

Leçons de chimie 2020

Les énoncés des leçons de chimie sont suffisamment ouverts pour permettre au candidat de faire des choix argumentés et de développer une démarche scientifique autour des grands domaines de la chimie. Les candidats, lors de leur présentation, doivent s'appuyer à la fois sur les fondements théoriques, les modèles, les expériences et les applications. Le niveau Lycée fait référence à des notions et contenus des programmes du lycée général et technologique, sans que la leçon soit construite nécessairement sur une seule classe d'une série donnée. La construction de la leçon doit également respecter l'esprit des différents préambules des programmes du lycée général et technologique et des classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE : MPSI, PTSI, TSI1, MP, PSI, PT et TSI2). Ainsi, la démarche scientifique doit y être privilégiée. La nature de l'épreuve doit par ailleurs amener les candidats à mettre en relation les aspects scientifiques, didactiques et pédagogiques. Ces sujets offrent une part d'initiative importante au candidat ; il ne s'agit pas d'être exhaustif mais de faire des choix argumentés et cohérents dans les concepts et expériences présentées.

Par rapport à la session 2019, la leçon « Chimie et couleur » a été supprimée.

1. Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
2. Polymères (Lycée)
3. Chimie durable (Lycée)
4. Synthèses inorganiques (Lycée)
5. Stratégies et sélectivités en synthèse organique (Lycée)
6. Dosages (Lycée)
7. Cinétique et catalyse (Lycée)
8. Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
9. Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques (Lycée)
10. Capteurs électrochimiques (Lycée)
11. Molécules de la santé (Lycée)
12. Stéréochimie et molécules du vivant (Lycée)
13. Acides et bases (Lycée)
14. Liaisons chimiques (Lycée)
15. Solvants (CPGE)
16. Classification périodique (CPGE)
17. Solides cristallins (CPGE)
18. Corps purs et mélanges binaires (CPGE)
19. Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)
20. Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)
21. Cinétique homogène (CPGE)
22. Évolution et équilibre chimique (CPGE)
23. Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE)
24. Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
25. Corrosion humide des métaux (CPGE)
26. Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
27. Solubilité (CPGE)
28. Cinétique électrochimique (CPGE)

Leçons de chimie 2020

Extrait du programme du concours : « L'exposé de la leçon de chimie doit permettre au candidat de faire montre de ses compétences scientifiques, didactiques et pédagogiques. Les énoncés des leçons de chimie qui figurent au programme sont suffisamment ouverts pour laisser au candidat une part d'initiative importante et le conduire à faire des choix argumentés et cohérents, sans viser nécessairement l'exhaustivité. Lors de l'exposé de la leçon, le candidat doit présenter les fondements théoriques et les modèles qui sous-tendent les concepts retenus tout en privilégiant un ancrage dans le réel et une confrontation à ce réel, au travers en particulier d'une ou de plusieurs expériences menées en présence du jury. »

Pour la session 2020, la liste des sujets de la leçon de chimie est la suivante (*par rapport à la session 2019, la leçon « Chimie et couleur » a été supprimée*) :

1. Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
2. Chimie durable (Lycée)
3. Synthèses inorganiques (Lycée)
4. Stratégies et sélectivités en synthèse organique (Lycée)
5. Dosages (Lycée)
6. Cinétique et catalyse (Lycée)
7. Capteurs électrochimiques (Lycée)
8. Molécules de la santé (Lycée)
9. Acides et bases (Lycée)
10. Solvants (CPGE)
11. Corps purs et mélanges binaires (CPGE)
12. Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)
13. Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)
14. Cinétique homogène (CPGE)
15. Évolution et équilibre chimique (CPGE)
16. Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE)
17. Corrosion humide des métaux (CPGE)
18. Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
19. Solubilité (CPGE)

Le niveau « Lycée » fait référence aux programmes du lycée d'enseignement général et technologique, sans que la leçon soit nécessairement construite sur une seule classe d'une série donnée. Le niveau CPGE (« classes préparatoires aux grandes écoles ») fait référence aux programmes des classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles MPSI, PTSI, TSI1, MP, PSI, PT et TSI2.

LC 1 Titre : Séparations, purifications, contrôles de pureté

Présentée par : Alfred Hammond

Correcteur : Hugo Bessone

Date : 10 / 10 / 19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

On trouve notamment cette leçon dans le BO de 1^{ère} STL :

Séparation et purification	
Techniques : Distillation Recristallisation Filtration sous vide Chromatographie : couche mince (CCM) et colonne. Contrôle de pureté.	- 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.

Et également quelques notes dans le BO de T^{ale} STL :

« Synthèses chimiques

En classe de **première**, [...]. La problématique des rendements de synthèse et de la qualité produits obtenus amène à étudier les principales techniques de séparation et de contrôle de pureté. [...]

En classe **terminale**, [...]. Les techniques de séparation et de purification portent sur les extractions (extraction par solvant et précipitation sélective) [...]. »

La problématique qui a été choisie est l'importance de la pureté des produits pour le contrôle de l'impact sur la santé et l'environnement.

Cette leçon insiste beaucoup sur les techniques expérimentales et sur certaines notions qu'il faut définir rigoureusement. Il faut notamment bien distinguer *identification* de *contrôle de pureté* (comparaison ou non à une valeur tabulée par exemple), ou encore *séparation de purification* (selon la quantité des éléments différents du produit), ou *extraction* et *lavage* (selon les compositions des phases).

Les diapositives de présentation des différents montages et du matériel étaient parfaitement pertinentes.

Techniques d'intérêt : filtration, essorage, ampoule à décanter, recristallisation, distillation, température de fusion, réfractométrie, CCM, spectroscopie...

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Plan proposé :

I. Séparations

1) Extraction liquide / liquide

→ Ampoule à décanter

2) Extraction d'un solide

→ Essorage

II. Contrôles de pureté

1) Mesure de la température de fusion d'un solide

→ Banc Kofler

2) Indice de réfraction d'un liquide

3) Chromatographie sur Couche Mince

III. Purifications

1) Purification d'un solide

→ Recristallisation

2) Distillation

Le plan proposé convient tout à fait à la leçon, et les expériences (Cannizzaro et CCM) également.

D'autres phases auraient pu être choisies pour illustrer les différentes méthodes, la CCM notamment aurait été intéressante à réaliser devant le jury.

L'ordre entre les parties **II** et **III** est judicieusement choisi, en effet une purification doit toujours être raisonnée, et donc suivre un contrôle de pureté s'avérant négatif.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Cette leçon est très portée sur les méthodes, il faut donc particulièrement maîtriser les gestes expérimentaux ici et également les principes de fonctionnement des différents appareils.

Certaines méthodes peuvent avoir plusieurs utilités (la distillation par exemple peut servir de méthode de purification ou de séparation) il faut donc être clair dans le discours selon la partie où ces méthodes sont présentées.

Le tableau récapitulatif en fin de leçon est tout à fait pertinent, attention néanmoins à ne pas oublier d'étape, après une purification il faut à nouveau procéder à un contrôle de pureté pour confirmer l'efficacité de la méthode.

On ne peut pas parler de rendement pour un produit qui n'est pas pur !

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience : Réaction de Cannizzaro

Dans cette réaction un produit liquide et un produit solide sont obtenus, avec des phases de traitement variées, ce qui en fait effectivement un excellent fil conducteur pour cette leçon.

Ici c'est le choix des phases de manipulation qui est important.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Question posée :

Vous êtes professeur en Lycée et un élève vous envoie un mot doux, comment réagissez-vous ?

Eléments de réponse :

- Ne pas gérer la situation seul, mettre quelqu'un d'autre dans la boucle ;
- Ne pas répondre à des mails par exemple ;
- Rester neutre en classe.

Propositions de manipulations - Bibliographie :

- *Techniques expérimentales en chimie*, Bernard & al. : fiches sur les différentes techniques.

Toute manipulation de chimie organique présentant des phases de traitement pertinentes dans le thème de la leçon est envisageable. Il est intéressant également de varier les états physiques des produits.

- *Synthèse du paracétamol*, Mesplède orga ;
- *Oxydation de l'alcool benzylique par l'eau de Javel*, Nathan T^{ale}S ;
- *Synthèse de l'aspirine* ;
- *Synthèse de l'acétate d'isoamyle*.

LC 01 Titre : Séparation, purification, contrôle de pureté

Présentée par : Alfred Hammond

Correcteur : Hugo Bessone

date : 10/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique-Chimie TS		Sirius	
Techniques expérimentales en chimie	ASB	DUNOD	
Chimie organique expérimentale, p 301, Réaction de Cannizaro)	M. Blanchard-Desce Hermann		
Chimie tout en un PCSI, PC		DUNOD	

Plan détaillé**-Niveau choisi pour la leçon : Lycée****-Prérequis :**

- solvant, soluté
- température de changement d'état de corps purs
- représentation topologique

Plan suivi :**Introduction : (1min42)**

L'enjeu de cette leçon est de présenter des méthodes expérimentales en chimie organique. En effet, il faut, à l'issue d'une synthèse, se demander que faire du brut réactionnel pour obtenir le produit désiré pur ? Quelles techniques faut-il donc employer selon la nature liquide ou solide du produit ?

La réaction support de la leçon est la réaction de Cannizzaro (à retrouver sur la slide)

-l'acide benzoïque est **solide**

-l'alcool benzyllique est **liquide**

I) Séparation (9min50)

A) Extraction liquide-liquide

Extraction liquide-liquide principe : faire passer l'alcool benzylique du solvant eau vers un solvant d'extraction en les mettant en contact dans une ampoule à décanter
slide : ampoule à décanter

Propriété du solvant éther diéthylique :

- non miscible avec l'eau
- densités différentes
- solubilise mieux l'alcool benzylique

Manipulation : phase de manipulation sur l'ampoule à décanter : séparer les deux phases dans deux erlen meyer différents.(slide)

Lavage : Eliminer les impuretés solubles dans l'eau

Séchage : agent déssechant ($MgSO_4$) anhydre → "pulvérulent"

Evaporation du solvant slide : évaporateur rotatif

B) Extraction d'un solide

Essorage, lavage principe : essorer et laver les cristaux d'acide benzoïque sur un filtre Büchner.(slide : schéma filtre Büchner)

Manipulation : Filtration du solide sous Büchner

Etuvage : éliminer les traces d'eau dans les cristaux

II) Tests de pureté (9min)

A) Mesure de la température de fusion d'un solide

principe : comparer la température de fusion des cristaux d'acide benzoïque avec une valeur tabulée. (banc Kofler)(slide : principe du banc Kofler)

Manipulation : mesure de la température de fusion de l'acide benzoïque fait en préparation

B) Mesure de l'indice de réfraction d'un liquide

principe : comparer l'indice de réfraction de l'alcool benzylique) à une valeur tabulée (réfractomètre d'Abbe) (slide pour expliquer le fonctionnement)

C) La Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

principe : séparer des corps purs par migration d'un éluant sur une phase stationnaire par capilarité. L'éluant entraîne avec lui les espèces les plus solubles. → Eluant = cyclo-hexane + acetone

- préparation de la plaque
- préparation de la cuve
- déposition des espèces à migrer
- insertion de la plaque dans la cuve
- élution
- révélation
- interprétation quantitative avec mesure des rapports frontaux

III) Purification

A) La recristallisation (4min18)

principe : solubiliser à chaud l'acide benzoïque dans de le minimum de solvant de recristallisation (eau). Lorsque le mélange refroidit, l'acide benzoïque devient de moins en moins soluble et précipite tandis que les impuretés restent en solution. (slide : montage de recristallisation)

Manipulation : procéder à la recristallisation qui a été lancée en début de leçon et constater la cristallisation des cristaux d'acide benzoïque.

Essorage, étuvage : explication à l'oral du principe

B) La distillation(2min15)

Principe : Utiliser la différence de température d'ébullition entre l'alcool benzyllique (205C) et les impuretés (par exemple benzaldéhyde 179C). Les vapeurs contiennent principalement le composé le plus volatile. elles se condensent dans le réfrigérant droit et finissent dans le distillat. On a ainsi éliminé les impuretés du mélange à distiller. (slide : montage de distillation)

C) Rendement(1min30)

Rendement : Rapport de la quantité de matière de produit pur sur la quantité de matière maximale donnée par l'avancement maximal de la réaction.

(slide : tableau d'avancement.)

Calculer le rendement pour l'acide benzoïque et l'alcool benzyllique

Conclusion : (durée de la leçon : 36min)

(tableau récap)

Les techniques expérimentales présentées dans cette leçon sont résumées dans ce tableau. Le traitement d'un brut réactionnel commence par des étapes de séparation, viennent ensuite les contrôles de pureté, suivis si nécessaire, d'une étape additionnelle de purification. Il ne faut évidemment pas oublier de calculer le rendement de la transformation. Sachez aussi qu'il existe d'autres méthodes de séparations des produits mais que l'on ne rencontrera pas dans un laboratoire de lycée : par exemple, la chromatographie sur colonne. Enfin, une fois un produit purifié, il faut encore l'identifier : par exemple avec le tracé de spectres d'absorption IR.

Questions posées

Questions :

1) Pourquoi l'alcool benzyllique est plus soluble dans l'éther diéthylique que dans l'eau.

L'alcool benzyllique contient un cycle apolaire, aprotique qui ne peut établir des liaisons hydrogènes avec l'eau.

2) Sur la bouteille de l'éther diéthylique il y a écrit stabilized by BHT ça veut dire quoi ? C'est inquiétant ?
C'est pour éviter que l'éther diéthylique se transforme en un peroxyde avec l'air.

3) Pourquoi avoir choisi la réaction de Cannizzaro ?

Pour avoir un produit solide et un produit liquide afin d'illustrer plusieurs techniques expérimentales.

4)Différence entre une séparation et une purification ?

On fait une séparation pour isoler un produit de milieu réactionnel, alors que la purification aura pour objectif d'extraire les impuretés.

5)Comment savoir s'il n'y a que des produits dans le ballon ?

Il faudrait effectuer un suivi CCM

6)Au bout de combien de temps on arrête la manip ?

On effectue des CCM à répétition jusqu'à temps qu'elles indiquent qu'ils n'y a plus de réactifs

7)Le schéma sur l'ampoule à décanter montre la phase aqueuse est en dessous. Pourquoi ? Et vous avez des exemples de solvants plus dense que l'eau ?

Il faut raisonner en terme de densité : la densité de l'eau est supérieure à celle de l'éther diéthylique. Solvant moins dense que l'eau : le dichlorométhane, le chloroforme, mais on s'en sert pas en lycée.

8)Est-ce qu'il y a toujours un dégagement gazeux lors de la phase de dégazage (ampoule à décanter)

Oui il y a une enthalpie de mélange

9)Vous avez mis des gants, pourquoi ?

Je manipulais un solvant organique nocif et après j'aurais manipulé l'acide chlorydrique à 30%

10)Vous connaissez d'autre agents déséchants ?

Celui utilisé était le Sulfate de magnésium anhydre. Il y a aussi le sulfate de sodium anhydre.

Sulfate de sodium anhydre : c'est un acide de Lewis qui réagit avec les bases de Lewis (les amines par exemple) et forme des complexes de magnésium. On utilise alors dans ce cas le sulfate de sodium.

11)Vous nous avez montré un évaporateur rotatif, expliquez-nous le principe de l'appareil ? Pourquoi on réduit la pression ?

Rappel : L'évaporateur rotatif permet de faciliter l'ébullition du solvant en jouant sur deux paramètres : **la pression et la température.**

On réduit la pression interne dans le ballon afin qu'elle soit inférieure à la pression de vapeur saturante du solvant **Pint<P*** : le liquide se vaporise.

OR d'après la formule de Clapeyron, $dP^*/dT > 0$ pour l'éther diéthylique ; La pression est une fonction croissante de la température. Conclusion : Le bain thermostaté permet d'augmenter T donc augmenter P* afin que la condition Pint<P* soit plus rapidement, facilement réalisable ! :)

12)Souvent l'essorage et le lavage on appelle ça filtration, pourquoi ?

Essorage sous Büchner : le produit d'intérêt est le solide.

Filtration sous Büchner : le produit d'intérêt est le liquide.

13)On peut utiliser quel autre type de filtre ?

Verre fritté ; Il existe plusieurs types de porosité, cependant ils sont difficiles d'entretien.

14)Pourquoi +- 2°C sur le banc Kofler ?

Il y a une graduation tous les 2 degrés ?

15)Parfois on arrive à avoir des valeurs en dessous de la température tabulée. Comment vous expliquez ça ?
 $T_{fusion} < T_{fusion(tab)}$ car il reste des impuretés dans le produit synthétisé.**16)Un liquide impur a une température d'ébullition plus basse ou plus haute ?**

Les impuretés augmentent la température d'ébullition d'un liquide.

17) Savez-vous quel est le nom du phénomène Tfusion<Tfusion(tab) ?

Abaissement cryoscopique (c'est un critère entropique)

18) Pourquoi avez-vous hésité avant de nettoyer avec un coton ? Dans quel sens on nettoie un banc Koffler ?

Nettoyage du banc Kofler du chaud **VERS LE FROID.**

19) Comment marche un refractomètre ?

Selon l'indice optique du liquide, un rayon incident n'est pas dévié de la même façon. En faisant le réglage, on peut donc lire l'indice de réfraction.

20) Pourquoi avoir choisi ce mélange pour l'éluant.

On regarde les interactions avec les 2 phases : l'éluant (phase mobile) et la silice (phase stationnaire)

21) Connaissez-vous d'autres méthodes de chromatographie ? Servent-elles à la même chose ?

Choma sur colonne : permet de séparer

Chroma en phase vapeur : contrôle de pureté

22) Pourquoi on dissout les liquides également avant de faire une CCM ?

Pour ne pas qu'il y ait de longues trainées de tâche sur la plaque CCM

23) Est-ce bien de prendre la plaque de CCM à la main ?

NON la silice est un composé plutôt toxique et les éluants peuvent être irritants, toxiques etc !

24) Pourquoi avoir calculé les rapports frontaux ?

Si 2 éléments ont les mêmes rapports frontaux on aura a priori les mêmes espèces. En effet, les rapports frontaux sont tabulés **pour un éluant particulier**.

25) Est-ce que la solubilité augmente toujours quand la température augmente ?

Non exemple : les ions carbonatés --> le calcaire

26) Pourquoi avoir une ampoule isobare dans une recristallisation ?

27) Peut-on enlever d'autres types d'impuretés avec une recristallisation que ce qui est soluble dans l'eau ?

Oui, on peut libérer des impuretés prisonnières dans le solide

28) La distillation : c'est de la purification, de la séparation ... tout dépend de ce que l'on veut faire.

29) Distillation fractionnée. Quelle est la différence avec la simple ?

La distillation fractionnée est composée de plusieurs distillations simples. Elle permet de **purifier un brut réactionnel ou de déplacer un équilibre**. On utilise une colonne de Vigreux au niveau de laquelle s'établisse une succession d'équilibre liquide-vapeur. On récupère dans le distillat le composé le plus volatil.

30) Après la purification je passe tout de suite à l'identification ou à la pureté ?

Après la purification il faut **refaire un test de pureté** puis seulement passer à l'identification

Commentaires

Très bonne leçon. L'alternance tableau projection très bien.

Le point négatif : Aucune transition. Du coup ça faisait catalogue de méthode. Il faut donc

expliquer la raison/le but des méthodes utilisés.

Attention, pas de notes dans les mains surtout pour les définitions !!

Expérience 1 - Titre : Réaction de Cannizzaro

Référence complète : [Chimie organique expérimentale p301, M-Blanchard](#)

Équation chimique et but de la manip : (voir sur le livre pour la réaction) → Synthèse de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Nous n'avons pas mis 4x 30mL d'éther diéthylique seulement 3x15mL

Commentaire éventuel :

-Prendre une assez grande ampoule à décanter car il faut rajouter au moins 30mL d'éther diéthylique.

-Nous avons fait deux montages à reflux afin d'en mener un jusqu'à la fin pour calculer les rendements et faire les CCM

- Le deuxième montage à reflux permet de montrer en leçon les différentes techniques expérimentales.

-Pour illustrer la recristallisation, on peut utiliser directement de l'acide benzoïque industriel pour une question de gestion du temps (surtout que c'est simplement pour illustrer une technique expérimentale)

Phase présentée au jury :

-Extraction liquide-liquide

-Filtration Büchner (acide benzoïque)

-Recristallisation

-Mesure de la température de fusion de l'acide benzoïque

-CCM avec l'alcool benzylique

-CCM avec l'acide benzoïque

-Calcul du rendement pour le liquide synthétisé et le solide synthétisé

Durée de la manip : manipulation qui a guidé toute la leçon → voir le plan pour suivre les manipulations effectuées.

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Question AGIR : Vous êtes professeur en lycée et vous recevez un mot doux d'un de vos élèves. Que faites-vous ?

1) **Il ne faut pas être seul face à la situation :** J'en parle à la CPGE, certains collègues afin de se protéger vis-à-vis de l'élève.

2) **Clarifier** son rôle d'enseignant auprès de l'élève si cela recommence ou laisser couler s'il n'y a pas de représailles.

--

LC1 Titre : Séparations, purifications, contrôles de pureté

Présentée par : Camille

Correcteur : Clément Guibert

Date : 09/04/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Même s'ils sont abordés dans différents programmes de lycée (voir annexes) de manière assez claire et détaillée et qu'ils sont tous au pluriel, les différents termes du titre et les concepts qui y sont liés peuvent, selon moi, être exposés à des niveaux très différents, du qualitatif au quantitatif.

Néanmoins, selon moi, dans cette leçon, il est bon de garder en tête deux façons complémentaires d'aborder les choses :

- on propose ici une étude de procédés de fin de synthèse incontournables en chimie,
- pour éviter le catalogue et mettre mieux en perspective ces différentes techniques, on a recours à la mise en place de compétences sur le lien micro/macro dans la compréhension des interactions intermoléculaires et leur application dans des procédés en chimie. *Grosso modo*, on s'appuie à chaque fois sur des différences de propriétés liées aux interactions intermoléculaires (solubilité, température de fusion, d'ébullition...) d'un produit et d'une impureté/d'un solvant, que ce soit pour le séparer, pour en mesurer la pureté ou pour le purifier.

Il est adapté de contextualiser cette leçon dans la synthèse organique en chimie fine (médicaments, en particulier) mais il est également possible de la traiter sur des exemples de traitements de minerais.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan suivait naturellement le titre, il me semble adapté et même assez difficile de faire autrement. On pourrait néanmoins, explicitement ou non, ajouter une sous-partie introductory à chaque partie, qui aiderait à poser la problématique et à faire les transitions.

Attention néanmoins à ne pas adapter ses titres de parties à leur contenu : en particulier, la CCM permet d'analyser des solides comme des liquides.

Les exemples présentés et les expériences envisagées me semblent pertinents.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Selon moi, cette leçon est un moment idéal pour sensibiliser au fait que, tant que la pureté n'a pas été évaluée, la notion de rendement n'a pas de sens.

Par ailleurs, nous avons soulevé ensemble la question de la pertinence de présenter la réfractométrie pour caractériser la pureté d'un produit. En effet, contrairement à la mesure d'une température de changement d'état où la thermodynamique nous permet de prédire la variation de la température en cas de présence d'une impureté, ça n'est, à ma connaissance, pas le cas pour la mesure de l'indice de réfraction.

On peut cependant trouver pour certains mélanges des tables donnant ces indices pour toutes proportions et de là inférer le degré de pureté par rapport à l'écart à la valeur attendue (en tenant compte de l'incertitude de mesure), mais c'est probablement moins systématique que pour la mesure de température de fusion à l'aide d'un banc Kofler, par exemple.

Si cela vous intéresse, vous trouverez quelques compléments, notamment une loi empirique d'évolution de l'indice de réfraction avec la température ici :

<http://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/tips/refract.html>

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : extraction du diiode dans le cyclohexane

Remarque : dans le cadre de cette leçon, il est important de bien montrer l'utilisation de l'ampoule à décanter dans les règles de l'art.

Par ailleurs, selon le programme de STL, il est possible de traiter cette expérience quantitativement si on le souhaite, mais alors celle-ci risque de prendre beaucoup de temps.

Expérience 2 : synthèse de l'aspirine : essorage du brut, mesure de la température de fusion du produit, recristallisation de l'aspirine.

Remarque : dans l'essorage comme dans la recristallisation, il me semble important de bien commenter le rôle de la température.

Quant à la recristallisation, je vous conseille de bien en connaître le principe, en particulier le fait que, pour perdre le moins de produit possible qui resterait dissous dans le solvant froid, on introduit un volume minimal de solvant pour dissoudre le solide à température d'ébullition de solvant. Ainsi, on se place à saturation du produit lorsque sa solubilité est maximale.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Le ministre ou le recteur vous demande de lire un texte ou de respecter une minute de silence. Des élèves ont une attitude inappropriée. Comment réagissez-vous avec ces élèves ?

Il convient au mieux d'essayer de prévenir cette situation, en annonçant à l'avance ce qui va être fait et ainsi en pouvant anticiper d'éventuelles réactions hostiles avant le moment de l'hommage. Il s'agit ensuite d'argumenter en invoquant en particulier le respect pour les victimes, et non pas pour une cause. Sinon, en cas de crise, il faut faire sortir l'élève dans le couloir pour qu'il ne perturbe pas davantage l'hommage (et s'il ne sort pas, il faut faire appel à un Assistant d'Education).

Extrait d'*eduscol* :

Des élèves (et leurs familles) peuvent manifester une opposition à toute évocation à l'école de ces moments dramatiques. Les personnels pourront rappeler la nécessité :

- de rassurer les élèves par rapport à des événements qui ont un impact national et les rendre ainsi plus disponibles aux apprentissages scolaires ;
- de préciser le cas échéant la neutralité de l'école ;
- de rappeler la différence entre un délit pénal (appel à la haine, antisémitisme, apologie du terrorisme) et le droit à l'expression critique, même impertinente.

Des enfants peuvent tenir des propos manifestement hostiles ou inacceptables, légitimant, par exemple, l'agression de certaines personnes victimes des attentats. La référence à la réprobation collective, nationale et internationale, à l'autorité de l'Etat pour permettre le « vivre ensemble » doit

alors être évoquée, sans entrer en discussion polémique avec les élèves concernés. Les parents sont alertés, leur attention attirée sur la gravité des propos ou des attitudes de leurs enfants. Ils sont reçus par l'enseignant, le cas échéant accompagné d'un collègue et la situation rapportée aux autorités de l'école.

[Mobilisation pour les valeurs de la République] - Discours - Najat Vallaud-Belkacem - 13/01/2015

La difficulté pour les personnels des écoles et des établissements à gérer l'émotion face à l'innommable est établie. Cette difficulté, chacun, parents, médias, institutions, l'a ressentie. Il y a eu des incidents : une centaine a été remontée par le réseau rectoral, sans doute davantage. Tous ces incidents sont inacceptables. Ils ont fait l'objet de traitements immédiats, sous forme de dialogue éducatif et/ou de sanctions.

Je veux rappeler ici la nécessaire fermeté et le nécessaire travail d'éducation face aux propos et attitudes racistes et antisémites, face à la remise en cause du principe de laïcité et des principes et valeurs de la République. L'Ecole de la République et ses fonctionnaires ne tolèrent pas l'intolérable. Ils réagissent immédiatement, avec fermeté, souci d'éducation et conformément au droit, c'est-à-dire dans le cadre des règlements intérieurs des écoles et établissements. Lorsque les faits nécessitent des sanctions, celles-ci sont proportionnées aux fautes commises, et systématiquement accompagnées d'un travail éducatif vis-à-vis des élèves, et d'une association des parents au caractère éducatif de la sanction. Notre rôle est de maintenir ces élèves, au même titre que tous les autres, dans le système éducatif.

Ces incidents sont par ailleurs révélateurs de difficultés plus larges, qu'il nous faut savoir affronter collectivement. Il nous faut notamment apporter des réponses à un relativisme ambiant, incarné par deux symptômes, le « oui c'est grave, mais... » et le « deux poids, deux mesures ». Face à ces symptômes, je le répète, nous devons faire vivre la discussion et apprendre aux élèves, aux étudiants l'art de la dispute, l'art difficile du débat et du respect de l'autre.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Synthèses organiques impliquant au moins : une extraction liquide-liquide, une chromatographie et une recristallisation.

Expérience simulant le traitement d'un minéral (type bauxite).

Annexe (programmes) :

Programme 2019, 1^{ère} enseignement spécialité physique-chimie

B) De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques

Cohésion dans un solide. Modélisation par des interactions entre ions, entre entités polaires, entre entités apolaires et/ou par pont hydrogène.	Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.
Dissolution des solides ioniques dans l'eau. Équation de réaction de dissolution.	Expliquer la capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et à solvater les ions. Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau par une équation de réaction, en utilisant les notations (s) et (aq). Calculer la concentration des ions dans la solution obtenue.
Extraction par un solvant. Solubilité dans un solvant. Miscibilité de deux liquides.	Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités. <i>Comparer la solubilité d'une espèce solide dans différents solvants (purs ou en mélange).</i> Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide à partir des valeurs de solubilités de l'espèce chimique dans les deux solvants. <i>Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.</i>

B) Synthèses d'espèces chimiques organiques

Étapes d'un protocole.	Identifier, dans un protocole, les étapes de transformation des réactifs, d'isolement, de purification et d'analyse (identification, pureté) du produit synthétisé. Justifier, à partir des propriétés physico-chimiques des réactifs et produits, le choix de méthodes d'isolement, de purification ou d'analyse.
------------------------	---

- Proposer et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'une espèce chimique à partir de données de solubilité et de miscibilité.
- Mettre en œuvre des dispositifs de chauffage à reflux et de distillation fractionnée.
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique.
- Réaliser une chromatographie sur couche mince.
- Mettre en œuvre un dispositif pour estimer une température de changement d'état.

Programme 2010 TS :

Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Stratégie de la synthèse organique Protocole de synthèse organique : - identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ; - détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant ; - choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ; - choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ; - calcul d'un rendement ; - aspects liés à la sécurité ; - coûts.</p>	<p>Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux. Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées.</p> <p>Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.</p>

Analyse spectrale

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Spectres UV-visible Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques.</p>	<p>Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée. Exploiter des spectres UV-visible.</p>
<p>Spectres IR Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques. Mise en évidence de la liaison hydrogène.</p>	<p>Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels. Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide. Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.</p>

Programme 2010 T STL

Séparation et purification**Notions et contenus**

Réaction de dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.

Solution saturée et notion de solubilité.

Quotient de réaction et constante d'équilibre de dissolution.

Solubilité d'une espèce chimique dans l'eau.

Paramètres influençant la solubilité d'une espèce chimique en solution aqueuse :

- température ;
- composition de la solution.

Extraction d'une espèce chimique d'une phase aqueuse :

- par dégazage ;
- par solvant ;
- par précipitation.

Prévision de l'état final lors de la dissolution d'une espèce chimique dans l'eau.

Séparation et développement durable.

Réfraction, réfraction limite et réflexion totale.

Réfractomètre.

Capacités exigibles

- Illustrer expérimentalement la notion de solubilité.
- Montrer que lors d'une dissolution le quotient de réaction Q_r évolue vers la constante d'équilibre K et qu'il ne peut l'atteindre que si la quantité d'espèce apportée est suffisante.
- Associer solution saturée et système chimique à l'équilibre.
- Comparer et interpréter les solubilités de différentes espèces chimiques dans l'eau en termes d'interactions intermoléculaires et d'éventuelles réactions chimiques qu'elles engagent avec l'eau.
- À partir des caractéristiques de la réaction de dissolution d'une espèce chimique dans une solution aqueuse, prévoir les paramètres influençant sa solubilité (température, pH, ions communs).

- Proposer un protocole pour extraire une espèce chimique dissoute dans l'eau.

- Choisir un solvant pour extraire une espèce chimique et réaliser une extraction par solvant.

- Proposer ou suivre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.

- Prédire si la solution obtenue par dissolution d'une espèce chimique est saturée ou non en comparant Q_r et K . Confronter les prévisions du modèle de la transformation avec les observations expérimentales.

- Extraire des informations pour justifier l'évolution des techniques de séparation et repérer celles qui s'inscrivent davantage dans le cadre du développement durable.

- Relier les indices optiques des milieux à l'angle limite de réfraction.

- Déterminer la concentration en sucre ou en alcool d'une solution par une méthode réfractométrique.

LC1 Titre : Séparations, purifications, contrôles de pureté

Présentée par : Camille MERIDJA

Correcteur : Clément GUIBERT

date : 10/04/20

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Techniques exp en chimie	A-S Bernard	Dunod	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis : Techniques expérimentales de synthèse, notion de densité

Intro : Enjeu expérimental post-synthèse du contrôle des impuretés, en particulier dans la fabrication de médicaments.

I) Séparations

On distingue le cas où il y a des phases solides dans le milieu ou non.

1) Extraction liquide-liquide

En l'absence de phases solides

Description d'une expérience illustrative : extraction du diiode aqueux par du cyclohexane

Observation des deux phases dans une ampoule à décanter, interprétation.

→ extraction liquide-liquide

On répète l'opération plusieurs fois et on élimine l'eau avec un sel anhydre dont on se débarrasse par filtration, puis on élimine le solvant dans un évaporateur rotatif

→ on obtient le produit d'intérêt pur ou non.

2) Séparation liquide-solide

En présence de phases solides.

Distinction entre essorage et filtration

Description de l'essorage de l'aspirine après synthèse : essorage sous Buchner, rinçage du ballon

avec solvant, trituration sur le Buchner en lavant la phase solide à l'eau. Puis on place le solide à l'étuve.

Pour une filtration on se retrouve dans le cas précédent une fois le solide éliminé.

Il faut maintenant contrôler la pureté du produit.

II) Contrôles de pureté

1) Pureté d'un liquide

Présentation de la CCM

2) Pureté d'un solide

Contrôle de la température de fusion sur banc Kofler

Description de l'expérience avec de l'aspirine (T_{fus} tabulée = 135°C)

III) Purifications

1) Purification d'un liquide

Lavage d'une phase organique : on résolubilise le liquide organique et on refait un montage d'extraction liquide-liquide : ce sont les impuretés qui changent de phase.

Distillation : si le liquide impur contient deux composés de T_b suffisamment différentes on peut chercher à le purifier par distillation

2) Purification d'un solide

Technique de recristallisation, exemple de l'aspirine. Résolubilisation du produit et des impuretés à chaud puis recristallisation à froid du solide avec le moins d'impuretés possible

Conclusion : Ouverture sur la séparation d'énanthiomères

Questions posées**Précisément à quel niveau vous placeriez cette leçon ?**

Plutôt Terminale S, en STL on va plus loin avec de la distillation fractionnée, de la réfractométrie.

La réfractométrie ça permet de faire quoi ?**Est-ce qu'il y un message spécifique qui a guidé votre choix de techniques dans cette leçon ?**

Je me suis attaché à présenter des techniques canoniques classiques, en excluant par exemple la réfractométrie qui est très spécifique et qui n'est en général pas présentée dans les lycées hors STL

Pourquoi l'expérience du diiode est présentée comme une expérience prof ?

A cause du cyclohexane qui est toxique, volatile, suspecté d'être cancerigène.

Et le diiode c'est toxique ?

Les vapeurs de diiode, diiode solide, c'est un oxydant.

Pourquoi c'est intéressant pédagogiquement ?

Les deux phases sont colorées c'est très visuel.

Comment on peut expliquer ces couleurs ?

Dans l'eau ça forme de complexes, pas dans le diiode

Comment on peut expliquer à des élèves que tout le diiode ne passe pas dans le cyclohexane ?

C'est un équilibre associé à un coefficient de partage (ou plus avec les mains parler de la notion de solubilité (qui n'est pas absolument nulle dans l'eau)

Vous avez évoqué le « qui se ressemble s'assemble », comment on peut formaliser ça un peu plus finement au lycée ?

Interactions de VdW

Pourquoi vous avez évoqué l'utilisation d'eau froide pour l'essorage ?

En général la solubilité augmente avec la température

Est-ce que la CCM c'est uniquement pour les liquides ?

Non on peut l'utiliser pour des solides dissous dans de l'éluant.

Est-ce que c'est une technique qui permet d'être sûr de la pureté ?

Il y a des limitations, si le produit n'est pas coloré, n'absorbe pas dans l'UV...

Il y aurait d'autres techniques qui permettrait de vérifier qu'on a le bon produit ?

Techniques spectroscopiques

Ca marche toujours la séparation de deux produits de température d'ébullition différentes en chauffant ?

Problème du mélange homoazéotropique (par exemple eau-éthanol)

Quel est le rôle spécifique de la température dans la recristallisation ?

On se place à la température d'ébullition du solvant qui est la température la plus élevée qu'on peut obtenir ; dans très peu de solvant pour être à saturation.

Commentaires

C'est très pertinent de poser comme cadre la synthèse de médicaments. Ca peut aussi être le traitement des minéraux.

Attention à la CCM, très mauvaise idée de la présenter comme appliquée uniquement aux liquides.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Le ministre ou le recteur impose une minute de silence, des élèves ont une attitude inappropriée, comment réagissez-vous ?

Réponse proposée :

C'est une situation qui doit avoir été discutée auparavant avec les élèves, ainsi on désamorce les problèmes qui peuvent avoir lieu le jour J. On peut à la limite provoquer une discussion sur le pourquoi de la minute de silence, essayer de comprendre les idées/arguments de l'élève, le but est de provoquer un questionnement chez l'élève.

Si il y a tout de même des problèmes le jour J on prévient qu'il y aura des conséquences punitives.

Commentaires du correcteur :

LC 02 Titre : Polymères

Présentée par : Camille Meridja

Correcteur : Jules Schleinitz

Date : 05/12/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon a besoin de beaucoup de contextualisation, il s'agit plus d'une leçon de culture générale que d'une leçon où l'on développe des concepts ou des raisonnement scientifiques précis. Il faut donc adapter le format et soigner les quelques applications quantitatives et les définitions lorsqu'elles sont introduites. Le programme de terminale dit « La richesse des applications matériaux polymères organiques est présentée, en prise avec les problématiques sociétales actuelles et à venir ». Les concepts à aborder sont les différentes définitions relatives à la description d'un polymère (différence avec macromolécule), leur mode de synthèse et leur impact sociétal via leur propriétés physico-chimiques et leur cycle de vie.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

1. Plan

Plan proposé :

I. Définitions et Grandeurs Caractéristiques

1. Définitions introducives
2. Description d'une macromolécule
3. Description du polymère

II. Synthèse de Polymères

1. Synthèse du polystyrène : Polyaddition
2. Polycondensation

III. Propriétés physiques

Manque de temps pour développer correctement cette partie

Le plan proposé convient à mon avis à la fois au niveau attendu pour la leçon (lycée) et à ce que le programme peut attendre en termes de contenu, attention si la partie III n'est pas traitée, il manque la contextualisation chère au programme : « *La richesse des applications matériaux polymères organiques est présentée, en prise avec les problématiques sociétales actuelles et à venir.* » Le programme veut une contextualisation sociétale qui doit apparaître clairement dans les parties II et III. II sur les méthodes de synthèse utilisées (choix addition vs condensation permet de discuter de l'économie d'atomes), III sur les applications de ces matériaux dans notre environnement matériel artificiel et biologique.

Etablir un plan cohérent avec le programme officiel n'est pas forcément aisé puisque les programmes de lycée ne spécifient pas précisément ce qu'il est important de faire. L'option de se référer à ce qui a été fait les années précédentes en tenant compte des commentaires réalisés est

judicieuse à condition de se réapproprier la leçon. Ci-dessous, quelques captures d'écrans des programmes 2021 de physique-chimie et biochimie en terminale filières générales et technologiques. Ces éléments de programmes vous donnent des incontournables assez évidents :

- Identifier le motif d'un polymère
- Définir un polymère

Mais aussi des exemples de contextualisation possibles qui doivent être largement documentés dans les livres suivant le programme :

- ADN polymère de nucléotides
- Glycogène/amidon dans le stockage de l'énergie dans le vivant (intéressant dans la partie synthèse : polymérisation/dépolymérisation...)

Ces exemples ne peuvent être longuement développés mais apportent un plus dans l'objectif d'une contextualisation pertinente des différents exemples.

Sources : programme lycée général 2021 :

https://www.education.gouv.fr/pid285/bulletin_officiel.html?cid_bo=144027

Polymères.	Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule. Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères.
------------	---

Stratégie de synthèse multi-étapes Modification de groupe caractéristique, modification de chaîne carbonée, polymérisation .	Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions. Identifier des réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination.
---	---

S3.1 Propriétés et structure des acides nucléiques		
Représenter par un schéma les éléments structuraux de l'ADN permettant de mettre en évidence les liaisons hydrogène de la double hélice et les liaisons phosphodiester orientées.	<ul style="list-style-type: none"> - Polymère de nucléotides*. - Liaison hydrogène*. - A=T*. - C≡G*. - Orientation 5'→3**. - Liaison 	Exploitation de ressources documentaires pour comprendre la structure de l'ADN.

Condensation du glucose en glycogène	Définir un polymère. Reconnaître un polymère du glucose. S'approprier et analyser des documents relatifs au stockage des glucides par l'organisme, à leur teneur et au contrôle de la glycémie.
---	--

A titre indicatif le programme de PC sur les polymères, beaucoup plus développé est donné ci-dessous. Sans tenir compte des notions hors programme ou trop techniques pour un lycéen il donne une idée plus détaillée de ce qui peut être judicieux de présenter en tenant un discours adapté au public visé (lycée).

4.3 Matériaux organiques polymères	
Architecture moléculaire Macromolécules linéaires et réseaux Masses molaires moyennes en nombre et en masse d'un polymère non réticulé Indice de polymolécularité	Repérer l'unité de répétition au sein d'une macromolécule naturelle ou artificielle. Relier l'allure de la courbe de distribution de masses molaires à l'indice de polymolécularité. Distinguer interactions faibles et réticulation chimique. Déterminer l'état physique d'un polymère à la température d'étude.
Les différents états physiques Interactions entre macromolécules. Transition vitreuse. Polymère amorphe, semi-cristallin.	Déterminer l'état physique d'un polymère à la température d'étude.
Propriétés mécaniques Matériaux thermoplastiques Élastomères	Associer un diagramme de traction à un type de matériau à température fixée. Analyser une courbe d'évolution du module d'Young avec la température.

2. Choix des exemples

Le choix des exemples était varié, il est très important de parler des nombreuses applications des polymères, partout. C'est un sujet qui se prête facilement à une présentation abondante d'exemples passionnants, il ne faut pas s'en priver.

Les exemples de polymères discutés étaient : polystyrène expansé, nylon, PVC, caséine, petro polymères et biopolymères. On peut facilement introduire l'ADN, Et les polysaccharides pour illustrer les différentes propriétés en fonction de l'organisation des monomères : (le glycogène, l'amidon, le coton, la cellulose).

Récapitulatif de différents exemples de polymères du quotidien :

http://www-ics.u-strasbg.fr/IMG/pdf_Polymere_vie_courante.pdf

Polysaccharides :

<http://www.edu.upmc.fr/uel/biologie/biochimie1/apprendre/chapitre3>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Polysaccharide>

Différents types de plastiques utilisés :

Sur les différents objets en plastiques que vous utilisez tous les jours il y a un petit triangle constitué des trois flèches (attention cela n'a rien à voir avec une quelconque aptitude au recyclage du plastique, mais seulement du design de l'information pour ne pas trop effrayer le grand public...). Chaque chiffre correspond en fait à un type de polymère de plastique voici les :

- 1 : PET = Poly (téraphthalate d'éthylène) (PET), recyclable.
- 2 : PEHD (ou HDPE) = Polyéthylène Haute Densité, recyclable 1 fois sous forme de granules.
- 3 : PVC = Polyvinylchloride, recyclable après lavage et extrusion : formation de paillettes refondues ensuite.
- 4 : LDPE (ou PELD) = Polyéthylène Basse Densité, recyclé une fois pour des applications du type textile.
- 5 : PP = Polypropylène, recyclable lorsqu'il est produit par injection (blocs de plastique) non recyclable lorsqu'il est produit sous la forme de films.



- 6 : PS = Polystyrène : peut être recyclé mais en pratique ne l'est pas car le transport du polystyrène trop peu dense et donc trop peu rentable pour les communes et les industries. A nouveau, on n'obtient pas de polystyrène expansé après refonte du polymère donc il n'est recyclable qu'une fois.
- 7 : Autres

Les détails sur ces différents matériaux plastiques sont accessibles facilement sur leur pages Wikipédia, préférer la version en anglais pour plus de détails.

3. Choix des expériences

Les expériences choisies rentrent dans le cadre de la leçon.

Caséine :

Attention à bien l'introduire, ce choix de manipulation peut être un peu glissant dans la chronologie de la leçon, on parle ensuite de masse molaire moyenne en nombre et en masse et de polydispersité... Or la caséine est un des rares exemples de polymère monodisperse du fait de leur mode de production par transcription de l'ADN.

Synthèse polystyrène : OK

Vieille bouteille de styrène : OK

Synthèse nylon : OK

De manière générale la leçon peut s'accompagner de présentations de tous les matériaux qui nous entourent. Présenter les étiquettes de textiles et leur composition. Avoir sous la main un bout de polystyrène, un élastique, un sac plastique (un en LDPE et un biosourcé type amidon) du papier...

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

L'enjeu de cette leçon est la description des polymères (degré de polymérisation, mase molaires moyenne, ramifications) et de leurs propriétés (élasticité, états physiques). Ces nouvelles propriétés découlent du fait que les polymères du fait de leur structure microscopique ont des comportements différents des solides et des liquides.

Seuls les nouveaux concepts introduits doivent être détaillés toutes les connaissances déjà vu dans d'autres parties du programme en particulier les mécanismes de chimie organique ne doivent pas être trop détaillés.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Extraction de la caséine :

La manipulation convient. Le bain chauffant paraît compliquer la réalisation de l'expérience est-il vraiment nécessaire ?

Expérience 2 : Synthèse polystyrène :

Bien avec la comparaison avec le polystyrène pris en masse dans la bouteille de styrène. La présentation du styrène pris en masse peut être plus explicite en éclairant la bouteille peut être...

Calcul du rendement en masse bien effectué. Il faut ensuite conclure. Une mesure de la densité du polystyrène obtenu et une comparaison avec le polystyrène commercial peut être un bonus.

Il faut montrer au jury la précipitation lors de l'expérience et s'émerveiller.

Expérience 3 : Synthèse nylon :

Rentre bien dans le cadre comparaison polycondensation vs polyaddition. On peut prendre du temps pour parler de la méthode de synthèse, pourquoi est ce que l'on étire le fil ? pour avoir des chaînes les plus longues possibles et donc avoir une résistance à l'étirement très forte (liaisons covalents vs liaisons intermoléculaires...).

Pour plus de facilité technique préparez vos solutions dans des bêchers pour éviter la manipulation des grosses bouteilles de solvant qui ne sont pas pratiques et vous déstabilisent devant un jury.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Quelle attitude avoir en TP vis-à-vis d'un accident. ?

Dans l'ordre : Protéger la classe puis Alerter s'il y a des blessés puis Secourir. Connaitre les numéros d'urgence de l'établissement.

LC 02 Titre : Polymères

Présentée par : Camille Meridja

Correcteur : Jules Schleinitz

date :05/12/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Tout en un PC/PC*		Dunod 2014	
Chimie et physico-chimie des polymères	Fontanille, Gnanou	Dunod (2ème édition)	
Livre Physique Chimie 1ère STI2D/STL		Nathan	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée (STL)

Prérequis : -liaison covalente
 -liaison H
 -Interactions de VdW
 -groupes caractéristiques

Introduction : Branche de la chimie particulière, molécule de grande dimension et de grande masse molaire. Interactions donnant des propriétés thermiques et physiques notables. Exemples de polymères présentés, notamment morceau de polystyrène expansé

1 minute 30

I) Définitions et grandeurs caractéristiques

A) Définitions introducives

Macromolécule : molécule de très grande masse molaire composée à partir de motifs

individuels liés par liaison covalente (+odg masse molaire $\sim 10^5$ g/mol)

Exemple de macromolécule : PVC, polystyrène, nylon sur slide

Polymère : Matériau composé d'un ensemble de macromolécules composées à partir d'un même motif, et non nécessairement identiques

Classification des polymères (sur slide) : naturels, artificiels, synthétiques (avec exemple)

Manip : Extraction de la caséine du lait et calcul de concentration en caséine

$C_{exp}=186\text{g/L}$

$C_{tab}=30\text{g/L}$

11 minutes

B) Description d'une macromolécule.

Définition motif sur l'exemple du pvc

Degré de polymérisation $D_p = \text{masse macromolécule} / \text{masse motif}$

14 minutes

C) Description du polymère.

Répartition du D_p

Masse molaire d'une macromolécule bien définie mais le polymère n'est pas un corps pur

$M_n = m \text{ polymère} / n \text{ macromolécule}$

Schéma n en fonction de M

18 minutes

II) Synthèse des polymères

A) Polyaddition

Def: création de liaison entre deux molécules (monomères) sans émission de sous particules

Synthèse du polystyrène : présentation de l'étape de précipitation + filtration sur Büchner.Calcul du rendement : $r=51\%$

30 minutes

B) Polycondensation

Def : Création de liaison entre groupe fonctionnels de monomères avec émission d'une petite molécule

Manip : synthèse du nylon 6-10

35 minutes

III) Propriétés physiques :

Structure des polymères sur slide (linéaire, ramifié, réticulé).

Propriétés thermiques et mécanique évoquées rapidement (pensait ne plus avoir assez de temps)

36 minutes

Conclusion :

Utilisations multiples des polymères, mais possible problèmes environnementaux

37 minutes

Questions posées

- Pour le polystyrène, est ce que les interactions intermoléculaires sont plus importantes que pour le toluène ?
- Citer les propriétés physiques/thermiques qu'on peut attendre d'un polymère
- Comment est quantifiée l'élasticité ?
- C'est quoi un module d'Young ?
- Ordre de grandeur du module d'Young pour le polystyrène
- ça veut dire quoi polystyrène « expansé » ?
- Pourquoi la caséine précipite en milieu acide ?
- C'est quoi la caséine ? Il y a quel type de fonction ?
- Ca donne quoi amide+ acide ?
- Pourquoi utiliser un bain marie pour la caséine ?
- Pourquoi dites-vous qu'il faudrait ajouter plus d'acide si l'on fait l'expérience à température ambiante ?
- Il y a quoi majoritairement dans le lait ?
- Pourquoi n'avoir pas terminé votre expérience en filtrant alors ? (ndlr : le bécher contenant le lait a été malencontreusement renversé dans le bain marie pendant la présentation)

- Quel traitement faut-il appliqué à la caséine après filtration ?
- Donner des exemples de polymères dans la salle
- La laine c'est un polymère de quoi ? Quel est le motif ?
- Est-ce qu'on définit d'autre masse moyenne pour les polymères ?
- Placer sur votre schéma masse molaire en nombre et en masse sur votre schéma
- Pour le nylon, quel est le motif ? Ce répète-t-il vraiment ?
- C'est toxique le styrène ?
- Quel impact sur la santé ont les composés aromatiques ?
- Comment bien verser un produit ?
- Votre ballon était chaud ? L'avez-vous bien pris ? (ndlr :ballon pris avec des gants mais n'était pas vraiment chaud)
- Pourquoi le filtrat (du polystyrène) est trouble ?
- Pourquoi le polystyrène est blanc ?
- Qu'est-ce que ça veut dire un rendement en masse ?
- Rendement en masse théorique pour cette expérience ?
- Dans le cadre d'une polycondensation, peut-il être de 1 ?
- Dans un cadre écologique, quelle méthode de polymérisation faudrait-il privilégier ?
- Pourquoi on appelle ça du nylon 6-10 ?
- C'est toxique le nylon ?
- Et la phénolphthaléine ? Vous avez le droit de l'utiliser en lycée ?

