à doser et CrO_4 rentrent en compétition en présence d' Ag : c'est d'abord les ions Cl qui précipitent puisqu'ils donnent un composé moins soluble. ($pK(AgCl) = 9.8 < pK(Ag_2CrO_4) = 12$)

B Séance 2 : Dosage de l'acidité d'un vinaigre - choix d'un indicateur coloré (AE)

Voir SPCL séquence 12 activité 2.

Le but est de justifier le choix d'un indicateur coloré (on leur donne des documents sur les indicateurs colorés).



On fera aussi un suivi pHmétrique (bien étalonner le pHmètre avec deux solutions tampons). Les élèves vont devoir durant la séance :

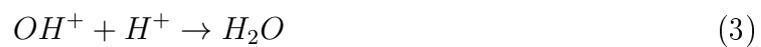
- Justifier l'emploi de la phénolphaléine ;
- Calcul du pH à l'équivalence ($pH = (1/2)(14 + pkA - pC) = 9$) ;
- Tracé du diagramme de prédominance ;
- Exploitation de la courbe pH du dosage.

Pour le titrage on diluera 10 fois le vinaigre blanc.

C Séance 3 : Dosage colorimétrique de la soude contenue dans le Destop (AE évalué)

Voir SPCL séquence 12 activité 1 ou page 466 du Hachette TS.

Le but est de repérer de l'équivalence dans un dosage colorimétrique. Pour cela les élèves vont devoir proposer et réaliser le protocole avec choix de l'indicateur coloré à partir de tables. Ici pH à l'équivalence est de 7 \rightarrow BBT. On réalise 2 ou 3 tubes témoins pour mettre en évidence l'indicateur coloré.



MSP 17 - Des synthèses avec de meilleurs rendements.

Niveau : Tle STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Justifier le caractère spontané d'une transformation en comparant le quotient de réaction Q_r et la constante d'équilibre K .
- Déterminer le rendement d'une synthèse
- Inventorier les paramètres qui permettent d'améliorer le rendement d'une synthèse
- Reconnaître, entre deux protocoles, le paramètre qui a été modifié et justifier son rôle sur l'évolution du rendement.
- Proposer et mettre en œuvre un protocole pour illustrer une amélioration du rendement d'une synthèse.
- Comparer des protocoles de synthèse et choisir le plus performant (rendement, coût, respect de l'environnement).

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S (2012), *Hachette*
- Site SPCL

Pré-requis : Mécanismes réactionnels – Montage à reflux – cinétique de réaction – méthodes de purification – méthodes de caractérisation/identification (1ere); Mécanismes réactionnels dont catalyse et intermédiaire réactionnel (Term).

Contexte : Quels sont les paramètres à considérer pour optimiser la synthèse de molécules organiques en respectant les 12 principes de la chimie verte? Étude de la synthèse des arômes par estérification.

A Séance 1 : Comment améliorer le rendement de synthèse d'arôme ? (AD)

voir séquence 14 activité 1 + ressources numériques.

L'objectif est d'introduire la notion de quotient de réaction Q_r et de constante d'équilibre K + Comprendre qu'améliorer le rendement c'est déplacer l'équilibre + Inventorier les paramètres qui le permettent : température (K augmente), élimination d'un produit, excès de réactif (déplacement de Q_r) et changement d'un des réactifs.

$$K = Q_{req} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \quad (1)$$

B Séance 2 : Synthèse de l'acétate d'isoamyle (AE)

voir page 490 du Hachette ou activité 2 de la séquence 14.

Problématique : Comment trouver les conditions optimales pour la synthèse de l'acétate d'isoamyle à partir d'un protocole existant ? Démarche d'investigation

L'objectif de cette séance concerne le choix des paramètres expérimentaux (élimination d'un produit, excès de réactif...)+ déterminer un rendement.

Temps de synthèse imposé (30min) et réactifs imposés (alcool isoamylique + acide acétique) à travers un protocole très simple .

Rendement de ce protocole simple et témoin donné.

Tâche des élèves (compte rendu évalué au fur et à mesure) :

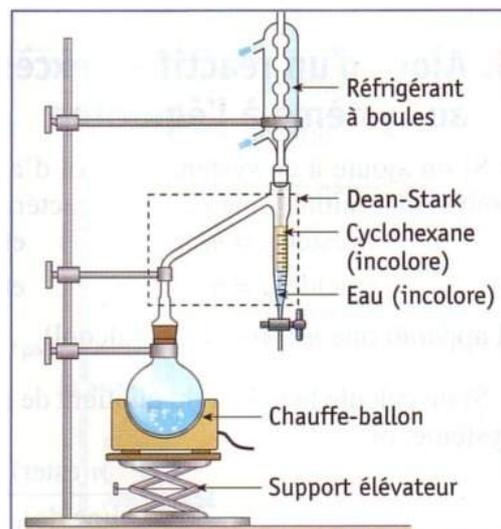
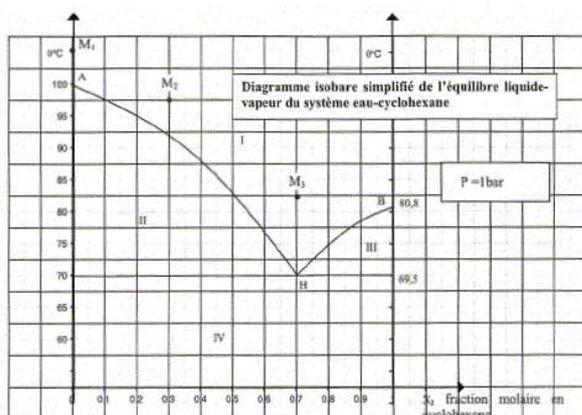
1. Identifier les réactifs, les produits, le type de réaction, le montage (S'APP)
2. Déterminer les quantités de matière des réactifs, le réactif limitant / condition stœchiométrique (S'APP)
3. Proposer des modifications au protocole : (ANA)
 - Ajout d'un réactif en excès
 - Élimination d'un produit : choisir entre le Dean Stark et la distillation, justifier à partir de $T_{ebullition}$.
4. Après validation par l'enseignant, 2 montages réalisés (1 par modif)
5. Calcul de la quantité de matière théorique d'acétate d'isoamyle (ANA)
6. Calcul du rendement (REA)
7. Validation par comparaison au rendement témoin et au vu des 12 principes de la chimie verte (VAL)
8. Proposer 1 méthode de purification et 4 d'identification (RCO + ANA)

Rq : Montages pour soutirer des produits lors de l'estérification : Acide + Alcool → Ester + Eau.

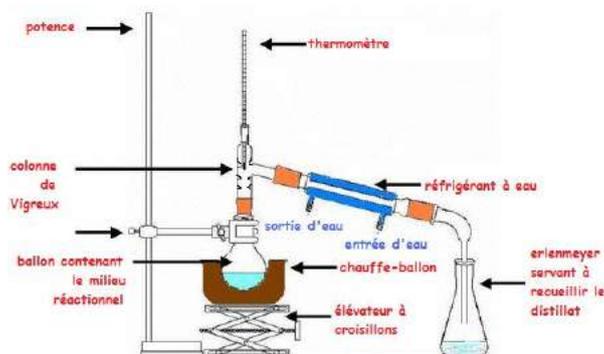
- Le Dean-Stark : Évaporation de l'eau et du cyclohexane hétéroazéotrope non miscible – 1bar $70^{\circ}C$.

On retire l'eau, le cyclohexane retourne dans le ballon.

Fonctionne pour des esters à haute température d'ébullition (supérieure à celle de l'hétéroazéotrope). Acétate d'isoamyle : $T_{eb} = 142^{\circ}C$.



- Distillation : on soutire l'ester en continu. Fonctionne pour des esters à faible température d'ébullition. Ex : méthanoate de méthyle : $T_{eb} = 40^{\circ}C$.



Rq : On peut proposer à la moitié de la classe de faire sans le montage Dean-Stark et l'autre avec pour comparer les rendements.

C Séance 3 : Synthèse industrielle de l'arôme de groseille (RP évaluée).

Voir page 494 du Hachette.

L'objectif est de choisir le protocole le plus performant (rendement, coût, environnement).

On retrouve l'influence de différents facteurs :

- comparaison des expériences 2 et 5 : concentration des réactifs ;
- comparaison des expériences 1 et 4 : facteur température ;
- comparaison des expériences 3 et 6 : influence de l'agitation ;
- comparaison des expériences 5 et 6 : influence des catalyseurs (le Nafion est meilleur catalyseur que l'APTS, lui-même meilleur catalyseur que l'acide sulfurique qui peut dégrader une partie du produit).

Le meilleur rendement est obtenu en chauffant, avec l'éthanol en excès, sous agitation et avec le Nafion (expérience 6). Cependant, le coût du TP étant trop élevé, il faudra choisir l'expérience 5. Toutes les expériences se valent du point de vue de la sécurité.

| Numéro de la manipulation | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------|--------|---------|------------|--------|--------|------------|
| Acide benzoïque | 1,06 € | 1,06 € | 1,06 € | 1,06 € | 1,06 € | 1,06 € |
| Éthanol | 4,25 € | 1,28 € | 4,25 € | 4,25 € | 4,25 € | 4,25 € |
| Catalyseur | 0,22 € | 0,79 € | 8 190,90 € | 0,22 € | 0,79 € | 8 190,90 € |
| Toluène | - | 9,18 € | - | - | - | - |
| Prix total | 5,53 € | 12,31 € | 8 196,21 € | 5,53 € | 6,10 € | 8 196,21 € |

D Séance 4 : Réductions sélectives et protection (AD)(facultative ?)

Voir page 495 du Hachette et doc de synthèse de la séquence 14.

L'objectif est de présenter la limitation des réactions concurrentes par : chimiosélectivité, régiosélectivité, stéréosélectivité.

Augmenter le rendement c'est limiter le nombre de produits "non désiré". Pour cela, 2 grandes méthodes : la protection de fonction et les réactions sélectives. La 2eme est plus en accord avec la chimie verte (principe 8).

MSP 18 - Capteurs électrochimiques : électrodes - potentiel d'électrode.

Niveau : Tle STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Identifier, dans une pile, une électrode comme un système constitué par les deux membres d'un couple oxydant/réducteur et éventuellement d'un conducteur.
- Relier le potentiel d'électrode à la tension à vide de la pile constituée par l'électrode et l'électrode standard à hydrogène (ESH)
- Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer un potentiel d'électrode à l'aide d'électrodes de référence.
- Déterminer expérimentalement les paramètres d'influence sur un potentiel d'électrode
- Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer ou vérifier la relation entre le potentiel d'électrode et les concentrations des constituants du couple.

Bibliographie :

- Des expériences pour la famille redox (2ed), Cachau, *De Boeck*
- Épreuve orale de chimie (3ed), Porteu-de Buchère, *Dunod*
- Site SPCL

Pré-requis : Réactions d'oxydoréduction (1èSTL tronc commun) Piles, accumulateurs - Les principaux capteurs utilisés dans un véhicule (T STL tronc commun – thème transport).

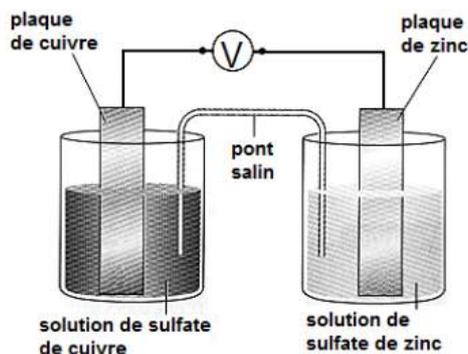
Contexte : Comment fonctionne une pile selon ses constituants ?

A Séance 1 : Fabrication d'une pile (AE)

voir séquence 17 activité 1, voir page 240 de Cachau.

L'objectif est d'identifier, dans une pile, une électrode comme un système constitué par les deux membres d'un couple oxydant/réducteur et éventuellement d'un conducteur.

Les élèves vont devoir monter une pile et trouver les réactions qui se déroulent au niveau de chaque électrode. Le pont salin est rempli de *KCl*.



La tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas de courant est appelée « tension à vide » ou f.e.m (force électromotrice).

Ils devront :

- Déterminer la polarité de la pile, à l'aide de document.
- Mesurer la valeur de la f.e.m de la pile.
- Légender le schéma de la pile, en indiquant : la polarité de la pile ; le sens du courant ; le sens de déplacement des électrons ; le sens de déplacement des ions.
- Indiquer : les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent lors du fonctionnement de la pile ; les réactions aux électrodes ; la réaction d'oxydoréduction globale ; Comment varient l'état des électrodes et les concentrations des ions des électrolytes.

B Séance 2 : Fabrication d'une pile (AE)

voir page 219 de Cachau.

L'objectif est de concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer un potentiel d'électrode à l'aide d'électrode de référence.

Pour cela les élèves vont réaliser plusieurs demi-piles à l'aide d'une électrode au calomel sans oublier l'allonge de protection remplie de solution saturée en nitrate d'ammonium pour la demi-pile $Ag^+|Ag$:

- $Ag^+|Ag$
- $Cu^{2+}|Cu$
- $Fe^{2+}|Fe$
- $Zn^{2+}|Zn$

A l'aide d'un voltmètre ils vont pouvoir mesurer le potentiel des demi-piles par rapport à l'électrode au calomel (ECS). Un métal M et ses ions M^{n+} en solution constituent une électrode, associée au couple rédox :



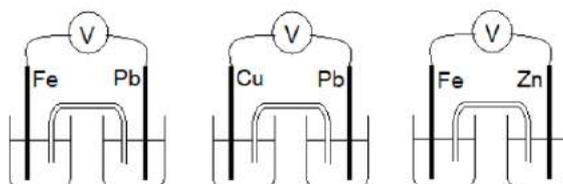
C Séance 3 : Facteur influençant le potentiel d'électrode (AE)

voir doc net ou page 173 du Porteu.

L'objectif est de déterminer expérimentalement les paramètres d'influence sur un potentiel d'électrode et de concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer ou vérifier la relation entre le potentiel d'électrode et les concentrations des constituants du couple.

Pour cela les élèves font procéder en trois parties :

1. Influence des couples mis en jeu : Ils doivent compléter les figures données en annexe, en indiquant la polarité de la pile ; Compléter le tableau récapitulatif donné en annexe, en indiquant : la f.e.m de la pile, le schéma conventionnel de la pile, la polarité de la pile, les réactions aux électrodes- la réaction d'oxydoréduction globale, les 2 couples OX/RED intervenant lors du fonctionnement de la pile ; A l'aide des résultats précédents et du document, proposer un classement des couples Cu^{2+}/Cu , Fe^{2+}/Fe , Pb^{2+}/Pb , Zn^{2+}/Zn .



2. Influence des concentrations : Le principe de la manipulation consiste à étudier la variation de la f.e.m E de la pile Daniell en fonction de la concentration des ions Zn^{2+} (en gardant constante celle de Cu^{2+}) puis en fonction de la concentration des ions Cu^{2+} (en gardant constante celle de Zn^{2+}) : Par dilution successive, à partir de solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, de concentration $5,0 \cdot 10^{-1} mol/L$, préparer des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} mol/L$ et $5,0 \cdot 10^{-3} mol/L$; Réaliser des piles Daniell à l'aide des solutions diluées préparées, puis compléter le tableau donné en annexe ; A l'aide du tableur Excel, tracer la courbe $E = f(\log([Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]))$ et donner l'équation de la droite.
3. Influence de la température : Montrer que la température des solutions a une influence sur la valeur de la f.e.m de la pile.

D Séance 4 : La sonde Lambda (AD évaluée)

voir séquence 17 activité 3 .

Objectifs : électrode = capteur électrochimique spécifique + analyse en temps réel pour prévenir toute pollution.

La sonde Lambda fonctionne comme une pile de concentration. L'activité fait appel aux notions sur les capteurs vues en tronc commun (grandeur d'entrée/sortie..) et lors des séances passées.

MSP 19 - Capteurs électrochimiques : classement des oxydants et des réducteurs - électrodes spécifiques, dosages par capteurs électrochimiques.

Niveau : Tle STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Écrire la relation de Nernst pour un couple donnée
- Utiliser la relation de Nernst pour déterminer un potentiel d'électrode
- Prévoir, à l'aide des potentiels d'électrode, la polarité d'une pile, sa tension à vide (fem) et son évolution lors de son fonctionnement et valider expérimentalement ces prévisions.
- Prévoir le sens spontané d'évolution lors d'une transformation redox à l'aide des potentiels d'électrode des couples mis en jeu et confronter expérimentalement le modèle.
- Comparer les pouvoirs oxydant (et réducteur) d'espèces chimiques à l'aide d'une échelle de potentiels d'électrode.
- Prévoir le caractère favorisé d'une transformation à l'aide d'une échelle de potentiels standards.
- Identifier une électrode à un « capteur électrochimique » spécifique d'une espèce chimique.
- Relier le potentiel d'une électrode spécifique d'une espèce chimique à sa concentration.
- Concevoir et mettre en œuvre un protocole de dosage par étalonnage d'une espèce chimique à l'aide d'un capteur électrochimique.
- Extraire des informations pour illustrer des applications historiques, actuelles et en développement des capteurs électrochimiques, notamment dans le cadre de mesures environnementales : mesures de traces d'éléments, dosage de gaz (polluants, sonde lambda), analyse en temps réel et transmission des données pour contrôle et régulation.

Bibliographie :

- Des expériences pour la famille redox (2ed), Cachau, *De Boeck*
- Épreuve orale de chimie (3ed), Porteu-de Buchère, *Dunod*
- Physique-Chimie Tle S (2012), *Hachette*
- Physique-Chimie 1ere S (2012), *Hachette*

- Site SPCL

Pré-requis : Réactions d'oxydoréduction (1èSTL tronc commun) Piles, accumulateurs - Les principaux capteurs utilisés dans un véhicule (T STL tronc commun - thème transport).

Contexte : Comment fonctionne une pile selon ses constituants ?

A Séance 1 : Potentiel d'électrode : paramètres d'influence et loi de Nernst (AE)

voir séquence 17 activité 3.

Le but est d'aborder des notions concernant les électrodes, le potentiel d'électrode, électrode de référence, loi de Nernst + Excel.

Les élèves ont à leur disposition :

- des documents définissant électrode et potentiel d'électrode (en lien avec la pile vue en tronc commun)
- une fiche méthode pour mesurer le potentiel d'électrode
- la loi de Nernst.