Commentaires

Il faut bien répondre aux questions. Tu connais plein de choses c'est bien, mais il est impératif de les mettre en forme. Regarde l'auditoire, il faut parler plus fort et pas vers le tableau. Il faut écrire plus proprement et mettre de la couleur.

Il faut mettre en valeur ses expériences.

Les polymères c'est génial, il faut communiquer son enthousiasme sur les polymères en particulier pendant l'introduction. Ou au moins savoir faire semblant.

Je n'aime pas la définition de polycondensation, « émission d'un molécule » ça fait pas assez chimiste, parle de « production ».

La troisième partie est très importante, il ne faut absolument pas passer aussi vite dessus. Au besoin mieux vaut raccourcir la première partie.

Expérience 1 - Titre : Extraction de la caséine du lait

Référence complète : <http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf>

Équation chimique et but de la manip :

Extraction de la caséine du lait par précipitation

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Ajout de 10 mL d'acide acétique glacial dilué dix fois (grossièrement).

Simple lavage sur Büchner à l'eau distillée

Phase présentée au jury : Synthèse dans le lait (malheureusement échappé dans le bain marie), présentation du produit séché en préparation , calcul de la concentration massique en caséine avec le produit séché à l'étuve

Commentaire éventuel : On trouve une concentration énorme par rapport à la valeur tabulée (il n'y a pas que la caséine qui précipite+ certainement encore de l'eau malgré passage à l'étuve)

Durée de la manip : 2 minutes

Expérience 2 - Titre : Synthèse du polystyrène

Référence complète : JFLM 2 Chimie organique expérimentale p 105 (premier protocole, pas celui dans l'agar-agar)

http://toulouse.udppc.asso.fr/images/pdf/Cahier_de_laboratoire_ONC_2013.pdf

Équation chimique et but de la manip : Synthèse d'un polymère, le polystyrène, par polyaddition.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Montage avec un ballon tricol sur lequel on monte un réfrigérant à air (pour ne pas perdre les vapeurs de styrène lors de la phase d'ébullition). Ampoule de coulée avec 10 mL de toluène et un thermomètre (Température maintenue autour de 80°C)

Commentaire éventuel :

-Ne pas trop chauffer le ballon, sinon le styrène colle au fond du ballon

- Bien laver le styrène avant de faire la synthèse (protocole olympiades)

Phase présentée au jury : Précipitation du brut réactionnel dans de l'éthanol à 95°, puis essorage sur Büchner, trituration à l'éthanol pur, calcul du rendement .

Durée de la manip : 10 minutes

Expérience 3 - Titre : Synthèse du Nylon 6-10

Référence complète : JFLM 2 (Chimie organique) p 119

Équation chimique et but de la manip : Synthèse d'un polymère par polycondensation.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :Aucun

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Mélange des deux solutions, formation du Nylon à l'interface.

Durée de la manip : 3 minutes

Compétence «Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté»

Question posée : Une fiole se brise en TP , que fait vous ?

Réponse proposée :

Selon la dangerosité du produit :- on évacue la salle

-on fait nettoyer en veillant à ce que personne ne se blesse tout en gérant les élèves pour que le Tp continue dans de bonnes conditions

Commentaires du correcteur :

Ok

LC 3 Titre : Chimie durable

Présentée par : Éloïse MESTRE

Correcteur : N. LEVY

Date : 25/11/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon est l'occasion de présenter la chimie sous un aspect transversal au-delà des sciences fondamentales : rôle économique, sociétal et environnemental. À partir d'une iconographie un peu « coup de poing » sur les idées préconçues de la chimie, j'aborderais les différents domaines d'action d'un chimiste du XIXème siècle et donc d'illustrer les 12 principes de la chimie verte (par Anastase en 1997).

À partir de ces 12 principes, la leçon s'articule sur les illustrations les plus pertinentes : l'économie d'atome, la notion de catalyse, l'utilisation de solvants verts voire les manipulations sans solvant, la limitation des déchets, l'efficacité énergétique, la valorisation des « ressources ».

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

I/ Notion de chimie durable

II/ des synthèses durables (1/Solvant 2/ Économie d'atome 3/ Catalyse)

III/ Valorisation (1/CO₂ 2/Agroressources)

Le plan est cohérent ; les exemples bien choisis notamment le choix d'une condensation aldolique (synthèse de la chalcone) pour la synthèse sans solvant fait bien le lien avec l'économie d'atome.

La présentation comparée du procédé Boots / BHC pour la synthèse de l'ibuprofène est un exemple excellent que je garderai absolument.

Concernant la valorisation des ressources, les exemples ne manquent pas. On peut également faire le choix des biocarburants (voir sur le site CultureSciences-Chimie)

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Synthèse d'une chalcone (sans solvant)

Réaliser au mortier en direct. Prévoir tout de même un brut en préparation au cas où... Caractérisation par T_f et proposer un suivi ccm. Enfin, il est bien de prévoir la recristallisation pour purifier (solvant eau-éthanol), ce qui a manqué à mon avis.

Expérience 2 : Catalyse – dismutation de H₂O₂

Choix crucial car la catalyse est un notion essentielle en chimie verte.

J'ai regretté l'absence d'aspect quantitatif par mesure du volume de gaz dégagé et on peut ainsi comparer l'efficacité de différents catalyseurs. On en présente un devant le jury mais on montre les différents résultats obtenus lors de la préparation.

Expérience 3 : synthèse de la galalithe

Insister sur le choix entre denrée agricole consommable et synthèse. C'est également le cas des biocarburants de 1^{ère} génération : on « consomme » des aliments pour faire de l'essence... d'où les recherches sur les autres générations de biocarburants.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Propos injurieux ou diffamatoire à votre encontre sur les réseaux sociaux : rappel à la loi + signalement à la direction/CPE.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- 1/ Vous trouverez de nombreuses ressources concernant la chimie verte sur le site CultureSciences-Chimie, notamment sur les solvants / procédés BOOTS-BHC / biocarburants ...
- 2/ Au niveau expérimental, on peut aussi proposer une synthèse d'un ester en micro-onde (bas coût énergétique)
- 3/ synthèse en micro-onde avec économie d'atome : synthèse de Biginelli (Actualité Chimie n°330 mai 2009

LC 03 Titre : Chimie Durable

Présentée par : Eloïse Mestre

Correcteur : Nicolas Levy

date : 21/11/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique-Chimie TS – Hachette			
La chimie verte (culturesciences.chimie.ens)			
Un exemple de chimie verte : la synthèse industrielle de l'ibuprofène (idem)			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis :

- Chimie organique
- Solvant
- Catalyse

Introduction :

Chrono : 0 min

Comme vous avez pu le remarquer on est en crise écologique et le développement durable est une démarche voulant associer progrès économique, sociale et environnementale.

I/ La chimie durable

Chrono : 1 min

La chimie est un pôle économique et génère plus de 2000 miliards d'euros par ans dans le monde.

C'est un pôle social : permet de nous nourrir, crée des emplois, permet de soigner, consomme et produit de l'énergie.

Rôle environnemental important et à en particulier une mauvaise réputation. Quand on pense chimie, on pense rejets, on pense accidents industriels ... (cf slide)

La chimie a développé un pôle durable dans les années 90.

En 1991 : agence américaine pour l'environnement pose une première définition de la chimie verte (au tableau) : la chimie verte a pour but de promouvoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou de supprimer l'utilisation et ou la synthèse de substance dangereuses.

Cette définition est un peu trop globale et en 1998, Warner et Anastas ont introduits les 12 principes de la chimie verte qui sont les suivants : (cf slides)

On peut les regrouper en 5 domaines sur lesquels la chimie durable devra agir :

- L'énergie : réduire les coûts énergétiques des synthèses notamment.
- La matière première : Trouver des matières premières renouvelables et non nocives.
- La catalyse qui permettent de réduire le temps de réaction.
- Les solvants qui ont une importance cruciale
- Les produits finis et les déchets : les valoriser notamment.

II/ Des synthèses durables

1/ Les solvants

Ils vont permettre de mettre en contact les réactifs, c'est un support de réaction. Dans l'industrie chimique c'est souvent des composés organiques volatils (VOC) ce qui est un problème car ils posent des problèmes environnementaux et sanitaires : souvent inflammables et ou toxiques.

La chimie durable va donc chercher à minimiser l'utilisation de ces VOC.

Parmi les solvants, on peut citer : l'eau, les solvants ioniques, les solvants organiques et halogénés, et les fluides supercritiques.

Il existe également d'autres alternatives comme les réactions sans solvants. C'est ce qu'on va voir tout de suite avec la synthèse d'une Chalcone qui est très étudiée pour ses propriétés anticancéreuses. CF slide

Je vais vous montrer ça tout de suite sous hotte.

On a un mortier dans lequel il y a déjà la soude mise en poudre. On ajoute 10 mmol (1,2 mL) de C₈H₈O₂ avec une pipette graduée. On ajoute ensuite 10 mmol (1,3mL) de C₉H₁₀O

Chrono : 14 min

Maintenant on mélange avec le mortier, ce qui augmente la probabilité de contact.

On a effectué la même réaction en préparation. On voit apparaître un solide : la chalcone mélangé à des restes de NaOH et également des traces d'eau. Pour enlever le NaOH on a effectué un lavage à l'eau.

Pour vérifier sa pureté après séchage je teste sa température de fusion sur le banc kofler.

On obtient une température de fusion qui est de 92°C au lieu des 98°C théoriques. C'est dans les choux parce que le banc a été débranché avant d'arriver dans la salle.

Pour mesurer le fait qu'on ait très peu de sous-produits formés on a inventé le concept d'économie d'atome. Dans le cas de la chalcone, l'économie d'atome c'est le rapport des masses molaires des produits voulus sur la masse molaire des réactifs.

Ici l'économie d'atome est de 93,3%. Ce qui n'est pas si mal.

De manière plus formelle on peut donner 2 définitions équivalentes de l'économie d'atome :

- C'est le rapport des masses molaires des produits souhaités avec les masses molaires des réactifs pondérés par les coefficients stoechiométriques.
- C'est également le rapport des masses molaires des produits souhaités avec les masses molaires de tous les produits.

Chrono : 21 min

On a rencontré plusieurs mécanismes dans l'année. Notamment l'addition qui a une bonne économie d'atome. Car tout va dans le produit. Exemple ethanal + éthanol

Par contre on a des mauvaises économies d'atomes comme la substitution. (Exemple substitution d'un dérivé halogéné)

La réaction qui a la plus mauvaise économie d'atome c'est l'élimination.

Le concept d'économie d'atome s'illustre extrêmement bien avec la synthèse d'ibuprofène. Qui s'appelle le procédé de boots.

Si on calcule l'économie d'atome pour la synthèse de l'ibuprofène.

On obtient 40%. Donc 40% de la masse molaire des réactifs a effectivement servi à former notre ibuprofène.

Avec le nouveau procédé BHC, on a les deux mêmes réactifs qu'au départ. Mais on ne forme que des produits voulus. Donc ici notre économie d'atome est de 100%.

En fait ce procédé est nettement meilleur parce qu'elle est plus rapide, demande moins d'énergie et ne génère pas de déchets.

Tout ça c'est grâce à la catalyse.

Chrono : 29 min

2/Catalyse.

- On a une accélération de la réaction → Diminution de l'énergie consommée
- sélectivité augmentée → Diminution des efforts de séparation
- Utilise moins de réactifs.

On connaît 3 types de catalyse, la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique.

La catalyse enzymatique est en générale la plus recherchée, car elle se fait à température ambiante, est extraite de la faune et la flore et utilise des matériaux biodégradables.

Exemple avec la dismutation de l'eau oxygénée avec des enzymes contenues dans le navet.

III Valorisation des produits et des déchets.

1/ Resources.

On veut éviter l'utilisation de pétrole en tant qu'énergie, mais également en tant que source de réactifs chimiques. Mais le pétrole s'avère encore incontournable dans la synthèse de plastiques notamment.

Le premier plastique biosourcé provient de la galanith. On mélange du lait chaud et du vinaigre. (expérience)

C'est biosourcé mais non biodégradable. On peut en trouver qui sont biodégradables. On n'en présentera pas ici.

2/ Valorisation des déchets exemple du CO₂.

Depuis les différentes conventions sur le climat, les états cherchent à réduire leur empreinte de CO₂.

En fait le CO₂ produit peut être valorisé et réutilisé comme dans l'eau gazeuse, pour des transformation chimique, CO₂ supercritique pour décaféiner ou transformation biologique par des algues.

Conclusion :

La chimie verte n'est pas seulement un concept idéaliste. Elle va dans le sens de la rationalisation des procédés chimiques et pousse à faire des économies d'énergie et de réactifs.

Questions posées

- Vous avez appelé des composés organiques volatils VOC et non COV pourquoi ?
- Vous avez des exemples de solvants halogénés ?
- C'est nocif le dichlorométhane ? Si oui, pourquoi ?
- Que faut-il retenir sur l'utilisation des solvants ?
- C'est quoi des solvants ioniques ? Ca sert à quoi ?
- C'est quoi les deux réactifs pour former la chalcone ?
- C'est quoi leur famille ?
- C'est quoi le mécanisme ?
- Pourquoi la soude prend un H lors de la première étape du mécanisme ?
- Pourquoi il n'attaque pas un H ailleurs ?
- Pourquoi l'énolate n'attaque pas une autre cétone pendant le mécanisme ?
- C'est quoi la réaction entre l'oxygène négatif et l'eau ?
- C'est quoi le nom de la deuxième étape du mécanisme ?
- C'est quoi la force motrice de la crotonisation ? Qu'est ce qui fait que ça marche ? Pourquoi un OH part ?
- Comment caractériser la chalcone ?
- Comment la purifier ?
- Quel solvant on utiliserait pour faire une recristallisation ?
- C'est quoi boots et BHC ?
- C'est quoi le nom de la première étape du mécanisme de boots.
- Comment fonctionne un catalyseur ?
- C'est quel type de mécanisme les catalyses enzymatiques ?
- Pourquoi le lait caille en milieu acide ? Idem en milieu salé.

AGIR :

-

Commentaires

- Il y a tout ce qu'il faut mettre dedans.

- C'est assez bien de mettre les solvants en avant
- C'est bien l'ibuprofène
- C'est un peu trop désincarné.
- Faut montrer l'enjeu écologique de l'ibuprofène
- La catalyse très bien.
- En économie d'énergie, faire une synthèse au micro-onde c'est pas mal.
- Faut être au point sur les agrocarburant de 1ere 2^{nde} et 3^{ie} génération
 - o Première génération : ca empêche de manger.
 - o Seconde génération : Valorisation des déchets.
 - o Troisième génération : Les algues. Ca ne consomme aucune surface agricole, on les nourrit au CO₂, on les fait huiler.
- Déçu par le manque d'ambition du caractère quantitatif.

Expérience 1 - Titre : Synthèse de la chalcone sans solvant

Référence complète : 40 expériences illustrées de chimie générale et organique (Elodie Martinand Lurin, Raymond Grüber – p254

Phase présentée au jury : introduction des réactifs dans le mortier et obtention de la chalcone..

Caractérisation de la chalcone au banc Köffler (séché préalablement à l'étuve)

Durée de la manip : 3-5 min

Expérience 2 - Titre : dismutation de l'eau oxygénée.

Référence complète : 100 manipulations de chimie organique et inorganique (J.Mesplède) (p266) et chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre (J.Girard) (pp 200-201)

Équation chimique et but de la manip :

Pour la leçon, on ne présente que la catalyse enzymatique (peroxodismutase du navet) qui combine les aspects catalyse, et chimie douce Nous avons ajouté le suivi du volume de O₂ émis au cours du temps présenté dans la seconde référence.

Phase présentée au jury : tout

Durée de la manip : 4 min

Expérience 3 - Titre : Synthèse de la Galalithe

Référence complète : -

Équation chimique et but de la manip :

Lait + vinaigre → Lait caillé

Filtré sur büschner et sécher en étuve.

Commentaire éventuel :

Long à faire sécher, s'y prendre tôt.

Phase présentée au jury :

Produit sec présenté au jury et introduction des réactifs dans un bescher sous agitation. (Büchner s'il y a le temps).

Durée de la manip : 2 min

Expérience 4- Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

- **Question posée :**

- Tu découvres en surfant sur le web qu'il y a une page qui t'es consacrée et qui est injurieuse. Tu découvres en surfant sur le web qu'il y a une page qui t'es consacrée et qui est injurieuse. Que fais-tu ?

Commentaires du correcteur :

- Il y a un rappel à la loi → Diffamation publique (= dire qqch qu'on ne peut pas affirmer). Il y a également l'injure publique dont la jurisprudence est assez large et couvre ce types de cas de figure.
- Ca serait dangereux que ça ne reste qu'entre vous.
- Même si c'est élogieux, le site n'a pas lieu d'être. En tant que fonctionnaire de l'état je n'ai pas besoin qu'on me félicite.

LC 3 Titre : Chimie durable

Présentée par : Raphaël Leriche

Correcteur : Jennifer Dupont

Date : 22/05/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le programme concerné par cette leçon est surtout celui de terminale S :

Apport de la chimie au respect de l'environnement Chimie durable : - économie d'atomes ; - limitation des déchets ; - agro ressources ; - chimie douce ; - choix des solvants ; - recyclage. <i>Valorisation du dioxyde de carbone.</i>	Extraire et exploiter des informations en lien avec : - la chimie durable, - la valorisation du dioxyde de carbone pour comparer les avantages et les inconvénients de procédés de synthèse du point de vue du respect de l'environnement.
--	---

Programme de sciences physiques et chimiques en laboratoire de première STL :

Recyclage des substances chimiques. Principes de la chimie verte, impact environnemental, économique et social.	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier et justifier le mode d'élimination d'une espèce chimique en se référant aux données de sécurité. - Appliquer les principes de la chimie verte pour choisir parmi différents procédés de synthèse ou d'analyse.
--	--

Programme de STL SPCL terminale :

Séparation et développement durable	<ul style="list-style-type: none"> - Extraire des informations pour justifier l'évolution des techniques de séparation et repérer celles qui s'inscrivent davantage dans le cadre du développement durable.
--	--

Bilan de matière lors d'une électrolyse. Applications courantes des électrolyses à la synthèse	<ul style="list-style-type: none"> - 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 applications courantes des électrolyses : synthèse de métaux, de produits minéraux et organiques, stockage 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 (matières premières renouvelables, non-consommation de ressources fossiles, absence de sous-produits carbonés).
---	---

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Synthèses inorganiques industrielles : aspects cinétiques, thermodynamiques, environnementaux.</p> <p>Un exemple de synthèse inorganique au laboratoire : la synthèse des complexes. Complexe, ion ou atome central, ligand, liaison.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Analyser un ou plusieurs procédés industriels de synthèse d'une même espèce chimique en s'appuyant sur les principes de la chimie verte : <ul style="list-style-type: none"> . matières premières, . sous-produits, . énergie, . catalyseur, . sécurité. - Reconnaître dans un complexe : l'ion ou l'atome central, le ou les ligands, le caractère monodenté ou polydenté du ligand. - Décrire l'établissement de la liaison entre l'ion ou l'atome central et le ou les ligands selon le modèle accepteur-donneur de doublet électronique. - Écrire l'équation de la réaction associée à la synthèse d'un complexe.

Il faut en introduction dire que la chimie fait partie intégrante de notre quotidien (diapo avec images de cosmétiques, textiles, agronomie...) mais l'image de la chimie s'est dégradée et apparaît auprès du public comme une industrie polluante et dangereuse (thalidomide, DDT, Seveso, AZF...). Dates sur ces scandales et sur les mesures prises. On peut faire une frise avec des dates pour que ça soit visuel.

Il faut ensuite définir ce qu'est la chimie durable, et montrer les 12 principes de la chimie verte. Je pense qu'il faut énoncer le lien chimie verte/durable pour être clair, on peut dire que c'est équivalent (voir Chimie verte, concepts et applications, Augé).

Il est indispensable dans cette leçon d'introduire l'économie d'atomes EA, et de faire les calculs sur les expériences choisies. Il faut prendre des exemples de synthèses de chimie verte, c'est bien de les comparer avec des synthèses moins vertes : procédé Boots/BHC pour l'ibuprofène, synthèse au micro-onde/reflux. Pour la synthèse de la chalcone sans solvant, il faut parler de la dangerosité des solvants usuels pour faire ressortir l'avantage de cette synthèse. On peut montrer aussi les étiquettes des produits ou solvants, et pour chaque synthèse revenir à la diapositive des 12 principes de la chimie verte et checker ceux qui sont respectés.

On peut aussi parler de ressources différentes (agro ressources) et de la valorisation des déchets (CO_2 : solvant, microalgues...).

On peut en conclusion évoquer le contrôle qualité (présent dans le programme de terminale S) du nitrate (polluant pour les eaux) dans les engrains par exemple.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé est :

I. Enjeux de la chimie moderne**1. Développement durable****2. Les principes de la chimie durable****II. Des synthèses durables****1. Le rôle du solvant (Synthèse de la chalcone)****2. L'économie d'atomes (BHC/Boots ibuprofène)****3. Economie d'énergie (Dismutation de l'eau oxygénée par une enzyme d'un navet, Synthèse de l'hydrobenzoïne méso)****III. Un regard neuf sur les ressources****1. Revalorisation du CO****2. Exemple d'un plastique biosourcé (Etude d'un lait)**

Le plan convient, les exemples et les expériences sont bien choisis, mais il y a trop d'expériences. On pourrait déplacer l'expérience de la dismutation de l'eau oxygénée par le navet dans la 3^e partie pour parler des agro ressources et en même temps de la catalyse, et enlever l'expérience du lait.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

- Rapport de jury 2019 : « La leçon concernant la chimie durable est souvent traitée de manière superficielle alors que des attentes précises tant en termes de contenu que d'activités expérimentales sont explicitement décrites dans les programmes. » Il faut faire attention à cette leçon !
- Bien se préparer à des questions de mécanismes réactionnels sur l'aldolisation (chalcone), sur la tautométrie céto-énolique (racémisation de la thalidomide) et sur les synthèses de l'ibuprofène.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :**Expérience 1 : Synthèse d'une chalcone****Référence : Protocole dans dossier appelé chalcone 1-4**

Synthèse sans solvant, pour laquelle l'économie d'atomes est très bonne aussi. Le seul sous-produit est l'eau. On peut aussi montrer les étiquettes des réactifs utilisés. Cette synthèse est très intéressante dans cette leçon, il peut être bien de revenir à la diapo sur les 12 principes de la chimie verte et de checker les principes respectés. Bien évoquer la toxicité de certains solvants pour montrer que c'est un avantage (dichlorométhane, cyclohexane...). Le protocole dans un mortier est présent aussi dans *Manipulations commentées de chimie organique*, Jacques Drouin.

Etre au point sur le mécanisme d'aldolisation/crotonisation pour cette expérience.

Expérience 2 : Dismutation de l'eau oxygénée par une enzyme d'un navet

Référence : demander à Raphaël

Cette expérience sert à montrer la catalyse, et utilise aussi une agro-ressource pour faire cela. On peut comparer cette expérience à la dismutation de l'eau oxygénée par FeCl_3 , pour montrer l'intérêt des agro ressources. Cependant, il faut bien défendre cette manipulation, car le fait que l'eau oxygénée se dismute est indésirable.

Retour d'oraux 2019 : « l'expérience de dismutation n'avait pas trop sa place ici car on préfère former de l'eau oxygénée que réaliser la réaction de dismutation. »

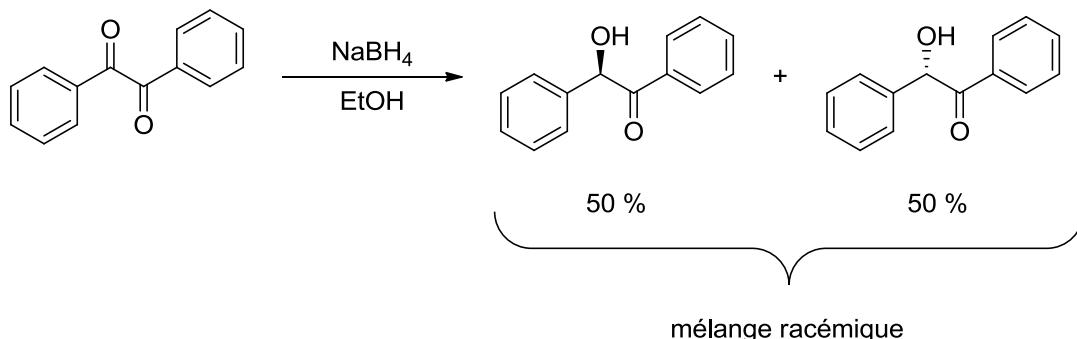
Expérience 3 : Synthèse de l'hydrobenzoïne méso

Référence : Protocole dans pdf Xavier Bataille p.18, explication acidification dans pdf Complement_TP_micro_onde

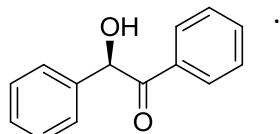
Cette expérience sert à montrer l'économie d'énergie en utilisant un micro-onde. Être au point sur le chauffage micro-onde pour les questions. C'est très bien de comparer ceci à un montage à reflux qui utilise plus de puissance électrique et plus d'eau pour le réfrigérant (quoiqu'en industrie ou en laboratoire, on peut avoir des réfrigérants à air qui n'utilisent pas d'eau, ou une circulation d'eau qui est réutilisée et n'est pas gâchée).

Il faut être conscient que cette réaction est stéréosélective : on forme le composé méso (savoir ce que ça veut dire !) alors qu'on pourrait *a priori* former les composés (R,R) et (S,S). Ceci est expliqué par le modèle de Felkin-Anh qui n'est pas au programme, mais voici une explication rapide pour info :

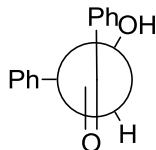
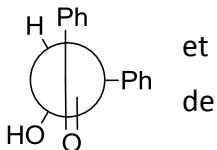
La première étape est la suivante :



On obtient un mélange racémique. Pour savoir comment attaque le 2^{ème} hydrure, on peut se rapporter au modèle de Felkin-Anh. Celui-ci indique que les conformations les plus stables sont celles pour lesquelles le plus gros groupe (ici Ph) est perpendiculaire au groupe carbonyle. Il y en a 2 pour la molécule



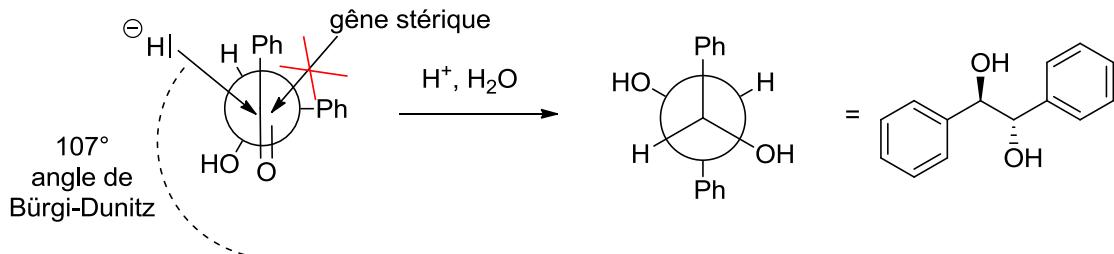
Il s'agit de
L'attaque



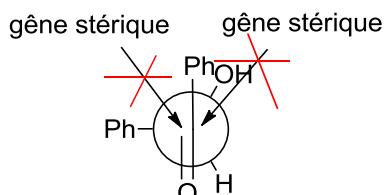
l'ion hydrure se fait avec un angle de 107° par

rapport au carbonyle. L'attaque qui présente le moins de gêne stérique est la suivante :

Conformation réactive :



L'attaque sur l'autre conformation présente trop de gênes stériques :



En appliquant le même modèle sur l'énantiomère, on obtient aussi le composé méso.

Expérience 4 : Etude d'un lait

Référence : <http://www.slampert.com/Activites%20pedagogiques/TPONC2.pdf>

C'est une expérience marrante de chimie verte et qui pose un regard neuf sur les ressources, mais je pense que pour coller au programme il vaut mieux parler d'agro ressources, issues de l'agriculture.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Les REP bénéficient de plus de ressources. Pensez-vous que ceci est une rupture d'égalité ?

C'est plus un respect de l'égalité car pour être au même niveau que les autres, ils ont besoin de plus de moyens (moins d'élèves par classe par exemple).

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- Ester de poire au micro-onde, Barbe p 76 + Daumarie p 13 (catalyse homogène + micro-onde)
- Couplage enzymatique, Martinand-Lurin p 370 (agro ressources + catalyse)
- Obtention et étude d'un biocarburant : le biodiesel, Barbe p 89 + BUP n° 904, mai 2008
- Précipitation de la caséine, physique-chimie TS spé Sirius 2002
- Dismutation de l'eau oxygénée par FeCl₃, Microméga physique-chimie TS enseignement spécifique, 2012

- Synthèse parallèle basée sur la réaction multicomposants de Biginelli, Actualité chimique n° 330, mai 2019
- Ester de lavande au micro-onde, La chimie expériemntale – Tome 2, Chimie organique, Le Maréchal (catalyse homogène + micro-onde)
- Hémisynthèse de l'aspirine (http://www.physagreg.fr/CoursTS/Chimie/TP/Chimie-TP14-hemisynthese_aspirine.pdf) ou d'autres protocoles sur internet
- Chimie verte, Concepts et applications, Augé
- Chimie verte, chimie durable, Antoniotti
- Culture sciences chimie verte <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-chimie-verte-1055>
- Microméga physique-chimie TS enseignement spécifique, 2012
- Synthèse organique sous micro-ondes en absence de solvant : Un procédé efficace pour la chimie verte, Actualité chimique n° 272, février 2004 (pour des détail sur la chauffage micro-onde)
- Dosage du nitrate dans un engrais, Porteu de Buchère p 243 (info pour conclusion)

LC 4 Titre : Synthèses inorganiques

Présentée par : Rémi METZDORFF

Correcteur : N. LEVY

Date : 21/11/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon trouve son cadre dans les programmes de TSTL-SPCL. Elle couvre à la fois des notions de chimie industrielle et de chimie des complexes au laboratoires. Enfin l'ouverture vers la bio-inorganique / bio-mimétisme est attendue. Dans ce contexte, après une introduction clarifiant ce qu'on appelle la chimie inorganique (penser à présenter des illustrations iconographiques), la leçon s'articule autour de l'étude d'une synthèse inorganique industrielle puis au laboratoire et enfin une ouverture vers l'aspect bio-inorganique.

Concernant la partie « industrielle », vous devez être au clair sur deux synthèses essentielles : celle de l'eau de Javel et celle de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch). La première est, à mon avis, celle à présenter car elle permet de faire des expériences illustratives (voir ci-dessous), la seconde fera très certainement l'objet de questions du jury. [Référence : Bottin-Mallet Tome 2]

Concernant la partie « synthèse de complexe », plusieurs études sont possibles (Fe(acac)_3 / Fe(oxalate)_3 etc etc ...) Faire le choix d'un exemple et le mener de bout en bout (expérience quantitative, analyse par spectrophotométrie etc etc...)

Enfin sur l'aspect bio-inorganique, il m'apparaît que deux exemples sont intéressants à présenter : le cis-platine et l'hème de l'hémoglobine. **En choisir un** et le détailler. Toujours éviter de vouloir tout présenter et donner l'impression de survoler.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Le plan est

I/ Synthèse du dichlore (1/en laboratoire 2/à grande échelle 3/ synthèse de l'ammoniac)

II/ Les complexes (définition et synthèse de fer oxalate)

III/ Complexes bio-inorganiques (1/hémoglobine 2/ Cis-Platine)

Quelques remarques :

- La synthèse de l'ammoniac est de trop (il faut connaître les grandes lignes car cela sera très certainement l'objet de questions) mais se concentrer sur la synthèse de l'eau de Javel et rendre l'expérience présentée quantitative (voir dans la discussion sur les manipulations)
- Pour la synthèse de complexe, l'analyse par spectrophotométrie est à effectuer. Cela ajoute une vraie plus-value à la leçon. Les complexes sont en général « colorés » et réalisent de nombreuses transitions énergétiques qu'on peut caractériser par spectro

- Au niveau bio-inorganique, ne traiter qu'un des deux exemples mais être davantage précis.
- Enfin (et surtout) comme toute leçon de lycée, **il faut en introduction présenter une iconographie qui suscite l'envie !** Ne pas rester dans un discours introductif trop formel et trop abstrait.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Électrosynthèse de l'eau de Javel

Attention à lancer cette expérience au préalable

Cette expérience a uniquement été présentée sur son aspect qualitatif. À mon avis, il faut la rendre quantitative en réalisant le titrage de la solution d'ions hypochlorite formée par iodométrie. Cela permet d'accéder notamment au rendement faradique. [Référence : Cachau RedOx]

Cette expérience de « laboratoire » permet de fixer les idées pour présenter l'aspect industriel de « cette synthèse » qui a en fait pour objectif de synthétiser le dichlore (dont l'utilisation principale sert pour la synthèse du PVC) conduisant à l'eau de javel par barbotage dans la soude. Faire le lien avec différentes méthodes (membranes, cathode Hg etc ...) [Référence : Bottin-Mallet Tome 2 + site web eurochlor]

Expérience 2 : Synthèse du fer oxalate

Bon choix. D'autres synthèses sont envisageables ($\text{Fe}(\text{acac})_3$ par exemple).

À mon sens, il faut ajouter l'analyse par spectrophotométrie !

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

La réflexion porte sur l'apport de l'expérimental au sein d'un enseignement scientifique.

Pour certains élèves, cet aspect concret, visuel permet de clarifier un discours abstrait et donc de les « raccrocher » au cours.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

1/ Site web : www.eurochlor.org

2/ *Cours de Chimie Tome 2 – Bottin-Mallet*

3/ *Des expériences de la famille RedOx – Cachau*

4/ Idée d'expérience bio-mimétique + explication sur l'hème de l'hémoglobine :

« **Métallation de la mésotétraphénylporphyrine** », *Florilège de chimie pratique*

LC 04 Titre : Synthèses inorganiques

Présentée par : Remi Metzdorff

Correcteur : Nicolas Levy

date : 21/11/19

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Buchère, P.-D. Epreuve orale de chimie. Dunod edition (2017).			
Cachau-Hereillat, D. Des expériences de la famille Réd-Ox. De boeck edition (2011).			
Fosset, B., Baudin, J.-B., and Lahitète, F. Tout en Un Chimie PC-PC*. Dunod edition (2014).			
Fosset, B., Baudin, J.-B., and Lahitète, F. Tout en Un Chimie PCSI. Dunod edition (2016).			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée (STL)

Prérequis : Dosage par titrage, Structure de Lewis, constante d'équilibre, électrolyse.

Lancement des deux expériences : synthèse de la javel et synthèse de l'oxalatofer III

Synthèses inorganiques : obtention de composés chimiques qui n'implique pas de modification de chaînes carbonées.

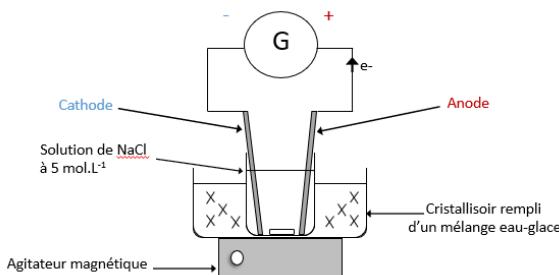
Domaine très large, ça peut être des synthèses très simples ou très complexes comme on le verra dans la leçon.

I - Synthèse du dichlore (2 min)

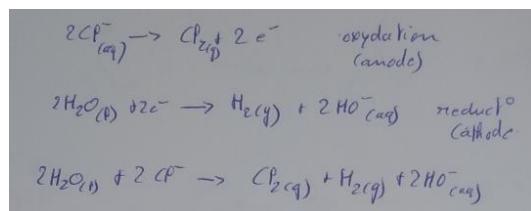
I.a - Synthèse en laboratoire

On peut l'obtenir par électrolyse de saumure (eau salée), c'est l'une des deux expériences lancées en début de leçon.

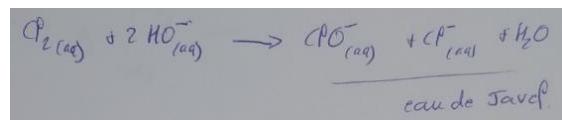
Schéma de la synthèse de la javel :



Demi équations de réaction :



En milieu basique le dichlore va se dismuter pour former des ions ClO^- et des ions chlorures (Cl^-).



On va mettre en présence l'eau de javel par de l'iodure de potassium qui va donner du diiode. (sous la hotte)

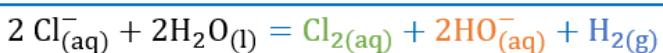
On se rend bien compte que cette expérience est inadaptée à une production massive d'eau de Javel.

I.B - Synthèse à grande échelle

Animation de la production de synthèse du dichlore ([lien](#))

On récupère l'eau de javel, mais aussi du dihydrogène et de la soude ! C'est donc un procédé très intéressant.

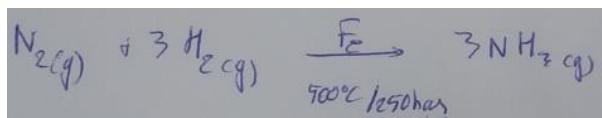
Il existe d'autres procédés :



Processus	Avantages	Inconvénients	Production en Europe (%)
Cellule à mercure	Dichlore de haute pureté Soude concentrée	Consommation énergétique élevée Utilisation de mercure	0
Cellule à diaphragme		Consommation énergétique élevée Diaphragme souvent en amiante	10
Cellule à membrane	Séparation des produits Consommation énergétique modérée	Nécessite une purification du dichlore	85
Autres			5

A l'échelle mondiale le dichlore représente 70 millions de tonne par an. Il sert pour l'eau de javel, l'acide chloridrique ou le PVC.

I.C Synthèse de l'ammoniac (11 min)



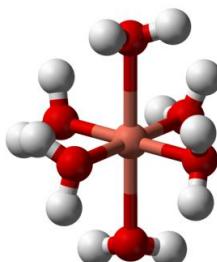
Les conditions expérimentales sont très difficiles (500°C/250 bar). On produit 100 millions de tonnes par ans, ce qui correspond à 1-2% de la production mondial en énergie soit plus de 100 réacteurs EPR.

Il existe des solutions pour consommer moins d'énergie avec des catalyses enzymatiques, qui sont très dures à faire, ou encore avec des complexes. On va s'y intéresser de plus près.

II - Les complexes (13 min)

Complexes : Edifices polyatomiques constitués d'un centre métallique et entouré par des ligands.

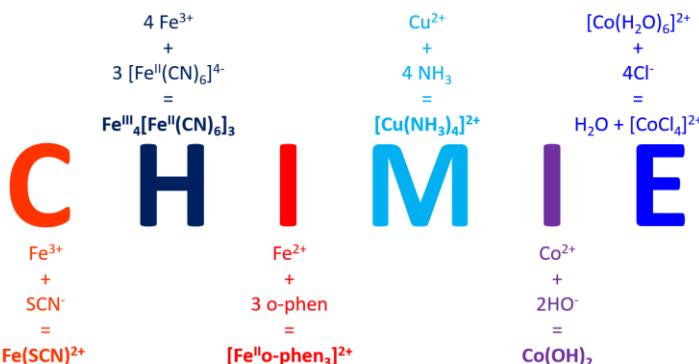
- Ion hexaaquatcuivre (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;
- Cation central : Cu^{2+} ;
- Ligands : H_2O .



Le nom complexe vient du fait que l'on avait du mal à comprendre leur structure parce que les liaisons de coordinations ne correspondent pas aux liaisons que l'on connaissait (métalliques, covalentes...).

Centre métallique : cation de métaux de transition.

Expérience : utilisation des complexes pour faire apparaître le mots chimie.



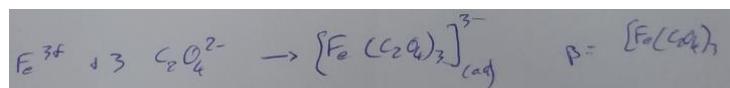
Les propriétés (fortes couleurs) des complexes dépendent des ligands qui entourent le cation.

Ligand : espèce riche en électrons ex : H_2O , HO^- , CN^-

Densité du ligand :

- il est monodente s'il n'établit qu'une liaison avec le centre métallique. Ex : CN^-
- il est polydentate s'il établit plusieurs liaisons avec le cation centrale (ex : ion oxalate, éthylénediaminetétraacétique (EDTA)) .

Pour chaque complexe, on peut lui associer une constante de formation :



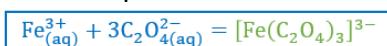
C'est la synthèse que l'on a lancé en début de leçon.

II.B - Synthèse d'un complexe (23 min)

Expérience : on mélange des ions fer3 (chlorure de fer) avec des ions oxalates. On obtient une solution verte que l'on peut récupérer par filtration bûchner. Filtration et récupération du produit.

Slide avec explication de l'expérience et les résultats. On obtient un rendement (obtenu pendant la préparation) de 79%.

Vérification de la stoechiométrie de ce complexe.



$$n^{\max} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$$

$$m_{\text{complex}}^{\max} = n^{\max} M_{\text{complex}}$$

$$\eta = \frac{m^{\exp}}{m_{\text{complex}}^{\max}} = \frac{5,9}{7,4} = 79 \%$$

Tout d'abord on veut observer l'hydratation du complexe. Pour cela, on a chauffé (en préparation) le complexe à une température supérieur à 100 degrés pour que les molécules d'eau s'évaporent.

On observe une perte de 8% de masse pour 11%. On attribue ça à l'étuve où l'on avait séché préalablement le produit qui était trop chaude.

Maintenant on va doser les ions oxalates, pour vérifier la structure. On effectue le dosage avec du permanganate de potassium.



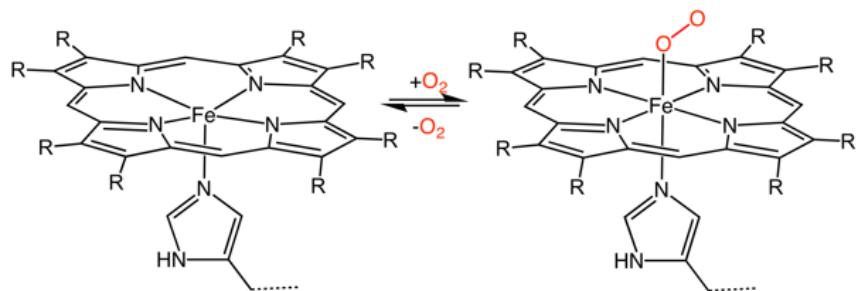
	$2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 10\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$					
E.I.	n_{Mn}	n_{ox}		0	0	excès
Equivalence	$n_{\text{Mn}} - 2x_{\text{eq}} = 0$	$n_{\text{ox}} - 5x_{\text{eq}} = 0$		$2x_{\text{eq}}$	$10x_{\text{eq}}$	excès

$$n_{\text{ox}} = \frac{5}{2} n_{\text{Mn}} = \frac{5}{2} [\text{MnO}_4^-] V_{\text{eq}}$$

Expérience : réalisation du dosage. $V_{\text{eq}} = 12.4 \text{ mL}$. On en déduit : $n_{\text{ox}} = 2.8$. Ce qui nous donne un 3 ions oxalates.

III - Complexes bioinorganiques (34 min)

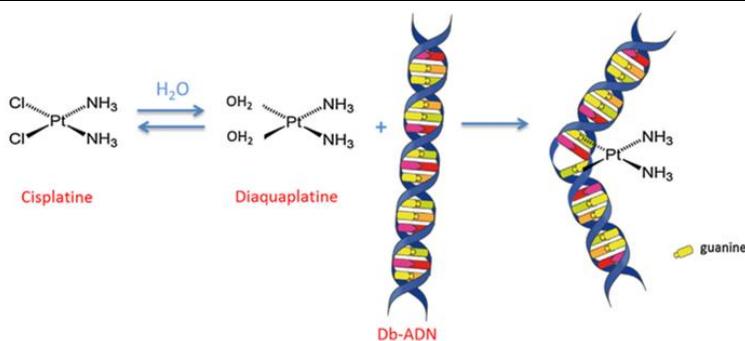
III A - Hémoglobine



Le dioxygène vient se lier au fer. Cette réaction est réversible, donc dans les milieux faibles en O₂, il sera relâché. On peut donc alimenter les cellules en dioxygène.

Il se trouve que les ligands cyanato et monoxyde de carbone ont une affinité beaucoup plus élevée avec le fer que le dioxygène. Quand ils sont présents, ils empêchent donc le dioxygène d'arriver dans nos cellules. Ce qui explique leur dangerosité.

III B - Cisplatine (36 min)



Le complexe vient brisé l'ADN et empêche le cancer de se reproduire.

Conclusion

Au cours de cette leçon on a vu les synthèses de dichlore et de l'ammoniac ainsi que l'utilité des complexes pour les synthèses industrielles.

Questions posées

1 Vous avez dit que l'on réalisait une électrolyse et que l'oxydation avait lieu à l'anode. Est-ce que c'est toujours le cas ?

Oui, oxydation à l'anode. Borne + des piles et borne - des électrolyses.

2 Quel est l'intérêt de produire du dichlore?

Permet de produire du PVC.

3 Ca veut dire quoi pvc ? Comment on fait du PVC, quel monomère de départ on utilise pour faire du PVC ?

PVC : Polychlorure de vinyle

PVC : On part d'un alcène $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$. On fait un amorçage radicalaire, pour créer un radical qui sépare la double liaison on fait du A et un point radicalaire ? et ça s'enchaîne....

Le $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ est obtenu après le craquage du pétrole : il reste des petites molécules dont l'éthène. On lui ajoute du dichlore, et on extrait HCl et on obtient le départ pour le PVC

Comment on synthétise le nylon ?

Amidation successive (avec une double fonction chlorure d'acyle), on ajoute un diamine. On fait des estérifications de chaque côté.

Quelle sont les trois grandes familles de synthèse de polymère ?

Anionique, cationique et radicalaire (PVC).

Pourquoi le dichlore se dismute ?

Il forme deux produits : un de degré d'oxydation supérieur et un inférieur.

Vous dite que le dichlore n'existe pas pour certaine zone de pH ? Vous pouvez le montrer ?

Schéma E-pH du dichlore.

Comment est-ce que l'on obtient ces pentes ? Vous pouvez donner un exemple ?

Avec la formule de Nernst.

Qu'est-ce qu'on fait des concentration autre que H_3O^+ ?

Elles sont fixées arbitrairement par la concentration de tracé.

Vous avez fait une expérience qualitative du dichlore, comment on aurait pu la rendre quantitative ?

On l'a fait en préparation. ON met des ions iodure en excès qui donne des ions triiodure que l'on dose avec du thiosulfate.

Quel est le nom de ce type de titrage ?

Titrage indirect

Qu'est-ce que ça permet de quantifier ?

Le rendement de l'électrolyse.

D'où vient le nom de l'eau de javel ?

Parce que ça a été synthétisé à Javel en France.

Pourquoi est-ce que la réaction n'est pas spontanée. Pourquoi à ton besoin de faire une électrolyse ?

Pourquoi est-ce que l'on ne produit pas de sodium ?

Dans le protocole avec le mercure, on produit du sodium. Pourquoi ?

Il y a une des électrodes qui est en mercure.

Qu'est ce que ça change de changer d'électrode ?

Comment ça s'appelle le procédé de la synthèse de l'ammoniac ?

Le procédé Haber-Bosch

L'un la trouvé (1910) l'autre la fait de façon industrielle (1930). Ils ont tout les deux eu le Nobel.

A quoi ça sert l'ammoniac ?

Les explosifs. Aménagement du téritoire (la conquete de l'ouest)

Ensuite les engrais.

A quoi servait le dichlore avant de servir pour le pvc ?

Blanchiment, ou le gaz de combat.

Quel est le degré d'oxydation du fer dans votre complexe ?

3

Est ce que vous pouvez représenter ce complexe ? En structure VSEPR ?

Est ce qu'il y a des stéréoisomères possible ? Est-ce que le complexe pourrait être chiral ?

Non.

C'est quoi la chiralité pour les carbones ?

Il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Est-ce que vous avez présenté un complexe qui a un aspect chiral ?

Le cisplatine.

Quelle autre méthode de caractérisation aurait pu être utilisée ?

Spectroscopie UV visible

Pouvez-vous écrire les demi équations redox de votre dosage ?

Oui.

Quel est la grandeur thermo qui permet de voir si on forme des complexes ou pas ?

La constante de formation.

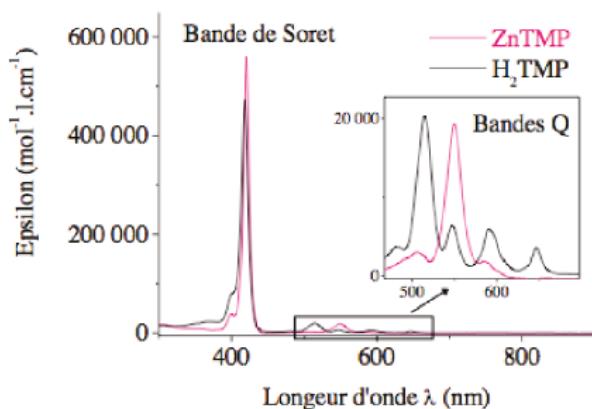
Tu nous a présenté l'hémoglobine. Ça porte un nom ces structures sans le cation ?

La porphyrine.

On peut caractériser ça comment ?

Par spectroscopie, on a changement de couleur.

En général ce type de structure, ça à quoi comme type de diagramme d'absorption ?



Pour le cisplatine. Comment est-ce que ça marche ?

Le cancer c'est une prolifération. La réPLICATION de l'ADN fait partie du processus de réPLICATION. Le cisplatine déforme l'ADN et empêche la réPLICATION sa réPLICATION.

Contre quel cancer ça marche ?

Principalement pour le cancer des testicules. Avant le taux de mortalité était de 95%. Grâce à cette thérapie on le soigne 90%.

De quoi dépend la constante d'équilibre ?

Que de la température !