1. Quels sont les paramètres d'influence sur le potentiel d'électrode ?

Démarche scientifique pour mettre en évidence l'influence de la température et de la concentration.

2. Vérifier la loi de Nernst (guidé) :

- Mesure ΔE pour une série de demi-pile Ag/Ag^+ en faisant varier $[Ag^+]$
- Calcul de $E(Ag^+/Ag) = \Delta E + E_{ref}$
- Tracé de $E(Ag^+/Ag) = f(\log[Ag^+])$
- On retrouve $E^0(Ag^+/Ag)$ à l'ordonnée à l'origine et un coef directeur de 0,06.

B Séance 2 : La pile à concentration (AE)

Voir page 240 du Cachau.

Le but de la séance est d'aborder les notions concernant le potentiel d'électrode, un outil de prévision : polarité, fem et sens d'évolution + Échelle de potentiel.

Pour cela les élèves vont procéder en deux étapes :

1. Calculs et les prévisions :

$$10^{-1}M : E = E^0 + 0,06 \log(10^{-1}) = 0,34 - 0,06 = 0,28V$$

$$10^{-3}M : E = E^0 + 0,06 \log(10^{-3}) = 0,34 - 0,18 = 0,16V$$

$$fem = 0,28 - 0,16 = 0,12V$$

2. Vérification expérimentale : Mesure de la fem avec un voltmètre et du sens du courant avec l'ampèremètre.

C Séance 3 : La sonde Lambda (AD évaluée)

voir séquence 17 activité 4 .

Objectifs : électrode = capteur électrochimique spécifique + analyse en temps réel pour prévenir toute pollution.

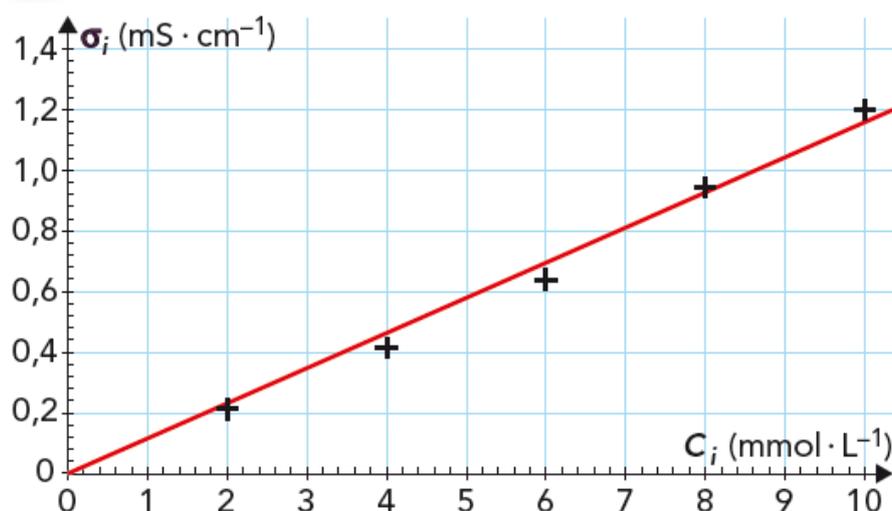
La sonde Lambda fonctionne comme une pile de concentration. L'activité fait appel aux notions sur les capteurs vues en tronc commun (grandeur d'entrée/sortie..) et lors des séances passées.

D Séance 4 : Dosage du sérum physiologique (AE)

MANIP : voir page 218 du Porteu-de Buchère ou page 87 du Hachette 1er S et page 465 du Hachette terminale S.

Les élèves devront durant cette séance mettre en œuvre une démarche scientifique pour retrouver la concentration d'une solution de sérum physiologique.

Pour cela ils auront a disposition une cellule conductimétrique et une solution mère de chlorure de Sodium de concentration $C_0 = 0,01\text{mol/L}$. Il devra procéder à l'étalonnage de la cellule conductimétrique pour ensuite mesurer la conductivité du sérum et en déduire la concentration du sérum. (Utilisation du logiciel Excel pour trouver le coeff directeur)



Le graphe est une droite passant par l'origine. La conductivité σ_i est donc proportionnelle à la concentration C_i en chlorure de sodium des solutions étalon. Ils retrouveront ainsi la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = kC \quad (1)$$

Sachant que le sérum est dilué n fois il suffit de multiplier par n la concentration obtenue. Pour retrouver la concentration massique t_{serum} on pose :

$$t_{\text{serum}} = C_{\text{serum}} \times M(\text{NaCl}) \quad (2)$$

Rq : La valeur non nulle de la conductivité de l'eau distillée σ est due à la présence d'ions, en faible quantité, dissous dans l'eau distillée. La conductivité $\sigma_i = \sigma'_i - \sigma$ représente la conductivité des ions chlorure et sodium dans les solutions.

Rq : Il faut être dilué attention $< 10^{-2}\text{mol/L}$.

Rq : Exemples de solutions

Facteur de dilution: $F = \frac{V_t}{V_0}$, avec $V_t = 20,0 \text{ mL} = V_0 + V_{\text{eau}}$ et $C_i = \frac{C_0}{F}$

| Solution | S ₀ | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| F | 1,0 | 1,25 | 1,67 | 2,50 | 5,00 |
| V ₀ (mL) | 20,0 | 16,0 | 12,0 | 8,0 | 4,0 |
| V _{eau} (mL) | 0,0 | 4,0 | 8,0 | 12,0 | 16,0 |
| C _i (mmol · L ⁻¹) | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 |

| Solution | S ₀ | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| σ' _i (mS · cm ⁻¹) | 1,26 | 1,01 | 0,71 | 0,48 | 0,28 |
| σ _i = σ' _i - σ _{ED} (mS · cm ⁻¹) | 1,19 | 0,94 | 0,64 | 0,41 | 0,21 |
| C _i (mmol · L ⁻¹) | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 |

Rq : Le générateur fournit une tension alternative pour éviter l'électrolyse de la solution. L'étalonnage est nécessaire pour fixer le paramètre de cellule et prendre compte de la température. Il s'effectue avec une solution de KCl à 0,1M de conductivité connue. Mesurer la conductivité revient à mesurer la mobilité des ions, qui dépend de leur rayon (couche de solvatation incluse) et de leur charge. OH⁻ et H⁺ très mobiles car seule la charge se déplace.

A la fin de cette séance l'élève aura compris les notions concernant la mesure de conductivité, le dosage par étalonnage et la loi de Kohlrausch.

MSP 20 - Dosage par étalonnage.

Niveau : Tle STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Proposer un protocole pour identifier les paramètres d'influence sur la conductance.
- Utiliser un conductimètre pour mesurer la conductivité d'une solution.
- Concevoir un protocole et le mettre en œuvre pour comparer qualitativement des conductivités ioniques molaires d'anions et de cations : confronter les classements expérimentaux obtenus à ceux issus des tables de données.
- Concevoir un protocole et le mettre en œuvre pour déterminer la concentration d'une solution inconnue par comparaison à une gamme d'étalonnage.
- Mettre en œuvre un protocole de dosage rapide et comparer ses avantages et ses inconvénients en termes d'efficacité et de justesse.

Bibliographie :

- Épreuve orale de chimie (3ed), Porteu-de Buchère, *Dunod*
- Physique-Chimie Tle S Spé (2012), *Hachette*
- Physique-Chimie Tle S Spé (2012), *Nathan*
- Physique-Chimie 1ere S (2005), *Hachette*
- Site SPCL

Pré-requis : Dosage par étalonnage appliqué à la spectro (1è) Lois de l'électricité - Conduction en solution (Cycle 4).

Contexte : Surveillance de l'environnement pour contrôler les effets du changement climatique. Mesure de la salinité des océans. Programme des balises Argos . Pbtq : Comment mesurer la salinité d'une eau de mer ?

A Séance 1 : La conductimétrie : une technique de contrôle (AD+AE)

Voir page 79 et 86 du Hachette 1er S à mixer avec séq 20 activité 1.

Dans un premier temps le professeur fait la manip afin de montrer ce qu'il se passe lors du passage du courant électrique dans une solution ionique : on prend un tube en U et on mélange $KMnO_4^-$ et $CUSO_4^{2-}$. Dans chaque branche du tube on ajoute quelques millilitres d'une solution d'acide sulfurique et on y introduit une électrode en graphite. On relie les électrodes aux bornes d'un générateur de tension continue. On ferme le circuit et on observe la mobilité des ions.

Puis on donne aux élèves un corpuscule documentaire permettant de comprendre l'utilité des mesures conductimétriques notamment pour la survie des poissons en aquarium par exemple.

Le but est d'illustrer la mobilité des ions : Mesurer la conductivité, c'est mesurer la mobilité des ions.

B Séance 2 : Paramètres influençant la conductance (AE)

Voir séquence 20 activité 3 et page 219 du Porteu.

Durant cette séance les élèves doivent faire une proposition et réalisation d'un protocole d'étude des paramètres influents sur la conductance :

- Avec le montage pédagogique (1 paramètre par binôme – discussion commune des résultats) : $G = f(l)$ et $G = f(S)$: nécessité d'utiliser un conductimètre avec une constante de cellule (l/S) fixée. $\sigma = G.l/s$
 $G = f(T)$: Nécessité d'étalonner.
- Avec un vrai conductimètre (chaque binôme) et utilisation d'Excel : $\sigma = f([NaCl])$: linéaire → possibilité de réaliser un dosage par étalonnage!
 Attention à travailler dans un domaine de concentration linéaire (10⁻⁶ – 10⁻²), ça peut aussi être l'occasion de montrer aux élèves les limites de validité d'une mesure.

Dans un second temps ils vont devoir mesurer la salinité d'une eau de mer (AE) :

Élève : démarche d'investigation pour retrouver la salinité de l'eau de mer $[NaCl] = 30g/L = 0,5M$ donc nécessité de diluer par 100 ou 500 l'échantillon.

A la fin de la séance les élèves auront compris le fonctionnement d'un conductimètre, les paramètres influents sur la conductance, dosage par étalonnage.

C Séance 3 : Conductivité molaire (AE)

Voir séquence 20 activité 4.

Lève : proposition et réalisation d'un protocole d'étude qualitative des conductivités ioniques.

Comparaison avec la littérature et conclusion sur la mobilité des ions.

On leur présente la loi de Kohlrausch et il procède aux mesures :

- Après avoir étalonné le conductimètre, mesurer les conductivités des 5 solutions suivantes :

| (S1) | (S2) | (S3) | (S4) | (S5) |
|--|--|--|--|--|
| $(Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ | $(K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ | $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ | $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ | $(Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ |
| $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ | $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ |

- Chauffer l'une des solutions et mesurer sa conductivité.
- Recenser les résultats dans un tableau

Puis ils doivent :

1. Comparer tous les résultats expérimentaux et en déduire les facteurs qui peuvent avoir une influence sur la conductivité d'une solution. Proposer une explication aux

résultats obtenus, en réfléchissant sur le mouvement des ions au niveau microscopique.

2. En comparant les conductivités des solutions (S1) et (S3) que peut-on dire des conductivités molaires ioniques des ions Cl^- et HO^- ? Les valeurs théoriques confirment-elles cette observation ?
3. En comparant les conductivités des solutions (S1), (S2) et (S4) que peut-on dire des conductivités molaires ioniques des ions Na^+ , K^+ et H_3O^+ ? Les valeurs théoriques confirment-elles cette observation ?
4. À l'aide du paragraphe 2., calculer les conductivités des 5 solutions. Comparer les résultats aux mesures expérimentales.
5. Si les mesures des conductivités diffèrent des valeurs calculées précédemment, calculer les valeurs des concentrations des solutions à partir de la mesure de leur conductivité. Donner l'écart relatif entre la valeur calculée et la valeur annoncée de la concentration

| H_3O^+ | Na^+ | K^+ | Cl^- | HO^- |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| $34,98.10^{-3}$ | $5,01.10^{-3}$ | $7,35.10^{-3}$ | $7,63.10^{-3}$ | $19,86.10^{-3}$ |

FIGURE 3 – Conductivité molaire ($Sm^2.mol^{-1}$)

D Séance 4 : Contrôle de la pollution de l'eau - Dosage des nitrates par méthode des bandelettes (RP évaluée)

Voir page 39 du Nathan Spé.

Ressource numérique : observatoire de l'environnement, Ministère de la santé.

MSP 21 - Des synthèses forcées.

Niveau : Tle STL-SPCL

Thème : Chimie et développement durable

Bulletin Officiel :

- Réaliser expérimentalement et interpréter quelques électrolytes, dont celle de l'eau
- Identifier expérimentalement ou à partir du schéma du circuit électrique la cathode et l'anode d'un électrolyseur.
- Prévoir les réactions possibles aux électrodes, les couples mis en jeu étant donnés.
- Identifier et/ou caractériser expérimentalement les espèces chimiques formées aux électrodes.
- Écrire les équations des réactions aux électrodes connaissant les produits formés.
- Distinguer le caractère forcé des électrolyses et des photosynthèses, du caractères spontané d'autres transformations en comparant l'évolution du quotient de réaction par rapport à la constante d'équilibre.
- Repérer la source d'énergie mise en œuvre dans une transformation forcée.
- Prévoir les quantités de produits formés dans des cas simples et confronter les prévisions du modèle aux mesures.
- Déterminer le rendement d'une électrosynthèse
- Citer quelques application courantes des électrolyses : synthèse de métaux, de produits minéraux et organiques, stockages d'énergie, analyse et traitement de polluants.
- Analyser différentes voies de synthèses et montrer que l'électrolyse peut permettre de respecter quelques principes de la chimie verte (matière première renouvelables, non-consommation de ressources fossiles, absence de sous produits carbonés).

Bibliographie :

- Épreuve orale de chimie (3ed), Porteu-de Buchère, *Dunod*
- Physique-Chimie Tle S Spé (2012), *Hachette*
- Académie de Strasbourg³
- Des expériences de la famille redox (2ed), Cachau, *De Boeck*
- Chimie expérimentale 2 (2007), Barbe, *Dunod*
- Site SPCL

Pré-requis :Oxydoréduction, tableau d'avancement d'une réaction (1ère).

Contexte : L'électrolyse : une voie de synthèse plus respectueuse de l'environnement.

3. https://www.ac-strasbourg.fr/fileadmin/pedagogie/physiquechimie/terminale_S/specialite/materiau_RP/AS_electrozingage.pdf

A Séance 1 : Production de dihydrogène (AD)

Voir page 48 -51 du Hachette spé Tle S et séq 18 activité 1.

Le but de cette séance documentaire est d'aborder les notions d'électrolyse, photosynthèse, source d'énergie lors d'une réaction forcée, chimie verte.

B Séance 2 : Électrolyse de l'eau (AE).

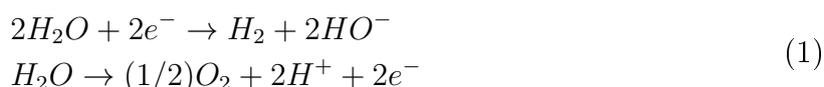
Voir page 54 du Hachette spé Tle S et séq 18 activité 2.

Le but de cette séance est d'interpréter l'électrolyse de l'eau (réaction aux électrodes...) et interpréter le caractère forcé par l'évolution du quotient de réaction .

Pour cela les élèves vont réaliser la manip qualitative, prévoit l'ajout de BBT et le potentiel à imposer à partir des docs et E^0 . Ils doivent schématiser l'électrolyseur avec les demi-équations, les espèces formées, les pôles... Ajouter une question sur le quotient de réaction !

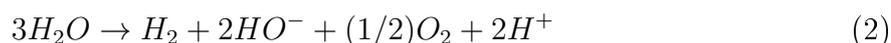
Réponses :

1. Le gaz contenu dans le tube 1 est du dihydrogène. Il est caractérisé par son aboiement à la flamme. Le gaz contenu dans le tube 2 est du dioxygène. Il est caractérisé par la façon dont il ravive l'incandescence d'une buchette.
2. La solution contenue dans le tube 1 passe du vert au bleu : ceci traduit une augmentation de la concentration en ions hydroxyde, HO^- , et donc une formation d'ions hydroxyde dans le tube 1. La solution contenue dans le tube 2 passe du vert au jaune : ceci traduit une augmentation de la concentration en ions hydrogène H^+ et donc une formation d'ions hydrogène dans le tube 2.
3. Le courant sort de la borne positive du générateur et rentre par sa borne négative. Dans le circuit extérieur à l'électrolyseur, les porteurs de charge responsables du passage du courant sont des électrons : ils se déplacent en sens inverse du sens du courant électrique.
4. La réaction qui se produit à l'électrode 1 et 2 :



L'anode est l'électrode à laquelle se produit une oxydation : il s'agit de l'électrode 2. La cathode est l'électrode à laquelle se produit une réduction : il s'agit de l'électrode 1.

5. L'équation de la réaction qui décrit le fonctionnement global de l'électrolyseur s'obtient en ajoutant les deux équations des réactions aux électrodes de façon à ce que le nombre d'électrons généré à l'anode soit égal au nombre d'électrons captés à la cathode :



En remplaçant par $2H_2O = 2HO^- + H_2$:



Dans le tube 1, le volume de gaz formé est approximativement égal au double du volume de gaz formé dans le tube 2 et donc la quantité de dihydrogène formé est égale au double de la quantité de dioxygène formé. Ainsi en notant V_m le volume d'une mole de gaz dans les conditions de l'expérience, on obtient :

$$V(H_2) = x \cdot V_m \text{ et } V(O_2) = x \cdot V_m/2$$

soit, $V(H_2) = 2V(O_2)$

On a utilisé une solution de sulfate de sodium à la place d'eau pure pour travailler avec une solution nettement plus conductrice que l'eau. Dans la solution, les porteurs de charge sont les ions : les ions sodium, Na^+ , se déplacent dans le sens du courant et les ions sulfate, SO_4^{2-} , se déplacent en sens inverse.

C Séance 3 : Protection du fer par électrozingage (AE)

Voir page 138 du Spé S, page 446 du Porteu, page 176 du Cachau et page 252 du Chimie exp. 2.