Commentaires

T'es extrêmement robuste aux questions. Je suis satisfait de ce que j'ai vu, je n'aurai pas parler de la synthèse de l'ammoniac.

C'est dommage de ne pas rendre quantitative l'expérience de l'eau de javel. Avec le rendement faradique.

Je n'aurai pas fait de petit trois, mais le rendement faradique à la place.

J'aurai changé l'intro aussi. Son intro est trop aride. Faire un power point avec qu'est-ce que le monde inorganique avec une slide avec les complexes, l'ammoniac, le chlore, le cisplatine, la porphyrine...

Le grand 2. La synthèse est bien. Celle-ci elle est cool pour le rendement et la stœchiométrie, donc top.

Le trois est au programme ! Il faut le faire.

Il manquait la caractérisation UV de la porphyrine.

Dans la partie bio, je ne présenterai qu'un des deux, mais j'en parlerai plus. En présentant l'hémoglobine libre (florilège de chimie pratique).

Livre très bien Bottin/Mallet/Fournié pour tous ces trucs.

Expérience 1 - Titre : Synthèse de l'eau de Javel par électrolyse de NaCl

Référence complète : Cachau-Hereillat, D. Des expériences de la famille Réd-Ox. De boeck edition

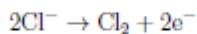
(2011).p.337 ;

Équation chimique et but de la manip :

On peut synthétiser le dichlore par électrolyse de la saumure. Sur la cathode on observe la réduction de l'eau :



et sur l'anode l'oxydation des ions chlorure :



L'équation bilan de l'électrolyse est donc :



Sous agitation, on peut ainsi dissoudre le dichlore dans une solution basique qui conduit par dismutation à :



Phase présentée au jury :

- lancer l'électrolyse dès le début de la leçon ;
- mettre en évidence la formation de ClO^- avec l'iodure de potassium + empois d'amidon ;



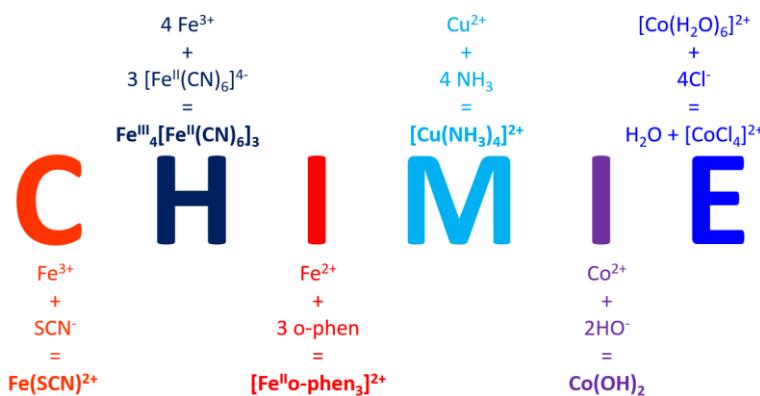
- comparer à un prélèvement avant l'électrolyse et un prélèvement de la préparation.

Durée de la manip : 15 minutes

Expérience 2 - Titre : _ Révélation de quelques cations métalliques de transition

Référence complète : Buchère, P.-D. Epreuve orale de chimie. Dunod edition (2017). p.263

Équation chimique et but de la manip :



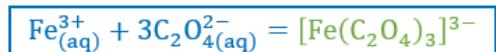
Phase présentée au jury : Révélation des couleurs

Durée de la manip : Immédiat devant le jury. En préparation 1h de préparation pour faire les solutions.

Expérience 3 - Titre : Synthèse du complexe $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ [Buc17] p.291.

Référence complète : Cachau-Hereillat, D. Des expériences de la famille Réd-Ox. De boeck edition

Équation chimique et but de la manip :



Puis dosage avec du MnO_4^-



	$2MnO_4^-_{(aq)}$	$5C_2O_4^{2-}_{(aq)}$	$+ 16H^+_{(aq)}$	$\rightarrow 2Mn^{2+}_{(aq)}$	$+ 10CO_2(g)$	$+ 8H_2O(l)$
E.I.	n_{Mn}	n_{Ox}		0	0	excès
Equivalence	$n_{Mn} - 2x_{eq} = 0$	$n_{Ox} - 5x_{eq} = 0$		$2x_{eq}$	$10x_{eq}$	excès

$$n_{Ox} = \frac{5}{2} n_{Mn} = \frac{5}{2} [MnO_4^-] V_{eq}$$

Phase présentée au jury : Lancement de l'expérience en début de leçon. Le dosage est réalisé en leçon. LE rendement et l'estimation du nombre de molécule d'eau ont été faite en préparation.

Durée de la manip : 5 min en leçon pour le dosage. En préparation : 1h30

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Quel est l'intérêt d'une formation expérimentale dans un cours de science ?

Réponse proposée :

C'est grâce aux observations de la nature, que l'on vient comprendre des choses.

On pourrait prendre des vidéos. Pourquoi est-ce que l'on doit faire des tps ?

Il y a l'implication de la part des élèves qui n'est pas la même. Ils ne sont pas spectateurs. Ils sont actifs.

Pour certains élèves, l'expérience permet de les reconcentrer.

Commentaires du correcteur :

LC : 05 Titre : Stratégie et sélectivité en synthèse organique

Présenté par : Quentin Berrahal

Correcteurs : Jean-François Olivieri

Date : 23/01/2020

Compte-rendu de leçon de chimie

Avant de débuter la correction, il est rappelé que l'épreuve de l'oral de la mineure est celle où l'on mesurera avant tout votre démarche pédagogique au cours de la leçon et votre capacité à placer la leçon dans des séquences de cours cohérentes d'où la présence de l'inspecteur. La rigueur et le contenu sont certes importants mais ne seront pas les principaux aspects pris en compte. L'accent doit donc être mis sur les prérequis qui doivent être liés avec précision au contenu de la leçon.

Rappels de définitions, concepts à aborder lors du montage :

Le choix a été fait par l'agrégatif de se placer dans le cadre du programme de **TleS**. Nous nous restreindrons à cette possibilité sachant que le programme de **STL** est aussi adéquat (cf compte rendu 2018-2019).

Le BO (ci-dessous) présente les concepts clefs à aborder. Une attention toute particulière a été donnée à la mise en place de la capacité à **analyser de manière critique** un protocole et de savoir mesurer quels sont les avantages et inconvénients des méthodes.

Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux

Notions et contenus	Compétences exigibles
Stratégie de la synthèse organique Protocole de synthèse organique : - identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ; - détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant ; - choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ; - choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ; - calcul d'un rendement ; - aspects liés à la sécurité ; - coûts.	Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux. Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées. Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.
Sélectivité en chimie organique Composé polyfonctionnel : réactif chimiosélectif, protection de fonctions.	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. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole.</i> <i>Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournis.</i>

Une façon appropriée de construire votre leçon, est de commencer par donner des exemples de chimie **pharmaceutiques** ou autres où la sélectivité peut jouer un rôle majeur. Le programme aborde la synthèse peptidique, la sélectivité peut être aussi abordée dans quelques réactions de biochimie vues dans le programme de SVT (**exemples de collaboration avec d'autres matières**, tiré du rapport jury 2019). Ceci permettra de faire le lien avec d'autres disciplines ce qui pourrait être bien vu. Quelques exemples concrets sont listés ci-dessous :

- médicaments : vitamine C(SS:Inactif, R:actif), Ibuprofène(S:antalgique, R:non actif), Thalidomide (S:Tératogène, R:Sédatif)
- matériaux : Caoutchouc (Z-polyisoprene: élastique) / Gutta-Percha (E-polyisoprene : cassant),

- biologie : enchaînement séquence de l'ADN, ARN, protéines,

Une synthèse ne peut être sélective que par le choix d'étapes de synthèse et de traitement permettant de garantir un **rendement** adéquat et une bonne **pureté** du produit final. Les contraintes sont dès lors économiques, sécuritaires et environnementales (cf *Économiser les ressources et respecter l'environnement* du BO). Ceci passe par un **cahier des charges**. Il ne faut donc pas hésiter à présenter un cahier factice introduisant les contraintes liées à la synthèse de votre aspirine : les réactifs, le solvant, le catalyseur, leurs coûts, leurs impacts environnementaux (origine pétrochimique, pertes d'atomes, rendement énergétique), la chimio-sélectivité.

Les caractérisations doivent être présentées, si possible avec de l'**infrarouge** et de la **RMN** qui peuvent être tirés de ressources bibliographiques ou de simulation. La caractérisation n'est pas une fin en soi, elle doit démontrer que vous répondez aux contraintes de pureté imposées par votre cahier des charges. Les présenter dans la partie consacrée à la pureté est essentiel.

L'objectif de votre leçon est de faire acquérir des compétences critiques des protocoles à vos élèves. Il est possible lors de la présentation de la leçon de présenter des **extraits de deux protocoles expérimentaux** et de suggérer les améliorations qui peuvent être apportées. Ceci peut être fait par exemple pour les conditions de CCM en tentant de **rationaliser le choix des conditions d'élusants**.

La discussion sur les critères cinétiques et thermodynamiques est à mon sens à éviter, ce sont des concepts basés sur des fondements théoriques trop éloignés des connaissances d'un élève à ce stade. Une démarche intuitive basée sur un cadre expérimental semble la plus appropriée.

Autres définitions abordables ou à connaître :

La **protection des fonctions** n'est pas évidente à introduire pour les synthèses classiques comme l'aspirine ou le paracétamol. Elles nécessitent d'être introduites de manière plus rigoureuses. Un processus en trois étapes : **protection, étapes d'intérêts, déprotection**. Ceci impose de présenter les conditions opératoires pour lesquelles le groupe protégé est inerte. Il semble plus approprié de l'aborder comme ouverture à la leçon.

Les concepts présentés ci-dessous sont un compendium des directions que peuvent prendre les questions du jury, elles doivent vous permettre de répondre aux questions. Tout n'est pas à connaître mais savoir que ça existe peut vous être utile car cette leçon reste un « fourre tout » regroupant de nombreuses problématiques.

Les concepts de **régiosélectivité** et **stéréosélectivité** sont à connaître, ainsi que la manière de les quantifier et des exemples typiques de niveau classe préparatoire (plutôt BCPST) sont à avoir en tête :

- **chimiosélectivité** :
oxydation au chrome (conditions Collins-Sarett), réduction au NaBH4, hydrogénéation par le nickel de sabatier et le palladium de Lindlar
- **régiosélectivité** :
hydrobromation et hydratations des alcènes (Markonikov), élimination (Saïtsev)
- **stéréosélectivité** :
hydrogénéation des alcènes, époxydation des alcènes (syn-additions), hydrobromation des alcènes, inversion de Walden (SN2)

Vous devez être capable de restituer proprement ces quelques exemples de niveau L1/L2.

La **catalyse** se prête particulièrement bien à cette leçon. Le programme de BCPST vous permet d'aborder différents type de catalyse (**hétérogène & homogène**) qu'il est important d'avoir en tête :

- Hydrogénéation des alcènes ;
- Tétraoxyde d'osmium pour l'époxydation des alcènes, catalyse acide/basique.

Il est essentiel d'avoir en tête que le catalyseur **ne fait qu'accélérer une réaction en créant des intermédiaires réactionnels de plus basse énergie**. C'est donc un tout autre chemin réactionnel qui est initié par l'ajout de celui-ci. Son rôle n'est pas seulement de l'ordre cinétique, mais il peut servir à engendrer de la sélectivité, comme l'illustre l'exemple typique de l'**hydrogénéation catalytique en chimie** ou le rôle des protéines en biochimie (ex : **PFK** phosphofructokinase pour la dégradation des sucres, **RuBisCo** l'enzyme la plus **abondante** sur Terre dans la photosynthèse, etc)

Il faut si possible avoir quelques idées sur la chimie verte, notamment à une époque où ce sujet est devenu socialement important. Les **principes de la chimie verte (1999)** de **Anatas et Warner** sont une ligne directrice pour le chimiste. Il existe de nombreux indicateurs possibles qui peuvent permettre de quantifier l'adéquation de votre synthèse. Ils ne sont pas à connaître mais savoir que cela existe peut montrer à moindre coût que vous êtes au fait des enjeux de la chimie d'aujourd'hui.

Les principes de la **rétrosynthèse** sont à maîtrisé : **synthons, déconnexions, produit cible, flèche rétrosynthétique**, etc sont des termes qui peuvent être abordés durant la séquence de discussion avec le jury. Il faut donc être capable de réaliser une déconnexion sur les réactions que vous employez. Ceci s'inscrit dans une approche **top-down** de l'élaboration d'une séquence réactionnelle.

N.B. Attention au vocabulaire employé, la **purification** porte le nom d'**isolement/purification** dans le programme de TleS. Il n'y a pas de différence du point de vue conceptuel et seul le terme de purification existe pour IUPAC. On parle à la limite de **traitement/purification** pour discriminer chronologiquement. Purifier signifie séparer votre échantillon du reste pour un en faire un unique corps pur. Une extraction liquide-liquide est donc une étape de purification.

Avis sur le plan proposé, choix des expériences :

I/ Stratégie de synthèse

1. Avant la synthèse
2. Pendant la synthèse
3. Après la synthèse

II/ Sélectivité

1. Réactifs chimiosélectifs
2. Protection des fonctions

Ce plan a déjà été employé par le passé. De mon point de vue, ce plan est inadéquat. Il est d'ordre chronologique et ne fait ressortir aucun concept. Le BO insiste sur une approche beaucoup plus documentaire or ce plan focalise la partie documentaire au début de la leçon ce qui empêche d'avoir un vrai directeur tout le long de la leçon.

Afin de pallier ceci, le plan suivant peut servir de base de départ. Ce plan ne doit pas être chronologique dans ses intitulés mais doit porter l'élève à **élaborer des choix**. Vous devez donc construire votre discours sur les **contraintes** que vous impose le cahier des charges et les solutions accessibles au chimiste. Ceci permettra de répondre aux **compétences exigées** à un élève du secondaire.

Prérequis : Nomenclature officielle, étiquettes de sécurité, montage à reflux, banc Köffler, CCM, IR, RMN, masse molaire, tableau avancement, ...

Intro : Enjeux de la sélectivité, stratégie de synthèse élabore un plan de synthèse répondant aux contraintes du cahier des charges. Le cahier des charges de votre synthèse

I/ Elaboration d'une stratégie de synthèse

1. Analyse rétrosynthétique → identification des réactifs possible, réponse au cahier des charges
2. Elaboration d'un protocole modèle → identifier les sous-produits possiblement formés, les phases de traitement/purification, les conditions de sécurité associé à chaque réactif, les caractérisations possible de la pureté. Ceci doit permettre d'identifier les étapes d'un protocole : réaction, traitement, caractérisation du brut, purification, caractérisation du purifié. Adéquation du protocole répondant aux contraintes du cahier des charges et aux contraintes. Les manipulations liées aux protocoles peuvent être lancé lors de la présentation du protocole

II/ Adéquation de la synthèse au cahier des charges

1. En terme de sélectivité

Analyse séquentielle CCM, Tf, IR, RMN dans un ordre logique permettant de conclure sur la pureté de votre échantillon.

2. En terme de quantité de matière

Tableau d'avancement, calcul d'un rendement. Il faut bien insister sur le calcul à posteriori de l'analyse de pureté car sinon ça n'a pas de sens de calculer un rendement.

III / Outils du chimiste en synthèse

Cette partie est une analyse de document. Elle doit donc être une grosse ouverture sur le travail préalablement accompli en montrant ce qui est fait dans le monde réel. Je conseille donc de présenter un pannel de 2/3 documents sur le sujet qui vous convient le plus : la **chimiosélectivité** ou la **protection de fonction**. L'analyse des documents doit être fait selon la démarche **OHERIC (Observation, Hypothèse, Expérimentation, Résultat, Interprétation, Conclusion)**. Il ne faut pas hésiter à diversifier les sources bibliographiques pour enrichir votre discours d'illustration.

Tout les exemples sont facile à trouver dans les livres de TleS que ça soit pour les protocoles, les fiches sécurités, etc.

Remarque sur des points spécifiques de la leçon : Cette leçon est avant tout pratique, peu de concept théorique sont à introduire. Il s'agit de les réinvestir autour de l'**élaboration** et l'**interprétation** d'un protocole expérimental simple.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Synthèse de l'aspirine

Obj.: Cette synthèse est pertinente, elle doit donc cependant reposer sur une comparaison entre plusieurs voies de synthèses afin de déterminer laquelle est la plus rentable

Phases de manipulations :

- CCM + révélation UV : Co-dépôts à employer. Un **calcul des rapports frontaux** doit être systématiquement fait car c'est des points largement exigés aux élèves.
- Filtration sur Büchner : Bien montrer le respect des étapes, 1-Mouillage et mise en place du vide, 2-Dépot, 3-Titruration et lavage à froid des cristaux, 4-Récupération du produit puis fin de l'aspiration. Attention, le lavage à froid empêche de solubiliser le produit d'intérêt alors que les **impuretés sont solubles** dans toute condition de température. Il n'y a pas de « recristallisation » comme commenté par l'agrégratif.
- Banc Köffler : **Etalonnage** à faire avant le passage, il faut cependant préciser que vous l'avez fait et indiquer **la température de l'étalon**. Attention à votre rigueur et aux **quantités déposées**. Dans le cas présent, ceci a conduit à des erreurs de mesure à cause de la remonté capillaire du produit fondus sur le produit sec.
- Recristallisation : Attention à la quantité d'éthanol introduite, il en faut un miniumum pour la solubilisation du produit. Une attention toute particulière doit être donnée aux conditions de sécurité. L'arrivée et départ d'eau doivent être éloignées des sources de chaleur, le chauffe-ballon installé démarré seulement après allumage de l'arrivée d'eau. Le refroidissement doit être au moins démarré sinon vous n'allez pas au bout de l'expérience, comme ce fut le cas ici.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- Livre de Tle S pour la construction des synthèses et des parties I et II,
- Chimie3, introduction à la chimie inorganique, organique et chimie physique, Andrew Burrow,
- site de la société chimique de france <http://www.societechimiquedefrance.fr/ressources.html?lang=fr>,
- l'elementarium <https://www.lementarium.fr/>,
- culture science chimie <http://culturesciences.chimie.ens.fr/> pour l'intro, III et conclusion. Il y a quelques articles sur la chimie verte et les principaux accidents industriels (AZF, ..). Il me semble inutile que vous alliez voir les livres sur la thématique, souvent orientés synthèse,
- Livres de BPCST + Rabasso L1-L3 pour les réactions de bases à connaître pour les questions. Le PCSI, 1^{er} année, Schott au chapitre rétrosynthèse pour l'essentiel sur la rétrosynthèse.

LC 5 Titre : Stratégies et sélectivités en synthèse organique (lycée)

Présentée par : Pierre-Eloi Nielsen

Correcteur : Anne-Sophie Bernard

Date : 3/04/20

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon rentre parfaitement dans le programme de Terminale S qui demande d'effectuer une analyse critique de protocoles (types d'espèces, choix des techniques expérimentales et des conditions opératoires + avantages/inconvénients entre différents protocoles) puis de mettre en évidence l'intérêt d'une chimiosélectivité ou d'une protection de fonction à partir de quelques exemples.

Il est donc nécessaire de proposer un cahier des charges pour une synthèse choisie et illustrée expérimentalement avec comme objectif principal un bon rendement mais sans oublier les notions de coût, de toxicité et d'impact environnemental.

Il ne s'agit pas ici de simplement transmettre des capacités expérimentales aux élèves mais bien de leur faire prendre du recul sur le protocole qu'on leur propose.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé était le suivant :

- I. Conception et optimisation d'un procédé chimique
 1. Avant la synthèse : protocole et paramètres
 2. Traitement et analyse
 3. Rendement et discussion des résultats
- II. Sélectivité
 1. Composés polyfonctionnels
 2. Chimiosélectivité
 3. Protection de fonction

L'expérience utilisée était la synthèse de l'aspirine.

Ce plan est bien adapté. Le contenu peut être retravaillé pour plus mettre en avant l'analyse critique d'un protocole en ajoutant une comparaison avec avantages/inconvénients. Les synthèses d'ester sont bien adaptées en lycée : des comparaisons de protocoles avec des notions de coûts/toxicité/rendement peuvent se trouver directement dans les livres de lycée. Pour l'aspirine, on peut simplement comparer un changement de réactif : chlorure d'acyle/anhydride d'acide/acide carboxylique : les chlorures d'acyles sont souvent difficiles à manipuler car lacrymogènes, les acides carboxyliques donnent de mauvais rendements et demandent des adaptations de montage ou de conditions opératoires (excès de réactif ou Dean-Stark).

Les transitions doivent être bien travaillées comme ça a été le cas ici pour éviter le sentiment de catalogue ou de simple TP.

L'introduction peut insister sur l'idée d'un cahier des charges pour une application donnée à partir de nombreuses possibilités d'où l'idée de stratégie et sélectivité (synthèse de médicament par exemple). La conclusion peut élargir la notion de sélectivité à partir de l'exemple de la chimiosélectivité ou faire le lien avec les demandes en chimie verte ou industrielle.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

- L'utilisation de tableaux récapitulatifs et comparatifs est particulièrement adaptée à cette leçon pour mieux la structurer et dégager la capacité d'analyse critique à développer chez les élèves (tableaux avantages/inconvénients de protocoles + choix des techniques selon un produit solide/liquide).
- Il faut réfléchir à ce qu'on note au tableau dans cette leçon : que doit retenir l'élève ? L'aspect stratégique plus que technique doit primer.
- Avoir en tête les différences de programme entre lycée et CPGE : les techniques sont les mêmes mais on demande à un lycéen d'appliquer un protocole en ayant une analyse critique alors qu'un étudiant en CPGE doit être acteur dans l'établissement du protocole et la démarche expérimentale en proposant certaines parties avec plus d'autonomie.
- Avoir en tête les difficultés des élèves : identifier le rôle de chaque espèce, choisir la bonne verrerie et technique, faire des transferts quantitatifs, ne pas oublier une étape dans le protocole ou l'exécution d'une technique.
- Savoir définir tous les types de sélectivité et proposer un exemple de réaction adaptée issue du programme CPGE.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience proposée : synthèse de l'aspirine (synthèse, traitement, purification, caractérisation) (période de confinement : leçon en ligne : pas d'expériences réalisées)

La caractérisation se fait par mesure de Tf et CCM et peut être complétée par spectroscopie IR (proposition à partir d'un spectre de référence). Attention à distinguer les différentes informations que l'on peut obtenir selon la technique utilisée : CCM : la tâche du réactif disparaît et une tâche du produit apparaît à un autre rapport frontal : on conclut que la réaction s'est produite mais on ne sait pas si c'est l'aspirine qui a été formé : il faut ajouter un dépôt d'aspirine commercial et comparer les Rf pour cela. On ne peut pas non plus conclure sur la pureté même si il n'y a qu'une tâche : d'autres pourraient apparaître avec un autre révélateur. Il faut pour cela comparer une valeur expérimentale avec une valeur tabulée, aux incertitudes de mesure près : exemple avec Tf.

Dans le cadre des estérifications, plusieurs paramètres peuvent être discutés lors de l'entretien avec le jury : choix du catalyseur (APTS/H₂SO₄/HCl ? : acide « organique/aqueux », contre-ion nucléophile ? solide/liquide ?), effet de T (thermo/cinétique ?), avancement (réaction équilibrée/totale ?).

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

En raison du confinement, le ministère nous demande d'assurer une continuité pédagogique : comment le faire ? Quelles peuvent être les difficultés pour les élèves ? pour les enseignants ?

Discussions autour de :

- cours à distance : différents supports : séance en ligne, poly à trous, fichiers vidéos ou audio, classe inversée, etc...
- difficultés pour les enseignants : problèmes matériels (logiciels, coupure de connexion, rendu des copies...) et pédagogiques (interactions avec les élèves, suivi des difficultés, notation...)
- difficultés pour les élèves : problèmes d'autonomie et de motivation, pas de cadre de travail, et selon les situations des inégalités très fortes pour l'accès à un ordinateur et une connexion internet ainsi qu'un accompagnement adapté.
- arrêt des séances expérimentales : composante essentielle en physique-chimie pour l'apprentissage des notions de cours, particulièrement dans les filières techniques (STL, BTS...)

=> des innovations pédagogiques mises en place pendant cette période mais qui ne remplacent pas la composante d'interactions humaines indispensables à un enseignement de qualité.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Beaucoup de synthèses organiques peuvent être utilisées : sélectionner plutôt un produit solide pour pouvoir effectuer un traitement plus rapide par essorage et une purification par recristallisation. Les synthèses d'ester sont classiquement utilisées en lycée et la comparaison de protocole se trouvent facilement dans tout livre de lycée.

LC 05 Titre : Stratégie et sélectivité en synthèse organique

Présentée par : Pierre Eloi Nielsen

Correcteur : Anne Sophie Bernard

date :03/04/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis : transformations en chimie organique, nomenclature, représentation des molécules, techniques expérimentales en chimie organique.

Intro : jusque-là on s'est intéressé à la synthèse sans contraintes de qualité et de quantité. Mettons-nous à la place d'industrielle qui souhaite avoir des synthèses performantes.

On a fait en préparation la synthèse de l'aspirine, puis on lance devant le jury une CCM

1 Conception et optimisation d'un procédé chimique

1.1 Avant la synthèse : protocole et paramètre de la synthèse

Différents sets de réactifs peuvent être choisis, il faut choisir judicieusement. Exemple le réactif limitant le plus chère. Il faut que les réactifs soit soluble dans le solvant. On peut utiliser un montage à reflux pour limiter l'évaporation du solvant. Un catalyseur pour réduire le temps de réaction, en effet le temps est couteux. On vise un bon rendement selon certaines contraintes, un très bon rendement au prix d'un réaction très longue n'est pas forcément souhaitable. On veut aussi des réactifs non-toxiques.

1.2 Traitement et analyse du produit

On veut isoler produit réactif n'ayant pas réagit catalyseur et solvant.

Pour un liquide on peut réaliser une extraction liquide-liquide, pour cela on utilise un solvant non miscible avec le solvant de la synthèses et tel que le produit d'intérêt soit plus miscible dans ce solvant que sur le solvant de la synthèse.

Pour un solide on effectue une recristallisation.

On veut alors s'assurer de la pureté, il y a plusieurs méthodes :

- CCM

- spectre IR ou UV-Visible

-Mesure de Tfus
On montre le résultat de la ccm lancée précédemment.

1.3 Rendement d'une synthèse, discussion des résultats

On définit le rendement, bien sur la purification réduit le rendement, il y a donc un compromis pureté/rendement.
Le rendement ne suffit pas, il faut aussi prendre en compte les autres couts par exemple s'il faut chauffer lors de la réaction.

2 Sélectivité en chimie organique

2.1 Composés polyfonctionnels

Synthèses du paracétamol plusieurs réaction sont possible, mais l'une d'elle domine

Définition de composé polyfonctionnel

2.2 Chimiosélectivité

Définition, comment faire pour avoir des réactions chimio sélectives ?

2.3 protections de fonctions

Pour cela on utilise la protection, qui doit présenter les caractéristiques suivantes :

- I doit réagir sélectivement avec la fonction à protéger,
- I doit être stable lors des étapes suivantes

— il doit pouvoir être enlevé facilement et de façon sélective lorsque la protection n'est plus nécessaire.

Par ailleurs, il faut veiller à ce que les étapes de protection et de déprotection aient un bon rendement, sinon elles sont inutiles

2.3 Application à la synthèse péptidique

On peut former 4 produits, ala-gly gly-gly gly-ala, ala-ala

On peut choisir lequel grâce à la protection.

Conclusion : on ouvre en parlant d'autre type de sélectivité.

Questions posées

Synthèse de l'aspirine qui est le catalyseur ? Acide sulfurique

Pourquoi on a choisi celui-ci ? Il faut un acide fort

Aurait on pu choisir l'acide chloridrique ? Non, le chlore est nucléophile

Pourquoi SO₄²⁻ est moins nucléophile que Cl⁻ ? Le chlore est très polarisable, pour SO₄²⁻ on a délocalisation du doublet non liant.

Qu'est ce que l'apts, quelle est la différence ? Cycle apolaire donc miscible dans les phases organiques, non miscible en phase aqueuse. Solide donc facile à manipuler (moins dangereux)

Pourquoi ne pas faire la synthèse dans l'eau ? La solubilité et l'anhydride acétique réagit avec l'eau pour former un acide carboxylique.

Avez-vous des informations en termes de cout et de dangerosité des produits pour cette synthèse ?

Anhydride volatile, manipulation sous hotte. Acide sulfurique gant blouse et lunette.

Autres molécules qui réagissent avec l'alcool pour obtenir le même produit ? Un chlorure d'acyle

Quel est la différence si on l'utilise ? Problème de toxicité

Et si on utilise un acide carboxylique ? La réaction est faible, il faut utiliser un Dean Stark

Pourquoi on lave avec un liquide froid ? Pour ne pas solubiliser le produit.

Pourquoi la solubilité augmente avec T ? La solubilisation est endothermique.

Il faut faire quoi pendant le lavage ? Triturer hors vide

Comment Tfus nous indique la pureté ?

Comment ça marche la révélation uv sur la plaque ccm ? C'est les cycles qui absorbent l'uv et empêche la fluorescence de la plaque.

Pourquoi les impuretés ne recristallisent pas contrairement au produit ? C'est parce qu'elles sont présentes en quantité très faible.

Que voit on en caractérisation spectro ? Pic intense et large du groupe hydroxyle et le voir disparaître au cours de la réaction.

Comment calculer le rendement à partir des masses ? On fait le rapport masse produit/ masse maximale obtenue.

S'il n'y avait pas de sélectivité, qu'aurions-nous formé comme fonction ?

Quels sont les types de sélectivité ? Régio (élimination, hydrolyse des alcène), stéréo, chimio

Tu as dit LiAlH₄ oxydant fort ? Non c'est un réducteur.

Quelle est la différence sur ce chapitre entre lycée et supérieur ? Il faut plus d'autonomie, il choisissent eux même les protocole.

Quelles sont les difficultés ? Comprendre le principe des différentes techniques.

Commentaires

Expérience 1 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 2 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 3 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 4- Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Comment motiver un élève qui pense que les sciences ne servent pas à son métier futur.

Si on met en relation cette question avec le coronavirus, comment expliquer qu'avoir étudié la chimie, ça peut servir à un citoyen ?

Comment en chimie au lycée on fait qqch qui ressemblerait au principe des groupes contrôles dans les études épidémiologiques et thérapeutiques ?

Réponse proposée : Formation du citoyen, cela lui donne un esprit critique, cela peut être utile avec son métier.

Commentaires du correcteur :

Discuter le choix du catalyseur

LC 06 Titre : Dosages

Présentée par : Loïs Dufour

Correcteur : Aurélien Bailly

Date : 24/10/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Vous **devez consulter** le compte rendu de l'année 2018-2019, que j'avais également rédigé. Il sert de complément à celui-là (il est notamment + complet sur certains points).

Dès l'introduction, il peut être intéressant de mentionner les deux domaines de la chimie analytique. On peut utiliser une méthode **qualitative**, visant à détecter la **présence** d'une espèce, ou **quantitative**, visant à déterminer précisément la **quantité** d'une espèce. Les dosages appartiennent à cette dernière catégorie.

Parmi les dosages, on distingue des méthodes destructrices (appelées titrage), et non destructrices.

Les dosages sont essentiels dans de nombreux domaines de la vie courante : le médical (médicament, détermination de la quantité d'une espèce dans le sang etc), le sport (contrôle anti-dopage), l'agro-alimentaire (quantité de nitrites ou de fer dans un vin, quantité de vitamines dans un aliment, potabilité de l'eau etc) ...

Il faut donc être très enthousiaste dès le début de la leçon et montrer que les dosages sont très utilisés, justifiant cette leçon.

Au cours de la leçon, il faut être rigoureux sur la définition d'un dosage, et plus particulièrement des titrages.

Le jury sera très attentif sur les incertitudes : pour le premier dosage effectué, il faut de façon rigoureuse mener le calcul d'incertitude et bien mentionner toutes les incertitudes liées à la manipulation. Vous pouvez ensuite décider d'en écarter certaines si vous jugez qu'elles sont mineures par rapport à d'autres. Vous trouverez tout ce qu'il faut dans le livre Techniques Expérimentales (voir bibliographie). Quoi qu'il arrive, chaque résultat de dosage devra être donné avec incertitude, sinon le résultat n'a pas de sens.

Au niveau des dosages possibles à faire pendant la leçon :

- droite d'étalonnage par absorbance
- Droite d'étalonnage par conductimétrie
- Titrage suivi par conductimétrie, pH-métrie, avec indicateur coloré.

La leçon présentée ici n'a traité que les titrages. Ce choix se défend, mais il faut annoncer **dès l'introduction** pourquoi vous choisissez de ne faire que les titrages, et il faut s'attendre à devoir se justifier à nouveau dans la séance question.

Une explication correcte à mon sens serait la suivante : vous attaquez la partie dosage dans votre cours, et les élèves n'ont pas encore vu les incertitudes. Vous choisissez donc de bien traiter les titrages en premier en étant rigoureux sur les définitions et le calcul d'incertitudes. Et vous devez également présenter de façon complète les 3 méthodes de titrage : colorimétrique, conductimétrique et pH-métrique (avec pourquoi pas un tableau présentant avantage et inconvénient de chacun).

Pour une leçon classique qui aborde dosage par étalonnage et titrage, un bon choix me semble de présenter de façon complète (avec expériences) : un dosage par absorbance, un titrage colorimétrique (rapide à faire), et un titrage conductimétrique ou pH-métrique.

Pour la conclusion, vous pouvez parler de ce que vous n'avez pas traité pendant votre leçon (par exemple si vous n'avez pas fait de dosage conductimétrique, ou de titrage conductimétrique ça peut être mentionné en conclusion). Vous pouvez également mentionner des méthodes de détermination plus sensible, comme par exemple la fluorescence (adapter le discours à un niveau de lycéen).

Parmi les autres méthodes de détection sensibles on peut trouver la chromatographie en phase vapeur ou les capteurs électrochimiques.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Introduction : Présentation de deux solutions A et B issues d'environnement pollués. On souhaite déterminer le titre en $[HNO_3]$ dans la solution A, en $[Fe^{2+}]$ dans la solution B.

I. Position du problème

II. Titrage acido-basique de l'acide nitrique

1. Mise en équation
2. Suivi colorimétrique
3. Suivi pH-métrique

III. Titrage redox de l'ion ferreux Fe(II)

1. Mise en équation
2. Suivi colorimétrique

Conclusion

Le suivi colorimétrique proposé en III.2. ne convient pas car on ne détermine pas de manière précise le volume équivalent (très difficile à faire à l'œil nu) (voir expérience 3 + bas). Un titrage

conductimétrique peut être envisageable si la conductivité ionique molaire à dilution infinie des ions est suffisamment différente.

La partie III n'apporte rien de plus que la partie II si on garde le titrage colorimétrique, qui était déjà présenté en II.2.

Je ne nommerai pas les sous parties « mise en équation », mais plutôt « équation de titrage » par exemple.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Pour un titrage conductimétrique ou pH-métrique, il n'est pas nécessaire d'étalonner au préalable l'appareil pour la détermination du volume équivalent.

L'erreur classique dans la prise en compte d'incertitude et l'oubli de la double lecture sur la burette : il y a une incertitude de lecture sur le volume équivalent, mais également une lorsque l'on fait le « zéro » de la burette.

Faites attention sur vos prérequis, si vous présentez un dosage par absorbance, soit vous introduisez la loi de Beer-Lambert, soit vous la mettez en prérequis et l'utilisez directement (permet un gain de temps). Idem si vous présentez un dosage conductimétrique (voir aussi compte rendu de l'année dernière).

Il faut utiliser des logiciels pour le traitement des données :

Pour un dosage par étalonnage : il faut faire l'acquisition d'un point à ajouter à la droite d'étalement. Vous ajoutez ce point en direct puis vous tracez la droite d'étalement et ajoutez des barres d'erreur pour les incertitudes. La droite d'étalement est valable si elle passe par les barres d'erreur. Vous réalisez ensuite l'acquisition de la valeur pour la solution à doser, et déterminez la concentration de l'espèce d'intérêt à l'aide de la droite d'étalement préalablement tracée. **Il faut que ce point soit compris entre les 2 extrémités de la droite d'étalement pour que la mesure soit validée.**

Pour un titrage conductimétrique : le mieux est d'utiliser Regressi (ou autre) et de tracer les deux portions de droite sur le logiciel et de déterminer le volume équivalent

Pour un titrage pH-métrique : sur Regressi il y a un outil qui permet de directement faire la méthode des tangentes (gros gain de temps en comparaison au cas où on trace les traits à la règle au tableau), et vous pouvez également faire la dérivée de la courbe en direct.

Pour le titrage **colorimétrique**, il faut justifier l'emploi de l'indicateur : zone de virage, quantité à utiliser (faible car on ne veut pas que ça interfère de façon importante avec la réaction de titrage).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Titrage colorimétrique et pH-métrique de H⁺ par HO⁻

On réalise un titrage classique d'un acide fort par une base forte. L'indicateur coloré utilisé est le bleu de bromothymol.

Expérience 2 : Titrage Fe²⁺ par MnO₄⁻

La réaction de titrage est : MnO₄⁻_(aq) + Fe²⁺_(aq) + 8H⁺ = Mn²⁺_(aq) + Fe³⁺_(aq) + 4H₂O_(l)

Les ions Fe²⁺ sont verdâtres en solution. Fe³⁺ jaunes.

Avant l'équivalence, 2 espèces colorent la solution : Fe²⁺ et Fe³⁺. Après l'équivalence c'est MnO₄⁻ et Fe³⁺ qui colorent la solution.

Le problème est que juste après l'équivalence, la goutte de permanganate qui est ajoutée ne suffit pas à effectuer un changement de couleur nette de la solution, ainsi il est très difficile de repérer l'équivalence à la goutte près à l'œil nu. Ce titrage ne convient pas en colorimétrique. Il faudrait faire le suivi en conductimétrique.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Un élève est mis en binôme pour un TP, mais ne souhaite pas être avec cette personne (ou avec d'autres personnes).

Question classique, où une réponse classique suffit : + tard lorsqu'il travaillera il sera sûrement amené à travailler en équipe, ou interagir avec d'autres personnes.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Voir comptes rendus des années précédentes

Techniques Expérimentales A.S. Bernard : beaucoup d'informations sur les titrages et dosages (définitions, incertitudes etc)

Dosage par étalonnage d'un colorant E131 dans un bonbon *Physique-Chimie Term. S Nathan p.111*

Titrage ions Cl^- dans le sérum physiologique par du nitrate d'argent *Chimie-Physique Expérimentale Fosset p.101*

Titrage de l'acide éthanoïque du vinaigre par de la soude (pas besoin de protocole particulier, on titre de l'acide éthanoïque par de la soude. Il suffit de titrer 10 mL d'une solution de 10^{-1} mol.L $^{-1}$ en acide éthanoïque par une solution de soude à 10^{-1} mol.L $^{-1}$. On peut faire le suivi par colorimétrie, conductimétrie, pH-métrie).

Titrage de l'acétone dans un dissolvant, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique, E. Martinand-Lurind, p.266* (possibilité de coupler pH-métrie et conductimétrie).

Dosage Cu^{2+} par spectrophotométrie Physique-Chimie Term. S Micromega p.452

LC 06 Titre : Dosages

Présentée par : Loïs Dufour

Correcteur : Aurélien Bailly

date : 24/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
CAPES de sciences physiques. Montages décrits et commentés			
Livre de Terminale S "ancien programme"			

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon :</u> Terminale</p> <p>Pré-requis: -tableau d'avancement -réactions acido-basiques et pH-métrie -réaction d'oxydoréduction et conductimétrie</p> <p>Illustration: considérations environnementales. Solutions représentant de l'eau dans un environnement pollué.</p> <p>Dosages par étalonnage et titrage. Focalisation sur les titrages (étalonnage vu auparavant).</p> <p>I Position du problème</p> <p>Détermination de la concentration en acide nitrique de la solution A (HNO_3) $c_m(A) < 50 \text{ mg/L}$ Concentration de la solution B (Fe^{2+}) $c_m(B) < 2 \text{ mg/L}$ < : limite en-dessous de laquelle l'eau n'est pas polluée. Définitions. Titrage: protocole permettant de déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique (espèce titrée) contenue dans un volume de prsie d'essai (noté V_0). Pour cela, ajout progressif d'une autre espèce (espèce dite titrante) réagissant avec l'espèce titrante jusqu'à sa disparition.</p>

Présentation du dispositif expérimental sur une diapositive.

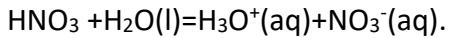
Réaction support de titrage: réaction entre espèces titrée et titrante. Propriétés importantes: rapide, quantitative (réactif limitant intégralement consommé), univoque (seule réaction effective dans le bêcher).

Volume à l'équivalence: volume de solution titrante à ajouter à la solution titrée pour que les réactifs soient en proportions stoechiométriques.

Etude de la première réaction. Nitrates: engrais. Développement des algues vertes (Bretagne depuis des dizaines d'années)

II Titrage acido-basique

1) Mise en équation



Titrage des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

Diapositive sur que faut-il utiliser pour un dosage pH-métrique.

Titrant : soude (NaOH).



Tableau d'avancement

Explication de ce qui se passe avant, après mais surtout à l'équivalence.

$V_0=50 \text{ mL}$ (mesure à la pipette jaugée), $c_t=20 \text{ mmol/L}$ (en préparation)

Comment repérer l'équivalence ?

2) Suivi colorimétrique

Au début du titrage pH faible (autour de 2,5). Vers la fin du titrage, pH élevé (autour de 11).

Utilisation d'un produit changeant de couleur avec le pH: indicateur coloré acido-basique (ici BBT (bleu de Bromothymol) (zone de virage entre 6 et 7,6)).

Volume équivalent obtenu à 9,0 mL.

Ecriture de la relation à l'équivalence et détermination de la concentration massique en nitrate.

Important de connaître la précision de la mesure effectuée. Pour le volume équivalent: erreurs liées à la goutte (0,2 mL), lecture de la graduation (0,1 mL), et enfin burette (0,01 mL).

Formule de propagation des incertitudes liées au volume équivalent.

Faire de même pour la concentration massique en ions nitrate.

Conclusion sur le fait que la solution est bien polluée ($62 \text{ mg/L} > 50 \text{ mg/L}$).

Autre suivi possible: pH-métrique et tracé de la courbe $\text{pH}=f(V)$.

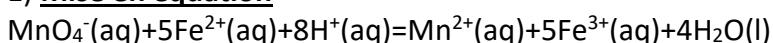
3) Suivi pH-métrique

Obtention d'une courbe et explication de la méthode des tangentes. Comparaison avec ce qui est fait en colorimétrique.

III Titrage redox

Faisable car couples RedOx considérés.

1) Mise en équation



Ecriture de la relation à l'équivalence (subtilité lié au coefficient stoechiométrique 5).

2) Suivi colorimétrique

Solution incolore au début puis coloration rouge-violacée liées aux ions permanganate.

2 méthodes de suivi. Méthodes déjà vues en plus. Santé, qualité, environnement.

Questions posées

- Pourquoi n'avoir présenté que des titrages ? (Présentation de titrages paraît plus importante du point de vue incertitudes, cohérence avec le niveau de la leçon).
- Dosages vus dès la seconde (pas directement dans l'esprit du programme) ? Exemple de dosage par étalonnage (spectrophotométrie, conductimétrie) ?
- Titrage colorimétrique acido-basique, pourquoi changement de couleur (indicateur coloré change de couleur lors d'une réaction acido-basique, ici BBT) ? Complexation, vraiment ? Pouvez-vous expliquer un changement de couleur par réaction acido-basique ? Quel logiciel de traitement pour la détermination du volume équivalent ? Pourquoi ne l'avoir pas fait à la calculatrice voire à la main ?
- Est-ce toujours utile d'utiliser des gants pour manipuler des acides et des bases (dépend de leur concentration) ?
- Incertitude de lecture doit-être tenue compte une deuxième fois (lecture du 0) ? Incertitude liée à la pipette jaugée (déjà évoquée) ?
- Est-ce correct de donner 3 chiffres significatifs pour la concentration molaire étant donné la précision de la burette ?
- Utilité du titrage pH-métrique ? Electrodes utilisées, quels rôles (verre et référence (ECS), mesure d'une différence de potentiel entre les électrodes, ECS possède un potentiel constant) ?
Que se passe-t-il du point de vue microscopique (échange de protons entre électrode et solution) ?
- Méthode des tangentes forcément adaptée ? Autre traitement possible (méthode de la dérivée) ? Méthode des tangentes applicable tout le temps (si courbe symétrique) ? Acide faible par base forte (oui en faisant en sorte de se placer loin du début du titrage) ? Que peut-on faire d'autre (méthode de Gran) ?
- Titrage redox, comment repérez-vous l'équivalence (obtention de la couleur du permanganate) ? Quel problème visible (changement long et non brutal) ? Est-ce que le conductimètre et le pH-mètre ont été étalonnés (non car seul V_{eq} était attendu) ?
- A-t-on tout vu finalement (non pas la courbe liée à la conductimétrie) ? Qu'en dire ?

-Comparaison des différents types de titrage (de préférence conductimétrique car marche si présence des ions, de plus aucun resserrage des points autour de l'équivalence contrairement au pH-métrique, colorimétrique: peu précise en général) ?

Commentaires

Introduction dynamique. Bien de ce point de vue.

Problème de temps. N'hésiter pas à accélérer.

Utiliser un PowerPoint car définitions très longues.

Leçon en elle-même: faire un dosage par étalonnage de préférence. Mais leçon bien rigoureuse. Faire des choix.

Bonne contextualisation.

Attention aux incertitudes (nombre de chiffres significatifs donnés). Être capable de toutes les lister.

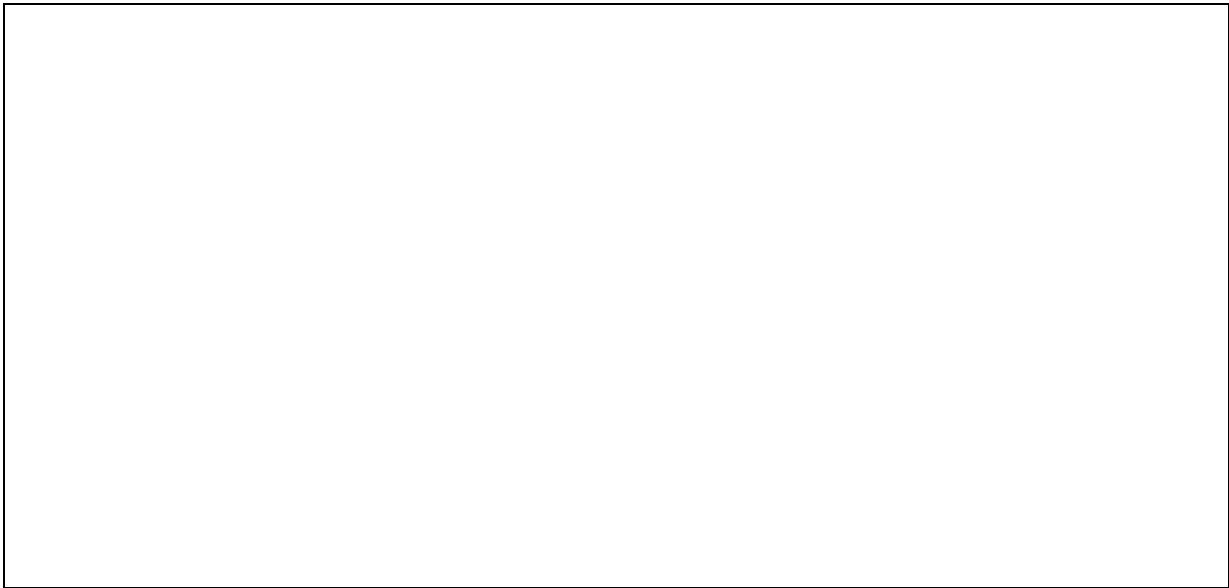
Si problème avec un logiciel type Python, le faire avec la calculatrice ou bien à la main.

Titrage colorimétrique: utiliser une feuille blanche pour faciliter la lecture.

Pour le permanganate, le changement de teinte prend beaucoup de temps.

Indicateur coloré pH-métrique: plus grande délocalisation des électrons, effet batochrome (niveaux d'énergie des orbitales resserrés et donc transition énergétique plus facile).

-Finalement détermination à 10^{-3} mol/L. Détecteur de gaz peuvent aller plus loin (10^{-5} mol/L) ou alors chromatographie en phase vapeur (10^{-12} g, interactions entre le gaz comportant les espèces d'intérêt et un gel possédant des propriétés particulières, obtention de 2 pics dans une courbe Intensité=f(t)).



Expérience 1 - Titre : Titrage colorimétrique acide fort-base fort

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : détermination d'une concentration massique en nitrates dans une eau.

Modification par rapport

au mode opératoire décrit : aucun

Commentaire éventuel : Y aller doucement.

Phase présentée au jury : Titrage (détermination du volume équivalent). Vérification du changement de couleur.

Durée de la manip : 2minutes 20

Expérience 2 - Titre : Titrage des ions Fe(II) par MnO₄⁻(aq)

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : MnO₄⁻(aq)+5Fe²⁺(aq)+8H⁺(aq)=Mn²⁺(aq)+5Fe³⁺(aq)+4H₂O(l)

Détermination d'une concentration massique en Fe(II)

Modification par rapport
au mode opératoire décrit : aucun

Commentaire éventuel : y aller doucement.

Phase présentée au jury : remplissage de la burette graduée. Titrage colorimétrique.

Durée de la manip : 2 min.

Expérience 3 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 4- Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Une personne ne souhaite pas travailler avec quelqu'un d'autre en

binôme, que faites-vous ?

Réponse proposée : En parler en fin de cours, savoir quel problème présent. En parler avec lui ou alors avec la CPE. Ou alors lui expliquer que dans le domaine professionnel on est amené à travailler en groupe.

Commentaires du correcteur :

LC 7 Titre : Cinétique et Catalyse

Présentée par : Edouard TOUZE

Correcteur : N. LEVY

Date : 17/10/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

L'enjeu de la leçon est de donner un cadre scientifique sur une notion intuitive : des réactions se passent vite et d'autres lentement. C'est une leçon à niveau lycée et dès l'introduction, vous devez être dans le concret, le quotidien.

Les exemples ne manquent pas et doivent interpeler l'auditoire : le froid et la conservation des aliments, la maturation du vin (il s'agit d'une réaction d'estérification qui donne le bouquet du vin et c'est une réaction « lente ») etc etc ... et donc d'indiquer que l'enjeu est de mettre de la science sur ces exemples. Et notamment que l'on va donner des clés pour pouvoir « jouer » sur cette vitesse : comment la ralentir, comment l'accélérer

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan est le bon, mais vous avez cruellement manqué d'exemples du quotidien et d'illustrations pour déclencher la leçon.