Dans un premier temps l'objectif est de mettre en évidence le phénomène de corrosion : **réaction spontanée**. Pour cela on prend deux tubes à essais l'un rempli d'hydroxyde de Sodium ($NaOH$) à $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L en mettant deux gouttes de phénolphaléine ; l'autre rempli de solution de sulfate de fer (II) à 0,1mol/L et en ajoutant deux gouttes d'hexacyanoferrate (III) de potassium à $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

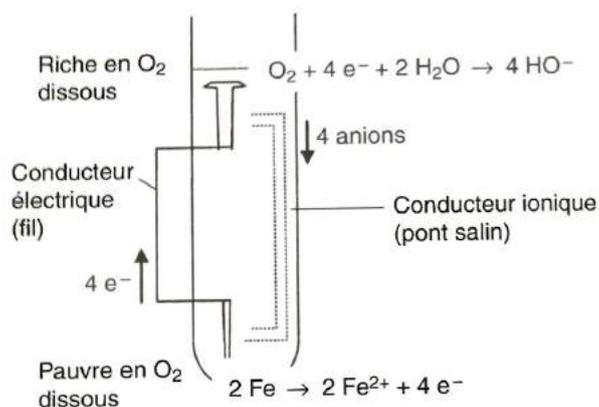
L'équation de formation pour le deuxième cas est :



Enfin le professeur prépare une boîte de pétri dans laquelle il y a un clou seul et un clou enroulé par du zinc et la solution qui est détaillé dans le Hachette.

Le but est de remarquer la coloration et de conclure aux équations qui se déroule pour chacune des colorations et de voir que le zinc est attaqué et pas le fer pour le deuxième clou : on a trouvé un moyen de protéger le fer, car c'est le zinc qui s'oxyde !

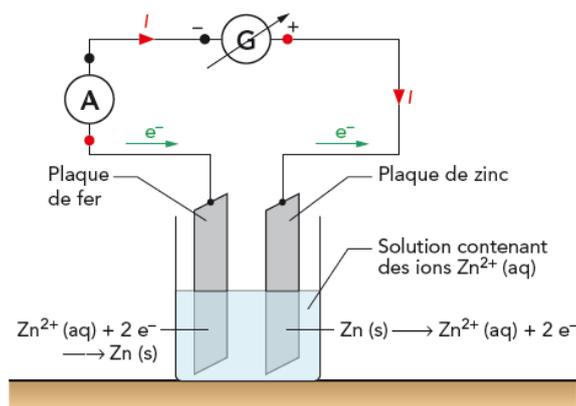
La coloration bleu traduit la formation d'ion Fe^{2+} résultant de l'oxydation du fer et l'autre couleur traduit la réduction du dioxygène avec formation d'ions hydroxyde.



Dans un second temps le but est de montrer le principe de l'électrozingage : Pour cela les élèves devront avec le matériel proposé essayer de mettre en place le dispositif expérimental et notamment concernant les branchements : Un dépôt de Zinc doit se produire sur l'électrode en fer. Ce dépôt résulte de la réduction des ions Zinc en solution. L'électrode en acier doit donc être effectivement la cathode.

A la cathode, il se produit une réduction donc une capture d'électrons ; les électrons doivent donc arriver sur la plaque d'acier, celle-ci doit donc être reliée à la borne - du générateur qui fournit des électrons au circuit. Par conséquent, des électrons doivent partir de l'électrode de Zinc ; des électrons doivent y être produits. L'électrode de Zinc est donc le siège

d'une oxydation et fournit des électrons au circuit. L'anode en Zinc doit donc être reliée à la borne + du générateur.



Le bilan global de la réaction d'électrolyse est $Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(s)}$; Lorsqu'une mole de Zn^{2+} est produite à l'anode, une mole de Zn^{2+} est consommée à la cathode donc la quantité d'ions zinc en solution n'est pas modifiée; tout se passe comme si des atomes de zinc étaient "transportés" de l'anode à la cathode.

Au cours de l'électrolyse des atomes de zinc de l'anode s'oxydent en ions zinc, lesquels passent en solution (comme si l'anode de zinc se dissolvait) d'où le nom d'électrolyse à anode soluble. Macroscopiquement, on voit donc la taille de l'anode diminuer, « comme si » elle se dissolvait dans la solution. Attention!!! Visuellement, le phénomène ressemble à une dissolution et l'expression « à anode soluble » prête à confusion mais une oxydation ne correspond en rien à une dissolution.

L'élève devra ensuite écrire les équations se produisant au niveau de chacune des plaques. Puis procéder à l'expérience (solution voir page 176 du Cachau redox). Il faudra qu'il pèse au préalable la masse de chacune des plaques. Puis de mettre en route le courant de façon à ce qu'il soit constant pendant un certain temps Δt . On observera un dégagement gazeux, consommation de Zn à l'anode et formation à la cathode. Après au moins 20 min, il faut sécher les électrodes de manière délicate et les peser. On sait que :

$$Q = I\Delta t = n(e^-) \cdot \mathcal{N}_A \cdot e = n(e^-) \mathcal{F} \quad (5)$$

mais aussi $n(e^-) = 2 \cdot n(Zn) = 2m(Zn)/M(Zn)$, il vient alors :

$$m(Zn) = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(Zn)}{2\mathcal{F}} \quad (6)$$

Ainsi on peut comparer entre la pesée et le résultat théorique et conclure quant au rendement : $\rho = m_{exp}/m_{theo}$. On peut également estimer l'épaisseur d du dépôt :

$$d = \frac{M(Zn) \cdot I \cdot \Delta t}{2 \cdot S \cdot \rho(Zn) \cdot \mathcal{F}} \quad (7)$$

avec $\rho(Zn) = 7,1\text{g/cm}^3$ et $S = 2 \times 25\text{cm}^2$.

L'intérêt d'utiliser une anode en zinc est de maintenir sensiblement constante la concentration en ion zinc (II), Zn^{2+} , et d'assurer ainsi un dépôt régulier de métal zinc sans risque de pénurie de réactif cathodique.

Approfondissement possible : réaction parasite $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$; cinétique limitée par la diffusion des ions Zn^{2+} .

D Séance 4 : Electrozingage vs Galvanisation (RP)

Ressource internet académie de Strasbourg.

A partir de document les élèves doivent évaluer la consommation énergétique des deux méthodes de protection du fer et expliquer en quoi l'électrozingage s'inscrit dans une logique de développement durable.

Exemple de documents et questions :

Document 1 : la galvanisation

La galvanisation est un principe qui conjugue les deux types de protection, physique par enrobage de la pièce, et chimique par apport d'un métal sacrificiel : **le zinc**.

La galvanisation à chaud est un procédé qui consiste à revêtir des pièces métalliques par immersion dans un bain de zinc en fusion. Les pièces traitées peuvent être en acier, en fonte grise ou ductile.

Le revêtement obtenu protège la pièce en créant une barrière physique entre le milieu extérieur et le substrat, mais aussi par protection cathodique (consommation du revêtement zinc à la place du substrat).

Lorsque l'acier est plongé dans un bain de zinc fondu (à une température > 419°C), on observe après refroidissement, à la surface de l'acier, une série de couches d'alliages (composés intermétalliques) à teneur décroissante en fer lorsqu'on s'éloigne de l'acier de base. Ces composés intermétalliques confèrent au revêtement une parfaite adhérence et une résistance exceptionnelle aux chocs et à l'abrasion.

En général, la formation des couches d'alliages est rapide (quelques minutes) et l'épaisseur du revêtement (50 à 70 microns) n'augmente plus, même si le temps d'immersion se prolonge, sauf dans le cas particulier des aciers dits réactifs. L'avantage de ce procédé est que contrairement aux procédés par projection, il protège également les parties inaccessibles de la pièce (corps creux).

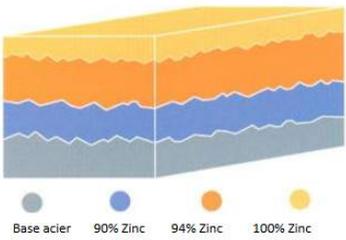
http://www.metalco.fr/upload/metalco/engagements/Materiaux/CORROSION_ET_PROTECTION_DE_L_ACIER.pdf

Certains produits ne doivent pas être galvanisés complètement. Il faut penser par exemple aux filetages, aux endroits qui doivent être soudés, etc. Ces endroits doivent être enduits d'un produit de masquage approprié ou être « dégalvanisés » après de façon mécanique.

http://www.zinkinfobenelux.com/sites/default/files/technische_infobladen/7_ft_etat_de_la_surface_de_lacier_avant_la_galvanisation_a_chaud_201107.pdf

La capacité et les dimensions des cuves de galvanisation permettent de généraliser aujourd'hui la galvanisation à chaud des structures en acier composées d'éléments de grande taille.

<http://sections.arcelormittal.com/fr>



| Couche | Composition |
|------------|-------------------|
| Base acier | Base acier |
| Couche 1 | 90% Zinc, 10% Fer |
| Couche 2 | 94% Zinc, 6% Fer |
| Couche 3 | 100% Zinc |

Document 2 : l'électrozingage

L'électrozingage est l'opération au cours de laquelle du zinc est déposé par électrolyse. La pièce à traiter étant ici la cathode et la source de zinc jouant le rôle d'anode. Le zinc est oxydé et transformé en ions dissous dans une solution électrolytique. Ces ions zinc sont ensuite réduits en zinc métallique à la cathode et se déposent ainsi en formant une couche superficielle de zinc. Les réactions d'oxydo-réduction en jeu sont les suivantes :

Anode : oxydation du zinc : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Cathode : Réduction du zinc : $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

L'épaisseur de dépôt souhaitée peut être choisie en contrôlant à la fois le courant imposé au système électrolytique et le temps d'exposition et peut varier entre quelques microns à moins de 50 μm .

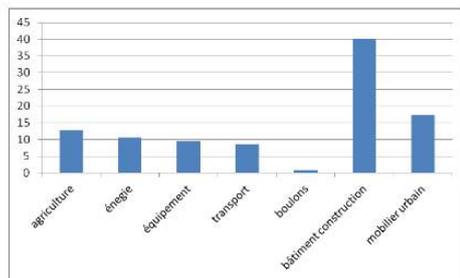
Il n'y a pas de diffusion entre les couches de zinc et d'acier.

Lors de l'électrozingage d'une pièce creuse non bouchée le dépôt de zinc ne sera pas observé à l'intérieur du tube mais quasi exclusivement à l'extérieur.

Photo d'une cuve industrielle d'électrozingage



Document 4 : Répartition en % par secteur d'activité des produits de la galvanisation à chaud



Source : Simon Nuytten Projet interdisciplinaire à option ENAC Master Génie Civil semestre 2 École Polytechnique Fédérale de Lausanne

Document 5 : Données de comparaison entre la galvanisation et l'électrozingage

| | galvanisation | électrozingage |
|--|--|---|
| Zinc/matière traitée | $6,13 \cdot 10^{-2}$ kg/kg | $6,34 \cdot 10^{-3}$ kg/kg |
| Electricité/matière traitée | $4,89 \cdot 10^2$ kWh/t | $1,53 \cdot 10^2$ kWh/t |
| Déchet/matière traitée | $1,2 \cdot 10^{-2}$ kg/kg | $1,45 \cdot 10^{-1}$ kg/kg |
| Eau consommée par matière traitée | $2,7 \cdot 10^{-5}$ m ³ /kg | $1,74 \cdot 10^{-2}$ m ³ /kg |
| Coût (CHF [*] /kg de pièce traitée) | 0,6-10 | 1,5-5 |

* CHF : francs suisse

Source : Simon Nuytten

Questions :

- 1) Pourquoi la galvanisation à chaud est-elle très consommatrice d'énergie ?
- 2) Pourquoi la galvanisation à chaud assure-t-elle à la fois une protection physique et chimique de l'acier ? Est-ce le cas pour des pièces électrozinguées ?
- 3) Lors de quel procédé, le revêtement de zinc est-il le plus adhérent au substrat ? Pourquoi ?
- 4) Qu'est-ce qui limite l'emploi de l'électrozingage dans l'industrie du bâtiment par exemple ?

MSP 23 - Transformation chimique et transfert d'énergie sous forme électrique : piles, accumulateurs, piles à combustible.

Niveau : Tle STI2D

Thème : Transport

Bulletin Officiel :

- Citer les caractéristiques des piles et leurs évolutions technologiques
- Identifier l'oxydant et le réducteur mis en jeu dans une pile à partir de la polarité de la pile ou des couples oxydant/réducteur
- Écrire les équations des réactions aux électrodes.
- Expliquer le fonctionnement d'une pile, d'un accumulateur, d'une pile à combustible.
- Utiliser le modèle de la réaction pour prévoir la quantité d'électricité totale disponible dans une pile.
- Associer charge et décharge d'un accumulateur à des transferts et conversions d'énergie.
- Définir les conditions d'utilisation optimales d'une batterie d'accumulateurs : l'énergie disponible, le courant de charge optimum et le courant de décharge maximal.

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle STL-STI2D (2012), *Nathan*
- Physique-Chimie Tle STL-STI2D (2012), *Hachette*
- Physique-Chimie 1ere S, *Hatier/Micromega*
- Physique-Chimie Tle S spé, *Hachette*
- Physique-Chimie 1ere S, *Bordas*

Pré-requis : Lois de l'électricité (cycle 4); Énergie et puissance électrique - Réactions d'oxydoréduction (1è STI2D).

Contexte : Véhicule électrique.

A Séance 1 : Production de dihydrogène (AD)

voir page 158 du Nathan et page 310 du Micromega.

L'objectif de cette séance est de donner des notions sur les caractéristiques des piles et leur évolution + conditions optimale d'utilisation d'une batterie : énergie disponible,

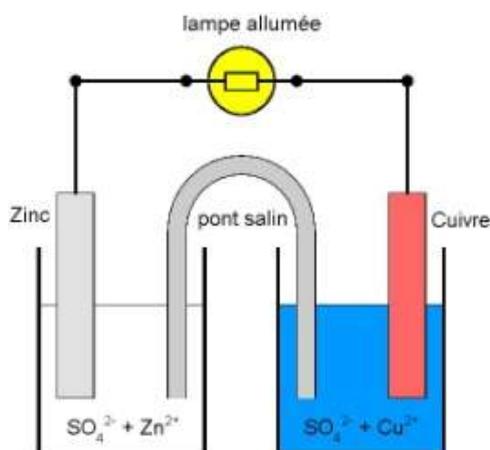
courant de charge optimum (1ère approche).

B Séance 2 : Comment les électrons échangés lors d'une réaction redox circulent-ils ? (AE)

Voir page 159 du Nathan et page 329 du Bordas.

L'objectif de cette séance est d'étudier le fonctionnement d'une pile et d'un accumulateur (polarité, demi-équation, transfert d'énergie ...).

Dans un 1er temps le prof fait la manip pour mettre en évidence la réaction entre les ions cuivres et le fer.

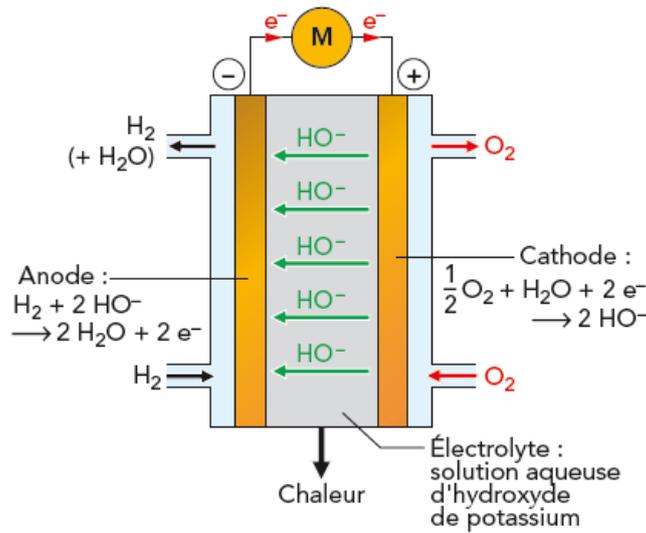


Dans un second temps les élèves doivent réaliser une pile à partir du schéma, évaluer le sens du courant grâce à la valeur lue sur l'ampèremètre puis des demi-équations redox. La pile est déchargée en cc puis rechargée grâce à un générateur.

C Séance 3 : Pile à combustible (AE 1h évaluée)

Voir page 56 du Hachette Spé (demander le panneau solaire)

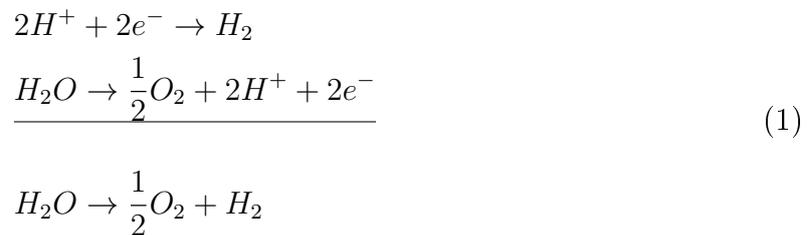
Le but de cette séance est l'étude du fonctionnement d'une pile à combustible et la prévision de la quantité d'électricité disponible.



Pour cela les élèves ont à leur disposition un kit pédagogique et doivent :

- Schématiser le système et prévoir les réactions qui vont être mises en jeu.
- estimer la quantité de combustible à partir de l'électricité fournie : $Q = n(e^-)\mathcal{F} = I\Delta t$. (ÉVALUER)
- mesurer la tension aux bornes de la pile et calculent l'énergie disponible
- effectuer la décharge dans un moteur et mesurer U et I et le temps de fonctionnement.

L'équation donne :



Alors on a $n(e^-) = 2n(H_2)$ attendu. Donc : $n(H_2) = I\Delta t/(2\mathcal{F})$ et $V(H_2) = I\Delta tV_m/(2\mathcal{F})$. La plupart du temps le volume attendu est supérieur au volume obtenu si la valeur de l'intensité traversant l'électrolyseur a légèrement varié au cours du temps.

Enfin en mesurant la tension à vide aux bornes de la pile E , U et I la tension et courant aux bornes de la pile en fonctionnement, on peut calculer le rendement : $\rho = UI_0\Delta t/(EI_0\Delta t) = U/E$.

En fonctionnement les réactions mises en jeu sont inversées : on produit de l'eau.

Rq : Voir électrolyse de l'eau page 213 : $H_2O \rightarrow H_2 + (1/2)O_2$.

D Séance 4 : Quelles batteries pour les voitures du futur ? (AD)

Voir page 134 du Hachette (exo 11 et 14) et page 170 du Nathan exo 25.