Le choix d'expérience est « traditionnel » ; à ceci près que vous ne pouvez réaliser facilement un suivi spectrophotométrique thermostaté. Cette expérience, à mon avis, doit être qualitative ET accompagner d'une expérience numérique (voir référence plus bas). C'est indispensable à l'heure du numérique et c'est ce qui rend votre leçon un peu « ancienne école » au niveau et de l'illustration et de l'utilisation du web/numérique.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

On se rappelle que dans une leçon à niveau lycée l'expérience doit venir rapidement. Ce fut le cas, c'est bien !

Vous avez également lancé une expérience en avance (celle du suivi spectrophotométrique) ; là aussi cela se fait MAIS c'est venu trop tôt. Sachez avoir davantage conscience du temps ; j'aurais lancé cette phase au niveau du I.1

Je vous conseille l'expérience numérique suivante :

<http://scphysiques.free.fr/TS/chimieTS/cinetique2.swf>

Enfin, au niveau des questions, vous devez être préparé sur l'oxydo-réduction (car beaucoup d'exemples en proviennent), également sur toute la cinétique à niveau prépa (ordre, dégénérescence de l'ordre, temps demi-vie, ...) et sur la catalyse et son action à niveau microscopique (Énergie d'activation, Arrhénius ...)

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

RAS

Expérience 2 :

Expérience classique qui permet de quantifier la cinétique. L'enjeu est de savoir quand la lancer au préalable du discours car elle prend du temps de lancement

Expérience 3 :

Sans disposer d'un spectrophotomètre thermostaté, il n'est pas réaliste de vouloir quantifier proprement l'effet de la température expérimentalement. Comme indiqué, je vous propose de réaliser une expérience qualitative accompagné d'une animation numérique.

Expérience 4 :

Là aussi RAS, classique MAIS je ne suis pas convaincu par l'utilisation d'eau oxygénée à 30%.

Tester avec de l'eau oxygéné dilué. Au niveau dangerosité, cela pourra vous être reproché

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Malaise dans une classe : comment intervenir ?

En cas de malaise « grave », ne pas oublier de demander à la classe de sortir de la salle afin de ne pas faire « spectacle »

Propositions de manipulations – Bibliographie :

<http://scphysiques.free.fr/TS/chimieTS/cinétique2.swf>

LC 7 Titre : Cinétique et Catalyse

Présentée par : Edouard Touzé

Correcteur : N.Levy

date : 17/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique Chimie Terminale S Enseignement spécifique		Nathan 2012	010475
Physique Chimie Terminale S		Hachette 2012	
100 manipulations de chimie générale et analytique		Mesplède	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis :

- Tableau d'avancement
- Oxydo-Réduction
- Acides-Bases
- Loi de Beer-Lambert

I/Durée d'une réaction

II/Facteurs cinétiques

III/Catalyse

Intro : Selon leur nature et les conditions expérimentales, les transformations chimiques ont des durées différentes. Le domaine de la chimie qui étudie ces durées est la cinétique chimique. C'est un domaine particulièrement important pour les industriels qui cherchent en général à faire des transformations aussi rapides que possible.

I/Durée d'une réaction

1) Réaction lente, Réaction rapide

Expérience 1 : Présentation d'une réaction lente et d'une réaction rapide.

Définition de réaction lente/rapide.

Exemples réactions rapides : acides bases où on n'a qu'un échange de proton. Réaction lentes : chimie organique où il faut casser et former beaucoup de liaisons.

TR : Comment quantifier ce que nous venons de voir ? Comment déterminer durée d'une réaction ? On fait un suivi cinétique

2) Suivi cinétique

Définition durée de réaction. A $t=t_f$ on a $x=x_{\max}$.

Différentes méthodes : Méthodes chimiques et méthodes physiques

Avantages et inconvénients des deux méthodes.

Expérience : Suivi cinétique par spectrophotométrie. Présentation de l'expérience, des équations etc...

TR : Difficile de déterminer t_f surtout quand les réactions sont très longues. Dans ce cas on cherche une valeur particulière de durée de transformation pour caractériser la réaction

3) Temps de demi-réaction

Définition du temps de demi-réaction. A $t=t_{1/2}$, $x=n_0/2$

Mesure du temps de demi-réaction sur la courbe du suivi cinétique obtenu précédemment : $t_{1/2}=40+/-2s$.

TR : Est-il possible d'accélérer la réaction ?

II/Facteurs cinétiques

1) Température

Description expérience réalisée en préparation. Avec becher thermostaté, solution iodure potassium portée à 45°C. Puis on fait le suivi cinétique avec spectromètre. Avec un bain de glace on porte la solution iodure potassium portée à 5°C. Ici le suivi n'a pas fonctionné.

On présente résultat à 45°C et 20°C. Allure des courbes montre bien que la température est un facteur cinétique.

On peut ralentir des réactions au quotidien. C'est exactement ce qu'on fait avec un réfrigérateur pour la conservation des aliments.

TR : Pas toujours possible de modifier la température. Autre facteur ?

2) Concentration

Grâce à une animation trouvée sur internet, on voit l'effet d'un changement de concentration. Plus la solution est concentrée plus on augmente les chances de collisions entre les espèces et donc on change la cinétique de la réaction.

On peut voir de même une autre simulation avec changement de température.

TR : Encore une fois on ne peut pas toujours modifier concentration. Par ailleurs, utiliser des solutions plus concentrées est plus couteux.

3) Autres facteurs

Autres facteurs comme :

-Lumière : voir photosynthèse, nitrate d'argent qui réagit à la lumière. Raison pour laquelle on éteint la lumière dans le réfrigérateur.

-Solvant : Influence de la polarité, des liaisons de Van der Walls, des liaisons hydrogènes.

TR : Dernier facteur : ajout d'une espèce chimique pour accélérer la réaction.

III/ Catalyse

Définition catalyseur. On les retrouve à la fin de la réaction.

3 types de catalyse

Expérience : dismutation du peroxyde d'hydrogène. Mise en évidence des trois types de catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique.

Catalyse homogène : on ne récupère pas le catalyseur.

Catalyse hétérogène : Phases différentes et on peut récupérer le catalyseur. Exemple pot catalytique des voitures.

Tableau récapitulatif des deux premiers types de catalyse

Catalyse enzymatique : très spécifique → une seule réaction. Mais bien pour l'environnement et pour la chimie verte.

Conclusion : Récap rapide de ce qui a été vu et retour rapide sur la catalyse enzymatique et la chimie verte.

Questions posées

- Comment peut-on améliorer l'intro ? Quel ancrage dans le quotidien peut-on apporter ?

- Définition réaction lente/rapide : visible ou non à l'œil nu. Est-ce qu'au niveau lycée on peut être plus précis ? D'où vient le choix de cette définition ? Comment peut être améliorée cette définition ?
- Retour sur la première expérience. Qui est l'oxydant ? Le réducteur ? Pourquoi ? Quels sont les nombres d'oxydation ? Quelle est la configuration électronique de Mn ? Comment obtient-on cette équation de réaction ?
- Retour sur suivi cinétique des ions iodure et du peroxodisulfate. Finalement, quel est l'ordre de la réaction ? Comment on peut le démontrer ? Pourquoi est-ce une cinétique d'ordre 1 alors qu'on a deux réactifs ? Si l' est en excès c'est quelle hypothèse ? Ecrire l'équation de vitesse. Ici k c'est quoi ? Il a un nom particulier ?
- Vous avez parlé de temps de demi-vie. Il se relie à des grandeurs ? Genre k ? Quel est le lien entre $t_{1/2}$ et k ? Est-ce qu'il y a un lien entre k et l'ordre de la réaction ? Quelle est l'unité de k ?
- Influence de la température. Pourquoi votre expérience n'a pas bien marché ? Il aurait fallu faire comment ? Quel type de matériel et d'appareil ? On ferait comment facilement ?
- Quelle est la différence entre une trempe et une trempe chimique ? Tu as utilisé ces deux termes, c'est la même chose ?
- De façon schématique, ça fonctionne comment un catalyseur d'un point de vue microscopique ? En quoi avoir un état intermédiaire améliore la cinétique ?
- En quoi jouer sur les Energies d'activation améliore la cinétique ? C'est quoi la loi d'Arrhenius ? C'est quoi le coefficient A ? Quelles grandeurs il y a dedans ?
- Sur ton diagramme Ep, c'est quoi ces bosses ? C'est quoi un état de transition ?
- Comment ça marche la catalyse enzymatique ?

Commentaires

Globalement c'est bien. Le plan est très classique mais qui fonctionne bien. Tout ce qu'il faut voir est vu.

Encore un ton un peu hésitant donc il faut encore s'entraîner. Ce ton hésitant a tendance à donner envie au jury d'attaquer.

Il y a un effort sur la pédagogie ce qui est important. Slides propres, définitions au tableau. Moments récapitulatifs très bien.

Suivi cinétique lancé trop tôt. Problème de la lancer aussi tôt est que tu l'as décrit trop tôt. Expérience dure 5 minutes donc plutôt à faire à la fin du petit 1) du grand I.

Dans l'intro il faut parler du quotidien. Typiquement la tomate au réfrigérateur ou alors les enjeux économiques dans l'industrie. Pour les leçons niveau lycée il faut faire des liens avec le quotidien.

Attention à la gestion du tableau et à bien effacer tout.

Cette façon de voir l'effet de la température sur la cinétique de la réaction ne fonctionne pas. Dans le spectro la température change.

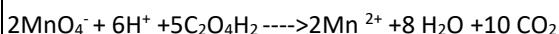
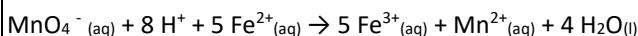
Avoir des simulations c'est super ! Y a de très bonnes simulations sur internet pour voir l'effet de la concentration et de la température.

Parler de la coloration de I_3^- c'est trop compliqué. Niveau lycée on dit juste que c'est I_2 qui colore. Puis dans les questions du jury, quand la question est posée on parle de I_3^- .

Expérience 1 - Titre : Réaction entre les ions permanganate et l'ion fer II et avec l'acide oxiaque.

Référence complète : Physique Chimie TS Hachette 2012 p230

Équation chimique et but de la manip : Le but est de mettre en évidence une réaction lente et une réaction rapide afin d'amener l'intérêt de la cinétique d'une réaction.



Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Toute l'expérience

Durée de la manip : Moins d'une minute

Expérience 2 - Titre : Réaction d'oxydation des ions iodure et ions peroxodisulfate.

Référence complète : 100 manipulations de chimie générale et analytique (Mesplède) p 193

Équation chimique et but de la manip : Le but était de faire suivi cinétique par spectrophotométrie.



Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : Il était prévu de faire plusieurs suivis cinétiques à des températures différente en changeant la température de la solution avec un becher thermostaté et un ban de glace. Toutefois, la température de la solution dans la cuve introduite dans le spectro varie beaucoup.

Phase présentée au jury : Préparation de la solution et lancement du suivi. Le blanc avait été fait en préparation.

Durée de la manip : 5 minutes pendant la leçon. Autour de 30 minutes en préparation le temps de bien comprendre comment fonctionne regressi

Expérience 3 - Titre : Etude des différents types de catalyse

Référence complète : Physique chimie TS, Hachette 2012, p231

Équation chimique et but de la manip : But de la manip est de présenter et expliquer les trois types de catalyse : homogène, hétérogène et enzymatique



Modification par rapport

au mode opératoire décrit : Un navet est utilisé pour la catalyse enzymatique, et un fil de platine pour l'hétérogène

Commentaire éventuel : Pour la catalyse homogène, attention à ne verser que très peu de chlorure de fer. La réaction peut être très violente sinon. Prévoir un cristallisoir au cas où des tubes à essai débordent.

Phase présentée au jury : Toute l'expérience

Durée de la manip : 2 à 3 minutes.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un.e élève fait un malaise dans une classe. Comment gérer la situation ?

Réponse proposée :

D'abord j'essaie d'évaluer la gravité du malaise. Si c'est léger je demande à un élève de confiance ou au délégué d'aller à l'infirmérie. Si c'est plus grave j'appelle une ambulance et demande de l'aide ou d'aller chercher de l'aide par un élève.

Commentaires du correcteur :

Il faut aussi penser à faire évacuer la classe pour que l'élève qui a fait un malaise ne soit pas en spectacle. On garde avec soit deux élèves de confiance, un pour aller chercher de l'aide et l'autre pour rester avec soit pour ne pas rester seul.

LC 7 Titre : cinétique et Catalyse

Présentée par : Julie Corjon

Correcteur : Yann Arribard

Date : 06/02/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Réaction lente et rapide, durée d'une réaction chimique, temps de demi-réaction.

Évolution d'une quantité de matière, facteur influençant la cinétique, technique de suivi de la réaction

Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan est très bien, les exemples et les expériences utilisés pour illustrer chacune des parties étaient parfaitement appropriés. Il y a peut être un peu trop d'expérience qui ne permet pas une bonne gestion du temps.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il faut expliciter plus clairement comment est déterminée l'absorbance à l'infini car ce n'est pas trivial.

Avec du temps en plus, il faudrait bien plus expliciter la partie Catalyse et notamment expliquer les différentes phases de la catalyse faite en expérience.

L'explication qualitative de l'influence des différents facteurs et vraiment appréciable et très pédagogique.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Réaction entre permanganate et fer :

Mettre en évidence la différence entre une réaction dite rapide et une réaction dite lente par changement de couleur du permanganate. Attention, pas de lunette et de gants mis sur cette expérience.

Expérience 2 :

Réaction ions iodures et peroxodisulfate :

Montrer l'évolution d'une grandeur liée à la quantité de matière de produit (l'absorbance) en fonction du temps pour déterminer le temps de demi-réaction. Il y a eu un problème de mesure en direct => très bon réflexe d'utiliser les courbes obtenues en préparation.

Utilisation de cette expérience pour mettre en avant l'influence de la concentration sur la vitesse de réaction => même sans la mesure en direct, il y a suffisamment de données obtenues en préparation pour voir l'influence.

Expérience 3 :

Réaction ions iodures et peroxodisulfate :

Mettre en évidence l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction par modification de la couleur de la solution au cours du temps. Attention à ne pas mettre de gant de protection (latex...) sur la main près du chauffage.

Expérience 4 :

Mise en évidence de l'influence de la surface de contact sur la cinétique : réaction de HCl avec du zinc en poudre ou du zinc en morceau => décoloration plus ou moins rapide => pas de problème sur cette expérience.

Expérience 5 :

Catalyse réaction oxydation du tartrate par l'eau :

Mise en évidence de la consommation et de la régénération du catalyseur par les changements de couleurs de la solution. Intéressant mais pas utilisé car la leçon était sur le point de finir.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Les parents d'un élève vous disent qu'ils autoriseront leur enfant à ne pas être présent aux cours traitant de l'énergie nucléaire pour raison idéologique. Que répondez-vous ?

Bien répondu sur le devoir de neutralité du professeur dans son enseignement. Ne pas oublier de parler des solutions supplémentaires en cas de problème persistant : le recours au professeur principal ou CPE.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Aucune

Plutôt que d'ajouter des manipulations, il faudrait peut-être en retirer une : celle de l'influence de la surface est la moins nécessaire.

LC 07 Titre : Cinétique et catalyse

Présentée par : Julie CORJON

Correcteur : Yann ARRIBARD

date : 07/02/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Tout-en-Un Chimie PCSI		Dunod (2016)	
Physique-Chimie TS Enseignement spécifique		Hachette 2012	
Physique-Chimie TS Enseignement spécifique		Hatier 2012	
Physique-Chimie TS Enseignement spécifique		Bordas 2012 (collection Espace)	
100 manips de chimie générale et analytique	Mesplède		
La chimie expérimentale : Tome 1 Chimie générale	JFLM		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis :

- Tableaux d'avancement
- Réactions d'oxydo-réduction
- Loi de Beer-Lambert
- *Interactions de Van Der Waals et liaisons hydrogènes*

Plan :

- 1) Évolution d'un système chimique
 - A) Durée d'une réaction
 - B) Suivi cinétique d'une réaction chimique
 - C) Méthodes chimiques et physiques
- 2) Facteurs influençant la cinétique
 - A) La concentration
 - B) La température
 - C) Autres facteurs
- 3) Catalyses
 - A) Principe de la catalyse
 - B) Différents types de catalyse

Les timings de la présentation seront précisés en bleu.

Introduction : Présentation niveau, prérequis, plan

Jusqu'à maintenant nous nous sommes plutôt intéressés aux produits obtenus lors d'une synthèse sans faire attention à la durée de la réaction. Pourtant, cet aspect a un impact dans la vie quotidienne (dégradation des aliments, temps de prise d'une colle) mais aussi dans l'industrie. Ainsi, dans cette leçon, nous allons nous intéresser à la *cinétique d'une réaction* qui est l'étude des vitesses de réactions chimiques.

Nous allons donc tâcher de quantifier la notion de vitesse de réaction, et de déterminer les facteurs influençant la cinétique.

01'20 1.A) Durée d'une réaction

Expérience : (avec diapo explicative et visualisation à la flexcam)

On fait réagir du permanganate de potassium sur une solution de Fe^{2+} et sur de l'acide oxalique. Dans le premier bêcher, on constate que la couleur violette caractéristique du permanganate de potassium disparaît instantanément (réaction rapide) alors que dans le bêcher contenant l'acide oxalique, la solution reste violette et met environ 8 min pour se décolorer.

03'40 Durée d'une réaction : correspond au temps t_f pour que le système chimique n'évolue plus.

On dit qu'une réaction est *rapide* si la réaction est terminée en environ un dixième de seconde (qui correspond environ à la pertinence rétinienne).

On dit qu'une réaction est *lente* si un suivi est possible à l'œil nu ou à l'aide d'un appareil de mesure.

Par exemple, la réaction entre les ions Fe^{2+} et le permanganate de potassium est une réaction rapide. De même, généralement les réactions acide-base sont rapides car il s'agit uniquement d'un échange de proton.

La réaction entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique est une réaction lente. C'est également le cas, généralement, des réactions en chimie organique pour lesquelles le mécanisme réactionnel peut être complexe et long (plusieurs liaisons à briser et former).

06'30 1.B) Suivi cinétique d'une réaction chimique

Un *suivi cinétique* correspond à la connaissance de l'état du système au cours du temps.

Quelle grandeur faut-il suivre ? Il faut suivre une grandeur liée à l'avancement.

De façon qualitative, on peut suivre l'évolution de la coloration d'une solution (pour des espèces colorées), le dégagement gazeux (d'une solution qui produit du gaz) et l'apparition ou la disparition de solides (dans le cas d'une réaction chimique qui convient). On peut suivre l'évolution du système, de façon qualitative, avec une CCM.

De façon quantitative, on peut utiliser des appareils de mesure qui permettent de mesurer une grandeur qui est fonction de l'avancement. On peut déterminer la concentration, l'absorbance, la pression (dans le cas de la formation d'un gaz) ou la conductivité (pour des espèces chargées).

10'00 Expérience (avec slide explicative)

On lance le suivi cinétique par spectrophotométrie de la réaction entre l'iodure de potassium et le peroxodisulfate de sodium (réaction lente).

Le diiode étant la seule espèce colorée en solution, on peut suivre l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en diiode (loi de Beer-Lambert).

Slide : Exploitation de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps $A(t)$ obtenue en préparation.

L'absorbance augmente en fonction du temps et tend vers une valeur maximale A_∞ .

Slide : présentation du tableau d'avancement associé à la réaction

On voit que la durée totale de la réaction est difficilement estimable, on utilise donc une autre notion : le *temps de demi-réaction* défini tel que :

$$\xi \left(t = t_{\frac{1}{2}} \right) = \frac{\xi_f}{2}$$

15'40 ATTENTION, $t_{\frac{1}{2}} \neq \frac{t_f}{2}$, comme on peut le voir sur les courbes de l'absorbance en fonction du temps.

16'30 1.C) Méthodes chimiques et physiques

Les *méthodes chimiques* consistent à déterminer une concentration d'une espèce du milieu réactionnel à différents instants. Pour ce faire, on réalise différents titrages à différents instants. Les *méthodes physiques* consistent à suivre une grandeur physique qui dépend de l'avancement de la réaction. Ainsi, en cas de formation ou disparition d'espèces colorées, il est possible de suivre l'absorbance en fonction du temps. Dans le cas de réactions avec des espèces chargées, il est possible de suivre la conductimétrie. Et pour des réactions avec production ou disparition de gaz, il est possible de suivre la pression ou le volume.

18'20 Slide : présentation des avantages et inconvénients liés à chacune de ces méthodes.

20'10 Transition : on a vu comment déterminer la vitesse d'une réaction, mais pouvons-nous en tant qu'en opérateur influencer sur cette vitesse en modifiant différents paramètres ?

20'30 2.A) La concentration

Slide : tracés de deux courbes de l'absorbance en fonction du temps pour différentes concentrations en peroxodisulfate (réaction avec l'iodure de potassium).

Dans ce cas, on peut voir qu'une augmentation de la concentration en peroxodisulfate augmente la vitesse de réaction et diminue donc le temps de demi-réaction.

En général, quand la concentration d'un des réactifs augmente alors la vitesse de réaction augmente et le temps de demi-réaction diminue.

Microscopiquement, lorsque la concentration d'un des réactifs augmente alors le nombre de choc entre molécules de réactifs augmente et donc la réaction a lieu plus rapidement.

Animation : (non présentée à cause d'un problème technique)

[scphysiques.free.fr > chimieTS > cinetique2](http://scphysiques.free.fr/chimieTS/cinetique2) (j'ai utilisé celle-ci pour la température et la concentration, il faut la télécharger, et disposer du logiciel SWF pour l'ouvrir)

On peut aussi utiliser celle-ci : <https://www.pccl.fr/chimie.htm> facteur cinétique : concentration

25'45 Application : trempe chimique, afin de diminuer la vitesse d'une réaction, on peut diluer fortement le milieu réactionnel, pour réaliser un suivi cinétique par méthode chimique par exemple.

26'15 2.B) La température

Expérience : (avec slide explicative)

On effectue la réaction entre de l'iodure de potassium et du peroxodisulfate à température ambiante et dans un bain marie à 100°C. On observe l'apparition d'une coloration jaune dans le milieu réactionnel plus rapidement dans le tube à essai qui a été chauffé que dans le tube à température ambiante.

En général, quand la température augmente alors la vitesse de réaction augmente également.

D'un point de vue microscopique, une augmentation de la température augmente l'agitation thermique des molécules et donc le nombre de chocs entre molécules de réactifs augmente ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de réaction.

Animation : (non présentée à cause d'un problème technique)

[scphysiques.free.fr › chimieTS › cinetique2_ou](http://scphysiques.free.fr/chimieTS/cinetique2_ou)

<https://www.pccl.fr/chimie.htm> facteur cinétique : température

On peut également appliquer ce facteur à la trempe chimique, en effectuant une dilution avec de l'eau glacée par exemple, ce qui permet de jouer sur les facteurs concentration et température en même temps.

30'40 2.C) Autres facteurs

- La surface entre les réactifs :

Expérience :

Dans deux tubes à essai, acide chlorhydrique sur du Zinc (solide).

Dans le premier tube, le zinc est sous forme de poudre (il est dit finement divisé) et on observe un dégagement gazeux (qui correspond à dioxyde de carbone)

Dans le second tube, le zinc est sous forme d'un « bloc » et on observe peu (voire pas) de dégagement gazeux.

La surface de contact est donc un facteur influençant la vitesse de réaction.

- Le solvant est également un facteur cinétique.

Slide : exemple d'une réaction (SN du tertiobutanol avec les ions Cl-) ayant lieu dans l'eau et pas dans l'eau

- La lumière est un facteur cinétique. (exemple de la photosynthèse)

34'40 3.A) Principe de la catalyse

Un *catalyseur* est une espèce capable d'orienter ou d'accélérer la vitesse d'une réaction

chimique. Il n'intervient pas dans le bilan de la réaction car il est consommé puis regénéré au cours de la réaction.

37'00 Expérience : Dans un bécher chauffé dans un bain marie à environ 70°C, on place une solution d'ions tartrate avec de l'eau oxygénée. Il ne se passe rien. On ajoute un peu de chlorure de cobalt (la solution se teinte en rose) puis de la mousse se forme la coloration de la solution passant au vert. Enfin, la mousse « retombe » et la solution redevient rose.

Le chlorure de cobalt est bien un catalyseur puisqu'il est regénéré au cours de la réaction et qu'il intervient puisqu'il change de forme au cours de la réaction (il n'est donc pas spectateur).

38'00 3.B) Différents types de catalyses

On parle de *catalyse homogène* lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (comme c'est le cas pour l'expérience précédente).

On parle de *catalyse hétérogène* lorsque ce n'est pas le cas. (*Vidéo non montré : dismutation de l'eau oxygénée* <https://www.youtube.com/watch?v=4vqnz9OTRbg&t=2s>)

Enfin, en milieux biologiques, une catalyse de type *enzymatique* a souvent lieu. Dans ce cas, le catalyseur est une macromolécule d'origine biologique, appelé enzyme. (*Expérience non montrée : amidon + amylase entraîne la formation de maltose*)

Slide : avantages et inconvénients liés à chacune des catalyses.

39'56 Conclusion : retour sur ce qui a été fait

-> éventuellement, ouverture sur le caractère respectueux de l'environnement des catalyseurs

40'20 Fin

Questions posées

Lors de l'introduction, vous avez dit que la cinétique a un impact sur la cuisson des aliments. Pouvez-vous en dire plus ?

Comme cela a été expliqué au cours de la leçon, la température influence la cinétique des réactions chimiques et la cuisson en est une.

Sur la première manipulation, pouvez-vous me donner les dangers liés aux espèces ?

Le permanganate de potassium est corrosif, on porte donc des gants.

Les solutions d'ions Fe^{2+} et l'acide oxalique sont dangereux en cas d'ingestion ou de contact, donc on porte des gants.

En dehors de la hotte, faut-il prendre d'autres précautions ?

Le port de lunettes de protection est obligatoire et dans ce cas, il faut aussi porter des gants.

Peut-on suivre une réaction rapide avec un appareil de mesure ?

→ Etes-vous sûre qu'il n'y pas de méthode pour suivre une réaction rapide ?

Peut-on faire des mesures à l'œil ou avec une CCM ?

Dans le cas d'une production de gaz, on peut suivre à l'œil (à l'aide d'une éprouvette retournée) le volume de gaz créé et donc la cinétique de la réaction.

Connaissez-vous le nom des techniques permettant de suivre quantitativement une réaction ?

Chromatographie sur colonne

En connaissez-vous une autre qui y ressemble ? On peut aussi réaliser des chromatographies sur des couches épaisses de silice mais je ne connais pas le nom qui est associé à cette méthode. (ça s'appelle aussi des CCM si je ne me trompe pas)

Lors de la présentation des différentes méthodes de suivi, vous avez donné différents exemples de grandeurs qui peuvent être suivies. Pourriez-vous donner un exemple de réaction associée à chacune de ces grandeurs ?

Pour la pression : dismutation de l'eau oxygénée : $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ donc pression mesurable à l'aide d'un manomètre dans une enceinte fermée.

Pour l'absorbance : réaction donnée dans l'expérience du suivi cinétique

Pour la concentration : avec la réaction utilisée pour le suivi cinétique, on peut remonter par iodométrie à la concentration en diiode.

Pour la conductivité : $(\text{CH}_3)_3\text{Cl} + \text{HO}^- = (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Cl}^-$

Pour la mesure de l'absorbance en fonction du temps, pourquoi avoir choisi de se placer à 415 nm ?

Le maximum d'absorbance est plutôt autour de 380 nm, mais le spectrophotomètre utilisé ne permet de travailler avec une telle longueur d'onde. Cependant, à 415 nm, on reste dans la bande d'absorption, les mesures restent correctes.

Quel est l'intérêt de se mettre au maximum d'absorption ?

On augmente la précision de la mesure.

Sur une diapositive, vous nous avez présenté un tableau d'avancement en quantité de matière et toute votre argumentation se fait sur les concentrations, pourquoi ce choix ?

Au lycée, les tableaux d'avancement sont vus uniquement en quantité de matière. Cependant, à volume constant, la quantité de matière et la concentration sont proportionnelles donc raisonner sur l'un est équivalent à raisonner sur l'autre.

Sur l'une des courbes $A(t)$, l'asymptote choisie pour A_∞ est au-dessus de la valeur asymptotique, pourquoi ?

On constate sur la courbe que l'absorbance a encore tendance à croître. Le temps d'acquisition n'était pas suffisamment long pour que je puisse déterminer A_∞ je l'ai donc estimée un peu au-dessus.

Comment déterminer $A(t)$ de façon mathématique ?

Par la loi d'Arrhénius. (en fait ABSOLUMENT PAS, on ne peut pas relier l'absorbance et la concentration par la loi d'Arrhenius)

Que dit-elle ? Quelle est la définition générale de la vitesse de réaction ?

$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ et $v = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = k[A]^a[B]^b$ si elle admet un ordre.

Peut-on calculer A_∞ ?

Grâce à la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon l[I_2] \Rightarrow A_\infty = \varepsilon l[S_2O_8^{2-}]_0$ car le peroxydisulfate est le réactif limitant.

Quel est le nom de ε ?

Il s'agit du coefficient d'extinction molaire.

Comment pourriez-vous le déterminer ?

Par étalonnage ; connaissant la concentration en diiode et en traçant l'absorbance en fonction de différentes concentrations.

Pourquoi avoir bouché un tube à essai (celui chauffé) sous la hotte ?

Il peut y avoir formation de diiode gazeux.

Est-ce pertinent de chauffer quelque chose de boucher ?

De façon générale, il ne faut pas faire cela car il y a un risque de surpression et donc d'explosion de la verrerie. Ici, le chauffage n'était pas très important, donc il n'y avait pas vraiment de risque.

Etes-vous sûre que le gaz formé soit du diiode ?

Non, il s'agit plutôt de vapeur d'eau (solvant).

=> Conclusion : le protocole nous suggère de boucher le tube à chauffer. Il ne faut pas le faire.

La photosynthèse, qu'est-ce que c'est ?

Les végétaux sont capables de produire de la matière organique en présence de lumière, à partir d'eau, de CO₂ et de nutriments.

La lumière influe-t-elle vraiment sur la vitesse de la réaction ? Oui, la réaction est trop lente pour se faire sans lumière : c'est un blocage cinétique.

La chlorophylle est-elle un intermédiaire réactionnel ? Oui

La température et l'ajout de réactifs sont « coûteux » et les catalyseurs ?

Ils sont aussi coûteux (d'un point de vue financier) mais ils sont plus respectueux de l'environnement car on peut les récupérer à la fin de la réaction et les réutiliser.

C'est quoi de l'acide chlorhydrique concentré ?

Cela n'existe pas, on demande aux techniciens une certaine concentration. Le terme « concentré » veut usuellement dire à la concentration maximale permise par la solubilité.

Ajout correcteur : HCl pur est sous forme gazeuse, donc on demande en % généralement.

Quand la concentration augmente, la vitesse de réaction augmente et le temps de demi-réaction diminue, est-ce toujours vrai ?

Non, ce n'est pas général.

La dilution est un contre-exemple, en augmentant trop la concentration d'un réactif par rapport à un autre, on diminue le nombre de choc entre différents réactifs en faveur de choc en réactifs d'une même espèce.

De plus pour certaines réactions (comme celle entre les ions iodure et peroxydisulfate), l'ordre partiel par rapport aux ions peroxydisulfate est de 1, donc $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale. Ici, I^- est en excès, donc k_{app} augmente quand même, d'où l'influence de l'augmentation de concentration.

Pour votre expérience, vous vous êtes placé dans le cas où $[I^-]_0 \gg [S_2O_8^{2-}]$. Quel est le nom de cette méthode ?

Il s'agit d'une méthode de dégénérescence de l'ordre.

A quel niveau lycée placeriez-vous cette leçon et comment cela s'agence par rapport à vos prérequis ?

Il s'agit d'une leçon au niveau terminale S ou STL/SPCL.

Les réactions d'oxydo-réduction et la loi de Beer-Lambert sont vues au niveau 1^{ère} et les tableaux d'avancement sont vus en 1^{ère} et il faudrait faire un rappel en terminale avant la leçon. Les interactions de VdW et liaisons H sont vues avant en terminale.

A quoi servent les interactions de VdW et liaisons H dans votre leçon ?

Sur l'influence du solvant. Il s'agit en fait de l'impact de la polarité du solvant.

Est-ce abordable au lycée ?

Non, ce n'est pas abordable à ce niveau.

Quand est-ce étudié ?

En CPGE, lors de l'étude de la compétition entre Sn1 et Sn2.

Quelles sont les différences entre les notions qui sont abordées au lycée et celles en CPGE ?

En CPGE, on ne parle plus de temps de demi-réaction. On va plus loin dans la théorie (lois de vitesse et ordres).

Quelles sont les difficultés prévisibles ?

Au niveau lycée, la catalyse : consommation puis régénération dans une autre étape du mécanisme. => d'où l'expérience avec les ions cobalt comme catalyseur

Difficultés calculatoires (niveau CPGE) et problèmes d'unités sur le temps de demi-réaction par exemple.

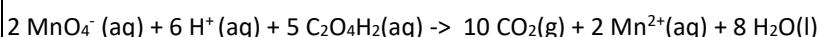
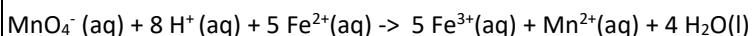
Commentaires

- Le plan est OK, attention toutefois à la répartition des poids de chaque partie dans la leçon.
Il y a sans doute trop d'expériences. Il est possible de supprimer la partie sur les autres facteurs cinétiques pour gagner du temps.
- Ajouter la conductivité en prérequis, et enlever les interactions inter-moléculaires, on n'en parlera pas si on enlève les « autres facteurs cinétiques ».
- Penser aux incertitudes sur les expériences quantitatives
- Bonne attitude face aux imprévus lors de la leçon, on ne se décourage pas, on fait autrement et on repart

Expérience 1 - Titre : Réaction entre les ions permanganate et l'ion fer(II) ou l'acide oxalique

Référence complète : Physique-Chimie TS Hachette 2012 p230

Équation chimique:



But de la manip: Montrer que les réactions ne se produisent pas toutes à la même vitesse. Introduction des définitions de réactions lentes et rapides.

Commentaire éventuel :

La réaction du permanganate de potassium sur l'acide oxalique peut être catalysée par des ions H^+ (en ajoutant 10 gouttes d'acide sulfurique à 2 molL par exemple, ce qui est la quantité nécessaire pour qu'on voie la solution se décolorer, mais que la réaction reste tout de même assez lente).

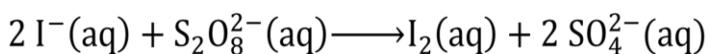
Phase présentée au jury : Ajout du permanganate simultanément dans les deux solutions. Projection à la flexcam.

Durée de la manip : 1'00

Expérience 2 - Titre : Réaction des ions iodure avec les ions peroxydisulfate

Référence complète : Plus ou moins inspiré du Mesplède, p199

Équation chimique :



But de la manip :

A) Montrer une méthode de suivi cinétique.

Analyse de l'allure de la courbe donnant l'absorbance en fonction du temps.

Détermination du $t_{1/2}$.

Commentaire éventuel : J'ai expliqué le principe de la manip et lancé le suivi cinétique pour une certaine concentration. J'ai ensuite immédiatement analysé la courbe d'absorbance faite en préparation, pour une concentration en ions S₂O₈²⁻ différente, et déterminé t_{1/2}.

La courbe dont le suivi cinétique a été initié sera étudiée peu après.

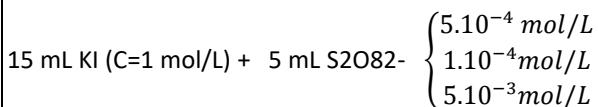
Phase présentée au jury : ajout de 15 mL d'une solution de peroxodisulfate à une solution de I⁻ (1 mol/L)

Durée de la manip : 3 min maximum

But de la manip :

B) Influence de la concentration.

Commentaire éventuel : On peut mesurer le temps de demi-réactions pour des réactions entre ces différentes solutions :



Phase présentée au jury : Exploitation du suivi cinétique lancé précédemment.

Durée de la manip : 30''

=> seule expérience quantitative, ça vaut le coup de parler d'incertitudes

But de la manip :

C) Influence de la température

Phase présentée au jury : On ajoute à 2 tubes à essais contenant 3 mL de KI à 1 mol/L, 1 mL de solution de peroxodisulfate à 10⁻³ mol/L.

On laisse un tube à température ambiante, on met l'autre dans un bain marie chauffé, tout en agitant les tubes.

Durée de la manip : 1'30

Expérience 3 - Titre : Mise en évidence de l'influence de la surface de contact sur la cinétique

Référence complète : /

Équation chimique $2H + (aq) + Zn_{(s)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Zn^2 + (aq)$

But de la manip : Montrer que la réaction se produit plus vite pour un réactif solide finement divisé (poudre de zinc) qu'avec un morceau de zinc.

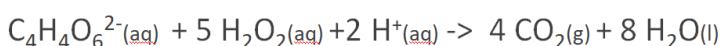
Commentaire éventuel : L'acide utilisé est l'acide chlorhydrique, qui doit être assez concentré pour qu'on voit le dégagement gazeux au contact de la poudre de zinc, mais pas trop pour que le dégagement gazeux reste faible sur le morceau de zinc.

Durée de la manip : 1 '00

Expérience 4- Titre : Catalyse : réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

Référence complète : Mesplède p 335

Équation chimique et but de la manip :



Catalyseur : Co (II)

But : montrer l'effet de la catalyse : sans l'introduction du chlorure de cobalt, la réaction ne se fait pas.

Autre intérêt : montrer qu'un catalyseur est régénéré. Les ions Co(II) sont roses, lors de la réaction, les ions Co(III) sont verts, puis quand la réaction est terminée, la solution redevient rose.

Commentaire éventuel : Il faut bien suivre le protocole, la solution doit être assez chaude.

Phase présentée au jury : introduction de l'eau oxygénée dans la solution d'ion tartrate chauffée, introduction du catalyseur.

Durée de la manip : 1'30

Expérience 5 - Titre : Catalyse enzymatique de l'amidon par l'amylase (non présentée à l'oral par manque de temps)

Référence complète : Physique-Chimie TS Bordas 2012 p 235

Équation chimique ??

But de la manip : Montrer le principe de la catalyse enzymatique.

Commentaire éventuel : On a utilisé du sirop « Maxilase » pour la solution d'amylase.

Un tube à essai contenant de l'amidon et de l'eau constitue le témoin. On teste la présence d'amidon avec de l'eau iodée (I₂ dans KI), et la présence du glucose avec de la liqueur de Fehling (il faut ensuite chauffer le tube à essai avec un décapeur thermique).

Attention, même avec la catalyse, il restera de l'amidon dans la solution, donc le test à l'eau iodée sera positif.

Durée de la manip : 2'00

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Des parents vous informent que leur enfant ne sera pas là pour des raisons idéologiques au cours sur l'énergie nucléaire. Comment réagissez-vous ?

Réponse proposée :

- Discussions avec l'élève et les parents sur le fait que le devoir de neutralité impose à tous les professeurs de ne pas prendre parti. Le cours portera donc uniquement sur les connaissances liées à l'énergie nucléaire (fonctionnement, avantages, inconvénients, répartition de l'usage de l'énergie nucléaire selon les pays...) et ne consistera aucunement en un débat.
- Si les parents insistent, on peut rappeler que le règlement impose la présence de l'élève à tous les cours et on en réfère au CPE.

Commentaires du correcteur :

- Charte de la laïcité (Vademecum)

LC 08 Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique

Présentée par : Xavier

Correcteur : Nathalie Dhayer

Date : 16/01/20

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Vous êtes dans la peau d'un chimiste qui a fait une synthèse et qui veut caractériser ! Cela doit être le fil directeur de la leçon.

La difficulté majeure de cette leçon est d'introduire trois techniques de spectroscopie en 40min, tout en faisant absolument le lien avec la synthèse organique.

Il s'agit alors de présenter différentes techniques le permettant, leurs limites et leur champ d'application. Les limites de ces techniques sont des transitions toutes trouvées pour introduire les autres techniques.

Ici, la loi de Beer-Lambert était placée en pré-requis, ce qui permet d'aller un peu plus vite sur la spectroscopie UV-Visible mais il peut paraître artificiel d'avoir vu la loi de Beer-Lambert et pas la spectroscopie UV-visible.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé est le suivant :

- I) Spectroscopie UV-Visible
 - 1) Synthèse de l'indigo
 - 2) Spectre d'absorption
- II) Spectroscopie infrarouge
 - 1) Présentation et origine d'un spectre
 - 2) Bande **d'absorption*** caractéristique
 - 3) Application : cas du paracétamol
- III) RMN
 - 1) Présentation et déplacement chimique
 - 2) Courbe d'intégration
 - 3) Multiplicité des signaux

*Rigoureusement, il s'agit bien d'absorption d'une énergie, mais pour ne pas créer la confusion dans la tête des élèves potentiels, je pense qu'il vaut mieux parler de bande de vibration.

Le plan est cohérent, et les transitions sont toutes trouvées : quand les molécules ne sont pas colorées, on a besoin d'une autre technique → Spectroscopie IR, mais parfois les spectres se superposent et ne permettent pas de différencier les molécules → spectroscopie RMN.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

D'une manière générale, pour les trois techniques, il faut partir de l'expérience, et retrouver la théorie. Donc on projette les spectres et les tables, et on caractérise les molécules.

Il est indispensable de mettre l'électronégativité en pré-requis, sinon c'est impossible d'expliquer le déplacement chimique.

Il serait peut être judicieux de faire un tableau pour comparer les trois techniques :

Type de spectro	Transition en jeu	Informations	Limites
UV-Visible	électronique	Couleurs	Molécules colorées uniquement
IR	Vibrationnelle	Groupes fonctionnels	Pas d'info sur l'organisation spatiale des groupements
RMN	Transfert de protons d'un niveau d'énergie à un autre	Agencement spatial des protons	

Pour chaque technique, il faut expliquer brièvement la transition énergétique en jeu par exemple à l'aide d'un schéma. En revanche, il ne faut surtout pas se lancer dans des explications sur la technique de la RMN : c'est très compliqué, hors programme, et on dit très vite des bêtises. Il faut s'attendre éventuellement à une question sur la technique, et on peut simplement dire que sous l'effet d'un champ magnétique, le proton va être transféré d'un niveau énergétique à un autre, et que ceci nous donne des informations sur son environnement chimique.

Sinon, on reste très pragmatique, et on apprend juste à interpréter un spectre grâce d'abord à l'intégration, ensuite le nombre de voisins, et grâce aux tables.

Quand vous projetez des tables IR ou RMN, il faut les commenter succinctement, au moins quelques valeurs.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Mesure du spectre UV-vis de l'indigo.

Ici, la synthèse était déjà menée et terminée, ce qui était dommage. La leçon étant « Caractérisation par spectroscopie *en synthèse organique* » il semble plus adapté de montrer une étape de synthèse, et de dire « bon on a formé notre produit, maintenant on voudrait le caractériser » et mesurer le spectre.

Il faut susciter des questions pour ensuite y répondre.

Expérience 2 : recristallisation du paracétamol.

Attention à utiliser de l'eau froide pour rincer le solide lors de l'essorage, pour éviter de perdre du produit dans le filtrat.

Cette expérience était justifiée dans cette leçon mais le lien avec le sujet n'a pas du tout été fait ce qui est dommage. On ne fait pas une recristallisation pour le plaisir, il faut prouver qu'on a besoin de le faire : on utilise la spectroscopie.

On fait une CCM et un spectre IR, ce qui montre que le produit n'est pas pur, donc on recristallise et on re-caractérise pour montrer que c'est mieux.

On peut aussi mesurer la température de fusion pour ajouter un geste expérimental et corroborer les caractérisations réalisées.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :
Comment les travaux en groupe permettent-ils d'initier les élèves à la valeur de fraternité ?

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Livres de lycée.

LC 08 Titre : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Présentée par : Xavier Dumoulin

Correcteur : N Dhayer

date : 16/01/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
<i>Physique Chimie Première S.</i>	Nicolas COPPENS et Valéry PRÉVOST.	Nathan, 2015.	
<i>Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique.</i>	André DURUPHY, Thierry DULAUANS et al.	Hachette Education, 2012	
<i>Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique.</i>	Valéry PRÉVOST, Bernard RICHOUX et al.	Nathan, 2012.	
<i>100 manipulations de chimie.</i>	Jacques MESPLÈDE et Christine SALUZZO.	Bréal, 2002.	
<i>La chimie expérimentale. Chimie organique et minérale.</i>	Jean-François Le MARÉCHAL et Romain BARBE	Dunod, 2007.	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis : Groupes caractéristiques, Nomenclature, Représentation des molécules, Loi de Beer-Lambert

Intro : Différencier ivoire, os et corne → indiscernables au toucher et à l'œil. Utilisation de spectroscopie. De plus, identificaton de groupes caractéristiques des molécules dans industrie pharma.

I/Spectroscopie UV-Visible

1) Synthèse de l'indigo

Diapo : réaction. On obtient un précipité bleu qu'on a essoré en préparation sur verre fritté et mis à l'étuve.

On dissout ensuite dans l'éthanol et on met l'échantillon dans un spectrophotomètre. On obtient info sur absorption de la molécule.

Expérience : Tracer spectre UV-Visible

TR : En théorie ça correspond à quoi un spectre UV-Visible ?

2) Spectre d'absorption d'une solution

Solution traversée par la lumière, absorption de certaines radiations

Couleur de la solution est complémentaire de la radiation absorbée.

En chimie organique, la couleur vient des doubles liaisons conjuguées.

Ex : Chlorophylle absorbe rouge et bleu et apparaît verte.

On caractérise l'absorption par l'absorbance

Def° : L'absorbance A_λ est une grandeur positive sans unité liée à l'atténuation par la solution de l'intensité d'une radiation.

Absorbance reliée aux caractéristiques d'un produit par la loi de Beer-Lambert.

Spectre de l'indigo : $\lambda_{max}^{tab} = 610 \text{ nm}$ $\lambda_{max}^{exp} = 605 \pm 5 \text{ nm}$

TR : Spectre UV-Visible ok pour les solutions colorées. Pas toutes les molécules le sont. Par ailleurs on n'apprend rien sur la structure de la molécule et sur les groupes caractéristiques de la molécule organique.

II/ Spectre Infrarouge

1) Présentation et origine du spectre

On parlait de médicament en intro, on a ici synthétisé du paracétamol qui vient d'être recristallisé. On l'essore sur verre fritté. Contrôle de pureté : on mesure la température de fusion sur banc Kofler.

On mesure $T_{fus}^{tab} = 171^\circ\text{C}$ $T_{fus}^{exp} = 169 \pm 2^\circ\text{C}$

Mais ce contrôle de pureté ne donne pas les infos sur les groupes caractéristiques. On a quoi dans du paracétamol ?

UV-visible ? Pas possible...

On fait le spectre IR.

Transmittance $T = f(\sigma)$ avec $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ le nombre d'onde en cm^{-1} .

Comment lire un spectre IR ? Il faut comprendre comment on l'obtient.

Les liaisons entre atomes d'une molécule vibrent. Déformations longitudinale et angulaire.

Envoi d'une onde EM IR → favorisation de vibrations de certaines liaisons entre certains atomes.

En fonction de la fréquence, le rayonnement est plus ou moins transmis comme en UV-visible.

Toutes les liaisons ne vibrent pas aux mêmes fréquences. On peut ainsi déduire les groupes caractéristiques.

TR : Quelles sont les bandes associées à chaque type de liaison qu'on connaît ?

2) Bandes de vibrations caractéristiques

1 spectre → 2 zones :

$\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$: empreinte digitale. Exploitée en comparaison avec un spectre de référence.

$\sigma > 1500 \text{ cm}^{-1}$: zone avec nombre limité de bandes correspondant à des liaisons particulières. 1 bande caractérisée par sa position, sa largeur et son intensité.

Tables des vibrations caractéristiques.

Exemple des spectres du pentane, du pentanol et du pentan-1-amine.

TR : Maintenant qu'on sait lire un spectre, regardons celui du paracétamol.

3) Application au cas du paracétamol

Spectre IR du paracétamol, identification des groupes caractéristiques.

TR : 2 molécules ayant les mêmes groupes caractéristiques ont des spectres IR presque identiques. Cas du propanol et de l'éthanol. Il faut des outils supplémentaires pour avoir des infos sur le squelette d'une molécule.

III/ Spectroscopie RMN

1) Présentation et déplacement chimique

Echantillon dans champ magnétique. Noyaux d'hydrogène absorbent un rayonnement à une fréquence précise dite fréquence de résonance. D'où le nom Résonance magnétique nucléaire.

On utilise la valeur du déplacement chimique. Les électrons proches des protons génèrent un champ magnétique faible qui modifie localement le champ magnétique ressenti par le proton. Champ mag ressenti par proton dépend donc de son environnement chimique. Déplacement chimique et fréquence de résonance dépendent des autres atomes de la molécule.

Plus un proton est proche d'un atome électronégatif, plus son déplacement chimique est grand. A l'inverse, plus un proton va avoir un environnement riche en électrons, plus son champ ressenti est faible et donc plus le déplacement chimique est faible.

Exemples : spectre du méthane et du méthoxyméthane.

Encore une fois on a des tables de déplacement chimique comme en IR.

Comment interpréter le spectre du paracétamol ?

TR : Interprétation d'un spectre. On remarque deux choses : on n'a pas que des pics simples et on a 1 chiffre et une courbe d'intégration.

2) Courbe d'intégration

Si plusieurs protons ont le même environnement chimique, ils ont logiquement le même déplacement chimique. C'est le cas du méthane et methoxymethane.

Def° : Des protons ayant le même environnement chimique sont dits équivalents. Les pics associés ont le même déplacement chimique.

On connaît le nombre de protons équivalents avec aire sous la courbe : relation de proportionnalité. Courbe d'intégration est la courbe au-dessus des pics dont la hauteur est proportionnelle au nombre de protons équivalents.

TR : Reste à expliquer la multiplicité des signaux pour interpréter totalement un spectre.

3) Multiplicité des signaux

Démultiplication due aux interactions entre protons voisins. Non équivalents.

Def° : Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons simples ou multiples.

Règle des $(n+1)$ uplets : Un proton ou groupe de protons équivalents ayant n protons équivalents voisins donne par couplage avec ceux-ci un signal constitué de $n+1$ pics appelé multiplet.

Rq : Protons liés à 1 atome très électronégatif ne sont pas sensibles aux autres protons et ne montrent donc pas d'effet de couplage.

Attribution des pics du paracétamol.

Ccl : Récap + ouverture sur l'utilité de la spectroscopie en UV-visible pour des suivis cinétiques.

Questions posées

❖ Comment différencier concrètement l'os, la corne et l'ivoire en spectroscopie ?

Spectro IR et on compare les empreintes digitales avec spectre de référence

Questions sur la partie I

❖ Est-ce que vous auriez procédez ainsi face à une classe ?

❖ Est-ce que les élèves ont déjà manipulé un spectroscope UV visible ? En première oui très probablement

❖ Ont-ils déjà vu l'absorbance ? En première oui très probablement

❖ Commenter la valeur de l'absorbance $A=0,12$ pour λ_{max} ?

Car il a utilisé un autre solvant que le dichlorométhane (interdit au lycée : cancérogène). Il a utilisé de l'éthanol.

❖ Pourquoi on se place au maximum d'absorption ? On pourrait avoir deux pics d'absorption. Si on émet dans le cyan on absorbe dans le vert et dans le bleu. Pour caractériser le spectre de manière unanime on se place au max.

❖ Comment expliquer concrètement ce qui se passe quand une molécule吸ue ? Quelles sont les transitions qui ont lieu ?

En spectro UV visible : transitions entre niveaux électroniques

En spectro IR : transitions entre niveaux vibrationnelles

Questions sur la partie II

❖ Commenter les valeurs de la température de fusion ?

Si la température de fusion mesurée est inférieure à la température de fusion tabulée, cela signifie qu'il reste des impuretés dans le produit. On parle d'effet cryoscopique.

Si la température de fusion est supérieure à la température de fusion tabulée, c'est qu'il reste du solvant dans le produit, il n'a pas été assez séché.

❖ Comment diminuer la solubilité du solide dans le solvant utilisé ?

On peut diminuer la solubilité en diminuant la température du solvant.

❖ Comment savoir si on a du paracétamol dans le filtrat ? CCM ou caractérisation par spectroscopie

❖ Est-ce que c'est la première fois que les élèves voient le nombre d'onde σ ? Il y a des chances oui

❖ Comment modéliser une liaison et faire le lien avec le nombre d'onde ?

La liaison covalente entre deux atomes peut être assimilée à un ressort (longueur d et constante de raideur k). La liaison chimique peut vibrer, sa fréquence de résonance est donnée par la loi de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

En nombre d'onde la loi de Hooke devient :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

❖ Justifier le fait d'étudier la molécule à partir du spectre ?

Questions sur la partie III

❖ Est-ce que vous présenteriez de la même manière devant les élèves ?

❖ Est-ce que les élèves ont vu la notion « d'électroattracteur » ? Est-ce qu'on peut s'affranchir de cette notion ?

La notion « electroattracteur » n'est pas au programme au lycée.

Au lycée est abordées les notions de sites attracteurs et de sites donneurs.

❖ Est-ce qu'on peut avoir des protons voisins séparés de moins de 3 liaisons ?

À moins de 3 liaisons, les protons deviennent équivalents.

❖ Quelle est la différence entre groupe fonctionnel et groupe caractéristique ? Quelles fonctions on peut associer au groupe carbonyle ?

Un groupe caractéristique est un groupe d'atome qui en fonction de sa localisation dans le squelette carboné de la molécule est associé à une famille chimique dont les membres ont des propriétés chimiques communes et participent aux même classe de transformations chimiques. Aldéhyde et cétone sont des composés organiques qui possèdent comme groupe caractéristique le groupe carbonyle.

❖ Quel type de solvant on utilise en RMN, et pourquoi ? Quel solvant pour les molécules organiques ?

On utilise un solvant deutéré : les atomes de deutérium remplacent les atomes d'hydrogène.

❖ Est-ce que la définition de proton voisin est toujours vraie ?

Les protons labiles portés par les hétéroatomes N, O, S ne couplent pas avec les protons voisins.

❖ Définition du déplacement chimique ?

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0}$$

❖ Pourquoi on utilise δ et pas ν ?

On utilise le déplacement chimique car il est indépendant de l'appareil utilisé.

❖ Pourquoi on multiplie par 10^6 ?

Car la différence $\nu - \nu_{\text{réf}}$ est très faible.

❖ Quel solvant utilise-t-on pour définir $\nu_{\text{réf}}$?

On choisit pour référence une molécule présentant un fort blindage, le plus souvent le TMS. On pose alors $\delta_{\text{TMS}}=0\text{ppm}$

❖ Pour chaque spectro, l'échantillon est dans quel état ?

Spectro UV visible : échantillon liquide

Spectro IR : échantillon solide ou liquide

Spectro RMN : échantillon solide ou liquide

❖ Est-ce dangereux la spectroscopie RMN ?

Non.

❖ Ordre de grandeur du champ B que l'on impose en RMN ?

De l'ordre de 10 Tesla.

❖ Pourquoi on utilise le nombre d'onde en spectroscopie IR ?

Il n'y a pas de raison.

❖ Comment faire en RMN si la molécule possède peu de H ?

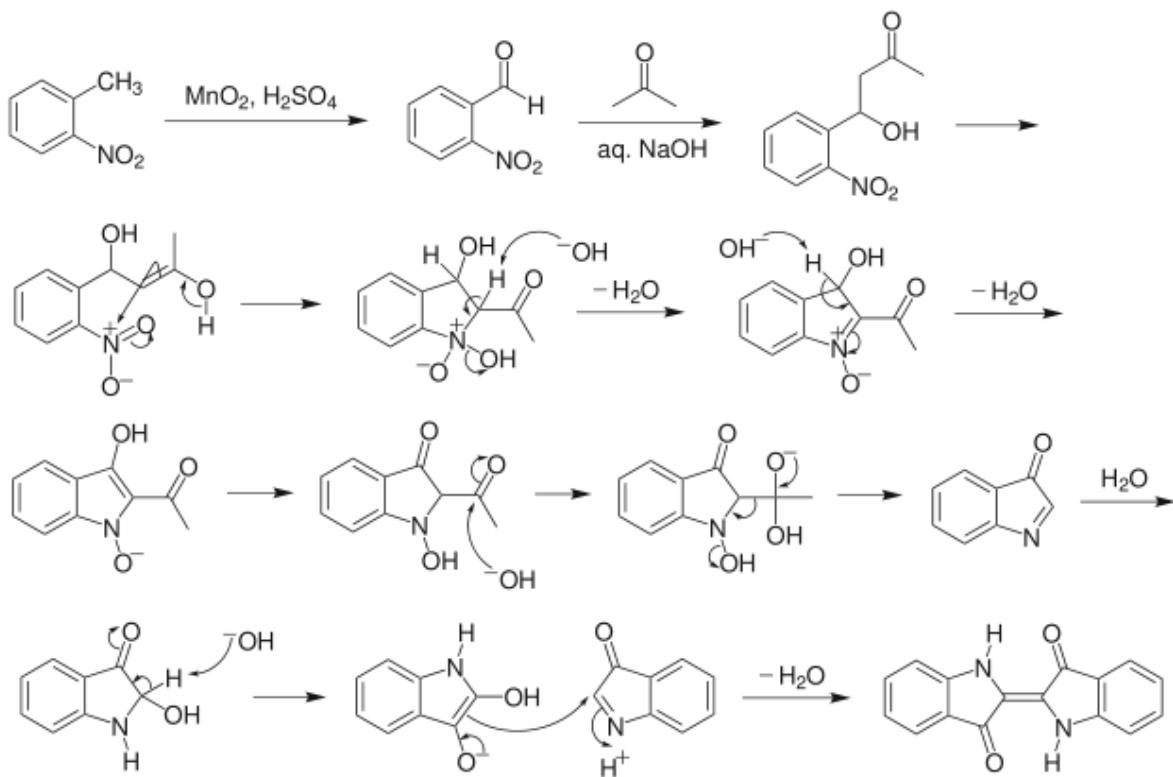
Il existe d'autres types de RMN : la RMN du carbone ^{13}C ou du phosphore ^{31}P .

❖ Est-ce qu'on peut avoir un déplacement chimique négatif ?

Le choix du TMS comme référence et la définition du déplacement chimique ont pour conséquence que, pour la plupart des composés organiques, la valeur du déplacement chimique est positive et comprise entre 0 et 11 ppm pour le proton ^1H .

❖ Mécanisme de formation de l'indigo ?

https://en.wikipedia.org/wiki/Baeyer%20Drewson_indigo_synthesis#Mechanism



❖ Pourquoi on ne voit pas le H de l'acide carboxylique en RMN ?

Car c'est un proton labile.

QUESTION AGIR :

Comment les travaux en groupe permettent-ils d'initier les élèves à la valeur de fraternité ?

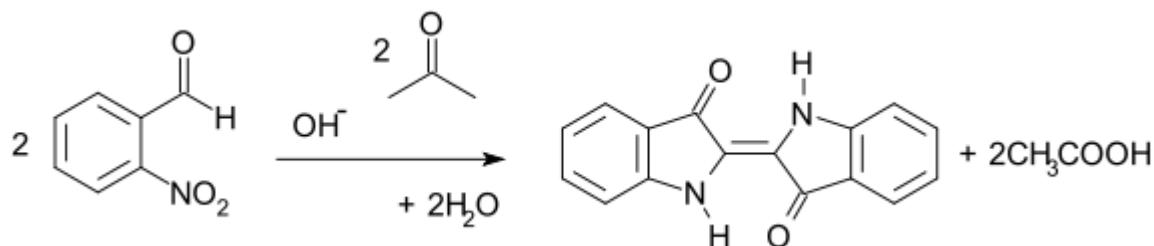
Commentaires

- Pour l'indigo il faut faire une étape de la synthèse. Sinon on ne comprend pas pourquoi on l'a synthétisé. Il faut aussi interpréter le spectre et vérifier que c'est la bonne couleur
- Pour la recréation, préciser qu'on avait mesuré une température de fusion inférieure à la température tabulée.
- Faire davantage de commentaires sur la table IR et préciser plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde augmente.
- Présenter la molécule de paracétamol plus tôt
- Inutile de présenter la technique de la RMN. On se contente de lire les spectres au lycée. Normalement, multiplicité et courbe d'intégration suffisent.
- Il faut plus écrire au tableau. Tout ce qui doit être retenu doit être écrit au tableau.

Expérience 1 - Titre : Synthèse de l'indigo

Référence complète : La chimie expérimentale 2 : chimie organique et minérale, R.Barbe, J.F. Le Maréchal, Dunod 2007 p.136-139

Équation chimique et but de la manip :



But : Tracer un spectre UV-Visible

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Aucune

Commentaire éventuel : L'indigo n'est pas soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éthanol. Le spectre dans l'éthanol est donc assez moche et il faut le faire pour une concentration en indigo faible.

Pour avoir un beau spectre, il faut le faire dans le dichlorométhane mais ce n'est pas un produit autorisé au lycée.

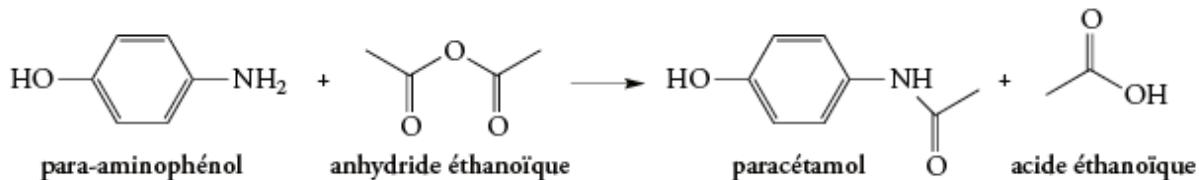
Phase présentée au jury : Obtention du spectre UV-Visible

Durée de la manip : 2 minutes pour faire le blanc et lancer l'acquisition. 2 minutes pour obtenir le spectre.

Expérience 2 - Titre : Synthèse d'un médicament : le paracétamol

Référence complète : 100 manipulations de chimie organique et inorganique, CAPES et agrégation de sciences physiques ; Mesplède, Saluzzo ; Bréal ; 2002

Équation chimique et but de la manip :



Passer de la fin d'une synthèse organique à la caractérisation du produit obtenu.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Aucune

Commentaire éventuel : Quand on refroidit le ballon de paracétamol, le précipité n'apparaît que si on agite la solution avec une baguette en verre

Phase présentée au jury : Recristallisation, essorage sur verre fritté et contrôle de pureté sur banc Kofler

Durée de la manip : 5 minutes au total

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Comment les travaux en groupe permettent-ils d'initier les élèves à la notion de fraternité ?

Réponse proposée : Le but même de travail de groupe est de se rassembler pour atteindre un objectif commun. Dans ces travaux, les élèves travaillent ensemble et peuvent se rendre compte que même si chaque individu a une façon de raisonner et plus globalement que tous sont différents, il est tout de même possible de travailler ensemble et que ces différences ne sont pas un obstacle. Ceci amène à la notion de fraternité dans le travail de groupe.

Commentaires du correcteur :

LC8 Titre : Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique

Présentée par : Bernard Chelli

Correcteur : Nicolas Rabasso

Date : 17 avril 2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Dans cette leçon vous devez définir les trois méthodes spectroscopiques que sont l'analyse UV-visible, l'infrarouge et la RMN. En ce qui concerne l'UV-visible vous devrez parler de la notion de chromophore et définir ce terme : un chromophore est un atome, ou un groupe d'atomes, responsable de la couleur d'un composé. Ce qui explique que vous pourrez faire un spectre UV-visible d'une molécule contenant par, exemple, une insaturation ce qui ne sera pas le cas d'un alcane. Vous devez aussi brièvement évoquer la notion de groupement fonctionnel puisque c'est les molécules avec des groupements fonctionnels que l'on verra par UV-visible. En ce qui concerne l'infrarouge vous devez parler des liaisons chimiques et revenir sur les fonctions que l'on peut observer en infrarouge. Enfin, en ce qui concerne la RMN vous devez évoquer la notion de noyau et les noyaux que l'on peut étudier par RMN on axera la leçon sur le proton mais il doit y avoir une ouverture sur le carbone, le phosphore et le fluor. Voir le plan proposé ci-après.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé était :

Introduction : vous commencez à raconter l'histoire de l'analyse d'un produit chimique (il faut garder cette histoire du début jusqu'à la fin). Pour cela, vous pouvez vous aider d'un schéma (voir schéma plus loin).

1. Spectroscopie UV-Visible

Lorsque vous présentez la synthèse de l'indigo, il faut absolument mettre la structure de l'indigo. On doit voir les 7 doubles-liaisons conjuguées dont vous parlez pour observer un spectre dans le domaine de l'UV-visible (qu'il faut définir). Pour chaque méthode il faut définir le domaine spectral d'étude. Une fois la technique présentée et comprise grâce à la molécule d'intérêt (ici l'indigo) vous enregistrez le spectre de votre paracétamol pour montrer qu'il ne se passe rien et vous concluez que 1. Il faut alors aller voir dans le domaine de l'UV (200 à 400nm) ou 2. faire de l'infrarouge.

2. Spectre IR : bien mettre en avant que cela va nous permettre d'identifier les fonctions chimiques présentes (donc, dans le cas de notre paracétamol : un phénol, un noyau aromatique et un amide). N'oubliez pas de dire comment vous enregistrez ce spectre : le produit doit-il être solide, liquide ?

- Présentation et analyse du spectre (je ne suis pas convaincu par l'intérêt de la prise du point de fusion, si vous comparez le spectre IR du paracétamol avant et après recristallisation il va y avoir peu de différences, à peine visible pour nous). Important : n'oubliez pas de dire qu'un spectre s'analyse en regardant, la taille et l'intensité de la bande (attention au vocabulaire, en infrarouge, la notion de pic n'existe pas), la valeur de déplacement de cette bande et l'hypothèse de la liaison qui, en vibrant, donne cette bande.

- b. Bandes caractéristiques : pour ne pas perdre de temps, il faut expliquer directement avec le paracétamol et ensuite vous faites un tableau des fonctions principales en chimie organique et vous expliquez où on peut trouver ces bandes sur le spectre.
 - c. Application au paracétamol
3. Spectre RMN
 - a. Présentation : vous rentrez trop dans les détails avec trop d'exemples (sans rapport avec votre fil rouge) et donc vous perdez du temps.
 - b. Déplacement chimique : est-ce que ce n'est pas plus simple de présenter une molécule telle que l'éthanol ou l'éther diéthylique (vous abordez alors la notion de triplet et quadruplet) ? Le problème dans vos exemples c'est que vos quadruplets et sextuplets n'en sont pas sur les spectres que vous montrez.
 - c. Protons équivalents
 - d. Retour aux spectres de l'éthanol et du propan-1-ol (retour à la toute fin sur le spectre du paracétamol).

Conclusion : transparent récapitulatif. Vous devez faire une ouverture sur les techniques complémentaires d'analyses.

Plan proposé :

Introduction : Qu'est-ce que la spectroscopie ? Pourquoi faire des identifications de composés organiques (retour sur les méthodes chimiques existantes précédemment par exemple l'apparition d'un miroir d'argent [cette vidéo, en anglais, sans le son permet de montrer cette expérience pendant que vous continuez à parler : https://youtu.be/ti_E2ZKZpC4?t=740] vous pouvez la faire démarrer plus tard (ici l'aldéhyde utilisé est le glucose)) ou le test de Brady [<https://en.wikipedia.org/wiki/2,4-Dinitrophenylhydrazine>]). Il faut aussi évoquer dans l'introduction que l'utilisation de méthodes spectroscopiques, par opposition aux méthodes chimiques, requiert un équipement lourd, coûteux, mais en revanche ce sont des analyses qui sont faciles à mettre en œuvre et qui sont non destructives pour l'échantillon.

Il faut caractériser pour vérifier la structure des composés issus de la synthèse organique et aussi pour caractériser les nouvelles molécules issues de nature.

I. Caractérisation :

Qu'est-ce que cela veut dire « Caractérisation » ? Et pourquoi c'est important ?

- Voir les fonctions présentes dans la molécule d'intérêt.
- L'enchaînement des atomes dans l'espace.

II. Méthodes disponibles :

Transition sur les apports de la spectroscopie (aspect historique)

- a. Ultraviolet : discuter de l'appareillage, de la préparation des échantillons, des avantages, des inconvénients de cette méthode d'analyse et de ce que l'on peut sortir comme informations de l'étude d'un spectre UV. Parler peut-être aussi des plaques CCM (car c'est de l'UV mais pas quantitatif). Evoquer la notion de « chromophore ».
- b. Infrarouge : appareillage, échantillons (liquide en film, solide en dispersion dans le nujol, ATR, formation d'une pastille avec KBr), avantages et inconvénients. Qu'est-ce que l'on va pouvoir sortir comme information de l'utilisation des spectres infrarouges. Identifier les fonctions présentes dans cette molécule organique. Analyse d'un spectre : longueur d'onde, intensité de la bande, zone de l'empreinte digitale et zone d'analyse.
- c. RMN : appareillage, échantillon (solubiliser l'échantillon dans un solvant deutéré), avantages, inconvénients. Qu'est-ce que l'on va pouvoir sortir comme informations d'une analyse RMN :

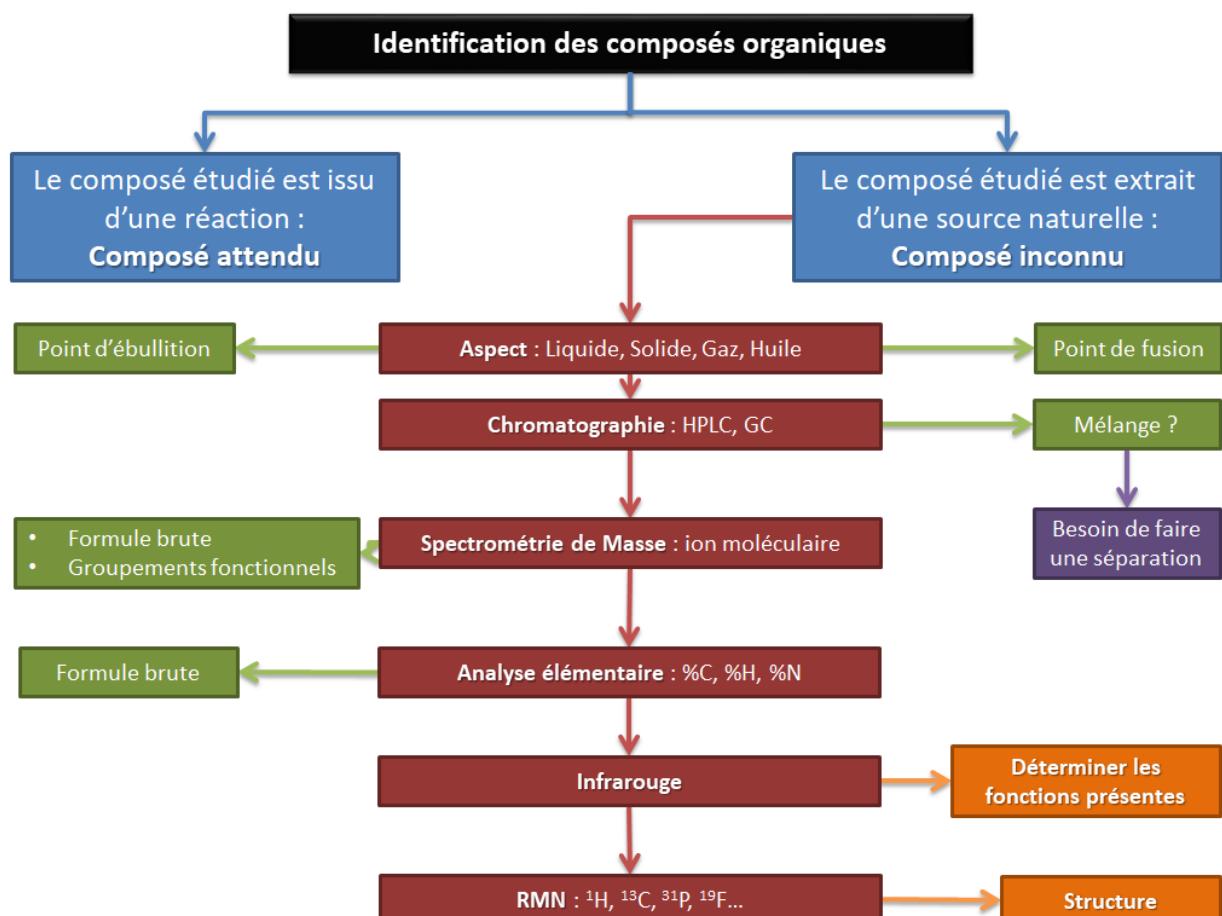
l'enchaînement des atomes dans l'espace. Analyse d'un spectre : déplacement chimique, intégration, multiplicité.

Conclusion : Ouverture vers d'autres méthodes spectroscopiques. Par exemple, la spectroscopie de masse. Dans ce cas-là, c'est une méthode invasive c'est-à-dire que l'on ne récupère pas l'échantillon intact en fin d'analyse. Parler de l'IRM, pour l'analyse dans le corps humain, avec l'analyse de tumeur par exemple par introduction d'une molécule organique qui va aller se fixer à la tumeur et que l'on va pouvoir voir par IRM. Evoquer aussi qu'en terme de caractérisation ce que l'on peut faire c'est utiliser la diffraction des rayons X pour les composés qui sont solides.

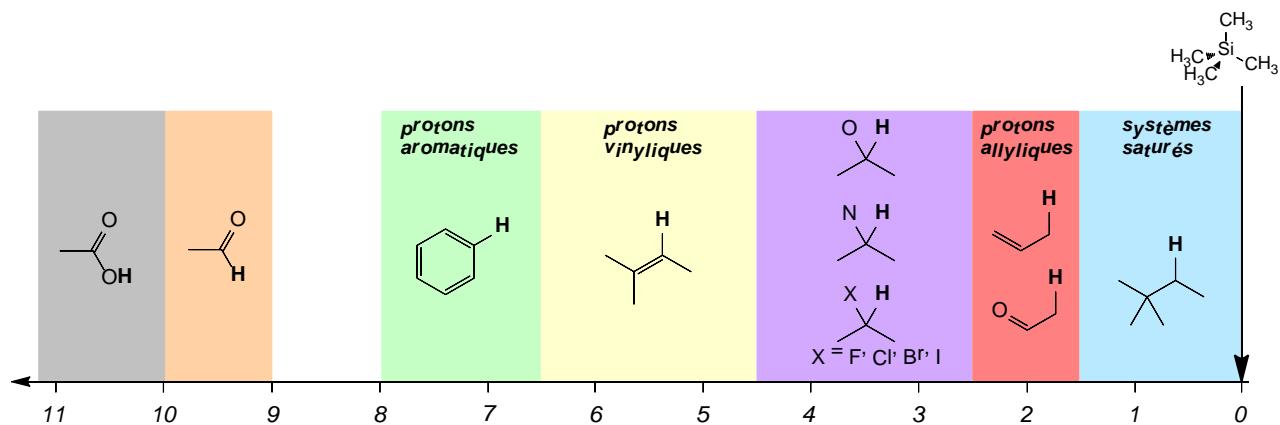
Manips possibles : On peut prendre une molécule (voir laquelle est le plus intéressante, par exemple le cinnamaldéhyde) et faire l'étude l'UV, IR et RMN de cette molécule à chaque fois on regarde ce que va apporter cette nouvelle analyse pour permettre la caractérisation de cette molécule.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Dans l'introduction, pour voir l'intérêt des analyses spectrales en synthèse organique vous pouvez vous servir d'un diagramme comme celui-ci, ce qui vous permet ensuite de vous focaliser sur l'UV-Visible, l'infrarouge et la RMN. En revenant sur ce schéma dans la conclusion, vous alors évoquer la diffraction des Rayons X et la spectrométrie de masse.



Comme évoqué lors de la correction, ci-joint le tableau des valeurs de déplacement chimiques en RMN ¹H.



Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Vous avez fait la recristallisation du paracétamol. Vous devez utiliser ce produit dans l'ensemble de vos expériences. C'est le fil rouge de votre leçon.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

La question était : Pensez-vous que créer un compte sur un réseau social, pour échanger avec les élèves, soit une bonne idée ?

Globalement, ce n'est pas une bonne idée. L'utilisation des réseaux sociaux ne se fait pas dans un cadre pédagogique spécifique. La communication en Lycée, par rapport aux réseaux sociaux, se fait dans un cadre précis (respect du corps enseignant et des règles de bonne conduite), ce qui n'est pas forcément le cas des réseaux sociaux. Les réseaux sociaux sont souvent un défouloir ce qui doit être évité lors du dialogue avec les élèves.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Ressources sur l'infrarouge. A défaut d'expériences, vous pouvez montrer l'appareillage :

<http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/ir-raman/intro>

Ressources pour la RMN : <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/rmn>

LC 09 Titre : Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques

Présentée par : Rémy Bonnemort

Correcteur : Hugo Bessone

Date : 28 / 11 / 19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon correspond au BO de T^{ale} S :

Transformation en chimie organique	
Aspect macroscopique :	
- Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.	Reconnaitre les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination.	Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.
	Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.
	Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.
Aspect microscopique :	Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).
- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.	Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.
- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.	Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

Les bilans des réactions à l'échelle macroscopique doivent être clairement présentés, pour faire le lien avec les éléments mis en pré-requis.

Les principaux concepts présentés dans le BO doivent également être définis dans la leçon (notion de groupe caractéristique, réactions d'addition, d'élimination ou de substitution). Pour cela, différents ouvrages peuvent présenter des définitions plus ou moins convaincantes donc c'est à vous de faire le tri. IUPAC est souvent une bonne référence, mais ici par exemple ce n'est pas vraiment adapté pour les différents types de réaction.

Il faut également discuter d'électronégativité pour présenter la polarisation des liaisons.

[Échelles : Pauling $\Delta\chi_{AB} = 0,102 (E_{AB} - (E_{AA} * E_{BB})^{1/2})^{1/2}$ avec les énergies de liaison en kJ.mol^{-1} ; Mulliken $\chi = 0,317 (A_e + E_i)/2$ des grandeurs atomiques, faisable pour les gaz nobles ; Allred et Rochow $\chi = Z_{\text{eff}} e^2/r_{\text{cov}}^2$; Parr $\chi = -dE/dn_e$] Ces échelles ne sont pas à présenter mais il faut être capable de répondre à des potentielles questions portant dessus.

Il est nécessaire d'écrire rigoureusement les molécules et les réactions, il peut être pertinent, quand elles sont connues, d'ajouter les conditions opératoires, qui font bien sûr partie du côté « macroscopique » de la synthèse.
Les groupes caractéristiques doivent être désignés par leur nom et pas par le nom des atomes.

Savoir évoquer les différentes méthodes de détermination de mécanismes ou leur utilité peut être pertinent, que ce soit pour s'en servir en guise d'ouverture ou pour prévenir certaines questions.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Plan proposé :

→ Synthèse du Nylon

I. Vision macroscopique : une première vision de la réaction chimique

- 1) *Modification de la chaîne carbonée*
- 2) *Modification de groupes caractéristiques*
- 3) *Les principales classes de réactions*
- 4) *Classements de solvants*

II. Vision microscopique : une réalité chimique

- 1) *Électronégativité et liaison polarisée*
- 2) *Site donneur / accepteur de doublet électronique*
- 3) *Interactions entre sites donneur et accepteur de doublet électronique*

III. Application

→ Synthèse du chlorure de tertio-butyle

Le plan ne convient pas vraiment, les titres sont trop « larges » et consacrer une partie à une expérience uniquement, sans rien d'autre, et (presque) sans expérience ailleurs déséquilibre trop la leçon. La première expérience aurait due être déplacée dans la première partie et la deuxième expérience dans la seconde partie en supprimant le III et en remaniant les titres.

Sinon, les concepts abordées et les expériences choisis cadrent parfaitement avec le thème de la leçon.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Pour valoriser les expériences, il est nécessaire d'aller jusqu'au bout et d'identifier le produit obtenu. Cela peut bien sûr être réalisé en préparation et simplement présenté lors de la leçon à proprement parler.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Synthèse du Nylon

C'est une expérience qualitative qui convient très bien ici dans le cadre de la partie sur la modification de chaîne, de plus, la formation d'un produit structurellement différent des réactif et tout à fait visible macroscopiquement.

Attention néanmoins à être clair et rigoureux dans le discours sur les polymères. Il faut également noter que cette expérience est pauvre en phases de manipulation valorisables.

Expérience 2 : Synthèse du chlorure de tertio-butyle

Là aussi, l'expérience convient à la leçon, elle est beaucoup plus riche en phases de manipulation exploitables (notamment les phases de traitement : ampoule à décanter, séchage, filtration) et le contrôle de pureté (indice de réfraction). Il s'agit d'un synthèse avec un mécanisme simple (SN1 en milieu acide) assez directe et facile à expliciter.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Question posée :

Un élève vous rapporte qu'un de ses camarades est régulièrement malmené par d'autres élèves, comment réagissez-vous ?

Eléments de réponse :

Il s'agit d'une question classique sur la gestion du harcèlement, avec ceci à noter que l'information est ici rapporté par un autre élève.

Dans un premier temps il est essentiel de s'assurer de la véracité de ce qui est évoqué et d'accéder à toutes les informations pertinentes sur la situation, puis de gérer un cas de harcèlement.

La première priorité est bien sûr la sécurité de l'élève.

Différents sites officiels évoquent cela notamment :

<https://www.nonauharcelement.education.gouv.fr> avec pour les lycées le document :

<https://www.nonauharcelement.education.gouv.fr/wp-content/uploads/2015/10/Campagne-Non-au-harcèlement-protocole-de-traitement-2nd-degré.pdf>

Ou encore diverses pages sur Eduscol ou sur les sites des différentes académies.

Propositions de manipulations - Bibliographie :

Déshydratation d'alcool [JFLM p. 65]

Substitutions nucléophiles [Porteu de Buchère p. 294, Bayle T1 manip 14, Bayle T2 manip 10]

Réduction de la benzophénone par NaBH 4 , Durupthy TS

LC Titre : Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques

Présentée par : Rémy Bonnemort

Correcteur : Hugo Bessone

date : 28/11/19

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique Chimie – Terminale S	Durupthy Dulaurans	Hachette 2012	
40 expériences illustrées de chimie générale et organique	Martinand-Lurin	De Boeck	
Chimie expérimentale – Chimie organique et minérale	Barde JFLM		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis : *Nomenclature et groupes caractéristiques

- *Equation de réaction
- * Représentation des molécules (développée, semi-développée, topologique)
- * Règle du duet et de l'octet

I. Vision macroscopique : une première vision de la réaction chimique

- A) Modification de la chaîne carbonée
- B) Modification du groupe caractéristique
- C) Les principales classes de réactions en chimie organique

II. Echelle microscopique : une réalité chimique

- A) Electronégativité d'un atome et polarisation d'une liaison
- B) Sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons
- C) Interactions entre sites donneurs et accepteurs d'électrons : vers une compréhension microscopique de la liaison chimique

III. Applications

Intro: A ce stade de l'année, les élèves savent représenter les molécules, et ils peuvent interpréter et écrire des équations bilan de réaction. Ils ont donc une vision macroscopique des réactions chimiques, l'objectif de cette leçon est de faire comprendre aux élèves le passage d'une échelle macroscopique à microscopique.

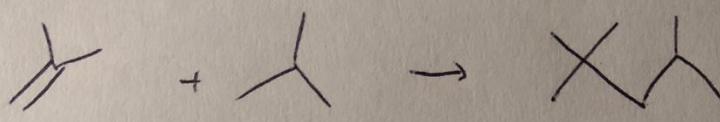
00'50 I. Expérience introductory : Synthèse du nylon

Slide 2 (Description de la manipulation)

La réaction se produit à l'interface entre les deux solutions, il se forme un film, et l'on peut enrouler un fil de nylon autour d'une baguette. On a ainsi formé un polymère, manifestation macroscopique de la réaction.

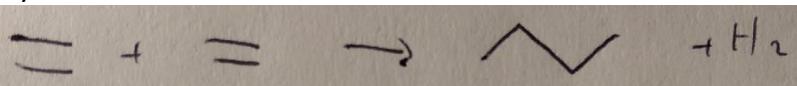
2' I.A) Allongement d'une chaîne carbonée :

-> alkylation : alcane sur un alcène



Réaction utilisée dans la pétrochimie, car elle permet de changer l'indice d'octane d'un hydrocarbure. L'indice d'octane quantifie la résistance d'un hydrocarbure à s'auto-allumer.

-> polymérisation :



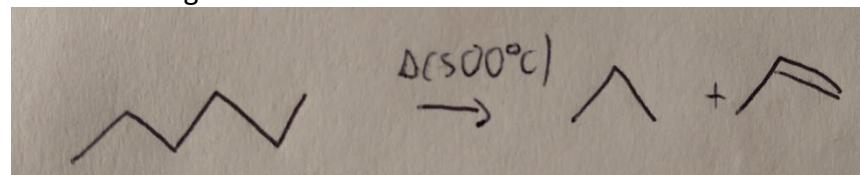
Il s'agit d'une réaction entre des monomères.

On peut modifier des chaînes carbonées par polyaddition. Slide 3

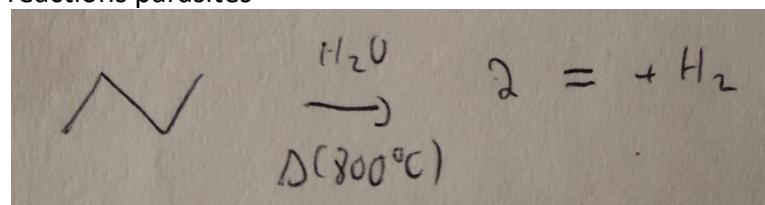
La polymérisation est très utilisée dans l'industrie, car elle est à l'origine de nombreux plastiques, du nylon...

Raccourcissement d'une chaîne carbonée :

-> craquage : également utilisé en pétrochimie, il s'agit d'une fragmentation d'hydrocarbures, elle modifie également l'indice d'octane



-> vapocraquage : même objectif, mais se fait en présence d'eau, notamment pour éviter les réactions parasites



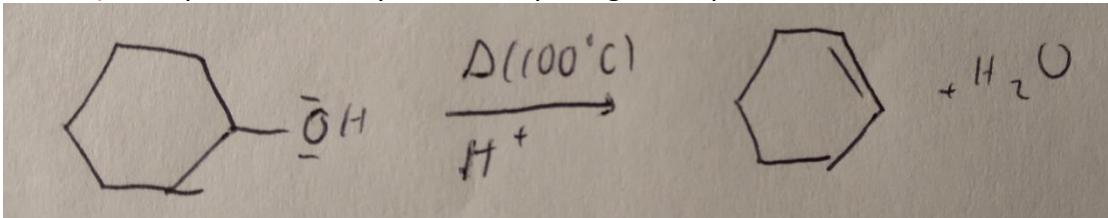
Modification de la structure :

réactions qui se font à pression et température élevées, souvent catalysées.

Il peut s'agir de réactions d'isomérisation, de cyclisation... Slide 4 (reformage)

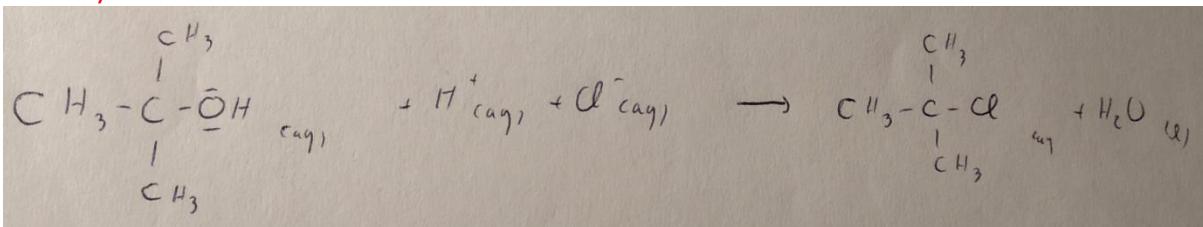
Transition : outre la chaîne carbonée, on peut également modifier le groupe caractéristique d'une molécule.

7'30 I.B) Exemple d'une déshydratation : passage d'un phénol à un alcène



Transition : on peut classer les différentes réactions chimiques, dont 3 principales.

8'45 I.C) Substitution :

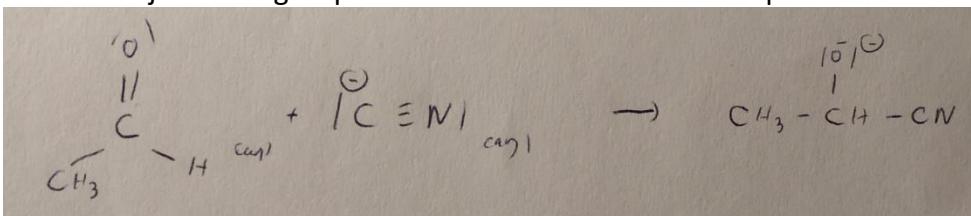


Remplacement d'un groupe d'atomes par un autre

Elimination :

(exemple du I.B))

Addition : ajout d'un groupe d'atomes sur une liaison multiple



Transition : On a vu qu'il était possible de modifier la structure d'une molécule par différentes réactions. Interrogeons nous maintenant sur l'interprétation microscopique de la réaction.

13'15 II.A) Définition : L'électronégativité quantifie la capacité d'un atome à attirer les électrons d'une liaison vers lui. Elle est notée χ , et est tabulée selon la nature de l'atome.

Projection de la classification périodique (électronégativité) sur ptable. L'électronégativité croît du bas vers le haut et de gauche à droite.

Comment peut-on interpréter cette évolution de l'électronégativité ? La règle du duet et de l'octet stipule que les atomes ont tendance à capter ou céder des électrons de sorte à acquérir la configuration électronique du gaz noble le plus proche dans la C.P.

Ex de H-Cl

On considère par convention qu'une liaison C-H n'est pas polarisée.

Transition : En quoi la connaissance de l'électronégativité est-elle liée à la réactivité des molécules ?

18' II.B) Site donneur de doublet d'électrons : atome d'un édifice porteur de doublets non liants, chargé (même partiellement) négativement

Site accepteur de doublet d'électrons : atome d'un édifice chargé (même partiellement) positivement

Transition : Comment interagissent ces sites et comment permettent-ils d'interpréter les réactions chimiques ?

22' II.C) Un mécanisme réactionnel permet, à partir des réactifs, de prévoir l'évolution du système.

Mécanisme réactionnel : ensemble des réactions associées à des actes élémentaires, ce qui permet de décrire l'évolution d'un système chimique

Acte élémentaire : réaction qui a une réalité microscopique (par exemple, seul un nombre limité de molécules peuvent se rencontrer simultanément, seul un nombre limité de liaisons peuvent simultanément se former ou se briser)

On représente les mouvements des électrons lors de la réaction grâce à la méthode de la flèche courbe : cette flèche est orientée d'un site donneur vers un site accepteur de doublets d'électrons.

Transition : Sur l'exemple d'une substitution, déterminons et interprétons le mécanisme réactionnel de la réaction.

26'30 III. Présentation des réactifs, du mécanisme réactionnel, où on applique la méthode de la flèche courbe (celui correct est dans les commentaires).

Expérience (cf expérience 2)

Présentation du montage (Slide 5) non montré devant le jury.

Slides 6,7.

Etapes de lavage, séchage au MgSO₄, filtration.

Calcul du rendement $\eta = 51\% \Rightarrow$ Cause : plusieurs étapes de lavage, séchage.

La phase orga a été extraite en préparation, mise dans un erlenmeyer.

Il s'agissait d'une application directe des notions vues dans la leçon.

Le mécanisme réactionnel permet de prévoir l'issue de la réaction, mais encore faut-il vérifier qu'on a bien obtenu le produit obtenu.

Dans le cas présent, on a mesuré l'indice de réfraction du liquide : $n_{exp} = 1.384$
 $n_{tab} = 1.384-1.386$.

De plus, on a mis en contact du nitrate d'argent et le produit obtenu : il se forme un précipité blanc (AgCl) qui montre qu'on a bien obtenu un chloroalcane.

Pas eu le temps de présenter : Retour sur le mécanisme réactionnel du nylon (Slide 8) : il s'agit d'une polyaddition.

Conclusion : Durant cette leçon, on a compris comment passer d'une vision macroscopique à microscopique. Les mécanismes réactionnels permettent d'expliquer ce qu'on obtient, et il reste à vérifier les produits obtenus.

Cependant, on n'a pas pris en compte la stéréochimie de la réaction, qui peut permettre de discriminer les mécanismes réactionnels, et est un point important dans la réactivité des molécules.

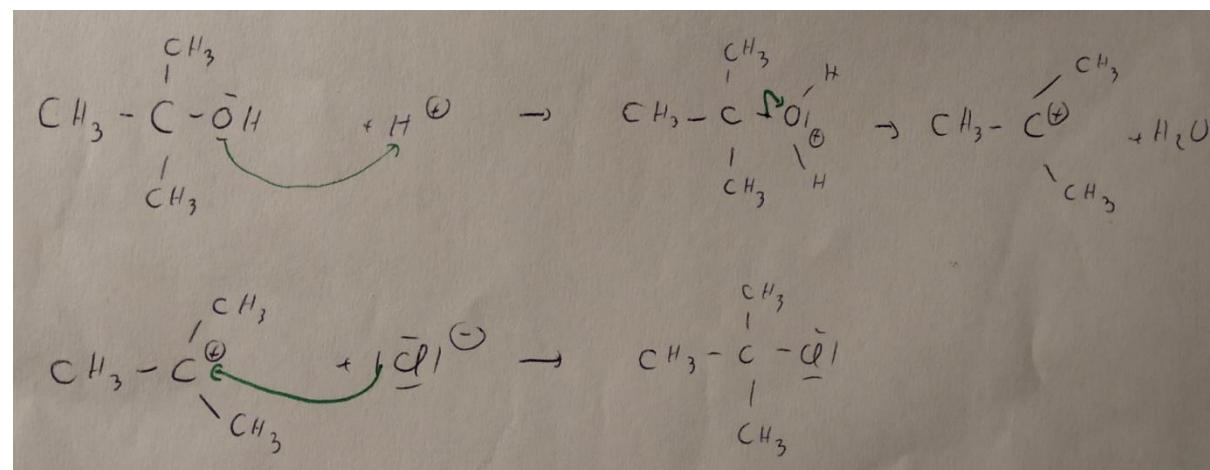
Questions posées

Remarque : les photos du tableau et le diaporama sont sur le Drive.

* Pouvez-vous relire l'indice de réfraction sur le réfractomètre ? (il était un peu différent de celui mesuré en préparation)

Il n'y avait pas assez de produit sur la plaque, d'où une mauvaise délimitation.

* Le mécanisme présenté dans le III doit être détaillé : on doit présenter l'intermédiaire réactionnel, même si cela paraît « difficile » pour des élèves de lycée.



* Les lacunes électroniques ne sont pas représentées lors de la présentation, pourquoi ? Elles ne sont pas au programme de lycée. Pouvez-vous les représenter ?

* La définition de sites donneurs et accepteurs donnée est-elle complète ? Non, il s'agit plus d'un exemple que d'une définition générale. Il n'y a pas d'autre définition exhaustive que site donneur/accepteur de doublets d'électrons.

-> Dans quel cas la définition donnée est-elle incomplète ?

Réaction de Diels-Alder. Quel est le type de cette réaction ? Addition (on obtient une molécule à partir de deux).

* Que signifie le prérequis « Nomenclature » ?

Savoir nommer les molécules, les différents groupes caractéristiques.

-> Quelle est la différence entre groupe caractéristique et groupe fonctionnel ? Par exemple C=O est un groupe caractéristique, mais la cétone, ou l'aldéhyde, ou l'ester... sont des groupes fonctionnels.

* Définition de l'électronégativité ? Capacité d'un atome à attirer les électrons. Electronégativité définie à parti de quelle(s) échelle(s) ?

Pauling : échelle relative

Mülliken : échelle absolue $\chi = (\text{EI} + \text{AE}) / 2$

EI : énergie d'ionisation associée à la réaction : $\text{X(g)} \rightarrow \text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^-$

AE : affinité électronique, énergie associée à la réaction $\text{X}^-(\text{g}) \rightarrow \text{X(g)} + \text{e}^-$

-> Est-ce que ce sont les mêmes échelles ? Non, il en existe d'autres (Rochow, Paar...)

* Comment pourrait-on appeler les sites donneurs ? nucléophiles. Accepteurs ? électrophiles. -> Quels sont ces types de notion ? cinétique.

* Ne pas dire « substitution nucléophile » pendant l'exposé, pas au programme de lycée.

* Qu'est-ce qu'un élève doit retenir de la synthèse du nylon ? il est possible d'allonger une chaîne carbonée, ce qu'il se passe dans une polymérisation.

-> qu'est-ce qu'un polymère ? répétition d'un motif un certain nombre de fois. Il s'agit d'un ensemble de macromolécules, qui peuvent avoir des longueurs de chaînes différentes.

* Attention à bien équilibrer les équations bilan dans l'exposé (ici elles sont corrigées).

* Comment peut-on déterminer un mécanisme réactionnel ? On peut réaliser un suivi cinétique de sorte à déterminer l'ordre de la réaction, ou un marquage radioactif d'un atome. On peut aussi caractériser les intermédiaires réactionnels.

* Attention, ne pas dire seulement « 500 degrés », il faut préciser Celsius. D'autre part, il est important de préciser les conditions expérimentales (pression, température...) dans cet exposé.

* Vous avez parlé de trois types de réactions principales (addition, élimination, substitution). Est-ce que ce sont les seules ? Non, il y en a beaucoup d'autres : réarrangement, péricyclisation, oxydo-réduction...

* Que doivent retenir les élèves des notions sur la polarisation des liaisons ? Cela leur permet d'identifier les sites donneurs et accepteurs.

-> Comment peut-on décrire les liaisons si on écrit des δ^+ et δ^- ? Il ne s'agit plus exactement d'une liaison covalente, mais d'une liaison partiellement ionique.

-> D'où vient la cohésion au sein d'une liaison ionique ? de l'interaction électrostatique.

-> Qu'est ce que le pourcentage d'ionicité ? quantifie le caractère plutôt ionique ou covalent d'une liaison.

* Définition d'un acte élémentaire ? étape qui montre tous les IR formés. Traduit réellement ce

qui se passe au niveau microscopique.

* Qu'est ce qu'un état de transition ? Niveau d'énergie maximal d'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée réactionnelle.

* Quel est le rôle du lavage à l'hydrogénocarbonate ? Le pKa du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ (base faible) ne suffit pas pour déprotoner l'alcool ($\text{pKa} \sim 16$). Il permet seulement de capter les H^+ .

Commentaires

* Bonne leçon sur la forme : bonne intro, réalisée en regardant le jury.

* Intro et conclusion un peu courtes, les transitions sont un peu artificielles.

On pourrait étoffer l'intro en donnant des définitions, une discussion autour de l'industrie.
La conclusion doit être un peu plus large, et pas juste « balancer » le mot isomérie.

* Les titres du plan sont un peu longs, on ne sait pas trop ce qu'on va faire.

* On ne peut pas nommer le III « Applications » et y faire toutes les phases de manipulation, il faut que celles-ci soient incluses dans une autre partie.

* On pourrait parler des couleurs, de l'aspect, du point de vue macroscopique. Exemple : tests d'identification.

Macroscopique = observation du produit, qui ne « ressemble pas au réactif »

Microscopique = juste les mécanismes

* Ne pas hésiter à donner d'abord la définition devant le jury, puis l'écrire au tableau.

* Bonnes diapos (elles sont aussi sur le Drive)

Expérience 1 - Titre : Synthèse du nylon par polycondensation**Référence complète :** La chimie expérimentale : Tome 2, Chimie Organique et minérale, R. Barbe, JFLM**Équation chimique et but de la manip :**

Objectif : montrer l'aspect macroscopique d'une réaction chimique par polymérisation (polymère = ensemble de molécules de taille macroscopique)

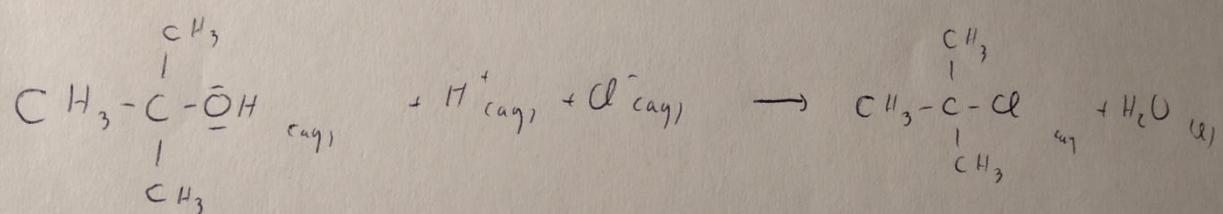
Modification par rapport au mode opératoire décrit : on a utilisé du cyclohexane plutôt que du dichlorométhane.

Attention : le cyclohexane est moins dense que l'eau, à l'inverse du dichlorométhane. Aucune différence.

Attention, le chlorure de sébacoyle (ou le 1,6-hexanediamine) n'est pas pur, il faut le prendre en compte dans les quantités prélevées (si on veut rendre la manip quantitative en déterminant un rendement).

Phase présentée au jury : Les deux solutions sont préparées à l'avance, on les introduit l'une dans l'autre, et on enroule le fil de nylon.