Les élèves doivent calculer l'énergie stockée, le courant de charge et de décharge, la quantité de réactifs consommés... considérations environnementale.

Les élèves comparent les performances de 2 technologies (ex : lithium et PAC).

MSP 24 - Solutions aqueuses d'antiseptiques.

Niveau : Tle ST2S

Thème : Chimie et santé

Bulletin Officiel :

| 12 – SOLUTIONS AQUEUSES D'ANTISEPTIQUES | Niveau | | | |
|--|--------|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 12.1 Oxydoréduction en chimie organique | | | | |
| - Oxydation ménagée des alcools : | | | | |
| - groupes caractéristiques des différentes classes d'alcool, d'un aldéhyde et d'une cétone ; tests des dérivés carbonyles | | | | |
| - produits résultant de l'oxydation ménagée des différentes classes d'alcool et d'un aldéhyde | | | | |
| - équation d'une réaction d'oxydation d'un alcool, les demi-équations correspondantes étant données | | | | |
| - Application aux sucres réducteurs (glucose, lactose...) | | | | |
| 12.2 Dosages d'oxydoréduction | | | | |
| - Dosage d'une solution aqueuse de diiode (solution pharmaceutique d'antiseptique) par le thiosulfate de sodium en solution aqueuse ; équation d'oxydoréduction ; relation à l'équivalence | | | | |
| - Dosage d'une eau oxygénée par manganimétrie ; équation d'oxydoréduction ; relation à l'équivalence ; titre d'une solution d'eau oxygénée ; relation entre le titre en volume, sa concentration molaire en peroxyde d'hydrogène (lien avec l'étiquette) | | | | |
| - Connaissance du matériel nécessaire pour réaliser un dosage | | | | |

| 12. SOLUTIONS AQUEUSES D'ANTISEPTIQUES | |
|---|--|
| <i>Environ 12 h sur 4 semaines 8 h en classe entière et 4 h en demi-groupe</i> | |
| 12.1 Oxydoréduction en chimie organique - Classe des alcools, groupes caractéristiques des composés carbonyles - Oxydation ménagée des alcools - Dérivés carbonyles : tests - Exploitation du TP aldéhyde cétone sucres | TP - Oxydation ménagée des alcools - Aldéhydes, cétones, sucres |
| 12.2 Dosage d'oxydoréduction - L'eau oxygénée : dismutation : titre en volumes - Exploitation du TP : dosage de I ₂ par S ₂ O ₃ ²⁻ - Exploitation du TP : dosage de H ₂ O ₂ par manganimétrie | TP - Dosage de I ₂ par S ₂ O ₃ ²⁻ - Dosage de H ₂ O ₂ par manganimétrie |
| EVALUATION | |

Bibliographie :

- Physique-Chimie Tle S, *Hachette*
- Physique-Chimie 1er STL-STI2D (2012), *Hachette*
- Des expériences de la famille redox, Cachau, *De Boeck*
- La chimie expérimentale 2, Barbe, *Dunod*
- Épreuve orale de chimie, Porteu, *Dunod*

Pré-requis : Seconde : Principe actif, excipient. Écriture symbolique de la réaction chimique : équation de la réaction chimique ; 1ere ST2S : Étude de groupes caractéristiques

(alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique), différenciation expérimentale des aldéhydes et des cétones. Le lait. Les glucides ; 1ere ST2S : Antiseptiques et désinfectants courants, leurs actions oxydantes. Oxydoreduction en solution aqueuse ; Term ST2S : Dosages (acides et bases dans les milieux biologiques).

Cette leçon est après celle concernant les acides et bases dans les milieux biologiques et est la dernière séquence de l'année.

A Séance 1 : Les sucres réducteurs en cuisine et notre santé (AD)

L'objectif est d'étudier l'oxydoreduction en chimie organique, application aux sucres réducteurs.

Problématique : Pourquoi le sucre blondit il lorsqu'on le chauffe ? Pourquoi ne faut-il faire attention au temps de cuisson du caramel ?

Étude documentaire avec :

- un doc définissant la notion « sucre réducteur » ;
- un doc sur « la réaction de Maillard » en cuisine ;
- un doc sur les molécules formées indésirables et leur toxicité pour notre santé
- un doc sur la mise en évidence des sucres réducteurs « la liqueur de Fehling » par le chimiste Hermann Fehling.

Tâche élève : par groupe de 4-5 élèves + un ordi

B Séance 2 : Oxydations ménagée des alcools (AE)

Voir page 50 de Barbe, page 433 de Porteu.

Le but de cette séance est d'aborder les notions concernant l'oxydation ménagée des alcools. Tests des dérivés carbonylés. Identification des produits formés. Écrire les équations des réactions d'oxydation.

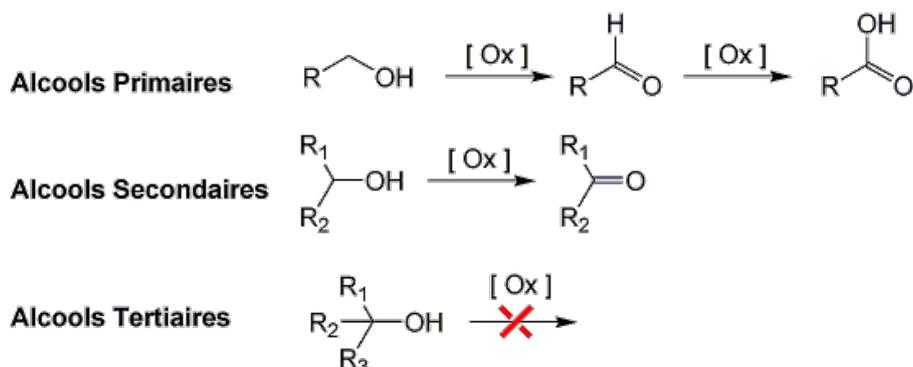
Tissage : Introduction de la séance avec la mise en évidence de la fonction aldéhyde du glucose et de la fonction cétone du fructose avec de la liqueur de Fehling.

Expérience : 0.5 mL liqueur de Fehling + 1 mL saccharose / glucose + tube à essais en pyrex ? + bain marie bouillant ou flamme bec bunsen.

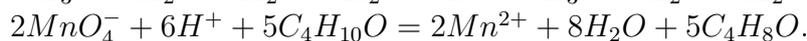
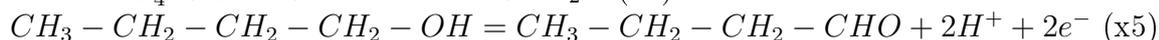
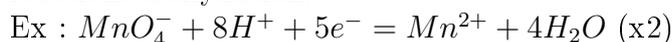
Expérience – oxydation des alcools avec KMnO_4 à chaud.

- Prendre 3 tubes à essais 1,2 et 3
 - Tube 1 : introduire à l'aide d'une pipette graduée 2 mL butan-1-ol
 - Tube 2 : faire de même avec 1 mL de butan-2-ol
 - Tube 3 : introduire 1 mL de 2-méthylbutan-2-ol
- Placer les tubes au bain-marie pendant 5 minutes
- Introduire la solution oxydante à l'aide d'une pipette graduée dans les proportions suivantes :
 - Tube 1 : 1 mL
 - Tube 2 : 2 mL
 - Tube 3 : 1 mL
- Remettre les tubes au bain-marie pendant 7 à 8 minutes.

- On note les observations suivantes :
 - Tube 1 : décoloration totale de la solution avec deux phases
 - Tube 2 : solution limpide avec un dépôt noir
 - Tube 3 : apparition d'un trouble brun
- Refroidir les tubes dans un cristalliseur rempli d'eau jusqu'à température ambiante



Donner aux élèves les demi équations électroniques pour qu'ils cherchent les équations des réactions d'oxydation.



Expérience – identification des produits formés.

Test à la 2,4-DNPH

Test positif pour l'alcool primaire : précipité rouge brique (aldéhyde) mais négatif pour l'alcool secondaire car pas assez de cétones formées (faire le test avec de la butan-2-one).
Test négatif pour l'alcool tertiaire.

Test à la liqueur de Fehling (ou SCHIFF) : pour différencier aldéhyde et cétone

Butanal / butan-2-one + liqueur de Fehling à chaud.

Aldéhyde : précipité rouge brique

Cétone : RAS – couleur bleue

| Alcools | 2,4-DNPH | SCHIFF |
|--------------------|----------|---------|
| butan-1-ol | Positif | Positif |
| butan-2-ol | Positif | Négatif |
| 2-méthylbutan-2-ol | Négatif | Négatif |

Rq : Le précipité avec la 2,4-DNPH et la coloration violette avec le réactif de Schiff n'apparaissent qu'au bout de quelques instants.

C Séance 3 : Dosage d'une solution de diiode (AE)

Voir page 468 du Hachette ou page 399 du Cachau.

L'objectif de cette séance est de procéder au dosage d'une solution aqueuse de diiode (solution pharmaceutique d'antiseptique) par le thiosulfate de sodium en solution aqueuse ; équation d'oxydoréduction ; relation à l'équivalence. Connaissance du matériel nécessaire pour réaliser un dosage.

Problématique : Le % massique de diiode indiqué sur l'antiseptique est-il conforme ?