Durée de la manip : 2 min

Expérience 2 - Titre : Substitution nucléophile du 2-méthylpropan-2-ol**Référence complète :** Epreuve orale de chimie, Porteu-de-Buchère**Équation chimique et but de la manip :**

Objectif : écrire le mécanisme réactionnel, utiliser la méthode de la flèche courbe, vérification macroscopique du produit obtenu (indice de réfraction, précipitation par AgNO₃)

Modification par rapport au mode opératoire décrit : on a doublé les proportions d'alcool et d'acide chlorhydrique (les réactifs) de sorte à obtenir environ 20 mL de phase organique, ce qui est la quantité minimale pour effectuer des lavages correctement.

Commentaire éventuel : Afin d'éviter un dégagement de gaz trop violent dans l'ampoule à décanter, on commence par mélanger un peu la phase orga et l'hydrogénocarbonate de sodium dans un erlenmeyer, avant d'introduire le mélange dans l'ampoule.

On a pesé le filtrat obtenu après séchage au MgSO₄ (ne pas oublier de peser le bêcher vide au préalable)

Nous avons essayé de réaliser une CCM, qui n'a pas marché, que ce soit par révélation aux UV ou au permanganate de potassium.

Phase présentée au jury : lavage à l'hydrogénocarbonate, un lavage à l'eau (peut-être pas obligatoire en cas de manque de temps), séchage au MgSO₄, filtration simple (sans Büchner), calcul du rendement

Ajout d'un mL de produit et d'AgNO₃ dans un tube à essai, mesure de l'indice de réfraction au réfractomètre

Durée de la manip : 8-9 min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Des élèves viennent vous rapporter qu'un autre élève est régulièrement malmené en classe, comment réagissez-vous ?

Réponse proposée : Je m'assure que c'est vrai en demandant à l'élève concerné, puis je préviens la direction.

Il faut aussi en parler avec les harceleurs, leur rappeler que le harcèlement est répréhensible par la loi.

C'est vous qui leur en parlez ? avec un autre adulte, par exemple, CPE.

Y a-t-il des choses à changer dans votre cours ? Séparer les harceleurs et le harcelé, mais il peut être difficile d'interrompre le cours pour parler au harceleur.

Commentaires du correcteur : Il faut en parler avec l'élève malmené, c'est intéressant avant toute chose afin de savoir ce qu'il se passe.

Il existe des livres traitant de ce genre de situations pédagogiques.

LC9 Titre : Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques

Présentée par : Loïs Dufour

Correcteur : Nicolas Rabasso

Date : 17 Avril 2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Dans cette leçon il y a la possibilité de faire de très nombreuses expériences et de montrer les transformations classiques en chimie organique.

C'est aussi l'occasion de mettre l'accent sur la compréhension de ce qui se passe au niveau moléculaire et donc commencer à mettre déjà le doigt sur les mécanismes réactionnels grâce à l'aspect microscopique : la polarisation des liaisons. Expliquer qu'on va pouvoir comprendre ce qui se passe et expliquer aussi quel est l'intérêt de ces mécanismes réactionnels : c'est-à-dire comprendre ce qui se passe dans une transformation et être capable d'adapter cela à d'autres composés ensuite.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé était :

Introduction

1. Deux types de modifications

a. modification des structures moléculaires.

i. les modifications de chaîne. Ici vous expliquez que l'on peut modifier la chaîne carbonée en faisant l'isomérisation du butane en méthylpropane. C'est une réaction issue de la pétrochimie, mais qu'il est très difficile ici de mettre en avant. En effet, on ne comprend pas trop ce qui se passe, on ne sait pas comment la réaction se fait et surtout on n'est pas capable de l'expliquer. Cela peut donc être un piège. Vous pouvez donc remplacer cette réaction par une autre réaction de modification de chaîne. Par exemple, vous pourriez faire une polymérisation en partant du styrène et en obtenant le polystyrène vous allongez la chaîne carbonée.

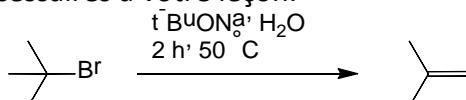
ii. Les modifications de fonction: ici vous avez choisi de réduire l'acétone en isopropanol par action du borohydrure de sodium. Vous allez donc modifier la fonction cétone en faisant une addition d'une molécule d'hydrogène sur cette fonction pour obtenir l'alcool. La notion d'addition fait partie des 3 réactions que vous devez enseigner aux élèves d'après le programme. Vous pouvez donc effectivement utiliser cette réaction. Vous pouvez aussi utiliser la réaction de polymérisation que vous avez présenté un peu plus loin dans votre leçon pour la formation du nylon. À ce moment-là, vous montrer qu'il y a réaction entre deux fonctions : une fonction amine et une fonction chlorure d'acide pour former un amide. Vous pouvez également utiliser la réaction d'estérification ici. Ça peut être intéressant parce que vous reviendrez sur cette réaction un petit peu plus tard pour expliquer le mécanisme de cette transformation. Aspect microscopique.

b. 3 classes de réactions

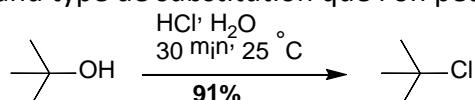
i. la réaction d'addition. L'exemple que vous choisissez est une fois encore un exemple qui peut être critiquable. C'est un exemple issu de la pétrochimie et on ne

comprend pas le mécanisme et on n'est pas capable de l'expliquer aux élèves et surtout devant le jury. Vous ne saurez pas justifier exactement ce qui se passe dans cette réaction. Je vous conseille donc de choisir un autre type de réaction. Vous pourriez utiliser une réaction d'addition du diiode sur un alcène vous pouvez réaliser cette réaction de façon qualitative, et non pas quantitative, dans un tube à essai (il y aura disparition de la couleur violette caractéristique du diiode) et que donc il y a bien eu addition sur la double liaison carbone-carbone. (Exemple de bromation dans Douin, Manipulations commentées de chimie organique, Chapitre 5, Manip 28 et 29).

ii. élimination: vous avez pour cela choisi un exemple d'élimination d'un dérivé halogéné en présence d'eau ce n'est pas une bonne idée (sauf si vous précisez que l'eau est le solvant de la réaction, mais tel que vous l'avez écrit on pense que c'est un réactif) et je vous conseille plutôt d'utiliser une base en présence d'un dérivé halogéné tertiaire de façon à former l'alcène correspondant. Cet alcène peut être identifié par spectroscopie infrarouge et ça vous permet de mettre un lien avec la leçon associée à cette thématique, vous pouvez donc dire que la spectroscopie fait partie des prérequis nécessaires à votre leçon.



iii. La réaction de substitution. Vous avez décidé de nous montrer est une réaction d'estérification. L'estérification n'est pas une réaction de substitution. Pour la réaction de substitution, on s'attend à une substitution nucléophile (cela nécessite donc de partir d'un précurseur avec un groupement partant et d'avoir dans le milieu réactionnel un nucléophile) ou une substitution électrophile aromatique c'est l'autre grand type de substitution que l'on peut étudier ici.



2. Réactivité des sites dans une molécule

- électronégativité et liaison polarisée : vous donnez la définition de l'électronégativité. Vous expliquez que la liaison entre deux atomes peut-être polarisées.
- Sites donneurs et accepteurs de doublets : vous donnez la définition d'un site donneur et d'un site accepteur peut-être est-ce le moment de d'introduire les termes de « nucléophile » : espèce riche en électrons et « électrophile » : espèce de pauvre en électrons accepteurs d'électrons.
- Mécanisme réactionnel : définition de l'acte élémentaire. Vous pouvez revenir sur cette expérience d'estérification que vous aurez montré un petit peu plus tôt pour nous détailler le mécanisme de cette réaction (vous pouvez aller plus loin en montrant le rôle de l'acide en tant que catalyseur pour faciliter la réaction – ça vous permet d'enfoncer le clou sur l'aspect microscopique). Attention, dans une réaction d'estérification toutes les étapes sont des étapes équilibrées. Il est très bien de marquer pour chaque étape que c'est une étape d'addition ou d'élimination.

Conclusion : vous évoquez la stratégie de synthèse mais vous devez détailler un petit peu plus cette partie notamment en expliquant ce qui se passe dans l'industrie pharmaceutique et pourquoi les stratégies de synthèse sont extrêmement importantes. Vous pouvez par exemple évoquer les notions de synthèse et de resynthèse qui sont particulièrement importantes.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Pour cette leçon difficile, le plan proposé est très bien, en revanche, les exemples ne sont pas les bons.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Garder la manip sur la formation du nylon mais la replacer à un autre endroit

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

La question était : le principe d'égalité impose-t-il la même évaluation pour tous ? Il est important de définir le terme « évaluation ». Evidemment, tout le monde doit être évalué dans les mêmes conditions, mais cela ne nécessite pas d'avoir un sujet identique. Par exemple, en travaux pratiques cela n'est pas forcément le cas et lors d'un oral, bien évidemment, même si les règles sont les mêmes pour tous, tout le monde n'aura pas le même sujet. Vous pouvez aussi évoquer le fait que, par exemple, le baccalauréat est un examen qui permet le principe d'égalité en offrant un écrit qui est le même pour tous, dans une même série, par contre certaines épreuves sont orales et à ce moment-là il y a le même principe d'égalité pour tout le monde mais des sujets qui varient.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

LC 09 Titre : Du macroscopique au microscopique en synthèse organique

Présentée par : Loïs Dufour

Correcteur : Nicolas Rabasso

date : 17/04/20

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
1 ^{ère} Enseignement de spécialité physique chimie		Nathan	
Physique chimie TS		Belin	
Physique chimie TS		Nathan (2012)	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Pré-requis :- Représentations des molécules ;

-nomenclature, fonctions chimiques ;

-théorie de Lewis

!*Ces termes sont hors-programme et ne doivent pas être employés dans la leçon

I Modifications de structures moléculaires

1) 2 types de modifications

- a. Modification de chaîne. Ex. : polystyrène
- b. Modification de fonction. Ex. : oxydation d'une cétone en alcool

2) 3 classes de réactions

- a. Addition. Ex. : dibromation* d'un alcène
- b. Elimination. Ex. : Bêta-élimination*
- c. Substitution. Ex. : Substitution nucléophile*

II Réactivité des sites d'une molécule

1) Electronégativité et polarité

Outil numérique : ptable

Exemple du chlorure d'hydrogène.

2) Sites accepteurs et donneurs**3) Mécanismes réactionnels**

Exemples d'une réaction acido-basique et de l'esterification

Questions posées

1) Isomérisation du butane. Pouvez-vous en dire plus ?

(apparemment pas la meilleure option)

Alcanes: vraiment fonctions ?

(Non car C-C et C-H, fonctions conditionnent la sélectivité de la molécule)

2) Fonction de départ ? (cétone) Qu'est-ce que le propanal (le nom que vous avez écrit) ? Qu'est-ce qu'un groupement carboxyle ? Nom de NaBH_4 ? Autres exemples de modification de fonction ? Propanol et propan-2-ol, quelles différences ?

3) Alkylation: Comment cela marche ? Réaction d'addition autre qu'en pétrochimie ?

4) Quelle est le nom de la réaction de formation du polymère ? (polycondensation)

Que se passe-t-il du point de vue microscopique ?

Réaction écrite fait apparaître vraiment HCl ? Quelle base est utilisée ? LDA (qu'est-ce que c'est et quel est son intérêt) ?

5) Etude de l'acétate d'isoamyle. Groupement -OH de l'alcool par l'acétate. Est-ce vrai du point de vue microscopique ?

(cette réaction a un bilan de substitution mais n'a pas un mécanisme de substitution)

Qu'est-ce que l'APTS utilisé dans la réaction d'estérfication ? Avantage par rapport à HCl ?

(Solide, organique, fort)

Est-ce une bonne idée de solubiliser HCl dans un solvant organique ?

(De plus Cl^- est nucléophile contrairement au contre ion de l'APTS)

6) On forme de l'eau à la fin, c'est ce qui créé les 2 phases. Est-ce vrai ? (Non car traitement acide-base). Formez-vous beaucoup d'eau lors de la réaction (non 1 mL)

7) Electronégativité: comment varie-t-elle dans la classification ?

8) Exemples de sites donneurs ? Chargés ?

9) Finalement qu'est-ce qu'une élimination ? (il y a le concept de création de liaison multiple)

10) Estérfication totale ou non ? (Chaque acte élémentaire est équilibré) Pourquoi ne "tapez"-vous pas sur l'oxygène chargé positivement ? Que représente la troisième étape de votre mécanisme ? (Prototropie. Objectif: former un bon groupe partant, en l'occurrence l'eau)

11) Quelles impuretés sont extraites lors du lavage ?

(réactif initial et APTS) Pourquoi utiliser hydrogénocarbonate? (car formation de CO₂ qui se dégage facilement)

12) Comment rendre une estérfication totale?

(montage de Dean-Stark: élimination d'eau (produit secondaire de la réaction) donc déplacement d'équilibre selon la loi de le Chatelier) Présentation du montage de Dean-Stark ?

Comment choisir le réactif à mettre en excès ? (mettre celui qui est le moins précieux)

13) Pourquoi les stratégies de synthèse sont importantes en industrie pharmaceutique ?

Comment un médicament est élaboré (de ce point de vue) ?

(Choix des étapes, production de masse, resynthèse (prise en compte de certains interdits par exemple...))

Commentaires

Bon plan.

Eviter les exemples de réactions issues de la pétrochimie, car on ne les comprend pas.

Inutile d'évoquer le moment dipolaire.

Expérience 1 - Titre : Synthèse du nylon 6-10 (JFLM) ; Qualitatif.

Équation chimique et but de la manip :

Hexan-1,6-diamine (en solution aqueuse, phase du dessus)

+ Chlorure de l'acide décандioïque (en solution dans du dichlororméthane, phase du dessus)

Phase présentée au jury : Enrouler le fil de Nylon autour de la baguette

Durée de la manip : 1 minute

Expérience 2 - Titre : Synthèse de l'acétate d'isoamyle (ester de poire/banane)

Référence complète : Fascicule de TP

Équation chimique et but de la manip : Estérification (acide acétique + alcool isoamylique). Montage à reflux.

Phase présentée au jury : Décantation, lavage, séchage. Caractérisation par indice de réfraction, pesée pour calcul de rendement.

Durée de la manip : Bonne question. (pas pu la faire à cause du confinement)

Compétence «Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté»

Question posée : Principe d'égalité impose-t-il le même type d'évaluation pour tous ?

Réponse proposée : Oui dans la mesure du possible. Contrôle continu pas forcément très juste pour tout le monde, notamment pour ceux plus à l'aise à l'oral qu'à l'écrit mais plus facile à organiser. Par contre ne prépare pas toujours à une échéance longue (projet...). Élèves en situation de handicap peuvent avoir des secrétaires qui les orientent un peu et favoritisme.

Commentaires du correcteur :

LC 10 Titre : Capteurs électrochimiques

Présentée par : Léa Chibani

Correcteur : Hugo Bessone

Date : 28 / 11 / 19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Extraits du BO de T^{ale} STL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Électrode. Potentiel d'électrode : électrode standard à hydrogène, électrode de référence, relation de Nernst, potentiel standard. Le potentiel d'électrode, un outil de prévision : - polarité et tension à vide (fem) des piles, - sens spontané d'évolution d'un système, siège d'une réaction d'oxydo-réduction.	<ul style="list-style-type: none"> - 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.
Classement des oxydants et des réducteurs : échelles de potentiels, échelles de potentiels standards, relation entre différence des potentiels standards et caractère plus ou moins favorisé d'une transformation. Électrode spécifique, dosages par capteurs électrochimiques. Analyse en temps réel pour prévenir toutes pollutions et limiter les risques.	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire la relation de Nernst pour un couple donné. - 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. - Interpréter l'absence de l'évolution prévue pour un système en termes de blocage cinétique. - Comparer les pouvoirs oxydants (les pouvoirs réducteurs) 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, sorbants, lambda), analyse en temps réel et transmission des données pour contrôle et régulation.

Dosage par étalonnage

Notions et contenus	Capacités exigibles
Conductimétrie : conductance, conductivité, conductivité ionique molaire.	<ul style="list-style-type: none"> - 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.

Dosage par titrage

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactions support de titrage : précipitation (suivi par conductimétrie).	<ul style="list-style-type: none"> - 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.

Dans cette leçon il faut aborder deux capteurs différents : la cellule conductimétrique et le capteur potentiométrique. A priori il n'y a pas de « réaction chimique » mise en jeu dans le fonctionnement de la cellule conductimétrique donc l'appellation « capteur électrochimique » peut sembler étrange, mais les rapports du jury mettent en évidence que ces deux capteurs doivent être exploités dans cette leçon.

Les deux lois d'intérêt viennent de deux scientifiques : Nernst (chimiste allemand, fin des années 1880) et Kohlrausch (physicien allemand, milieu des années 1870).

Il faut être très rigoureux dans la présentation de ces lois, et connaître leurs limites et les approximations nécessaires. La « loi de Kohlrausch » peut désigner deux lois différentes (qui sont liées : la relation entre la conductivité et les conductivités molaires et concentrations des espèces en solution ; ou la relation entre conductivité molaire d'un ions, sa conductivité molaire à dilution infinie et sa concentration).

Il faut donc présenter les capteurs, leur fonctionnement, leur limites, et s'attarder sur les notions de conductimétrie et de potentiel.

Ces différents éléments correspondent à des points des BO de T^{ale} STL. Les BO citent souvent dans les « capacités exigibles » des manipulations qui sont souvent indispensables dans vos leçons donc il est impératif de les lire.

Ici il s'agit notamment de vérifier la loi de Nernst et de réaliser un dosage potentiométrique par étalonnage.

Il est également important de contextualiser cette leçon en explicitant l'intérêt de ces capteurs dans différents domaines concrets, comme par exemple des technique d'analyse ou de contrôle dans l'alimentaire ou la santé.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Plan proposé :

I. La cellule conductimétrique

1) Conductivité électrique d'une solution

2) Cellule conductimétrique

→ Nitrate de plomb, conductivité d'une solution et influence de la concentration

3) Loi de Kohlrausch

II. Capteur potentiométrique

1) Définitions

→ Couple Fe(II) / Fe(III), démonstration de la loi de Nernst

2) Loi de Nernst

→ Titrage prévu mais non montré (potentiométrie)

Le plan convient très bien à la leçon, ainsi que les expériences choisies.

Il y a néanmoins eu un problème de temps et la dernière expérience n'a pas pu être montrée, hors elle est assez essentielle ici.

Il est possible de réorganiser le plan selon un fil conducteur abordant des mesures expérimentales (contrôle qualité, pollution de l'eau). Ici, à l'oral, la

pollution de l'eau par le plomb a été prise comme exemple récurrent, ce qui était très appréciable.

Le dosage est probablement l'une des meilleures opportunités pour discuter des incertitudes (cas très classique), donc le mettre à la fin peut être embêtant si vous venez à manquer de temps, ce qui a été le cas ici.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les concepts peuvent sembler simples mais il faut être très rigoureux en les présentant, notamment dans le cas du potentiel.

Il faut être clair sur le fait que seule une différence de potentiel a un sens, et que les potentiels sont tous donnés par rapport à une électrode de référence (l'ESH, qu'il faut également connaître).

Les demi-équations n'ont pas de sens physique par elles-mêmes, il faut un deuxième couple pour qu'une réaction ait lieu.

L'équation de Nernst doit être écrite dans le cadre du Lycée, sans forcément prendre en compte les activités, mais il faut connaître les approximations et hypothèses (dilution pour le passage activité → concentration ; température de 25°C pour le « 0.06 » ; potentiels de jonctions négligés ; le potentiel standard dépend de la température et de l'électrode de référence).

Note : Il est indispensable de toujours évoquer les incertitudes et les sources d'erreur dans ce type de leçon sur l'instrumentation. Il faut mener au moins un calcul d'incertitudes jusqu'au bout et le commenter.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Conductivité d'une solution et influence de la concentration

Il s'agit d'ajouter dans une solution saline cette même solution concentrée pour faire varier sa concentration en relevant les valeurs de la conductivité pour montrer qu'il y a une variation. Cette manipulation est assez qualitative mais convient très bien et est l'occasion d'insister un peu sur la précision du capteur utilisé (le conductimètre) et sur son fonctionnement.

On pourrait également essayer de montrer l'influence de la température ici.

Expérience 2 : Démonstration de la loi de Nernst

La relation entre potentiel et concentration est démontrée ici, l'enjeu est plus dans la clarté du discours et la rigueur de la présentation que dans la manipulation elle-même où on fait simplement varier la concentration d'une solution comprenant un couple d'oxydant - réducteur.

La discussion sur les incertitudes est un peu plus complexe puisqu'il s'agit d'un *fit*.

La manipulation est à mon sens essentielle dans cette leçon.

Expérience 3 : Dosage potentiométrique

Cette expérience n'a pas pu être réalisée par manque de temps, il s'agit d'un dosage potentiométrique, manipulation très classique mais parfaitement adaptée à la leçon qui permet de discuter notamment des incertitudes et des différentes sources d'erreur.

Ne pas oublier de prendre en compte l'influence du choix de la méthode de détermination de fin de titrage dans cette étude.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Question posée :

Un parent d'élève débarque en classe pendant votre cours pour demander des comptes quant à la note de son enfant, divisée par 2 pour cause de tricherie. Comment réagissez-vous ? Et que pensez-vous de la sanction ?

Eléments de réponse :

- Une sanction face à la triche est essentielle
- Les sanctions relatives aux notes, suite à des écarts de comportement, n'ont pas lieu d'être
- Il n'est pas normal qu'un parent d'élève puisse arriver en classe pendant un cours
- Le cours ne doit pas être interrompu, un rendez-vous doit être pris ensuite

Propositions de manipulations - Bibliographie :

Tous les dosages potentiométriques et conductimétriques sont possibles ici.

Vous pouvez également réaliser des suivis cinétiques (ex : hydrolyse du chlorure de tertiobutyle suivie par conductimétrie).

LC 10 Titre : Capteurs électrochimiques

Présentée par : Léa Chibani

Correcteur : Hugo Bessone

date : 28/11/19

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Techniques expérimentales en chimie	ASB	DUNOD	
Des expériences de la famille redox	De Boeck		
Physique Chimie Terminale S		Sirius	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Terminale STL, SPCL

Prérequis :

- Titrage, dosage par étalonnage
- Réaction d'oxydoréduction, couple redox, potentiel associé à un couple red-ox
- Loi d'Ohm

Introduction :

La pollution est un enjeu majeur dans notre société. Elle peut être la conséquence de rejets industriels ou d'accidents dangereux. Par exemple, lors de l'incendie de la cathédrale Notre Dame de Paris, le plomb dans le toit s'est répandu dans l'air et l'eau du quartier. Or le plomb est très toxique, il provoque le saturnisme. Il est donc capital de mesurer et contrôler la teneur en plomb d'une eau polluée, nous allons présenter comment le faire avec des capteurs électrochimiques.

Définition : capteur électrochimique : relie la concentration d'une espèce en solution à une grandeur électrique.

Définition : solution ionique : pouvant conduire le courant électrique par le déplacement d'ions dissous

Slides : incendie de Notre Dame ; rappel de la loi d'Ohm appliquée à une solution

I] Capteur conductimétrique

A) Conductivité électrique d'une solution

Définition : capacité de la solution à conduire le courant électrique, en siemens par mètres ($\text{Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$) notée σ

B) Cellule conductimétrique

{2 plaques métalliques + Ohmmètre} = mesure de la conductance de la portion de solution entre les deux plaques $G=1/R$.

Etalonnage du conductimètre avec une solution de conductivité connue : $\sigma=kG$, avec k : constante de cellule en m^{-1}

Expérience 1 : mise en valeur expérimentale du lien entre conductivité et concentration dans des solutions de nitrate de plomb (II), σ_1 , σ_2 , σ_3

C) Loi de Kohlrausch

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{Pb}^{2+})[\text{Pb}^{2+}] + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)[\text{NO}_3^-]$$

λ° : conductivité ionique molaire en $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$

D) Application au dosage par étalonnage

Expérience 2 : Droite d'étalonnage réalisée en préparation pour des solutions de nitrate de plomb(II)

$$\sigma_{\text{mesuré}} \rightarrow [\text{Pb}^{2+}]$$

La concentration est supérieure à la norme sanitaire, la solution est trop polluée pour être utilisée.

II] Capteur potentiométrique

A) Définition

Un voltmètre mesure une **différence de potentiel** entre une électrode de travail et une électrode de référence

Une électrode est l'association d'un métal conducteur et d'une solution en présence des deux membres d'un couple redox

Le potentiel électrique d'une électrode de référence est constant tandis que le potentiel de l'électrode de travail dépend de la concentration en ion réducteur et/ou oxydant dans la solution

Exemples d'électrodes de travail

- Zn(s) trempant dans une solution de sulfate de zinc
- Pt(s) trempant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

Exemples d'électrodes de référence

- Electrode standard à hydrogène (sur slide), $E_{\text{ESH}}=0 \text{ V}$ par définition
- Electrode au calomel saturé (sur slide), $E_{\text{ECS}}=0.244 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$

B) Relation de Nernst

Expérience 3 : Vérification de la loi de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$\Delta E = f(\log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]))$$

On remarque que f est une fonction affine

Relation de Nernst :

$$E\{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\} = E^\circ\{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\} + 0.06 \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

C) Titrage potentiométrique

Expérience 4 : titrage de Fe^{2+} par des ions Ce^{4+}

Courbe de titrage réalisée en préparation

Conclusion :

Ouvrir sur les sondes pH métriques (membrane sélective aux ions H⁺)

Questions posées

Quelles autres méthodes de dosages existent ?

Qu'est-ce que la méthode de Gran ?

Que doivent savoir des élèves de terminale sur l'oxydoréduction ?

Quelle est la définition d'un oxydant ? et d'un réducteur ?

Dans le couple fer 2 fer 3 , qui est l'oxydant ?

Y a-t-il une différence de méthode entre la conductimétrie et la potentiométrie ?

De quoi dépend la conductivité molaire ? Autre relation du nom de Kohlrausch

Comment marche un conductimètre ? Le courant est-il alternatif ? Quel est l'ordre de grandeur de la différence de potentiel appliquée ? Quels sont les effets gênants évités par ce choix de fréquence et d'amplitude ? Qu'est ce qu'une électrolyse ?

En quoi sont faites les deux plaques de la cellule conductimétrique ? pourquoi ?

Fallait-t-il porter des gants pour manipuler les solutions de nitrate de plomb(II) ?

Quel problèmes y a t ils avec votre burette de nitrate de Cerium(IV) ?

Fallait-il insister lourdement sur les évaluations et calculs d'incertitude dans cette leçon ?

La conductivité dépend-elle de la température ? Peut-on le montrer expérimentalement ?

Dans votre définition d'une électrode, que veut dire « le métal est en solution » ?

Donnez les définitions et des exemples des trois types d'électrodes ?

Quelle est la différence entre l'ESH et l'ENH ?

Que signifie l'activité en ion oxonium est de 1 et la concentration est de 1mol/L ?

Le potentiel de l'électrode au calomel saturé vaut-il toujours 0.244mV ?

Le potentiel de l'électrode standard à hydrogène vaut il 0V ?

Quelles sont les conditions d'application de la loi de Nernst ? Que sont n et F ?

La relation avec activité est-elle toujours vraie ? Et s'il y a plusieurs couples redox dans la solution ?

Ecrivez la formule de calcul d'incertitude de la concentration titrée en expérience 4 ?

Commentaires

Expérience 1 - Titre : Détermination du lien entre conductivité et concentration**Référence complète :** protocole maison

Équation chimique et but de la manip :

Faire une gamme d'étalement pour un dosage par conductimétrie du nitrate de plomb Pb(NO₃)₂

Tableau :

1-Application au cas d'actualité de Notre Dame de Paris = taux de plomb anormal du à la toiture en plomb... + cas enfants avec taux anormal (savoir pour Rouen) ; Législation : seuil limite passé de 100 microg/L à 50 microg/L

Source : **Ministère des solidarités et de la santé.**

S0	<u>m</u> =0,458g de PbNO ₃ dans une fiole de 100mL	C0=1,38 ^e -2mol.L-1
S1	Dilution 5mL de S0 dans 50mL	1.38 ^e -3mol.L-1
S2	Dilution de 5mL de S0 dans 25mL	2,76 ^e -3mol.L-1
S3	<u>m</u> =1,1g de PbNO ₃ dans 100mL	3,4 ^e -2mol.L-1
S4	<u>m</u> =0,6g de PbNO ₃ dans 100mL	1,9 ^e -2mol.L-1

Phase présentée au jury :

Prendre deux solutions de concentration différentes et faire une simple mesure de conductimétrie. NE PAS OUBLIER LES INCERTITUDES dans cette leçon...

Pour montrer l'influence de la **nature des ions qui contribuent à la conductivité** : ajouter quelque mL d'une solution de NaCl à 1mol.L-1 dans l'un des deux bêchers. On obtient 3 valeurs de conductivité différentesDurée de la manip : **3min****Expérience 2 - Titre : Dosage par étalonnage du plomb dans un échantillon pour déterminer si cet échantillon est pollué.****Référence complète :** Protocole maison (utiliser le tableau de l'expérience précédente)

Équation chimique et but de la manip :

Phase présentée au jury :

Mesure de la conductivité d'un échantillon de concentration inconnue. Reporter sur la droite d'étalonnage la conductivité et en déduire la concentration. NE PAS OUBLIER LES INCERTITUDES

Durée de la manip : **5min**

Expérience 3 - Titre : Vérification de la loi de Nernst avec l'électrode Pt|Fe³⁺/Fe²⁺

Référence complète : Des expériences de la famille Red/Ox p227 2^{ème} édition

Équation chimique et but de la manip :

But de la manipulation : tracer $\Delta E = f(\log(R))$ et montrer que c'est une relation affine → loi de Nernst

Modification par rapport au mode opératoire décrit : RIEN

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Prendre un point devant le jury

Durée de la manip : **5min**

Expérience 4 - Titre : Titrage des ions Fe²⁺ par Ce⁴⁺ (pas le temps de prendre un point mais présentation des résultats obtenus en préparation)

Référence complète : Techniques expérimentales en chimie organique, ASB Fiche Potentiométrie

Équation chimique et but de la manip :

Modifications par rapport au protocole proposé : la solution de cerium était trop concentrée ou mal dissoute, elle n'était pas homogène et des particules solides étaient en suspension, le volume à l'équivalence était du coup anormalement élevé.

Phase présentée au jury : courbe de titrage en préparation

Durée de la manip : **3min**

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un parent d'élève vient dans votre cours car vous avez divisé la note de son enfant par deux pour tricherie, que faites-vous ?

Réponse proposée :

Je gère l'urgence : j'appelle un surveillant pour l'expulser de la salle de classe, c'est anormal qu'il ait réussi à rentrer dans l'établissement. Puis je gère la cause du problème : Je prends rendez vous avec le parent pour lui expliquer la gravité de la faute de son enfant (tricher à une épreuve d'un examen national entraîne un échec immédiat de l'examen et 5 ans d'interdiction de passer

un autre concours national). Pour le cas de son enfant, j'expliquerai au parent lors du rdv que la note ne sera pas prise en compte sur le bulletin (car un professeur ne doit jamais appliquer de sanction à l'élève au travers de ses notes). Cependant, si l'enfant récidive et triche à nouveau, il sera convoqué en conseil disciplinaire et risque blâme voire expulsion.

Commentaires du correcteur :

LC11 Titre : Molécule de la santé

Présentée par : Rémi Metzdorff

Correcteur : Nicolas Rabasso

Date : 13 Février 2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Définitions des notions importantes à évoquer dans la leçon : médicaments, principe actif, complément alimentaire, désinfectant, antiseptique. Voir la définition de pharmacophore (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Pharmacophore>). Montrer le cycle de vie d'un médicament ([https://www.eupati.eu/fr/developpement-et-essais-cliniques/fabrication-d'un-médicament-étape-10-gestion-du-cycle-de-vie/](https://www.eupati.eu/fr/developpement-et-essais-cliniques/fabrication-d-un-medicament-etape-10-gestion-du-cycle-de-vie/)).

Evoquer la pureté des médicaments (comment faire les analyses, qu'est-ce qu'on recherche).

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan était :

Introduction : molécule dans la nature pour la médecine

1. La chimie au service de santé
 - a. Définition du médicament (loi de 2007), attention, vous devez savoir aussi comment était défini un médicament avant 2007 et surtout si cette définition est aussi présente dans d'autres pays du monde. Définition aussi du terme « principe actif ».
 - b. Antiseptiques et désinfectant : définition
- 2 Obtention d'un principe actif
 - a. Extraction
 - b. Synthèse du paracétamol
3. Contrôle de qualité
 - a. contrôle de la pureté
 - b. dosage du diiode dans la bétadine

Conclusion : chimie partout dans l'industrie, complexe *cis*-platine & complément alimentaire.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Vous pouvez évoquer d'un point de vue pratique comment sont faites les synthèses dans l'industrie pharmaceutiques (parler de re-synthèse par exemple). Vous pouvez aussi parler des « me-too » ([https://pharmacomedicale.org/pharmacologie/developpement-et-suivi-des-médicaments/23-decouverte-des-molécules](https://pharmacomedicale.org/pharmacologie/developpement-et-suivi-des-medicaments/23-decouverte-des-molecules)).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :**Expérience 1 :**

Dissolution de cachets d'aspirine (normal vs. gastro-résistant) dans l'eau pour voir la différence de solubilisation. Il faut revenir sur cette expérience un peu plus tard dans la leçon pour bien analyser le résultat, sinon ça revient juste à mettre un cachet d'aspirine dans l'eau.

Expérience 2 :

Traitements de l'eau oxygénée pour voir apparaître la formation d'oxygène (« mousse »), vous pouvez alors utiliser la flexcam pour bien montrer le dégagement de O₂ (analyse qualitative).

Expérience 3 :

Synthèse du paracétamol : la réaction est déjà lancée, vous traitez cette réaction (cristallisation et filtration sur Buchner). Prise du point de fusion. Bonne idée d'utiliser la flexcam pour montrer la prise du point de fusion.

Pour parler de la pureté du produit ou des excipients, on peut envisager des analyses RMN par exemple qui vont montrer la différence entre le produit de synthèse et le produit commercial.

Expérience 4 :

Dosage de l'iode dans la bétadine. De préférence, utiliser une pipette avec un seul trait de jauge, cela simplifie la manipulation.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

La question était : les programmes de physique-chimie changent et vous en êtes déçu, vous ne les aimez pas : que faites-vous ? La bonne réponse bien sûr est : "rien". On ne fait rien à part enseigner ces nouveaux programmes même s'ils ne vous plaisent pas. En effet, les élèves seront évalués en fonction de ce nouveau programme et donc ne pas le suivre, ou le boycotter, reviendrait à pénaliser les élèves. La deuxième chose à faire consiste tout simplement à essayer de participer aux groupes de travail qui établissent les nouveaux programmes de façon à pouvoir dans le futur avoir des programmes qui correspondent plus à vos attentes.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Chimie Pharmaceutique – Patrick – De Boeck

LC 11 Titre : Molécules de la santé

Présentée par : Rémi Metzdorff

Correcteur : Nicolas Rabasso

date : 13/02/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique Chimie 1re STI2D, 1re STL., 2011	J.-L. Azan.	Nathan	
physique chimie 2e, 2010.	X. Bataille.	Belin	
Levothyrox, 2018.	D. A. de Saint-Circq.		
. Physique Chimie Ts Enseignement spéci_que, 2012.	T. Dulaurans and A. Durupthy	Hachette	
GuidePharmaSanté. Les chiffres-clés du marché du médicament, 2017.			
100 manipulations de chimie, 2002.	J. Mesplède and C. Saluzzo.	Bréal	
Physique Chimie 2de. edition, 2017	V. Prévost.	Nathan	

Plan détaillé

Niveau :

Lycée

Prérequis :

- Synthèse organique
- Méthodes de caractérisation
- Réaction d'oxydoréduction
- Dosages
- Spectroscopie RMN

Objectif de la leçon : Le but de cette leçon est de voir quelles sont les molécules de la santé, de comprendre comment elles agissent et enfin de découvrir quelques méthodes d'obtention de principes actifs.

1.1 Introduction

Les progrès de la médecine ont permis de rallonger considérablement notre espérance de vie. Jusqu'au XVIII^e siècle, on se contentait essentiellement de ce que la nature pouvait apporter, mais à partir du XIX^e siècle, les connaissances en chimie ont permis d'améliorer les substances utilisées. La chimie est ainsi réellement au cœur de ces développements comme nous allons le voir dans cette leçon. Actuellement l'industrie pharmaceutique est le sixième marché économique mondial derrière le pétrole, la nourriture, et les trafics de stupéfiant, d'arme et d'être humain.

L'objectif sera de voir quelles sont les molécules de la santé et quels sont les procédés d'obtention de ces composés. Nous verrons aussi le mode d'actions de certains de ces composés pour comprendre quels peuvent être leurs effets.

Quelques chiffres clés pour la France [5] :

- la France est au cinquième rang des marchés pharmaceutiques ;
- 8500 embauches par an ;
- 54,1 milliards d'euros de chiffre d'affaire ;
- 510 € pour la consommation moyenne par habitant.

1.2 La chimie au service de la santé

1.2.1 Action thérapeutique : les médicaments

Le paracétamol. Introduire les différentes définitions avec l'extrait de la notice.

Toutes ces définitions sont tirées de [2], p35.

La définition du mot médicament est fixée par une loi du 26/02/07 : « On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales [...] »

Un médicament contient au moins une substance active, appelée principe actif, connue pour prévenir ou guérir une maladie.

Les autres constituants d'un médicament sont appelés excipients. Ils servent à donner sa forme, son aspect, son goût mais aussi souvent à faciliter l'assimilation du principe actif.

Développement d'un médicament. Le brevet donne à celui qui le dépose une exclusivité de 20 ans sur l'exploitation du principe actif. Il faut entre 10 et 15 ans pour que le médicament arrive sur le marché ce qui donne entre 5 et 10 ans d'exclusivité au dépositaire du brevet pour la commercialisation du princeps avant que les génériques ne soit accessibles. On compte en général entre 8 et 10 ans de recherches et entre 1 et 3 ans pour l'autorisation de mise sur le marché (AMM).

Pour un même principe actif, il existe souvent différentes formes d'assimilation appelées formes galéniques. La formulation du médicament est choisie en vue d'une meilleure assimilation du principe actif. Elle dépend principalement des excipients.

pH du système digestif.

Solubilité de différentes formulations d'aspirine à différents pH. [2], p117.

L'exemple de l'aspirine est assez banal mais il existe des cas où des changements de formulation ont eu des conséquences importantes. C'est le cas du Levothyrox [8] dont un changement de la composition des excipients a entraîné une augmentation de la fréquence d'effets secondaires insupportables selon les patients. Ce médicament contient une hormone thyroïdienne et est prescrit dans le cas d'une déficience en thyroxine naturelle.

Le principe d'action du paracétamol n'est pas parfaitement connu mais, comme l'aspirine, il agirait en inhibant au niveau du système nerveux central la production de prostaglandines. Ce sont des métabolites impliqués dans les processus de la douleur et de la fièvre. L'aspirine agit sur l'hypothalamus, thermostat de la température corporelle.

L'apport de la chimie à la santé ne se limite pas seulement au développement de médicaments. On utilise souvent des substances destinées à l'assainissement.

1.2.2 Hygiène : antiseptiques et désinfectants

Définitions tirées de [4], p128.

Il s'agit de composés chimiques qui éliminent certains micro-organismes (virus, bactéries, champignons, spores), ou du moins qui ralentissent leur prolifération. Ils agissent par oxydation.

On distingue les antiseptiques, qui empêchent la prolifération de ces germes dans les tissus vivants ou à leur surface, des désinfectants qui eux, tuent les germes présents en dehors de l'organisme :

- antiseptique : liquide de Dakin (ClO^- , MnO_4^-), Bétadine (I_2), eau oxygénée (H_2O_2) ;
- désinfectant : eau de Javel (ClO^-).

Le diiode est obtenu par réduction par le dioxyde de souffre des ions iodate IO_3^- contenus dans le minéral de caliche, sous forme d'iodate de calcium. Il peut être obtenu par oxydation de ions iodure issus des saumures extraits lors de l'exploitation de puits de pétrole.

Les ions hypochlorite sont obtenus à partir de la dismutation du dichlore dans la soude, lui-même issu du procédé chlore soude (cf LC04).

Le peroxyde d'hydrogène est obtenu avec le procédé Riedl-Pfeiderer (1936) par barbotage d'air comprimé dans un dérivé d'anthraquinone.

Propriétés oxydantes du diiode. [4], p468. Montrer la décoloration d'une solution de diiode (Bétadine) par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).



Comme la leçon ne contient pas beaucoup de réaction, c'est peut-être le bon moment pour écrire proprement l'équation d'oxydoréduction. Les produits de la réaction sont les ions iodure et les ions tétrathionate.

Catalyse de la dismutation du peroxyde d'hydrogène par les ions Fe(II). H_2O_2 appartient à deux couples redox :

- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = 1,78 \text{ V}$) : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ($E^0 = 0,697 \text{ V}$) : $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$.

La réaction de dismutation est thermodynamiquement favorable mais cinétiquement lente. Elle est catalysée par les ions Fe^{2+} . En plus de son action oxydante, le dégagement gazeux rapide en présence d'un catalyseur (Fe(II) contenu dans l'hémoglobine, enzymes), l'eau oxygénée a une action mécanique pour le nettoiemnt des plaies.

Les désinfectants agissent souvent par dénaturation des protéines. L'éthanol dénature les protéines cytoplasmiques et membranaires, et inhibe la synthèse des acides nucléiques et des protéines. Les oxydants produisent des radicaux libres qui interagissent avec les lipides, les protéines et l'ADN.

Il existe de nombreuses façons d'obtenir le principe actif d'un médicament.

1.3 Obtention du principe actif

1.3.1 Extraction de principes actifs

C'est la façon la plus simple d'obtenir un principe actif, parce qu'elle exploite directement les composés présents dans la nature. C'est donc la première méthode employée par l'homme : l'acide salicylique est ainsi employé depuis l'antiquité en l'extrayant de l'écorce de saule blanc. La seule difficulté est d'isoler le produit.

De multiples méthodes d'extraction. On peut citer :

- expression, macération, infusion, décoction ;
- l'hydrodistillation pour l'obtention d'huile essentielles, avec l'exemple de la lavande ;
- extraction par solvant [7] : elle est réalisée en solubilisant l'espèce chimique à extraire dans un solvant.

Extraction de l'eugénol. [7].

Extraction de l'eugénol dans l'éther. En préparation, on aura réalisé une décoction ou une hydrodistillation de clous de girofle. Pendant la leçon on présente la phase d'extraction liquide-liquide de l'eugénol dans l'éther.

L'extraction de principes actifs disponibles dans la nature présente plusieurs limitations :

- on est limité aux composés produits par la nature ;
- il peut être difficile de s'approvisionner en matière première.

Pour améliorer l'efficacité des principes actifs il est souvent nécessaire de transformer des molécules pour en synthétiser de nouvelles.

1.3.2 Synthèse du paracétamol

Le paracétamol est obtenu par addition nucléophile à partir du 4-aminophénol (ou paraaminophénol ou 4-hydroxyaniline) et de l'anhydride acétique. La réaction produit aussi de l'acide acétique, utilisé comme solvant dans cette synthèse.

Synthèse du paracétamol – Équation de réaction.

Le paraaminophénol est obtenu par nitration du phénol. Le phénol est obtenu grâce au procédé au cumène (Hock 1944), à partir de benzène, de propylène et du dioxygène de l'air. Les réactifs alors dérivés de la pétrochimie (le cumène peut être lui même obtenu de la pétrochimie) et le procédé forme aussi de l'acétone.

Synthèse du paracétamol. [6], p145. Lancer le goutte à goutte d'anhydride acétique au début de la leçon et mettre dans la glace au début de la deuxième partie. On présente la phase d'essorage sur buchner. Les contrôles seront effectués plus tard.

Synthèse du paracétamol – Montage.

On souhaite vérifier que le produit synthétisé est le bon et qu'il est pur. Dans cette synthèse par exemple le paraaminophénol est toxique et cancérogène. Pour éviter des problèmes sanitaires, il est importants d'effectuer des contrôles qualité.

1.4 Contrôle qualité

1.4.1 Identification, vérification de la pureté

En préparation, on a mesuré la température de fusion du produit obtenu après synthèse et séchage. La température obtenue est plus faible que la température tabulée ce qui indique la présence d'impuretés. Une recristallisation a été réalisée pour purifier le produit.

Contrôle du paracétamol synthétisé. Montrer une plaque CCM réalisée en préparation avec produit synthétisé, paracétamol commercial, paraaminophénol et codépôt. Mesure de la température de fusion du produit recristallisé (impossible d'utiliser le produit récupéré à la phase précédente car il nécessite un séchage). On peut aussi acquérir le spectre IR du produit et le comparer aux spectres tabulés ou du produit commercial.

La pureté n'est pas le seul critère qui importe. Le dosage est aussi fondamental pour éviter des erreurs de posologie.

1.4.2 Dosage

On souhaite vérifier l'information données par le fabricant sur la concentration en diiode dans une solution commerciale de diiode.

Dosage du diiode contenu dans la Bétadine par les ions thiosulfate. [4], p468. Faire le dosage complet à partir des solutions réalisées en préparation. Le suivi de l'avancement se fait par colorimétrie.

Dosage du diiode de la Bétadine.**1.5 Conclusion****La chimie au service de la santé.**

On peut ouvrir sur l'importance de la configuration spatiale des molécules avec l'exemple de la thalidomide commercialisée dans les années 1950 :

- la forme (R) protège contre les nausées, les tumeurs et les syndromes inflammatoires ;
- la forme (S) est tératogène (source de malformation fœtales).

Questions posées

• Vous avez parlé d'une loi de 2007 qui définit le médicament, et avant ?

On peut imaginer qu'elle était nécessaire d'un point de vue juridique, avant c'était peut être de la jurisprudence.

C'est une loi purement Française ?

Oui probablement.

• Est ce que c'est long de déposer un brevet pour un médicament ?

C'est pas immédiat, c'est environ 1 ans. Une personne au bureau des brevet à 12 mois pour faire de la bibliographie. Il y a ensuite une certaine période pendant laquelle il est possible de contester les brevets.

Une fois qu'on est là, j'ai entendu ce terme du "metoo", qu'est ce que c'est ?

Le viagra est un bon exemple. Une fois que le brevet est déposé, une compagnie prend le même corps et on change un tout petit peu la molécule. On obtient presque le même produit qui aura des propriétés équivalentes que l'on peut vendre. C'est un metoo. Moi aussi je veux ma part du gâteau.

• C'est quoi la différence entre dilution et dissolution ?

Dilution, on diminue la concentration d'une solution : on ne change pas la quantité de matière. Une dissolution, on dissous un composé solide dans le liquide.

• Pour le cachet d'aspirine, pourquoi est ce que l'on a pas sous forme de poudre ?

Ce sont les excipients qui participent à la forme du médicament. C'est plus facile à ingérer, mais pour les enfants par exemple, on le laisse sous forme de poudre.

Les cachets sont utiles parce que l'on peut contrôler le moment où il va se dissoudre.

• J'ai déjà vu d'autre forme de l'aspirine, comme l'aspegic. Qu'elle est la différence ?

Ca pourrait être sa forme ionique par exemple.

C'est quoi le contre ion ?

On peut mettre du sodium.

En fait en générale on met de la lysine, c'est un aminoacide.

L'aspect ionique fait que c'est plus soluble dans l'eau.

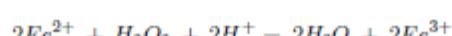
• Est ce que vous pouvez décrire l'expérience avec l'eau oxygénée

L'eau oxygénée réagit avec le fer et dégage du gaz ce qui permet d'éliminer les petites saletés.

On met aussi en avant les propriétés oxydantes de l'eau oxygénée. Elle réagit avec l'eau.

Le H_2O_2 réagit et forme de l'eau et du O_2 .

Elle réagit aussi avec le fer :



On a d'abord formation d'ion Fe^{3+} car la réaction change de couleur. Ensuite, les ions Fe^{3+} sont réduits par l'eau ce qui donne un dégagement gazeux.

• Pour la bétadine, il y a du I_2 . Pourquoi est ce que l'on ne donne pas du Br_2 ?

L'eau de brome est plus toxique que l'ion I^{3-} .

• Vous avez parlé de la piscine, comment est ce que l'on désinfecte une piscine ?

Par UV, mais c'est pas pratique.

Avec le chlore : l'urée réagit avec le chlore, et produit l'odeur que l'on sent dans les piscines. Votre transpiration réagit aussi avec le chlore.

L'ozone c'est bien aussi, ça oxyde tout et n'importe quoi.

• L'eau oxygénée ça sert à plein de chose. Vous avez des exemples ?

Décoloration des cheveux, bain de bouche, brûler les empreintes digitales.

On blanchit aussi les dents avec de l'eau oxygénée à 30%. Il faut d'abord se protéger les gencives et il faut le faire régulièrement...

• Vous nous avez parlé de point d'ébullition de l'éther avec l'eugénol. Quel est le point d'ébullition de l'éther ?

35 degrés. Il n'y a pas de liaison hydrogène, donc c'est facile de séparer les molécules.

Votre produit est limpide, mais avant c'était trouble, pourquoi ?

Le produit n'est pas très propre, donc il doit y avoir des impuretés.

Pourquoi ce n'est plus trouble dans l'éther ?

Il y a des gouttelettes d'huile avec l'eau, c'est une émulsion (à dit Remi). Dans l'éther l'huile est soluble, donc on ne voit plus les gouttelettes.

• Sur la réaction du paracétamol ? Pourquoi vous chauffez ?

Pour accélérer la réaction.

Est ce que l'on peut le faire à température ambiante ?

On peut trouver un catalyseur. Un catalyseur acide parce qu'il est en milieu acide. On a de l'acide acétique déjà dans l'eau. Et ensuite on ajoute de l'anhydride acétique.

Quelle est la réaction parasite ? Votre réaction elle est sélective de l'atome d'azote, pourquoi ?

En milieu acide, on peut protoner l'azote. On a une addition et une élimination.

L'oxygène est plus électro-négatif, donc l'azote est plus nucléophile que l'oxygène.

• Vous m'avez dit, on obtient une poudre ?

Non, c'est des cristaux qui sont assez fins, et après recristallisation ils sont plus gros.

• Ca marche comment la recristallisation ?

On prend le produit brut. On le caractérise, il n'est pas pur. Avec un réfrigérant à boule et une ampoule de coulée. On ajoute un peu d'eau juste assez pour dissoudre le produit, on le laisse ensuite recristalliser. Les impuretés vont rester solvatées dans l'eau.

Pourquoi l'eau ?

Le paracétamol est soluble à chaud et peu à froid. Par contre, les impuretés sont solubles.

Normalement, on veut que les impuretés ne soient pas soluble à chaud et on filtre à chaud. En général on ne fait jamais ça, les solvants sont très toxiques.

• Le paracétamol il est toxique ?

Il est toxique pour le foie. Il ne faut pas dépasser les dosages prescrits.

Le paracétamol se trouve dans plein de médicament, il faut donc faire attention quand on prend des médicaments autre. Et l'aspirine ?

Elle attaque tout le système digestif, comme l'histoire avec les ulcères. Ça fluidifie beaucoup le sang.

On mélange parfois le paracétamol avec de la codéine, vous savez ce que sait ?

La codéine, c'est un dérivé de la morphine, c'est pas loin de l'héroïne. C'est pour ça que l'anhydride est une substance contrôlée. Elle permet de faire l'héroïne à partir de la codéine, de la morphine ou la molécule crocodile (c'est une des drogues les plus puissantes, mais elle est à base de phosphore qui détruit la peau).

Quels sont les groupements de votre molécule de départ ?

Une amine et un phénol.

C'est une aniline, c'est comme avec l'alcool. Parce que le doublet non liant il est plan avec le cycle !

• Banc Kofler, produit relativement pur vous avez dit. Vous avez fait le spectre RMN et vous avez dit c'est bon, ça vous satisfait ?

Ca nous donne beaucoup d'information. On aurait pu faire une CCM qui aurait révélé la présence d'impuretés. On l'a pas fait par manque de temps.

Il y a un point important c'est qu'avec la MRN vous ne voyez que ce qui va être organique. Si vous avez des minéraux, vous les voyez ?

Non. Il faut les associer à autre chose.

• Il y aura toujours des impuretés, comment on fait pour commercialiser un produit ? Si je dis que le produit contient 90% d'une molécule quand je le vent. Un jour j'en est 95%, qu'est ce que je fait ?

Il y a des contrôles qui doivent suivre des tolérances.

Qu'est ce que je fait de mon lot de 3 tonnes alors, je le jette ?

En réalité on doit savoir exactement ce que sont les 10 % restants. Si on est trop pur, on rajoute les impuretés pour revenir à la formule exacte de mon médicament. Il faut donc connaître avec une très bonne précision les impuretés.

Commentaires

J'ai bien aimé l'introduction. La loi de 2007 sublime! Vous écrivez bien, vous avez parlé des médicaments génériques. En termes de manip', faite attention au vocabulaire.

Pour votre première manip', vous avez oublié de revenir dessus. Il faudrait le broyer. Vous pouvez utiliser la flexcam, laisser la tourner, vous y penserez.

Pareil, pour le H_2O_2 , le discours est arrivé après, utilisez aussi la flexcam.

Pour le paracétamol. J'aurai pris du verre pour frotter plutôt que du fer. Vous pouvez aussi la semez avec un cristal de paracétamol.

Dommage pour le filtrage sur buschner.

Avec l'éther, vous n'allez pas au bout de votre manip', c'est dommage.

En fait vous avez beaucoup de manip', et on ne va pas au bout. Il faut en faire un peu moins.

Décantation toujours avec un erlen! Pareil pour les dosages! On utilise des bêcher uniquement quand on mets des électrodes.

On ne se baisse jamais en chimie! On est moins stable, on lève les produits.

J'ai beaucoup aimé la conclusion avec l'ouverture vers le monde pharmaceutique.

Expérience 1 - Titre : Synthèse du paracétamol

Référence complète : J. Mesplède and C. Saluzzo. 100 manipulations de chimie. Bréal édition, 2002. p145

Équation chimique et but de la manip :

Synthèse du paracétamol.

Phase présentée au jury : On fait la synthèse pendant la leçon. Une recristallisation a été faite en préparation pour pouvoir faire une mesure de température de fusion pendant la leçon.

Durée de la manip : 30 min

Expérience 2 - Titre : Dosage du diiode de la bétadine

Référence complète : T. Dulaurans and A. Durupthy. Physique Chimie Ts Enseignement spéci_que. Hachette édition, 2012. P468

Équation chimique et but de la manip :

Dosage du diode

Phase présentée au jury : Le dosage est fait par colorimétrie devant le jury

Durée de la manip : 3 min

Expérience 3 - Titre : Solubilité de différentes formulation de l'aspirine

Référence complète : X. Bataille. physique chimie 2e. Belin édition, 2010. p117

Équation chimique et but de la manip :

Etude de la dissolution de deux comprimés d'aspirine dans des solutions acides (estomac) et basique (intestin)

Commentaire éventuel : ça ne marche pas super bien

Phase présentée au jury : Tout

Durée de la manip : 20 min

Expérience 4- Titre : Catalyse de la dismutation de H₂O₂.

Référence complète : pas de référence

Équation chimique et but de la manip :

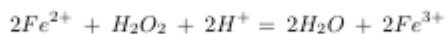
On étudie la dismutation de l'eau oxygénée dans des ions fe2.

L'eau oxygénée réagit avec le fer et dégage du gaz ce qui permet d'éliminer les petites saletés.

On met aussi en avant les propriétés oxydantes de l'eau oxygénée. Elle réagit avec l'eau.

Le H₂O₂ réagit et forme de l'eau et du O₂.

Elle réagit aussi avec le fer :



On a d'abord formation d'ion Fe³⁺ car la réaction change de couleur. Ensuite, les ions Fe³⁺ sont réduits par l'eau ce qui donne un dégagement gazeux.

Commentaire éventuel :

Durée de la manip : 3 min

Expérience 5 - Titre : Extraction de l'eugénol.

Référence complète : pas de référence

Équation chimique et but de la manip :

On a extrait l'eugénol des clous de girofle par distillation dans de l'eau. On sépare ensuite l'eugénol de l'eau avec de l'éther.

Commentaire éventuel : Ca marche, mais on à pas beaucoup de produit. C'est sans doute mieux de le faire avec de la lavande.

Phase présentée au jury : décantation et séparation de la phase aqueuse et organique.

Durée de la manip : 5 min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Les programmes de chimie change et vous ne les aimez pas, que faites vous ?

Réponse proposée :

En tant que fonctionnaire, on est obligé de suivre le programme. Les élèves ont un examen à passer. C'est donc notre devoir de fonctionnaire. On peut par contre faire remonter notre mécontentement par les voies prévues pour.

Commentaires du correcteur :

On peut demander à être acteur pour l'élaboration du prochain programme.

LC 11 Titre : Molécules de la Santé

Présentée par : Théo LE BRET

Correcteur : N. LEVY

Date : 06/05/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Autour de la présentation de l'apport de la chimie dans l'amélioration des conditions de vie, hygiène et santé de l'humanité, cette leçon est l'occasion d'illustrer de nombreux savoir-faire expérimentaux à la fois en **chimie organique** (synthèse, purification, caractérisation ...) et en **chimie générale** (dosage, incertitude ...)

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé s'articule uniquement autour des médicaments : I L'aspirine / II Les vitamines et compléments alimentaires // III Chimiothérapie

Pour ma part, si un tel plan peut se justifier et comporte un large panel expérimental (synthèse de l'aspirine / dosage vitamine C), je le trouve trop restrictif.

Je vous propose deux plans l'un thématique, l'autre dans un esprit de procédé

I Les médicaments (expérience : aspirine ou paracétamol : synthèse, purification)

II Produits d'hygiène (expérience : contrôle qualité dosage ClO₂ dans Dakin ou I₂ dans la bétadine)

III Compléments alimentaires (expérience : dosage vitamine C)

I Chimie et Santé (présentation des médicaments, produits d'hygiène, désinfectant etc ...)

II Obtention d'un principe actif (par extraction de principes actifs ou par synthèse)

III Contrôle qualité (pureté et dosage d'un produit commercial)

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les questions du jury, à l'issue de la leçon, vont être vastes. Il convient donc de bien s'y préparer :

-techniques expérimentales (ccm, recristallisation, dosage, incertitude)

-stéroéchimie, fonctions organiques, mécanisme réactionnel de l'estérification

-équilibration d'équation de dosage RedOx

-connaître des dates clés et production historique des « classiques » de ces composés

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Synthèse de l'aspirine

Recristallisation et ccm me semble essentiel à présenter et savoir discuter autour !

Expérience 2 : Dosage Vitamine C

Sur ce dosage en retour, il faut bien être au point sur les équations de réaction de dosage, ce qu'on dose exactement.

Enfin, l'ensemble doit être quantitatif avec l'expression des incertitudes !

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

*Deux élèves ont triché lors d'une épreuve et tu as sanctionnée en divisant par 2 leurs notes.
Quelques jours plus tard un parent d'élève débarque dans ta classe en demandant de réviser ta notation.*

L'élément de réponse principal est de ne pas accepter une intrusion dans votre cours sans rendez-vous. Une fois la prise de rendez-vous, si vous sentez que cela va être compliqué, faites-vous accompagné par CPE, prof. principal etc etc ...

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Nombreuses que ce soit en extraction, synthèse, dosage : aspirine, paracétamol, extraction huiles essentielles, dosage vitamine C, synthèse eau javel, dosage betadine, Dakin etc etc ...

LC12 Titre : Stéréochimie et molécule du vivant

Présentée par : Richard Wild

Correcteur : Nicolas Rabasso

Date : 13 Février 2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Attention dans cette leçon à ne surtout pas faire un cours 100 % sur la stéréochimie. Le titre de la leçon est bien : stéréochimie **et** molécules du vivant. Il faut donc systématiquement revenir vers un exemple de molécule du vivant et comment est-ce que la stéréochimie va intervenir sur ces molécules du vivant.

Parmi les définitions importantes à écrire au tableau lors de cette leçon il faut mentionner énantiomère, diastéréoisomère, centre asymétrique et donc dans ce cas il faut préciser que ce n'est pas forcément un atome de carbone mais on peut avoir aussi accès à un atome de soufre, d'azote ou de phosphore (silicium etc.). Puisque le titre de la leçon est en rapport avec les molécules du vivant il est important de prendre l'exemple de protéines par exemple, de montrer une structure de type aminoacide, et de montrer la présence des centres asymétriques.

Dans cette leçon vous devrez obligatoirement parler de l'histoire du thalidomide et comment un des énantiomères peut avoir un effet thérapeutique alors que l'autre aura un effet tératogène, dans le cas qui nous intéresse. Vous trouverez dans les références des données associées au thalidomide.

Au-delà du thalidomide vous auriez pu aussi évoquer la molécule d'aspartame dont l'un des énantiomères possède un goût sucré, ou bien encore la L-DOPA qui est utilisée dans le traitement contre la maladie de Parkinson.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Votre plan était :

1. Stéréochimie de configuration
 - a. Chiralité
 - b. Enantiomères (définition, révélation de la plaque CCM)
 - c. Diastéréoisomérie
2. Stéréochimie de conformation
 - a. Rotation autour d'une liaison simple (définition de conformation)
 - b. Conformation et biologie (expérience de l'amidon)

Conclusion, vous avez recopié un tableau de stéréochimie qui, à mon sens, était un peu petit et difficile à lire. Vous auriez eu intérêt à faire vous-même un tel schéma en l'animant pour aider votre propos et faciliter la lecture de votre document.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Vous auriez pu par exemple avoir avec vous un miroir plan et prendre plusieurs objets pour montrer l'image de ces objets dans le miroir plan et ainsi permettre de voir s'ils étaient chiraux ou achiriaux. Vous

auriez pu ainsi faire cela avec une représentation tridimensionnelle d'une molécule organique (vous l'avez fait sans le miroir ce qui est bien aussi, mais puisqu'on parle dans cette leçon du miroir plan pourquoi ne pas l'utiliser).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

La première expérience était la réalisation d'une plaque chromatographie sur couche mince de deux énantiomères. Cette expérience a permis de montrer que les deux énantiomères migrent à la même vitesse et ont le même rapport frontal. Vous avez ensuite révélé les produits présents sur la plaque CCM par une solution de permanganate de potassium.

C'est une expérience intéressante mais qui a ses limites. Il existe une multitude de composés organiques, qui ne sont pas forcément des énantiomères, qui ont des structures radicalement différentes, et qui pourtant peuvent avoir rigoureusement le même rapport frontal.

Pour aller plus loin dans cette expérience vous auriez dû ensuite faire à la même manipulation en utilisant cette fois-ci deux diastéréoisomères en choisissant convenablement l'éluant vous auriez pu alors avoir une différence de rapport frontal et montrer que contrairement aux énantiomères, les diastéréoisomères ont des propriétés physico-chimiques différentes

Expérience 2 :

La deuxième expérience consistait à montrer que des diastéréoisomères ont des propriétés physico-chimiques différentes pour cela vous avez pris le point de fusion de l'isomenthol. Cette température de fusion étant comparée avec celle du menthol qui est de 37 °C. Cette expérience n'étant pas spectaculaire, il est peut-être intéressant d'utiliser la flexcam de façon à bien montrer la fusion de l'isomenthol aux membres du jury.

Expérience 3 :

Vous avez ensuite réalisé une expérience d'étude des effets de l'amylase sur l'amidon avant et après dénaturation et vous avez testé avec du diiode. La réaction est réalisée à différentes températures. La présence diode permet de voir, ou non, l'action de l'amylase. A cet endroit vous auriez pu utiliser un support visuel plus précis pour bien mettre en évidence ce qui se passait dans la réaction. Vous pouvez à ce stade-là parler de la structuration des protéines et notamment la structuration en hélice α , en feuillet β ou en coude que l'ensemble est important puisque il y a stabilisation par liaison hydrogène

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

La question était un élève vient vous voir en me disant qu'il a lu dans un article sur un blog l'homme n'était jamais allé sur la lune que répondre cet élève ?

Dans un premier temps, il est important de définir la notion de blog. C'est un espace dans lequel l'auteur peut donner son opinion, une opinion est personnelle et n'engage que son auteur, ce n'est pas un fait scientifique. En effet, un fait scientifique est vérifié par des données expérimentales et avant toute publication de ce dernier celui-ci est référé par des spécialistes dans le domaine. L'autre point important à

noter dans cette question, avant même de répondre à l'élève, c'est de lui demander ce qu'il pense de ce qu'il a lu sur ce blog. Est-ce que cette lecture l'amène à remettre en question le fait que l'homme ait marché sur la lune ou pas ?

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Chimie Pharmaceutique – Patrick – De Boeck. Vous trouverez de nombreux exemples de stéréochimie et de molécule du vivant

L'histoire du thalidomide : <http://www.societechimiquedefrance.fr/Thalidomide.html>

Nouvelle utilisation du thalidomide pour le traitement des Myélome :

https://www.af3m.org/uploads/PDF/Guides/2007-IMF_thal-Thalidomide.pdf

LC 12 Titre : Stéréochimie et molécules du vivant

Présentée par : Richard WILD

Correcteur : Nicolas RABASSO

date : 13/02/20

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
P-C Tle S collection espace, Bordas			
P-C Term S. Collection Sirius, Nathan (2012)			
P-C TS, Collection Dulaurans Durupthy			
Biochimie, Voet & Voet, De Boeck			
100 manipulations de chimie orga et inorga	Mesplède		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis : Représentation de Cram/topologique, CCM, groupes caractéristiques

Lancement de la CCM carvone

Intro : Carvone : même structure semi-développée mais odeurs différentes → comment l'expliquer

Stéréoisomères : Deux molécules sont dites stéréoisomères si elles possèdent la même formule semi-développée mais diffèrent par leur structure 3D.

→ Deux grandes classes de stéréoisomérie

4min30

I) Stéréoisomérie de configuration

A) Chiralité

→ molécules non superposables à leur image dans un miroir plan

exemples avec des modèles moléculaires

Notion de carbone asymétrique : carbone lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents

Exemple des 22 acides aminés protéinogènes : tous chiraux sauf la glycine

5min30

B) Enantiomères

Deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables sont énantiomères.

→ carvone

Révélation de la CCM comparant la (+)-carvone et la (-)-carvone : toutes les tâches ont migré à la même hauteur

Des énantiomères ont mêmes propriétés physiques et chimiques : impossible de les séparer par méthodes physiques.

Exemple : scandale de la thalidomide

6min22

C) Diastéréoisomères

Deux molécules stéréoisomères de configuration mais qui ne sont pas énantiomères

Exemple de l'acide aminé thréonine, on ne modifie la configuration que d'un seul carbone asymétrique

menthol vs isomenthol : propriétés physiques différentes ?

Mesure de la température de fusion de l'isomenthol : $(88 \pm 1)^\circ\text{C}$

$T_{\text{fus}}(\text{menthol}) = 37^\circ\text{C}$

→ Deux diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques

Cas des alcènes : isomérie Z-E ; inversion de configuration dans le rétinal

10min38

II) Stéréoisomères de conformation

A) Rotation autour d'une liaison simple

On appelle conformation les différentes structures tridimensionnelles que peut prendre une molécule par rotation autour de ses liaisons simples

Profils énergétiques de l'éthane et du butane

5min20

B) Propriétés biologiques et conformation

expérience de l'amylase sur amidon en présence de I₂ : à 37°C hydratation du glucose visualisée par le changement de couleur ; à 87°C rien du tout : l'amylase a changé de conformation, la réaction ne se fait plus.

Exemple de la maladie de la vache folle : importance de la conformation, protéine mal repliée

Conclusion : Schéma bilan de la stéréoisométrie ; difficulté de séparer les énantiomères

Durée totale 38min29

Questions posées

Vous avez précisé miroir *plan*. Il y en a qui ne le sont pas ? On en trouve où dans la vie quotidienne ? (**aux intersections**) On pourrait s'en servir pour la définition de chiralité ? (**non ça déforme**)

Autres exemples que la main comme objets chiraux ? (**coquilles d'escargot, hélices, tire-bouchon, plantes qui s'enroulent dans un sens ou dans l'autre suivant l'environnement**)

D'autres centres stéréogènes que le carbone asymétrique ? (**silicium, azote, phosphore**)

C'est quoi la différence entre la chiralité et un centre asymétrique ? (**propriété globale de la molécule vs propriété locale de configuration**)

Est-ce que la N-méthyléthanamine est chirale ? (**non : l'azote oscille 1000 fois par seconde entre les deux cotés du plan des 3 atomes liés à temp ambiante**)

Si je remplace l'azote par un phosphore et l'hydrogène lié par un noyau aromatique, c'est chiral ? (**oui : à Tamb pas d'oscillations → énantiopureté**)

Le phosphore est hypervalent ? c'est quoi l'hypervalence ? (**dans une définition plus précise que celle qui nous est exigible l'hypervalence désigne une valence inhabituelle d'un élément dans une molécule : par exemple le periodinane de Dess-Martin ; dans cette définition le phosphore pentavalent n'est pas hypervalent**)

Ils viennent d'où les acides aminés ? (**corps humain pour les 20 premiers et monde végétal pour les 2 autres**)

Ca sert à quoi de remplacer l'un des 22 par un aminoacide non protéinogènes (**traitements**)

C'est quoi la marquage ? Ca sert à quoi (**on remplace un élément par un isotope, permet de comprendre les mécanismes réactionnels**)

C'est quoi un peptide ? Fais en un avec les 5 premiers acides aminés.

Ca sert à quoi en général de faire un codépot dans une CCM (**voir si la réaction est terminée**)

Pourquoi utiliser du permanganate pour révéler la CCM ? Il y a quoi dedans ? (**on a fait ce choix pour éviter la lampe à UV, pour que ce soit plus visible. La solution de permanganate est acidifiée**)

Pourquoi les taches de CCM sont jaunes (**oxydation due au permanganate**)

Pourquoi ça migre ? C'est quoi un éluant ? Ah vous avez pris de l'acétate d'éthyle et du cyclo, c'est dangereux l'acétate d'éthyle ? (**non, c'est utilisé dans les dissolvants à vernis à ongles**)

On aurait pu séparer les carvone avec un autre éluant ? (**non il faut utiliser des plaques chirales : on crée des diastéréoisomères transitoires**)

Ca veut dire quoi la nomenclature (L) ?

Comment on sépare deux énantiomères ? (**synthèse asymétrique, formation de sels, dédoublement de protéines**)

Vous connaissez précisément les péripéties de la thalidomide ? (**en particulier la racémisation in vivo**) C'est toujours utilisé ? (**oui, pas sur les femmes enceintes, l'avantage : on a une bonne connaissance de ses effets néfastes et on peut les maîtriser**)

Vous savez ce qu'est un épimère ?

Comment on étalonne le Köfler ?

Les énantiomères ont vraiment mêmes propriétés physiques ? (**activité optique**)

D'autres expériences pour montrer des différences (**les sentir : récepteurs olfactifs chiraux**)

Dans l'amidon les glucoses sont liés par quelle fonction ? (**acétals**)

Il se passe quoi avec I₂ ? (**formation d'un complexe**)

Commentaires

La carvone sur CCM ne sert à rien : on peut prendre deux substances n'ayant rien en commun et les faire migrer à la même hauteur. (proposition de les diluer dans l'éthanol et de faire sentir au jury mais Nicolas (Levy) s'y oppose fortement)

Ne pas faire de révélation de CCM dans une grande boite de pétri : dans une cuve

Attention à votre façon d'écrire la chimie : bien faire pointer les liaisons vers l'atome qui est effectivement lié.

Une ouverture sur la synthèse asymétrique serait bienvenue (il faut lâcher le mot)

On reste sur notre faim niveau molécules du vivant.

Expérience 1 - Titre : CCM de la (+)-carvone et de la (-)-carvone

Commentaire éventuel : Manipulation vouée à montrer que deux énantiomères ont mêmes propriétés physiques

Phase présentée au jury : Révélation au permanganate de potassium

Durée de la manip :

Expérience 2 - Titre : Mesure de température de fusion de l'isomenthol

Commentaire éventuel : Manipulation vouée à montrer que deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes

Durée de la manip :

Expérience 3 - Titre : Changement de conformation de l'amylase en fonction de la température

Référence complète : Mesplède, 100 manipulations de chimie orga et inorga ; Ph-Ch Tle S, collection espace, Bordas

Commentaire éventuel :

Dans un bain thermostaté, faire chauffer à 37°C deux tubes contenant de l'amidon. Tandis que l'un des tubes est mis en contact avec quelques gouttes d'amylase, le second sert de témoin. On ajoute du diiode après une dizaine de minutes. En préparation, faire chauffer un tube contenant uniquement de l'amylase à 87°C (sinon on hydrolyse directement l'amidon), on ajoute ensuite l'amidon hors du bain, on laisse reposer puis on ajoute du diiode => pas d'effet, l'amidon est toujours présente malgré la présence de l'amylase

Phase présentée au jury :

Ajout de l'amidon dans l'amylase

Durée de la manip :

Compétence «Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté»

Question posée : Un élève a vu sur un blog que les Hommes ne sont jamais allés sur la Lune et vous le dit. Vous faites quoi ?

Réponse proposée :

Vérification des sources, différence entre science et croyance, preuves scientifiques

Commentaires du correcteur :

Le point important est qu'il s'agit d'un blog : on y donne son opinion.

Il faut demander à l'élève ce que lui en pense, il est peut-être lui même perdu.

Insister sur le fait qu'il y a eu plusieurs missions, on a ramené des choses, qui circulent entre labos.

LC 12 Titre : Stéréochimie et molécules du vivant (Lycée)

Présentée par : Léa Chibani

Correcteur : Yann Arribard

Date : 15/05/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Carbone asymétrique, chiralité

Enantiomère, diastéréoisomère, isomère de configuration

Propriétés physico-chimique et biologiques des stéréoisomères.

Chiralité des acides-aminés

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé est cohérent et bien équilibré. Cependant, si la présentation avait été plus fluide, l'équilibre aurait pu être différent. L'exemple de l'ADN est peu être en trop sachant qu'il a été mal présenté dans la précipitation. Alors que l'exemple des protéines est plus clair et en lien avec l'expérience proposée.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Attention à ne pas trop parler des représentations R, S et de Newman qui ne sont pas au programme de la terminale S.

Il faut mieux expliquer l'utilité de l'expérience sur la protéine vis-à-vis de la conformation.

L'exemple de l'ADN était trop confus et présenter dans la rapidité.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Utilisation d'un modèle moléculaire : très bien, si pas possible le jour J, il faut utiliser un logiciel de modélisation 3D.

Expérience 2 :

Mesure de la température de fusion de l'acide maléique et fumrique : bien positionné dans la progression pédagogique. A présenter à l'oral si le jour J ce n'est pas faisable

Expérience 3 :

Transformation de l'amidon en sucre à différentes températures ou à différents pH : très bonne expérience mais très mal contextualisée avec la stéréoisométrie. Il faut expliquer le mécanisme clé-serrure, au moins l'introduire.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Comment les travaux en groupe permettent-ils d'initier les élèves à la valeur de fraternité ?

Evoqué : permet la coopération, l'entraide, l'expression libre de chacun et l'écoute des autres. Empêche les discriminations. Introduit la notion de travail commun (comme en société)

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Expériences pour différencier l'acide fumrique et l'acide maléique :

http://thierry.col2.free.fr/restraine/exovideo_lycee/ex_TS_2012/ch10_comparaison proprietes_mol_diastereoisomeres.pdf

LC 14 Titre : Acides et Bases

Présentée par : Matthis CHAPON

Correcteur : N. LEVY

Date : 03/10/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Certes à niveau lycée, mais finalement l'essentiel est donné dans le programme de niveau TS qui vous permet de bien cadrer les attendus et notamment les exigibles expérimentaux. Il est essentiel, au regard du programme, de présenter une expérience qui met « *en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité* ». Cette expérience doit être quantifiée et la détermination des incertitudes propres. Ce sera très certainement l'occasion d'une discussion autour des incertitudes de type A ou B ; de nombreux protocoles d'ouvrages du secondaire réalisent cette détermination avec mise en commun des différents résultats de chaque binôme pour en extraire une incertitude de répétabilité expérimentale.

Le point d'ouverture à ne pas oublier est le rôle du pH et l'importance de son contrôle en milieu biologique. Cela doit être la fin de la leçon, à défaut la conclusion. Les attentes du programme sont explicites sur ce point : « *Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique.* »

Pour le reste, bien centrer la leçon autour des notions : acides/bases – forts/faibles – couple A/B – constante d'acidité. À mon sens, un dosage (ou simili-dosage) est hors contexte ; c'est la conclusion pour indiquer que le cours sur les titrages est la suite de celui-ci. Il y a suffisamment à faire au niveau expérimental.

Enfin, bien détailler à l'aide des tableaux d'avancement qui sont un pré-requis de la leçon. Le cadre est donc clair : avant, il a été vu la réaction chimique et tableau d'avancement ; après, ce sera l'étude des titrages acido-basiques.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Très bon plan ; je le prendrais tel quel. Les expériences sont nombreuses et sont celles attendues. Là aussi je les prendrais telles quelles. Les expériences essentielles sont des mesures de pH à différentes concentrations pour des acides forts/faibles et surtout la détermination expérimentale d'une constante d'acidité.

Par contre, il faut apporter des exemples concrets ; j'y reviens dans le paragraphe suivant .

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

J'ai beaucoup apprécié cette leçon et notamment la dernière expérience (détermination du pKa du BBT par spectrophotométrie) qui montre un beau recul sur la matière. Les expériences sont très bien menées et quantifiées jusqu'au bout AVEC les incertitudes : c'est indispensable. Ne pas hésiter comme ce fut le cas avec la spectrophotométrie de présenter l'expérience via un « slide ».

MAIS le gros point noir est le manque de contextualisation, notamment au niveau des définitions. Il FAUT présenter les acides et les bases non pas avec des AH/A- mais avec des « vraies » molécules. De façon générale, il convient d'éviter tout formalisme que ce soit en chimie organique ou minérale (RedOx, R-OH etc etc ...) mais faire appel à des molécules réelles.

Soyez vigilant concernant les questions qui porteront nécessairement sur les électrodes, nature, fonctionnement etc etc ...

Enfin souvent on trouve un dosage sur ce type de leçon, je trouve cela hors contexte. Également, certains présentent l'expérience du chou rouge et indicateur de pH. Pourquoi pas ; c'est qualitatif donc à retenir pour l'introduction voire la conclusion si c'est le point sur lequel on veut ouvrir avec les dosages à venir. N'en faites pas une expérience centrale.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :**Expérience 1 :**

Mesure de pH pour un acide fort et faible à la même concentration -> indispensable.

Expérience 2 :

Mesure d'un pKa par conductimétrie (expérience qu'on retrouve dans le Hachette par exemple). C'est très bien, cela permet de varier les techniques expérimentales

Expérience 3 :

Spectrophotométrie et BBT : c'est l'expérience qui différencie le niveau standard et apporte un plus pour montrer votre recul en chimie.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Minute de silence pour une commémoration (exemple décès d'un président) perturbée

→ montrer qu'on anticipe : ce type de commémoration doit être préparé avec la classe en amont sinon cela risque forcément d'attirer quelques « malins » perturbateurs.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

On peut aussi envisager la mise en évidence du pouvoir tampon (exemple du couple ammoniacal ou acétique)

LC 13 Titre : Acides et Bases

Présentée par : Matthias Chapon

Correcteur : Nicolas Levis et Hugo Bessone

date : 03/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Épreuve orale de Chimie	F. Porteu de Buchère	3 ^{ème} édition	
Livre de Terminale S		Collection Sirius-Edition Nathan (2017)	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : lycée

Pré requis :

- réaction chimique (équation de réaction, tableau d'avancement)
- solutions (concentrations, dilution)
- loi de Beer Lambert et de Kohlrausch

Plan :

I. Acidité et couples acido-basiques

- I.1. Le potentiel hydrogène
- I.2. Acides et bases selon Bronsted
- I.3. Réaction acido-basique
- I.4. Cas de l'eau

II. Force des acides et des bases

- II.1. Acides forts et bases fortes
- II.2. Acides faibles et bases faibles

III. Constante d'acidité d'un couple acido-basique

- III.1. Définition
- III.2. Diagramme de prédominance
- III.3. Mise en application : les indicateurs colorés

Introduction :

- présentation des pré-requis
- La notion d'acidité déjà vue par les élèves dans la vie quotidienne (citron, vinaigre).
- présentation du plan

I. Acidité et couples acido-basiques**I.1. Le potentiel hydrogène**

Définition : **potentiel Hydrogène** : indique la nature acide ou basique d'une solution

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Le pH est compris en milieu aqueux entre 0 et 14.

On a une échelle logarithmique, si on double la concentration en ions oxonium, le pH lui ne double pas.

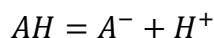
On peut mesurer le pH avec :

- du papier pH,
- un pH-mètre.

Expérience 1**I.2. Acides et bases selon Bronsted**

Définition (Bronsted 1923) : **Un acide** (noté AH)/**une base** (notée A⁻) est une espèce capable de céder/capter un proton H⁺.

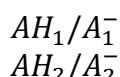
En cédant un proton, l'acide forme sa base conjuguée. Ils forment **un couple acido-basique** auquel on peut associer la demi-équation suivante :



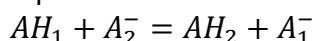
Exemple : acide éthanoïque présent dans le vinaigre.

I.3. Réactions acido-basiques

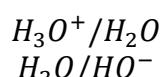
Définition : **réaction acido-basique** : elle correspond au transfert de proton entre l'acide AH₁ d'un premier couple à la base A₂⁻ d'un deuxième couple.



On obtient alors la réaction acido basique suivante :

**I.4. Cas de l'eau**

L'eau est une espèce **amphotère** (ou **un ampholyte**) c'est-à-dire elle est à la fois acide et base d'un couple acido-basique.



Deux molécules d'eau peuvent réagir ensemble, l'une en tant que base et l'autre en tant qu'acide.



Cette réaction est **la réaction d'autoprotolyse** de l'eau. Sa constante de réaction est :

$$\begin{aligned} K_e &= [H_3O^+][HO^-] \\ K_e &= 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

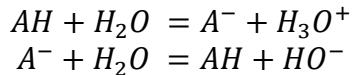
Transition :

- on a vu qu'un acide peut réagir avec une base
- l'eau a un pouvoir amphotère, elle peut donc réagir avec un acide et une base.

Tous les acides acidifient-ils le milieu de la même manière ?

II. Force des acides et des bases

Si on place un acide AH ou une base A^- dans l'eau, alors ils peuvent réagir avec H_2O :



On peut classer les couples acido-basiques selon qu'ils réagissent de manière quantitative ou non avec l'eau.

II.1. Acides forts et bases fortes

Définition : Un acide (une base) est dit(e) **fort(e)** si sa réaction avec l'eau est totale quelque soit la concentration initiale en acide (en base).

Expérience 2**II.2. Acides faibles et bases faibles**

Définition : Un acide (une base) est dit(e) **faible** si sa réaction avec l'eau est limitée, un état d'équilibre est atteint.

Expérience 3Transition :

- Les acides forts acidifient davantage l'eau que les acides faibles
- Comparer les couples acido-basiques entre eux

III. Constante d'acidité d'un couple acido-basique**III.1. Définition**

Définition : la **constante d'acidité** est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide sur l'eau :

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \\ pK_a &= -\log K_a \end{aligned}$$

Plus K_a est grand, plus le pK_a est petit, plus l'acide est fort.

Retour sur l'**expérience 3** :

Calcul du K_a puis du pK_a de l'acide éthanoïque. (les résultats sont présentés sur Excel avec leurs incertitudes)

III.2. Diagramme de prédominance

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Présentation du schéma du diagramme de prédominance.

Le **diagramme de prédominance** permet de classer les couples acide-base selon leur force

relative.

III.3. Mise en application : les indicateurs colorés

Un **indicateur coloré** est un couple acido-basique dont les espèces acides et basiques ont des couleurs différentes.

Ici est traité le cas du BBT, le K_a est déterminer par méthode spectroscopique.

Expérience 3

Conclusion :

Les couples acido-basiques ne réagissent pas tous de la même manière.

On peut les comparer grâce au pK_a .

Les acides et les bases sont utilisés lors de certain dosage.

Questions posées

- Quel est l'acide présent dans le citron, dans le vinaigre ?

citron : acide citrique

vinaigre : acide éthanoïque

- Quelle est l'unité du pH ?

pas d'unité

- Commenter l'expression du pH. Doit-on se placer à l'équilibre pour définir le pH ?

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) \approx -\log\left(\frac{\gamma[H_3O^+]}{C^\circ}\right) = -\log [H_3O^+]$$

$C^\circ = 1\text{ mol}.L^{-1}$.

γ est le coefficient d'activité de H_3O^+ . Il tend vers 1 pour une solution diluée.

Le pH est défini à l'équilibre.

- Comment est-il possible de mesurer un pH inférieur à 0 ou supérieur à 14 ?

Il faut se placer dans un autre milieu que le milieu aqueux.

Par exemple : milieu ammoniacal.

- Qu'est-ce qu'un phénol ? Comparer son pK_a à celui d'un alcool ?

Pour juger la force d'un acide, on compare les bases conjuguées. Le phénolate est stabilisé par mésomérie. Son pK_a est donc plus faible que celui d'un alcool.

pK_a phénol/phénolate = 9-10

pK_a alcool/alcoolate = 19

- Quelle est la différence entre une réaction totale et quasi-totale ?

On ne parle pas de réaction quasi-totale, on parle de réaction totale ou équilibrée.

- Comment définit-on une solution acide ou basique ?

ATTENTION : ce n'est pas le pH qui est acide ou basique mais la solution !

Si $pH > 7$ alors la solution est basique.

Si $pH < 7$ alors la solution est acide.

On peut le justifier à partir de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

- **Quel est le nom de Ke, de quoi dépend-il ? Quelle est son unité ?**

Ke est la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau, elle dépend uniquement de la température et est sans dimension.

- **Dans le tableau d'avancement de l'expérience 2, pourquoi peut-on négliger la concentration en ions oxonium ?**

Parce que la concentration est très faible : $10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$

- **Comment fonctionnent les électrodes pour la pHmétrie ? Qu'est-ce qu'une électrode au calomel saturé, une électrode de verre ?**

Voir le livre *Techniques expérimentales en Chimie* de A.-S. Bernard, page 55, page 67

Voir le livre *Épreuve orale de Chimie* de F. Porteu de Buchère, page 384

- **L'électrode de verre fonctionne-t-elle pour toutes les valeurs de pH ?**

L'électrode de verre est imprécise en milieu trop acide (on n'a plus une relation affine) et en milieu trop basique $\text{pH} > 12$ (à cause de l'erreur alcaline, cf livre de A.-S. Bernard p71)

- **Quelle est la différence entre la pHmétrie et la potentiométrie ?**

Il n'y a pas de différence.

- **Quel est le nom du point où toutes les courbes se croisent ? Justifier son existence.**

Il s'agit du point isobestique. À ce point, toutes les espèces ont le même coefficient d'extinction molaire ε .

- **Pouvait-on prendre une autre valeur de longueur d'onde pour les mesures d'absorbance ?**

On peut prendre n'importe quelle longueur d'onde, tant quelle ne correspond pas à celle du point isobestique.

- **Pourquoi le signal est-il si bruité ?**

Le signal est bruité car les concentrations des solutions étaient assez faibles.

- **Dans cette expérience, sur quelle loi se base-t-on ?**

On se base sur la loi de Beer Lambert. Cette loi est valable pour des concentrations faibles (cf livre de A.-S. Bernard p81).

Le coefficient d'extinction dépend de la longueur d'onde, de la température et de l'espèce.

- **Comment fonctionne un conductimètre ? Donner la relation entre conductivité et conductance.**

Voir le livre *Techniques expérimentales en Chimie* » de A.-S. Bernard page 73

- **Commenter les valeurs obtenues dans l'expérience 2.**

On ne retrouve pas exactement la relation $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ car la solution mère n'avait pas exactement une concentration de 0.1 mol. L^{-1} .

- **Quel est le pH de l'eau distillée ? Pourquoi n'est-il pas égal à 7 ?**

Le pH de l'eau distillée est de 6. Cette valeur du pH est dû à la présence de CO₂ dissous dans l'eau sous la forme H₂CO₃.

- **Donner la méthode pour différencier un acide fort d'un acide faible avec un dosage.**
L'allure des courbes de dosage sont différentes.

- **Quelle est la différence entre un dosage et un titrage ?**

Un dosage consiste à déterminer le titre (=quantité de matière, concentration molaire ou massique) d'un échantillon.

Un titrage est une catégorie de dosage dans lequel des réactions chimiques interviennent (l'espèce dosée est donc consommée).

Commentaires

- Très bonne présentation. Le contenu de la leçon est bien maîtrisé. Chaque résultat est présenté avec son incertitude.
- Points à travailler :
 - être plus posé, moins bouger quand tu parles
 - dérouler sa leçon sans les feuilles dans les mains
 - regarder plus souvent le jury.
- Le plan est bien. Ne pas le détailler à l'avance au tableau.
Ne pas mettre de dosage dans cette leçon.
La dernière expérience est très bien.
- Les calculs d'incertitude ont été très bien réalisés. Attention au nombre de chiffres significatifs.
- Il est possible de faire l'expérience avec le chou rouge (expérience qualitative).
- Il faut contextualiser, c'est-à-dire mettre des exemples à la place des notations AH et A-, (voir les livres scolaires de terminale).
- Il ne faut pas s'attarder sur les développements mathématiques. Ces derniers sont mis sur une diapo.
- Il n'est pas nécessaire de décrire les gestes lors des manipulations. Lorsqu'on manipule, on continue à avancer dans la leçon.
- Mettre la présentation de l'expérience sur une diapo, la présenter avant de manipuler.
- Pour les expériences 2 et 3 : ne présenter que le premier tableau d'avancement, le deuxième est fait sur une diapo.
- Question possible : Comment mettre en place un TP sur la détermination du pKa par conductimétrie dans une classe de terminale ? Chaque groupe d'élève fait la mesure du pKa. Puis, il est possible de regrouper les résultats et d'utiliser les incertitudes de types A (statistique).

Expérience 1 - Titre : Mesure du pH de l'eau du robinet avec du papier pH

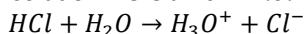
Durée de la manip : 30 secondes

Expérience 2 - Titre : Mesure du pH d'une solution d'acide chlorhydrique.

Référence complète : Aucune

Équation chimique et but de la manip :

Mesurer le pH de deux solutions de concentration 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ avec un pH mètre (étalonné en préparation). Les solutions sont obtenues par dilution de la solution mère à $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$.



Présentation du tableau d'avancement au tableau.

Si la réaction est totale $[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha = C$ avec α le coefficient de dissociation.

On doit alors avoir $pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, l'acide chlorhydrique est un acide fort.

Phase présentée au jury : Mesure le pH de la solution à $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. Donne le résultat avec les incertitudes.

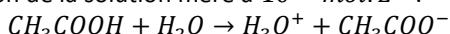
Durée de la manip : 5 minutes

Expérience 3 - Titre : Détermination de la constante de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau.

Référence complète : (Epreuve orale de Chimie, Florence Porteu-De-Buchère) p.123

Équation chimique et but de la manip :

Mesurer le pH de deux solutions de concentration 10^{-2} et $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ avec un pH mètre (étalonné en préparation). Les solutions sont obtenues par dilution de la solution mère à $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$.



Présentation du tableau d'avancement au tableau.

Mesurer le pH avec le pH-mètre. On n'a pas la relation $pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.

On a donc une réaction équilibrée.

Calculons le coefficient de dissociation grâce à la loi de Kohlrausch.

$$\alpha = \frac{\sigma}{C(\sum_i \lambda_i^\circ)}$$

Mesure de la conductivité.

Présentation des mesures sur Excel : calcul du coefficient de dissociation α .

L'acide éthanoïque est un acide faible.

Commentaire éventuel : Présentation le tableau d'avancement sur une diapo pour gagner du temps.

Phase présentée au jury : Mesure le pH puis la conductivité de la solution d'acide éthanoïque à $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. Donne le résultat avec les incertitudes.

Durée de la manip : 10 minutes

Expérience 4- Titre : Détermination du Ka du BBT par spectrophotométrie

Référence complète : (Epreuve orale de Chimie, Florence Porteu-De-Buchère) p.135

Équation chimique et but de la manip :

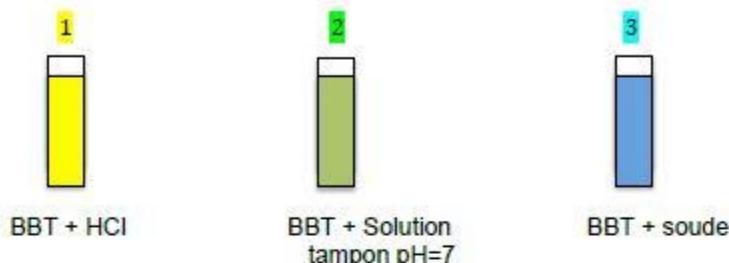
Dans 3 fioles jaugées de 50 mL, on introduit 1mL (prélèvement avec une pipette jaugée) de BBT à 0,04% en masse dans l'éthanol, et 10 mL (prélèvement à l'éprouvette graduée) de HCl à $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ pour la fiole 1, d'une solution tampon à pH=7 pour la fiole 2, et de NaOH à $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ pour la fiole 3. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

Mesure du spectre d'absorbance des 3 solutions.

Les courbes sont présentées sur Régressi.

Enfin, pour une longueur d'onde fixée, $\lambda=450 \text{ nm}$, on mesure l'absorbance des 3 solutions.

Calcul du pKa, présentation des mesures sur Excel. Le résultat est donné avec son incertitude.

Détermination de la constante d'acidité du Bleu de Bromothymol :BBT = Couple Acido-basique BBTH/BBT⁻

Travaillons sur la solution 2:

$$pK_A = pH_2 - \log \frac{[BBT^-]_2}{[BBTH]_2}$$

C= concentration de BBT introduite (identique pour les 3 solutions)

Dans 1: $[BBTH]_1 \approx C$ ($[BBT^-] \ll [BBTH]$)Dans 2: $[BBT^-]_2 + [BBTH]_2 = C$ Dans 3: $[BBT^-]_3 \approx C$ ($[BBTH] \ll [BBT^-]$)En exprimant la loi de Beer-Lambert à une longueur d'onde donnée λ :Spectre de 1: $A_1 = \epsilon_{BBTH,\lambda} \cdot l \cdot C$ Spectre de 2: $A_2 = \epsilon_{BBT^-, \lambda} \cdot l \cdot [BBT^-]_2 + \epsilon_{BBTH, \lambda} \cdot l \cdot [BBTH]_2$ Spectre de 3: $A_3 = \epsilon_{BBT^-, \lambda} \cdot l \cdot C$ En remplaçant C par $[BBT^-]_2 + [BBTH]_2$, il vient:

$$\frac{[BBT^-]_2}{[BBTH]_2} = \frac{A_1 - A_2}{A_2 - A_3}$$

D'où $pK_A = pH_2 + \log \frac{A_1 - A_2}{A_2 - A_3}$

Phase présentée au jury :

Préparation de la solution 3.

Mesure de son spectre d'absorbance.

Commentaire éventuel :

Ne pas faire la préparation de la solution 3 devant le jury, car une manipulation similaire a déjà été faite dans l'expérience 3.

Durée de la manip : 7 minutes

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Des élèves interrompent la minute de recueillement prévue en hommage à J.Chirac. Comment réagissez-vous ?

Réponse proposée :

Rappeler aux élèves qu'il s'agit non pas d'honorer la personne, que nous ne considérons ici aucun opinion politique, mais qu'il s'agit d'honorer le statut de président de la République, qui représente notre pays, or nous sommes ici au sein de l'école publique Française. De plus si les élèves ne veulent pas se recueillir, qu'ils respectent au moins le silence de leurs camarades.

Commentaires du correcteur :

Il faut surtout préciser comment s'y prendre pour gérer ce genre de situation. Il s'agit ici d'une préparation en amont, avoir des discussions avec les élèves avant la minute de silence, pendant la semaine si besoin, pour qu'il n'y ait pas de problèmes pendant la minute de silence.

LC 14 Titre : Liaisons Chimiques

Présentée par : Richard WILD

Correcteur : N. LEVY

Date : 17/10/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon à niveau lycée est l'occasion de faire un panorama autour des édifices et de leur stabilité. Il est essentiel de bien situer la leçon sur ce qui a été fait avant (l'atome). Donc la leçon s'articule très bien sur un axe : depuis l'atome, on forme des liaisons chimiques pour créer des édifices moléculaires (forces intramoléculaires : liaisons covalentes / liaisons ioniques) puis on observe l'existence de phases condensées, c'est à dire la présence de liaisons intermoléculaires (VdW et liaison-H).

Enfin il FAUT rendre la leçon vivante avec des exemples, applications : mailles cristallines, structure ADN, micelles, biomimétisme. Cela doit être une recherche dès l'introduction avec de l'iconographie, des modèles moléculaires, de visualisation par logiciel (avogadro) ou encore des vidéos afin de ne pas donner l'impression d'une leçon trop abstraite. C'est une leçon à niveau lycée donc elle doit être avenante.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan est parfait et dès le début indique que le cadre de la leçon est bien compris MAIS la leçon est trop aride. L'ensemble a trop été décontextualisé, trop théorique. Vous devez présenter davantage d'illustrations à partir d'iconographie ou de vidéos.

L'utilisation de modèles moléculaires est très bien, celle des logiciels avogadro ou ptbles aussi mais par exemple, lorsque vous expliquez les forces de VdW, faites-le sur un exemple (ex. existence d'un cristal de diode ...)

C'est une leçon où il faut multiplier les exemples pour chaque « liaison chimique » présentée

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Rendre la leçon davantage pédagogique : c'est une bonne idée de remplir un tableau progressivement qui donne les ordres des grandeurs des différentes liaisons, mais là c'était pas très propre, un peu à l'arrache. Apporter du soin à votre présentation. Je le répète, les leçons à niveau lycée doivent être « accueillantes ».

Être au point sur les différentes forces de VdW et leur spécificité. Exemple dépendance en T pour Keesom ou origine quantique pour London.

Et aussi NE PAS ANTICIPER les résultats expérimentaux. Faire d'abord l'expérience, constater, expliquer en précisant la démarche (j'y reviens ci-dessous)

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Utilisation de ptables et surtout du logiciel Avogadro : très bon choix, bien exploité en reliant la formule de Lewis avec la structure et géométrie. On peut ajouter des modèles moléculaires à construire qui offre une autre visibilité.

Expérience 2 :

Expérience de dissolution dans différents solvants et mesure de conductivité. Là aussi c'est un bon choix mais ne donner pas le résultat avant. Manipuler d'abord, constater, poser les questions et donner une explications. Ne pas dire « on va voir que » « d'après ce que je vous ai dit, ça va donner cela ... » : NON ! On expérimente d'abord et on théorise ensuite.

Expérience 3 :

Mesures de température de fusion fumrique vs maléique. Classique et bon choix. Mais là encore mal amené. Enfin une fois l'explication abordé, schématiser proprement ce qui se passe : vous êtes resté dans un discours abstrait.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Comment susciter des vocations scientifiques dans le cadre de votre enseignement ?

- Relier au quotidien ou faits d'actualité
- Proposer clubs scientifiques (ex. astronomie ...)
- Inviter des scientifiques ou des professionnel.le.s qui utilisent les sciences au quotidien (ne pas se restreindre à des chercheurs) à partager leur expérience.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

En plus des ouvrages de lycée et CPGE, je vous propose :

- . Liaisons Intermoléculaires d'Alain GERSHEL (vous y trouverez de nombreux exemples d'édifices)
- . Chimie-Physique d'ATKINS
- . J'aime bien ce qui touche au gecko :

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-forces-de-van-der-waals-et-le-gecko>

<http://geckskin.umass.edu>

LC 14 Titre : Liaisons chimiques

Présentée par : Richard WILD

Correcteur : Nicolas LEVY

date : 17/10/19

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Dunod PCSI	Salamito & al		
Manuel Physique-Chimie 1ere S Sirius		Nathan 2015	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : Lycée

Prérequis :

- Force de Coulomb
 - Classification périodique
-

Intro sur l'enjeu de la leçon : Comment passer du modèle de l'atome à celui de la molécule et des ions, puis des molécules/ions aux phases condensées. (~1 min)

I) De l'atome à la molécule

1) Liaison covalente et schéma de Lewis

→ explication du nombre de liaisons par les règles du duet/octet

Manip : utilisation du logiciel Avogadro

2) Géométrie des molécules

→ minimisation de l'interaction entre doublets, étude de la rotation/non rotation autour d'une liaison, isomérie Z/E

Manip : utilisation de modèles moléculaires

3) Polarité des molécules

→ électronégativité, unité du moment dipolaire (pas de définition au lycée), introduction de la liaison ionique comme cas limite.