Pour cela ils vont faire un dosage colorimétrique du diiode par une solution de thio-sulfate de sodium :



Bétadine à 10% de polyvidone iodée.

A l'équivalence du titrage : $n(I_2) = n_E(S_2O_3^{2-})/2$.

On a $C_1V_1 = C_2V_E/2$ soit $C_1 = C_2V_E/(2V_1)$. Si la solution est diluée dix fois : $C_0 = 10C_1$. Dans $V_0 = 100mL$ de solution S_0 la quantité de diiode est : $n_0 = C_0V_0$.

Une molécule de polyvidone est associée à une molécule de diiode, donc $n_p = n_0$. La masse de polyvidone est : $m_p = n_p M(\text{polyvidone}) = n_p \cdot 2362,8$.

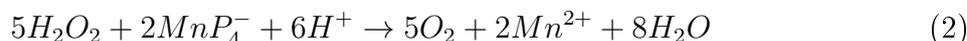
L'étiquette du flacon indique 10g dans 100mL.

D Séance 4 : Dosage de l'eau oxygéné (AE)

Voir page 193 du Hachette 1er STI2D et page 388 du Cachau.

Le but de cette séance est de faire le dosage d'une eau oxygénée par manganimétrie ; équation d'oxydoréduction ; relation à l'équivalence ; titre d'une solution d'eau oxygénée ; relation entre le titre en volume, sa concentration molaire en H_2O_2 (lien avec l'étiquette).

Le dosage s'écrit (MnO_4^-/Mn^{2+} et O_2/H_2O_2) :



A l'équivalence on a $n(H_2O_2) = (5/2)n(MnO_4^-)$.

Soit la décomposition de H_2O_2 : $H_2O_2 \rightarrow (1/2)O_2 + H_2O$. Soit $n(H_2O_2) = 2n(O_2)$. Soit un gaz parfait et pour une mole de H_2O_2 à $T = 273K$ et $P = 1bar$: $V(O_2) = n(H_2O_2)RT/(2P) = 11,2L$. En conséquence, une solution à 11,2 volumes contient 1mol/L de H_2O_2 .

Compléments : Oxydoreduction en chimie organique

Les sucres réducteurs

Les sucres possédant une fonction aldéhyde sont des aldoses. Leur fonction aldéhyde peut s'oxyder, ce qui fait de bons réducteurs. Ex : glucose, fructose (cétose).

Sucre de table = saccharose (glucose + fructose), non réducteur mais une fois chauffé, coupure de la liaison entre les 2 oses qui sont réducteurs.

Les sucres réducteurs sont réactifs et peuvent entrer, lors de procédés thermiques notamment, dans des réactions dites de Maillard ou caramélisation, qui sont souhaitables ou non suivant le cas.

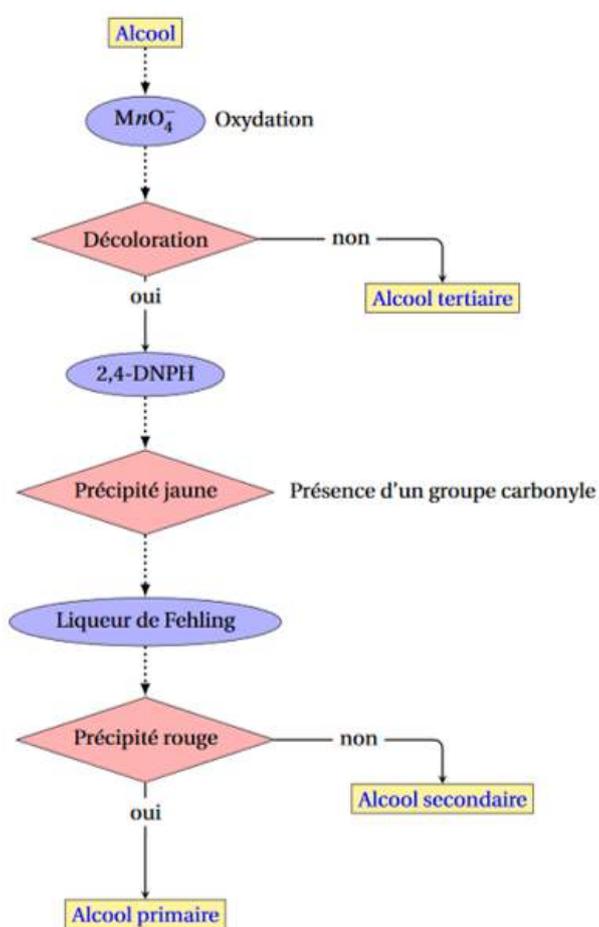
La réaction de Maillard

La cuisson d'un aliment produit des arômes et une coloration brune. Cette réaction intervient à chaque fois que l'on chauffe une denrée, à partir de 145 degrés.

Grâce à la Réaction de Maillard, les aliments cuits voient plusieurs de leurs caractéristiques se modifier : couleur, odeur et saveur. Lors de la cuisson d'aliments, les acides aminés (élément de base des protéines) interagissent avec les sucres (glucose et fructose : sucre provenant des fruits, lactose : sucre présent dans le lait).

4 étapes dans cette réaction :

- Condensation de Maillard
- Réarrangement d'Amadori
- Déshydratation modérée
- Synthèse d'une mélanoïdine



Risques pour notre santé :

Lors de cette Réaction de Maillard, les aliments prennent une couleur brune pouvant aller jusqu'au noircissement. Ce changement de couleur s'accompagne d'une production d'acrylamide, molécule reconnue par l'OMS comme présentant un risque pour la santé humaine. Il peut potentiellement être cancérigène et peut provoquer des lésions aux tissus nerveux.

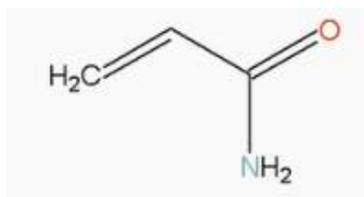
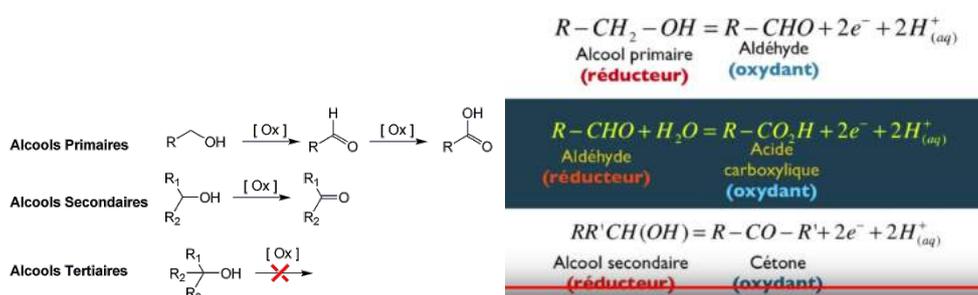


FIGURE 4 – Composé CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique)

Plusieurs paramètres vont influencer la réaction de Maillard : le type de sucre contenu dans l'aliment et la quantité présente, notamment, mais aussi la température à laquelle l'aliment est soumis et la quantité d'humidité contenu dans celui-ci.

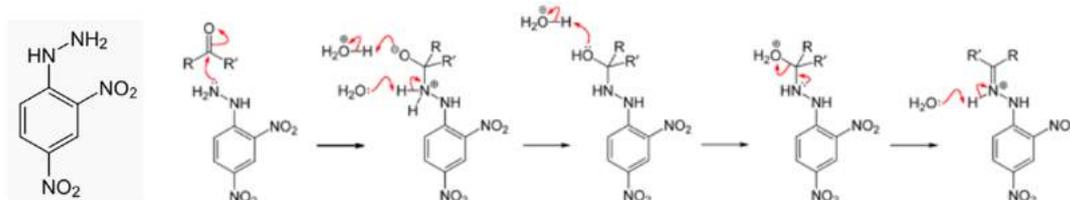
Oxydation des alcools



Test à la 2,4-DNPH

2,4-DNPH = 2,4-dinitrophénylhydrazine = réactif de Brady.

Remarque : Il faut verser le composé carbonylé dans la solution alcoolique acidifiée de 2,4-DNPH (et non l'inverse), car le précipité d'hydrazone formé peut être légèrement soluble dans le composé carbonylé testé.

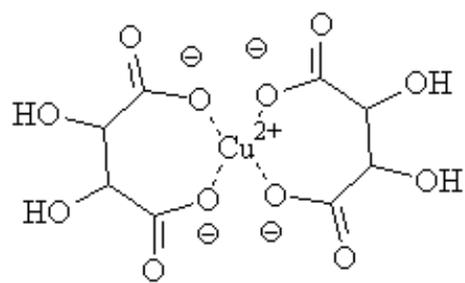


Test à la liqueur de Fehling

Le principe de la liqueur de Fehling est de jouer avant tout sur deux couleurs :

- le bleu d'une solution de cuivre (II)
- le rouge du précipité d'oxyde de cuivre (I)

La particularité de cette réaction est qu'elle se fait en milieu basique. Un problème se pose alors : l'ion cuivre (II) en milieu basique forme un précipité d'hydroxyde de cuivre (II). Pour éviter cette précipitation, on enferme l'ion cuivre dans une cage moléculaire, par complexation. On dit que l'on forme un complexe. L'ion utilisé pour complexer le cuivre est l'ion tartrate.



-FIN-