Manip : dissolution du sel dans l'eau/le cyclohexane + mesure conductivité de l'eau/eau salée + utilisation de ptable

4) Liaison ionique

→ odg de l'énergie de la liaison ionique, comparaison avec une liaison covalente (23 min)

II) Des molécules aux phases condensées**1) Liaison H**

→ Illustration sur le cas de l'eau, ordre de grandeur de l'énergie de liaison

Manip : mesure de la température de fusion de l'acide maléique sur banc Köfler

2) Liaisons de Van der Waals

→ notion de dipôle induit, ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, applications : comparaison graphite/diamant et le gecko, biomimétisme (13 min)

Total : 37 minutes

Questions posées

- ◆ En conditions réelles, devant une classe, comment tu aurais introduit cette leçon pour captiver l'auditoire ?
- ◆ Règles du duet et de l'octet toujours valables ?
- ◆ Pourquoi il peut exister de l'hypervalence ?
- ◆ Donne moi des exemples où P et S sont hypervalents
- ◆ Formule de Lewis du dioxyde de soufre + VSEPR
- ◆ À quoi ça sert PCl_5 ?
- ◆ C'est quoi la définition de la diastéréoisomérie ?
- ◆ Différence avec l'énantiomérie ?
- ◆ Comment on peut distinguer les deux dans la vie de tous les jours ?
- ◆ Quelles sont les étapes d'une dissolution ?
- ◆ Pourquoi l'eau dissout mieux NaCl que le cyclohexane ?
- ◆ C'est vraiment en $1/d^2$ la force entre deux ions ?
- ◆ Comment on mesure une énergie de liaison ?
- ◆ Pourquoi ta mesure de température de fusion est plus élevée que ce qui est attendu ?
- ◆ Pourquoi les impuretés dans un solide diminuent systématiquement la température de fusion ?
- ◆ Moi je suis élève, je n'ai rien compris aux liaisons hydrogènes, vous pouvez me réexpliquer sur les acides maléique et fumrique ?
- ◆ Est-ce que pédagogiquement dessiner un zigouigoui suffit pour la liaison H ?

- ◆ Comment contextualiser VdW ?
- ◆ Combien de forces de VdW ? Les quelles ?
- ◆ Pourquoi c'est London qui en général est la plus forte ?
- ◆ C'est la quelle qui dépend de la température ?

Commentaires

D'une manière générale, leçon trop théorique et aride, mais le plan est parfait. Il faut impérativement **illustrer** la leçon et la commencer par une situation déclenchante sur slides.

Bonne utilisation du logiciel Avogadro et des modèles moléculaires.

Expérience 1 - Titre : Dissolution de NaCl dans l'eau + conductivité, non dissolution dans le cyclohexane

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : $\text{NaCl} (\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

→ Illustrer l'influence de la polarité du solvant sur la solvatation des ions + vérifier la présence de NaCl sous forme d'ions isolés par mesure de conductivité

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : tout

Durée de la manip : 3 min

Expérience 2 - Titre : Mesure de la température de fusion de l'acide maléique sur banc Köfler

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

→ Montrer l'influence des liaisons H intramoléculaires sur la température de fusion (< < celle de l'acide fumarique)

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

La Tf mesurée est assez élevée par rapport à la Tf théorique => le banc Köfler n'était pas à l'équilibre

Phase présentée au jury : tout

Durée de la manip : 3 min

Compétence «Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté»

Question posée : Comment pourriez-vous, au cours de votre vie d'enseignant, susciter le goût des sciences chez vos élèves ?

Réponse proposée :

- **Créer des clubs scientifiques**
- **Illustrer ses cours avec des exemples parlants pour les élèves**

Commentaires du correcteur :

- **Penser aussi à la réponse : Inviter des scientifiques extérieurs pour parler de leurs métiers.**

LC 14 Titre : Liaisons chimiques

Présentée par : Damien

Correcteur : Clément Guibert

Date : 30/1/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Dans cette leçon, il me semble important de commencer par définir les notions que vous comptez y aborder, pour annoncer et défendre votre plan à l'avance. D'après les témoignages recueillis par Nicolas Levy l'an dernier (première année où cette leçon a été utilisée), aborder les interactions intermoléculaires comme des liaisons serait souhaité, bien que contraire aux définitions IUPAC qui suivent. En tout cas, d'après les retours de vos camarades l'an dernier, deux d'entre eux sont passés dessus et l'un des deux, qui a obtenu 17/20, a visiblement traité d'interactions intermoléculaires dans sa leçon.

Voici les définitions IUPAC correspondantes :

- *bond*: *There is a chemical bond between two atoms or groups of atoms in the case that the forces acting between them are such as to lead to the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent 'molecular species'.*

- *chemical bond*: *When forces acting between two atoms or groups of atoms lead to the formation of a stable independent molecular entity, a chemical bond is considered to exist between these atoms or groups. The principal characteristic of a bond in a molecule is the existence of a region between the nuclei of constant potential contours that allows the potential energy to improve substantially by atomic contraction at the expense of only a small increase in kinetic energy. Not only directed covalent bonds characteristic of organic compounds, but also bonds such as those existing between sodium cations and chloride anions in a crystal of sodium chloride or the bonds binding aluminium to six molecules of water in its environment, and even weak bonds that link two molecules of O₂ into O₄, are to be attributed to chemical bonds.*

Un autre terme utile à définir bien que de définition très large chez IUPAC :

- *molecule*: *An electrically neutral entity consisting of more than one atom (n>1). Rigorously, a molecule, in which n>1 must correspond to a depression on the potential energy surface that is deep enough to confine at least one vibrational state.*

Enfin, pour information, dans le nouveau programme, il est question de liaisons intermoléculaires et de ponts hydrogène...

Les définitions et concepts à aborder ensuite dépendront du plan que vous aurez choisi et de ce que vous aurez décidé de placer en pré-requis. Selon moi, on peut y aborder les notions suivantes : la règle du duet/de l'octet et le partage d'électrons sous forme de liaisons covalentes, la géométrie des liaisons dans l'espace et la représentation de Cram, l'électronégativité et la polarisation des liaisons (avec la liaison ionique comme cas limite), les liaisons multiples et leur géométrie.

D'autres chapitres peuvent être abordés selon le plan : la description de la formation et de la rupture de liaisons en chimie organique, leur étude par spectroscopie dans le domaine infrarouge...

En annexe : des extraits de divers programmes de lycée permettant d'aborder les liaisons chimiques sur différents aspects. N'oubliez pas le cahier des charges en terme de programme :

La liste des leçons donnée à la fin de ce rapport s'appuie sur les programmes de physique-chimie en application à la rentrée 2019 au lycée général et technologique et en CPGE, de nouveaux programmes entrant en vigueur pour les classes de seconde et de première générales et technologiques à cette rentrée.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé était à mon avis pertinent et la progression au sein de celui-ci était naturelle et facile à suivre. Néanmoins, les titres de certaines parties ne me semblaient pas des plus appropriés comme souligné au cours du débriefing et le placement des interactions électrostatiques ne m'a pas paru judicieux.

En ce qui concerne les expériences, montrer différents aspects d'une synthèse organique me semble une bonne idée. En revanche, je ne suis pas convaincu de l'utilité de montrer une température d'ébullition dans un montage à reflux sans parler en particulier du montage, mais cela doit pouvoir se défendre dans le cadre de cette leçon.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Bien identifier les points difficiles de la leçon : notion de liaison, notion de partage d'électrons et lien avec la règle de l'octet, charges partielles, rotations autour des liaisons, liens entre le microscopique et le macroscopique.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : synthèse du paracétamol

Bonne exploitation de différents aspects de la synthèse, tant expérimentaux que théoriques (mécanisme, caractérisations non disponibles expérimentalement).

Expérience 2 : mesure d'une température d'ébullition (montage à reflux)

Pour moi, cette expérience est moins utile : on n'en tire pas grand-chose et ce type de montage est *a priori* assez complexe pour un élève de lycée.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Vous constatez, lors d'une surveillance d'épreuve du bac, une fraude. Selon vous, est-ce une rupture d'égalité entre les élèves ? Comment procéderiez-vous ?

Voici quelques informations glanées sur des sites institutionnels et permettant de fournir une réponse assez complète à la question.

En cas de flagrant délit de fraude ou tentative de fraude, le surveillant de salle la fait cesser.

Il n'empêche pas le candidat de poursuivre l'épreuve, mais saisit les pièces ou matériels qui permettront d'établir ultérieurement la réalité des faits (smartphone, document papier...). Il rédige un procès-verbal, signé par le ou les autres surveillants et le ou les auteurs des faits.

Le chef de centre peut dans certains cas décider l'expulsion immédiate du candidat (substitution de personne ou candidat qui perturbe l'épreuve).

Le procès-verbal est transmis au recteur qui saisit la commission de discipline du bac.

Jusqu'à la décision de la commission, le candidat ne peut ni obtenir les résultats de son examen ni s'inscrire dans un établissement public d'enseignement supérieur.

Il est convoqué au moins 10 jours avant la réunion de la commission, par lettre recommandée avec accusé de réception.

La convocation :

- comporte l'énoncé des faits reprochés,
- lui indique qu'il peut présenter des observations (écrites ou orales),
- et l'informe qu'il peut être assisté ou représenté.

L'audience n'est pas publique et se tient même si le candidat est absent. La commission prononce une relaxe ou une sanction disciplinaire.

Les cas suivants constituent une fraude ou tentative de fraude :

- la communication entre les candidats pendant les épreuves ;
- l'utilisation d'informations ou de documents non autorisés lors des épreuves ;
- l'utilisation de documents personnels, notamment les anti-sèches, ou de moyens de communication (téléphones portables, assistants personnels de type Palm Pilot, etc.) ;
- la présence d'un téléphone portable sur la table d'examen ou dans la main d'un candidat
- la substitution d'identité lors du déroulement des épreuves ;
- tout faux et usage de faux d'un document délivré par l'administration (falsification de relevé de notes ou de diplôme, falsification de pièce d'identité...).
- diffusion et communication de documents confidentiels comme les sujets d'examens par exemple.
- vol et recel de documents administratifs (exemple : sujets)
- corruption ou tentative de corruption d'un agent de la fonction publique en vue d'obtenir des documents confidentiels.

Cette liste n'est pas exhaustive.

La politique à l'égard des téléphones portables et des smartphones s'est considérablement durcie ces dernières années. Il est ainsi vivement recommandé aux candidats de se munir d'une montre le jour des épreuves, car, en aucun cas, le téléphone portable ne peut être utilisé comme montre.

Deux types de sanctions peuvent être appliqués :

Les sanctions administratives

La commission peut décider, selon les cas :

- un blâme,
- la privation de toute mention au diplôme,
- l'interdiction de participer à tout examen de l'Éducation nationale pendant 5 ans au maximum (bac ou post-bac),
- l'interdiction de s'inscrire dans un établissement public du supérieur (temporairement ou définitivement),
- l'interdiction définitive de passer tout examen de titre ou diplôme délivré par un établissement public du supérieur et de s'y inscrire.

La sanction s'accompagne de l'annulation de l'épreuve pendant laquelle s'est déroulé la fraude pour le candidat (il aura alors la note de 0).

Selon les cas, la commission peut aussi prononcer la nullité de l'examen pour ce candidat.

Toute sanction peut être inscrite au livret scolaire

N.B. : le candidat peut faire appel de la décision en saisissant le tribunal administratif.

Les sanctions pénales

Les fraudes commises dans les examens et les concours publics constituent un délit et sont réprimées par le Code pénal.

Voici quelques exemples de sanctions pénales possibles :

- La substitution d'identité lors du déroulement des épreuves peut entraîner des sanctions pénales : peine d'emprisonnement et amende pouvant aller jusqu'à 45 000 euros selon les cas.

- L'usurpation d'identité dans un document administratif ou dans un document authentique est punie de 6 mois d'emprisonnement et de 7500 euros d'amende.

- Enfin, tout faux et usage de faux d'un document délivré par l'administration sont punis de 5 ans d'emprisonnement et de 75 000 euros d'amende.

Les textes en vigueur concernant les fraudes aux examens et concours publics sont les suivants :

- Loi du 23 décembre 1901 réprimant les fraudes dans les examens et concours publics.

- Arrêté du 19 mai 1950 relatif aux fraudes aux examens et concours de l'enseignement technique.

- Code pénal, notamment les articles 313-1, 313-3, 441-1, 433-19, 441-2.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Sur l'isométrie Z/E : BUP 764, chimie et lumière (dibenzoyléthylène).

Comparaison des acides fumarique et maléique : comparaison d'isomères Z et E, liaison hydrogène intramoléculaire pour la base conjuguée (dosage dans le Fosset).

Dissolution de composés ioniques et moléculaires + mesure de conductivité.

Synthèses organiques.

Complément sur les interactions intermoléculaires : Gershel, Israelachvili.

Électrolytes faibles : Cas par exemple de CH₃COONa. Vous pouvez vous référer à des expériences sur la vérification du cadre d'application de la loi de Kohlrausch (e.g. Fosset, p. 125).

Annexe

2^{nde} (2019) : (vers des entités plus stables chimiquement)

Molécules.	Décrire et exploiter le schéma de Lewis d'une molécule pour justifier la stabilisation de cette entité, en référence aux gaz nobles, par rapport aux atomes isolés ($Z \leq 18$).
Modèle de Lewis de la liaison de valence, schéma de Lewis, doublets liants et non-liants.	Associer qualitativement l'énergie d'une liaison entre deux atomes à l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison.
Approche de l'énergie de liaison.	

1^{ère} générale – spécialité physique-chimie (2019)

A) De la structure à la polarité d'une entité

Schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion mono ou polyatomiques. Lacune électronique.	Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : O ₂ , H ₂ , N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , NH ₃ , CH ₄ , HCl, H ⁺ , H ₃ O ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , OH ⁻ , O ²⁻ .
Géométrie des entités.	Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis. <i>Utiliser des modèles moléculaires ou des logiciels de représentation moléculaire pour visualiser la géométrie d'une entité.</i>
Électronégativité des atomes, évolution dans le tableau périodique. Polarisation d'une liaison covalente, polarité d'une entité moléculaire.	Déterminer le caractère polaire d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes. Déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une entité moléculaire à partir de sa géométrie et de la polarité de ses liaisons.

B) De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques

Cohésion dans un solide.
Modélisation par des interactions entre ions, entre entités polaires, entre entités apolaires et/ou par pont hydrogène.

Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.

C) Conversion de l'énergie stockée dans la matière organique

Énergie molaire de réaction, pouvoir calorifique massique, énergie libérée lors d'une combustion.
Interprétation microscopique en phase gazeuse : modification des structures moléculaires, énergie de liaison.

Estimer l'énergie molaire de réaction pour une transformation en phase gazeuse à partir de la donnée des énergies des liaisons.
Mettre en œuvre une expérience pour estimer le pouvoir calorifique d'un combustible.

1^{ère} STL (2019)**• De la structure spatiale des espèces chimiques à leurs propriétés physiques**

Les schémas de Lewis, déjà abordés en classe de seconde, sont exploités afin de prévoir la géométrie de molécules ou d'ions constitués d'éléments des trois premières lignes de la classification périodique, dans le cadre de la théorie VSEPR. Ce premier modèle permet d'interpréter certaines propriétés physiques des espèces chimiques, avec des allers-retours entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique.

Une attention particulière est accordée aux molécules organiques afin de familiariser les élèves avec des molécules rencontrées notamment en biochimie-biologie et leurs différentes représentations.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion. Théorie VSEPR.	<ul style="list-style-type: none"> - Interpréter ou établir le schéma de Lewis de molécules ou d'ions contenant des doublets liants, doublets non-liants, doubles liaisons, triples liaisons. - Utiliser la théorie VSEPR pour déterminer la géométrie d'espèces de formules chimiques AX_nE_m, avec $n+m \leq 4$, l'atome central étant donné. - Écrire des formes mésomères des ions nitrate et carbonate pour interpréter leur géométrie. <p>Capacité numérique : utiliser un logiciel de représentation moléculaire pour visualiser une molécule.</p>
Électronégativité, liaison covalente polarisée. Polarité d'une molécule. Liaisons intermoléculaires. Lien entre structure et propriétés physiques.	<ul style="list-style-type: none"> - Représenter les charges partielles localisées sur les atomes d'une liaison covalente en utilisant des valeurs d'électronégativité tabulées. - Relier la polarité éventuelle d'une molécule et sa géométrie. - Définir et identifier les liaisons hydrogène et de Van der Waals ; représenter les liaisons hydrogène. - Connaître et comparer les ordres de grandeur des énergies des liaisons intermoléculaires et covalentes. - Interpréter ou classer qualitativement les valeurs des températures ou des énergies de changement d'état d'espèces chimiques en comparant leurs structures.

Formules chimiques de molécules organiques : chaîne carbonée, groupe caractéristique. Isoméries. Représentation de Cram. Conformations.	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire les formules développées, semi-développées et topologiques de molécules organiques. - Repérer les groupes caractéristiques dans une formule chimique donnée. - Identifier des isomères de chaîne, de position ou de fonction. - Dessiner la représentation de Cram de différents conformères non cycliques. <p>Capacités expérimentales/numériques : construire, à partir de modèles moléculaires ou à l'aide d'un logiciel de représentation, différentes conformations d'une même molécule.</p>
Fonction chimique. Nomenclature de molécules organiques. Acide α -aminé, acide gras.	<ul style="list-style-type: none"> - Associer les fonctions alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique et amine à un groupe caractéristique. - Associer le nom d'une molécule organique non cyclique à sa formule semi-développée. - Identifier et représenter un acide α-aminé et un acide gras.

Terminale S (2011)

Structure et transformation de la matière

Notions et contenus	Compétences exigibles
Représentation spatiale des molécules Chiralité : définition, approche historique. Représentation de Cram. Carbone asymétrique. Chiralité des acides α -aminés. Énantiométrie, mélange racémique, diastéréoisométrie (Z/E , deux atomes de carbone asymétriques). Conformation : rotation autour d'une liaison simple ; conformation la plus stable. Formule topologique des molécules organiques. Propriétés biologiques et stéréoisométrie.	Reconnaître des espèces chirales à partir de leur représentation. Utiliser la représentation de Cram. Identifier les atomes de carbone asymétrique d'une molécule donnée. À partir d'un modèle moléculaire ou d'une représentation, reconnaître si des molécules sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence des propriétés différentes de diastéréoisomères.</i> <i>Visualiser, à partir d'un modèle moléculaire ou d'un logiciel de simulation, les différentes conformations d'une molécule.</i> Utiliser la représentation topologique des molécules organiques. Extraire et exploiter des informations sur : - les propriétés biologiques de stéréoisomères, - les conformations de molécules biologiques, pour mettre en évidence l'importance de la stéréoisométrie dans la nature.

Transformation en chimie organique	
<p>Aspect macroscopique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique. - Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination. <p>Aspect microscopique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons. - Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel. 	<p>Reconnaitre les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.</p> <p>Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.</p> <p>Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.</p> <p>Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.</p> <p>Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).</p> <p>Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.</p> <p>Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.</p>

Spectres IR	
<p>Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques.</p> <p>Mise en évidence de la liaison hydrogène.</p>	<p>Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels.</p> <p>Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.</p> <p>Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.</p>

Terminale STL (2011)

Synthèses chimiques

Du macroscopique au microscopique dans les synthèses

Notions et contenus

Échelle d'électronégativité et polarité des liaisons.

Nucléophilie, électrophilie et réactivité.

Mécanismes réactionnels :

- étapes d'un mécanisme ;
- intermédiaires réactionnels ;
- catalyseurs.

Profils réactionnels.

Capacités exigibles

- Écrire les formules de Lewis des entités chimiques en faisant apparaître les charges et les charges partielles.
- Prévoir les déplacements électroniques possibles des sites nucléophiles vers les sites électrophiles.
- Relier le formalisme des flèches représentant le déplacement de doublets électroniques à la formation ou à la rupture de liaisons dans les étapes d'un mécanisme fourni.
- Repérer, dans une étape du mécanisme, les réactifs nucléophile et électrophile à l'aide des déplacements des doublets électroniques.
- Reconnaître dans un mécanisme une addition, une substitution, une élimination et une réaction acide-base.
- Retrouver l'équation d'une réaction à partir d'un mécanisme la modélisant au niveau microscopique.
- Identifier un catalyseur dans un mécanisme fourni.
- Montrer qu'un catalyseur renforce le caractère nucléophile ou électrophile d'un site.
- Relier mécanisme et profil réactionnel : nombre d'étapes, intermédiaires réactionnels, étape cinétiquement déterminante, en comparant les énergies d'activation des différentes étapes.

LC 14 Titre : Liaisons chimiques

Présentée par : MOULIN Damien

Correcteur : GUIBERT Clément

date : 30/01/2010

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique Chimie 1ère S		Nathan (édition 2015)	
Physique-Chimie 1S		Dulaurans	
Chimie Tout-en-un PCSI			
Physique Chimie TleS		Nathan (édition 2012)	
100 manipulations de chimie – Chimie organique et inorganique	Jacques Mesplède		
Les forces de Vander Waals et le gecko	culturesciences.chimie.ens.fr		

Plan détaillé

Niveau: Lycée

Prérequis: électrons de valence, règles du duet et de l'octet (vues pour les ions monoatomiques), caractérisation d'un produit de synthèse organique (température de fusion et spectroscopie UV-visible), électronégativité (classification périodique),

Intro: On a étudié les atomes. Comment peuvent-ils s'agencer en molécules, et comment former la matière condensée ?

I-De l'atome à la molécule

1)Liaisons covalentes (10 min)

Rappel: électrons (e-) de valences = e- de la dernière couche électronique d'un atome

¹H : K¹ → 1 e- de valences

⁶C : K² L⁴ → 4 e- de valences

⁷N : K² L⁵ → 5 e- de valences

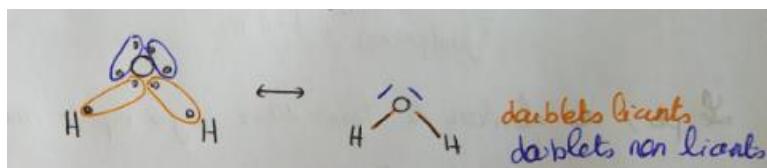
⁸O : K² L⁶ → 6 e- de valences

Règle du duet : Dans une structure polyatomique, H et He cherchent à remplir leur couche K et donc a être entouré de 2 électrons.

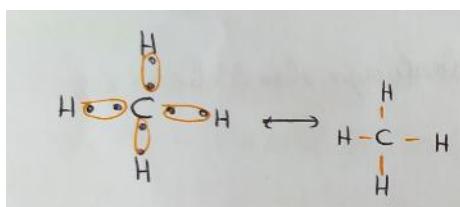
Règle de l'octet : Dans une structure polyatomique, les atome de la 2ème et 3 ème périodes cherchent à remplir leur dernière couche électronique et donc a être entouré de 8 électrons.

Les atomes vont remplir leurs couches électroniques en formant des liaisons covalentes.

Liaison covalente : mise en commun de 2, 4 ou 6 e- formant des liaisons entre deux atomes.



Structure de Lewis = représentation développée + doublets non liants



Ordres de grandeurs :

- longueur de liaison : 100-200 pm (10^{-10} m)
- énergie de liaison (énergie qu'il faut fournir à une mole de composé pour rompre la liaison) : 300 kJ/mol (simple) et ~600 kJ/mol (double)

Transition : Mais comment être sûr que la représentation de Lewis d'une molécule est la bonne ? Comment sait-on comment les atomes se sont organisé dans la molécule ?

2) Spectroscopie IR (12 min30)

#Slide : spectre IR du butanolet tableau des nombre d'ondes des liaisons O-H, N-H, C-H, C=C et C=O.

Spectroscopie IR --> spectroscopie par absorption où l'ordonnée est la transmittance ($T = 10^{-A}$) et abscisse est le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde en cm^{-1}).

Lecture du spectre : Empreintes digitale, bandes caractéristique et comparaison avec la structure du butanol.

On va étudier une molécules plus complexe : le paracétamol

#Slide : équation bilan avec formules semi-développées des molécules et caractéristiques associés (dangerosité ...)

Expérience 1 :

- Il essore sur Büchner le paracétamol synthétisé en préparation (trituration à l'eau glacée)
- Mesure de la température de fusion du produit séché à l'étuve en préparation et le compare avec la température tabulée ($T_{\text{tab fus}}^{\text{fus}} = 171^\circ\text{C}$)

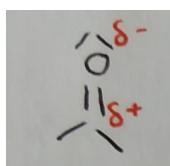
Or le problème c'est que autour de cette température il y beaucoup de molécule organique, alors comment être sûre que c'est bien le paracétamol ? → IR

#Slide : étude des spectres réactif/produits : apparition liaison OH

Transition : Réaction chimique = brisure et formation de liaison → dû à la différence d'électronégativité entre les atomes.

3)Liaison polarisée (5m20)

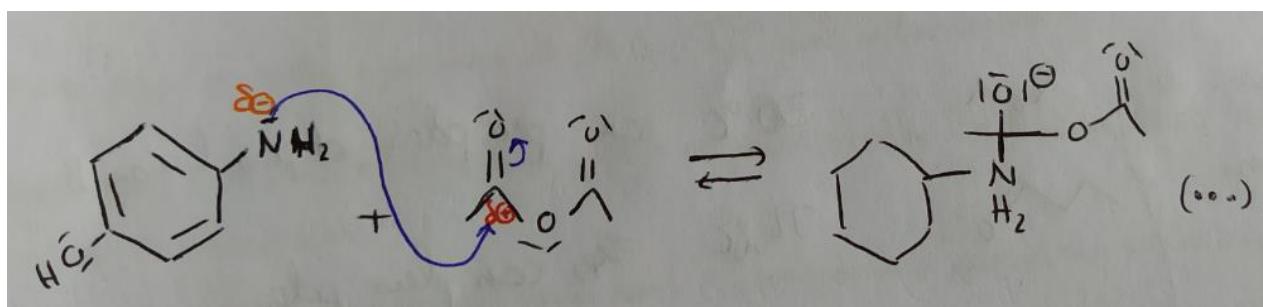
Électronégativité : capacité qu'a un atome à attirer vers lui les e-.



$\chi(O) > \chi(C)$ donc O attire vers lui les e- de la liaison C=O → charges partielles → sites donneurs et accepteur.

Dans une liaison polarisée, l'atome le plus (resp le moins) électronégatif est le site donneur (resp accepteur) de doublet d'e-.

$\chi(N) > \chi(C) > \chi(H)$ et $\chi(O) > \chi(C)$



Transition : Comment expliquer les phases condensées ?

II-Liaisons intermoléculaire

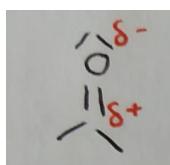
1) Solide ionique (1min40)

Quand deux atomes côte à côte ont une telle différence d'électronégativité que les e- sont directement échangés → ions et cations → liaison ionique → solide ionique

#Slide : NaCl

2)Liaison de Van der Waals (5min)

Interaction attractive dû aux dipôles jusqu'aux phases condensées (analogie des aimants dans un sac qui vont se coller et former un solide macro).



Interactions électrostatiques, à courtes distances qui se manifestent aussi pour des molécules non polaires.

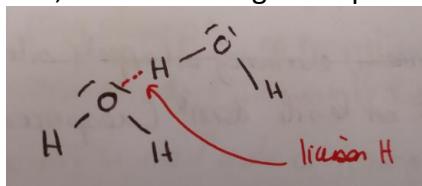
Énergie de liaison : 10 à 40 kJ/mol et liaisons d'autant plus fortes que les molécules sont grosses.

#Slide : Graphe de la température de fusion pour différents atomes et rayon atomique.

Transition : Par contre quand on ajoute H_2O au graphe on a un comportement très différents à cause des liaisons H

3)Liaison H (4min50)

Se manifestent quand un H dans une molécule est très appauvri en e- et que la molécule présente un atome avec un doublet non-liant, très électronégatif et petit.



Expérience 2 : comparaison de 3 molécules d'à peu près la même masse molaire mais T_{eb} différents (diéthylether $T_{eb}=36^\circ\text{C}$, butanal $T_{eb}=74,8^\circ\text{C}$, butanol $T_{eb}=117,7^\circ\text{C}$), détermination expérimentale de T_{eb} du butanol.

La différences de T_{eb} est due aux liaisons H.

CCL : Ici on n'a vu que des cas idéaux mais en vrai les liaisons sont un mélange de tout ça.

Questions posées

Q:

- Liaison intermoléculaire et liaison entre atomes, pourquoi cette différence ?
- NaCl c'est une molécule ?
- Quelle sont les étapes quand on met un cristale ionique dans un solvant ?
- Vous n'avez pas parlé de liaisons partiellement ionique, pourquoi ?

→ *Hors programme, mais trop séparer les liaisons ionique, covalentes ... ça peu porter à confusion*

Commentaires

Deux possibles interprétations du titre de la leçon :

- la vision qui applique à la lettre la définition de l'IUPAC de liaison chimique:"il existe une liaison chimique entre des (groupes d') atomes si des forces agissent entre ces (groupes d') atomes et conduisent à la formation d'une entité moléculaire indépendante stable".
- une vision plus globale, qui considère que ce titre, au pluriel, niveau lycée, appelle à une description des mécanismes qui assurent la cohésion des édifices chimiques, au niveau moléculaire (liaison chimique pure et dure) et intermoléculaire (on parle plus "d'interactions stabilisantes").

Bon équilibre entre expérience et leçon.

T_{eb} pas indispensables ...

Il faudrait peut-être poser une définition de la molécule (IUPAC n'est pas très au clair dessus non plus).

On peut parler de stéréochimie.

On peut parler de la dissolution d'un composé ionique et un composé moléculaire.

NaCl est une entité moléculaire, on peut donc la mettre dans la partie I et s'en servir comme transition.

!\\ Les mécanismes chimiques ne sont vu qu'en terminal mais bon ... on peut piocher partout.

Règle de l'octet : L'édifice moléculaire est plus stable lorsque les atomes sont entouré de 8 e-

Expérience 1 - Titre : Synthèse du paracétamol

Référence complète : 100 manipulations de chimie –Chimie organique et inorganique Jacques Mesplède

Modification par rapport au mode opératoire décrit : On a pris la moitié des réactifs

Phase présentée au jury : Séchage sur Büchner et température de fusion

Durée de la manip : 4 min

Expérience 2 - Titre : Détermination de la température d'ébullition du butanol

Référence complète : aucune

Équation chimique et but de la manip : faire bouillir du butanol et me surer la température d'ébullition.

Phase présentée au jury : Lecture de la température

Durée de la manip : 3 min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

LC 15 Titre : Solvants

Présentée par : Julie Corjon

Correcteur : Hugo Bessone

Date : 10 / 10 / 19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

On trouve notamment cette leçon dans le BO de 1^{ère} STL :

Architecture de la matière

[...] Appréhender la notion de solvant, au niveau microscopique à travers les interactions intermoléculaires et au niveau macroscopique par leur utilisation au laboratoire, dans l'industrie et dans la vie courante. [...]

Les solvants moléculaires	
Grandeurs caractéristiques : moment dipolaire, permittivité relative. Solvants protogènes (protiques). Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la réalisation d'une extraction et aux principes de la Chimie Verte.

Il ne faut pas dans cette leçon trop s'attarder sur la description des interactions faibles, on peut donc effectivement supposer qu'elles ont été étudiées dans la leçon précédente.

Les caractéristiques principales d'un solvant (polarité, proticité, pouvoir dissociant, ...) doivent être abordées, et des classements de solvants doivent être présentés.

Un paragraphe du BO concerne également la chimie verte, qui doit donc être également évoquée dans cette leçon, ce qui amène à considérer d'autres caractéristiques du solvant, comme sa température d'ébullition par exemple, ou sa toxicité.

Certains articles de *Culture Sciences Chimie* peuvent être utiles à ce sujet.

Les différents rôles du solvant en chimie peuvent être étudiés (mise en contact des réactifs, thermostat, extraction / purification de composés, facteur cinétique, réactif).

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Plan proposé :

→ Solubilité du sel dans l'eau et le cyclohexane

I. Propriétés des solvants

- 1) Moment dipolaire
- 2) Permittivité relative
- 3) Proticité
- 4) Classements de solvants

II. Mélanges et solvants

- 1) Miscibilité et solubilité

→ Eau / éthanol, eau / cyclohexane avec diiode

- 2) Coefficients de partage

→ Diiode

III. Applications

- 1) Extraction liquide / liquide

- 2) Cinétique d'une réaction de substitution nucléophile

→ Solvolysé du $t\text{BuBr}$

Le plan proposé convient tout à fait à la leçon, de même que les expériences.

Le titre de la dernière sous-partie devrait néanmoins être modifié, ici il semble hors-sujet (au moins ajouter le terme solvolysé pour le relier au *solvant*).

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il faut maîtriser les formules chimiques des solvants qui sont présentés, ici elles ont été données sur une diapositive ce qui est appréciable.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 et 2 : Solubilité du sel + Miscibilité et solubilité (qualitatif)

Ces expériences sont qualitatives mais très parlantes dans cette leçon. Je ne suis néanmoins pas convaincu par le fait de présenter à la fois miscibilité et solubilité dans la seconde en une seule phase de manipulation, séparer les propriétés me semble plus judicieux.

Expérience 3 : Coefficient de partage du diiode

Là aussi l'expérience est adaptée, et ajoute un côté quantitatif ce qui est bienvenu. Il est indispensable de réaliser un calcul d'incertitudes ici.

Il faut être conscient de la nécessité ou non d'être précis selon la méthode employée pour la mesure des différents volumes.

Expérience 4 : Solvolysé du bromure de tertiobutyle

Cette expérience permet de parler d'un autre rôle du solvant, de son influence sur la cinétique. Si vous décidez de faire des profils d'énergie pour interpréter cet effet, ce qui est adapté, il faut cependant que le discours soit rigoureux et clair.

Il faut aussi être clair dans les thématiques abordées et ne pas trop insister sur le suivi cinétique, ce qui serait hors-sujet ici.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Question posée :

Un élève fait tomber une fiole en TP et refuse de nettoyer, que faites-vous ?

Eléments de réponse :

- La fiole était-elle vide ?

Sinon, selon le contenu, il est peut-être plus judicieux de nettoyer soi-même voire d'évacuer.

- Il ne faut pas engager une discussion avec l'élève pendant le TP mais la remettre à plus tard ;

- Les débris doivent être récupérés au plus vite pour ne pas créer de risque inutile.

Propositions de manipulations - Bibliographie :

- *Influence du solvant sur les rapports frontaux en CCM* (ex : benzaldéhyde / alcool benzylique avec un éluant acétate d'éthyle / cyclohexane 50/50 ou 100 % de l'un)

LC 15 Titre : Solvants

Présentée par : Julie CORJON

Correcteur : Hugo BESSONE

date : 10/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie Tout-en-un 1 ^{ère} année PCSI	Schott	De boeck	978-2-8041-8811-5
Chimie Tout-en-un PCSI	Fosset-Baudin	Dunod (4 ^e édition)	978-2-10-074920-1
Florilège de chimie pratique	Daumarie	Hermann	978-2-7056-6373-5

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

Prérequis :

- Liaisons Hydrogène et de Van Der Waals,
- Dosages,
- (Cinétiques microscopiques et macroscopiques),
- Substitutions nucléophiles (S_N^1 et S_N^2),
- Conductimétrie,
- Principe de la recristallisation,
- Méthode VSEPR

Plan :

- I. Caractéristiques des solvants
 - A) Polarité
 - B) Permittivité relative
 - C) Proticité
 - D) Classification des solvants
- II. Mélanges et solvants
 - A) Solubilité et miscibilité
 - B) Coefficient de partage
- III. Applications
- IV.

En italique, les timings de la présentation seront précisés.

Introduction : Présentation niveau, prérequis, plan et différentes utilités des solvants (mise en solution, utile pour isoler ou purifier une espèce)

01'00 Expérience qualitative 1: Différence de solubilité de NaCl dans l'eau et dans le cyclohexane

02'30 I. A) Polarité

La polarité est liée à l'existence d'un moment dipolaire (en Debye).

Exemples schématiques avec l'eau et le cyclohexane (en lien avec la position des barycentres des charges positives et négatives)

05'00 Exemple de l'ionisation de HCl dans l'eau (à cause notamment de sa polarité)

L'ionisation correspond à la formation d'une paire d'ions

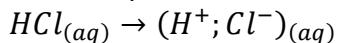


Tableau présentant les valeurs de moment dipolaire pour différents solvants

07'00 I.B) Permittivité relative

Compétition entre l'énergie coulombienne $\left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_rr}\right)$ et l'énergie d'agitation thermique $k_B T$

Ordre de grandeur : $10^{-21} J$ à température ambiante et dans l'eau pour les deux énergies

La permittivité permet d'expliquer la dispersion (ou dissociation) de la paire d'ions.

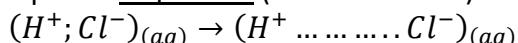
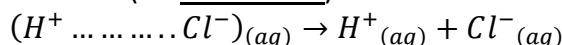


Tableau présentant $\{\mu, \epsilon_r\}$ et le pourcentage de paires d'ions/ions libres pour différents solvants

11'00 I.C) Proticité

La proticité est liée à l'existence d'un $H^{\delta+}$ permettant l'établissement de liaisons hydrogènes

La proticité est liée à la stabilisation (ou solvatation) du soluté dans le solvant



Exemple : mélange eau/méthanol

15'00 I.D) Classification des solvants

Tableau présentant les trois catégories de solvant :

- Solvants polaires protiques,
- Solvants polaires aprotiques,
- Solvants aprotiques

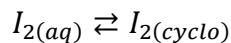
16'30 Expérience qualitative 2 : mélange eau/éthanol et eau/cyclohexane + diiode

19'00 II.A) Définitions de solubilité et miscibilité sur diaporama

(Lancement du suivi conductimétrique) Remarque : oubli, mieux de le faire plus tôt

22'00 II.B) Coefficient de partage

Définition : le coefficient de partage correspond à la constante de réaction liée à :



$$\text{Donc } P = \frac{[I_2]_{cyclo}}{[I_2]_{aq}}$$

Expérience 3 : Détermination du coefficient de partage du diiode dans le mélange eau cyclohexane

Explications de l'expérience + réalisation de l'expérience et interprétation

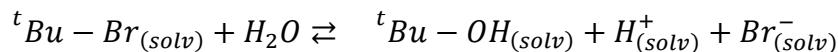
31'00 III.A) Extraction liquide-liquide

Présentation du principe de l'extraction liquide-liquide sur diaporama

32'30 III.B) Influence du solvant sur une réaction de substitution nucléophile d'ordre 1

Présentation du mécanisme d'une S_N^1 sur diaporama

Équation de la réaction étudiée :



Explication de l'**expérience** sur diaporama :

But : déterminer la constante de vitesse de la réaction en utilisant différents mélanges de solvants (présentés sur diaporama)

37'00 Interprétation des résultats de l'expérience

En supposant une réaction d'ordre 1, on montre que :

$$\ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} \right) = kt$$

39'00 Conclusion : petite ouverture sur les solvants « verts », d'autres techniques où le choix du solvant est important (recristallisation, CCM)

Questions posées**Qu'entendez vous par cinétique microscopique (dans les prérequis) et macroscopique ?**

Dans la leçon présentée, je n'ai utilisé que la cinétique macroscopique en déterminant la constante de vitesse pour différents mélanges (expérience 4). Mais on aurait pu expliquer les étapes microscopiques de la réaction à l'aide de la cinétique microscopique, notamment à l'aide du postulat de Hammond (stabilisation de l'intermédiaire réactionnel entraîne la stabilisation de l'état de transition).

Qu'est-ce que le postulat de Hammond ?

Voir dans le détail p.315 Dunod PCSI

Comment qualifier la stabilité d'un carbocation en solution ?

Tracé du profil réactionnel de la réaction

Où intervient l'énergie d'activation dans la cinétique de la réaction ?

L'énergie d'activation intervient dans l'équation d'Arrhenius : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Leftrightarrow k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT^2}\right)$

J'ai entendu de réactions sans solvant... Pouvez-vous m'en dire plus ?

Il s'agit de mécanosynthèse. La réaction a lieu en mettant en contact les réactifs dans un mortier par exemple, comme pour la condensation aldolique (manipulation n°21 de 40 expériences de chimie générale et organique (édition De Boeck))

Comment fait-on pour isoler une espèce à l'aide d'un solvant ?

Il s'agit du principe de l'extraction liquide-liquide

Pouvez-vous me donner différents rôles des solvants ?

Mise en solution, isolement d'une espèce (donnés dans la leçon), purification (recristallisation)

Cinétique (expérience 4)

Le solvant peut également servir de réactif dans certaines réactions

Comment on voit qu'il n'y a pas de sel dans le cyclohexane et qu'il y en a dans l'eau ?

Le cyclohexane étant totalement apolaire, il n'y a même pas de formation de paire d'ions. D'où le fait qu'il n'y ait pas de sel dans le cyclohexane.

Donner la définition du moment dipolaire ?

$$\mu = \delta q \overrightarrow{G_- G_+}$$

Que représente la charge δq dans cette formule ?

Cette charge représente la différence de charge entre les deux atomes d'une liaison

Unité du moment dipolaire ?

Il s'exprime en Debye (D) et l'unité SI du moment dipolaire est le Cm.

$$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} Cm$$

Que se passe-t-il lorsque la permittivité relative augmente ?

L'énergie coulombienne diminue permettant à l'agitation thermique de dissocier les paires d'ions

Quelle est la différence entre un solvant dispersant et dissociant ?

À priori, il n'y en a pas.

Pouvez-vous donner les ordres de grandeur des liaisons de Van Der Waals et liaisons hydrogènes ? Et le nom des trois interactions de Van Der Waals ?

Voir le cours d'Aurélien Bailly (ou chapitre 6 du Dunod PCSI)

Titrage iodométrique, sans gant, est-ce normal ?

Non il aurait fallu mettre des gants car il y a du diiode (oxydant) dans le bécher.

Classement des solvants, ça sert à quoi ?

C'est une façon rapide de voir les propriétés d'un solvant

Taille de la chaîne carbonée d'un alcool pour lequel la miscibilité avec l'eau n'est pas assurée en toute proportion ?

À partir du butanol, cela dépend de la proportion entre l'alcool et l'eau

Plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue et moins celui-ci est polaire, donc miscible avec l'eau.

Pourquoi le pouvoir dispersant n'apparaît pas dans le classement des solvants ?

On n'en a pas besoin, car la solubilité et la miscibilité sont tabulées et utilisées

Comment on voit si deux liquides sont miscibles ?

Formation de deux phases si non miscibles.

Et pour deux liquides transparents ?

Grâce à la différence d'indice optique entre deux solvants, on peut voir l'interface entre les deux liquides

Pourquoi mettre du diiode dans le mélange cyclohexane/eau (expérience 2) ? Quel est l'impact sur la pédagogie ?

Le mélange cyclohexane/eau permet de mettre en évidence la non miscibilité de ces deux solvants. L'ajout de diiode met en évidence la différence de solubilité de cette espèce dans les deux solvants considérés.

D'un point de vue pédagogique, on montre deux propriétés différentes dans une même expérience, ce qui n'est pas terrible, il serait préférable de faire deux expériences différentes.(cyclohexane +eau et cyclohexane+diiode / eau+ diiode)

Que sont des solvants partiellement miscibles ?

Des solvants partiellement miscibles ne sont pas miscibles en toute proportion.

Définition du coefficient de partage ? De quel paramètre cela dépend ?

Comme toute constante de réaction, elle dépend uniquement de la température

Quelle est la différence entre le thiodène et l'empois d'amidon ?

Il n'y en a pas

Par suite du problème sur V_{eq} , qu'aurait-il fallu faire ?

Il aurait fallu refaire le titrage colorimétrique, mais celui étant déjà fait en préparation, la valeur mesurée lors de la présentation était proche de celle mesurée en préparation

Sources d'erreur lors d'un titrage ?

Erreurs de lecture, erreurs de prélèvement sur les volumes, erreurs sur la concentration de la solution titrante

Exp 4 : Solvolysé avec du chlorure de tertiobutyle, pourquoi avoir choisi le bromure de tertiobutyle ?

Le bromure est plus polarisable que le chlorure, la réaction a donc lieu plus rapidement. La vitesse est multipliée par 100 entre chlorure et bromure et par 1000 entre chlorure et iodure

Par la suite de l'erreur sur la courbe de conductivité en fonction du temps, et ne connaissant pas σ_0 , comment peut-on s'en sortir ?

On peut utiliser la méthode de Guggenheim (cf p.234 du Dunod PCSI)

Commentaires

- Globalement, le plan et la leçon étaient très bien
- Bonne alternance entre le tableau et le vidéoprojecteur
- Faire attention au vocabulaire (et notamment à l'utilisation abusive d'abréviations (logarithme plutôt que ln, conductivité plutôt que sigma))
- Faire attention au ton employé (ne pas croire que le jury est constitué d'élèves) : ne pas prendre le jury pour des enfants (pas d'insistance abusive sur les définitions par exemple)
- Bien insister sur les transitions, même être lourd dessus

Expérience 1 - Titre : Solubilité de NaCl dans différents solvants (expérience qualitative n°1)**Référence complète :** /

Équation chimique et but de la manip :

But : Montrer la meilleure solubilité du NaCl dans l'eau que dans le cyclohexane

Préparer deux tubes à essai contenant 2g de NaCl chacun et ajouter dans l'un 10 mL d'eau et dans le second 10 mL de cyclohexane.

On constate que le sel dans l'eau est totalement dissous alors qu'il ne semble pas se dissoudre dans le cyclohexane

Commentaire éventuel :

Ne pas dépasser les 3g de sel dans le tube à essai pour 10 mL d'eau car la solubilité du NaCl est de 360g/L dans l'eau

Expérience à faire sous hotte : présence de cyclohexane

Phase présentée au jury : Ajout des solvants dans les tubes à essai qui contenaient déjà le chlorure de sodium ; Les volumes de solvant étaient déjà prélevés dans des éprouvettes graduées.

Durée de la manip : 2 min maximum

Expérience 2 - Titre : Miscibilité de deux solvants et solubilité du diiode (expérience qualitative n°2)

Référence complète : /

Équation chimique et but de la manip :

Dans un tube à essai : ajouter 5 mL d'eau et 5 mL d'éthanol : on constate qu'il y a qu'une phase. Eau et éthanol sont deux solvants miscibles.

Attention : en préparation, le bouchon a sauté sous l'effet d'une surpression : agiter un petit peu avant de boucher le tube à essais.

Dans un second tube à essai : ajouter 5 mL d'eau et 5 mL de cyclohexane : on constate l'apparition de deux phases. Ces deux solvants ne sont donc pas miscibles.

On peut ajouter ensuite 0.02g de diiode (équivalent d'une bille solide) qui entraîne la teinte rosée de la phase organique. La phase aqueuse ne change pas de couleur, on peut donc penser que la solubilité du diiode est meilleure dans le cyclohexane que dans l'eau

Commentaire éventuel :

Pour le second tube à essai, il est préférable de le faire en deux temps distincts pour ne pas montrer la non miscibilité des deux solvants et les propriétés de solubilité du diiode en même temps, ce qui peut nuire à l'aspect pédagogique de l'expérience.

Expérience à faire sous hotte : présence de cyclohexane

Phase présentée au jury : Toute la manip ; Les volumes étaient prélevés dans des éprouvettes

Durée de la manip : 3 min maximum

Expérience 3 - Titre : Détermination du coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Référence complète : Florilège de Chimie pratique (Daumarie, Hermann) p.125

Équation chimique et but de la manip : $I_{2(aq)} \rightleftharpoons I_{2(cyclo)}$

But : détermination du coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Titrage colorimétrique (avec thiophène) uniquement de la phase aqueuse. La concentration en diiode contenue dans le cyclohexane est déterminée par un bilan de matière (présenté sur diaporama)

Mélange utilisée : 20mL de cyclohexane et 200 mL d'eau + diiode. L'agitation dans un grand bêcher doit durer 30 minutes (une agitation temporellement trop longue entraîne le passage de quasiment tout le diiode dans l'eau, ce qui

nuit à l'expérience). Il faut laisser décanter le mélange dans une ampoule à décanter suffisamment grande pendant environ 15 minutes (le dépassement de cette durée n'a pas d'influence).

La concentration utilisée pour la solution de thiosulfate de sodium était : $[S_2O_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ afin de trouver un volume équivalent à environ 8mL.

Commentaire éventuel :

Lancer la décantation au début de la présentation au minimum.

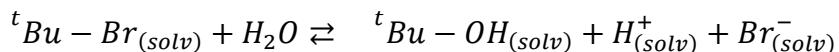
Phase présentée au jury : Titrage colorimétrique de 50 mL de la phase aqueuse (placée dans un bêcher en avance pour éviter un long prélèvement à la pipette jaugée). (Un pipetage était déjà réalisé pour prélever tBuBr dans l'expérience 4)

Durée de la manip : 5 min

Expérience 4- Titre : Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Référence complète : Florilège (Daumarie, Hermann) p.71 et suivantes

Équation chimique et but de la manip :



But : montrer l'influence du solvant sur la cinétique de la réaction présentée. Pour ce faire, on étudie la cinétique de la réaction dans trois mélanges de solvants : (20 mL eau + 30 mL acétone), (20mL acétone + 30 mL eau) et (10mL eau + 40 mL acétone)

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Utilisation du bromure de tertiobutyle au lieu du chlorure de tertiobutyle car la réaction est plus rapide. Cela est dû à la meilleure polarisabilité des halogènes lorsqu'on descend dans la classification périodique. Entre le chlorure de tertiobutyle et le bromure de tertiobutyle, la réaction est environ 100 fois plus rapide. Entre le chlorure de tertiobutyle et l'iodure de tertiobutyle, la réaction est environ 1000 fois plus rapide.

Acquisition de la conductivité en fonction du temps sur 10 minutes. (cf méthode de Guggenheim pour éviter de dépendre des conductivités initiales et finales).

Commentaire éventuel :

Utilisation du logiciel Synchronie pour acquérir la conductivité en continue en fonction du temps.

Difficultés de transmission des données entre Synchronie et Regressi, problème de tracé avec le logiciel Regressi lors de l'utilisation du ln(...).

La méthode de Guggenheim permet de s'affranchir de la mesure des conductivités initiales et finales

Phase présentée au jury : Prélèvement à la pipette jaugée d'1 mL de bromure de tertiobutyle ajouté dans le mélange réactionnel 4 et lancement de l'acquisition des la conductivité en fonction du temps.

Exploitation de la courbe : on obtient une droite du ln(...) en fonction de t, ce qui confirme une cinétique d'ordre 1 (réaction de Sn1). La pente est k la constante de vitesse de la réaction. Plus la proportion d'acétone augmente dans le solvant, plus celui-ci est polaire et plus la constante de vitesse est élevée.

La réaction est donc plus rapide, car l'étape d'ionisation (étape cinétiquement déterminante) est facilitée par le caractère polaire du solvant.

Durée de la manip : 5 min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un élève lors de l'un de vos TP laisse tomber une fiole jaugée et ne veut pas ramasser, que faites-vous ?

Réponse proposée :

- Être attentif à la sécurité du reste de la classe avant tout, et s'assurer que le bon déroulement du TP ne soit pas perturbé
- Mettre de côté les débris
- Différer la discussion avec l'élève à la fin de la séance
- Expliquer à l'élève que ce n'est pas grave, mais qu'il doit tout de même assumer et réparer son erreur, ce n'est pas au professeur ou à un technicien de surface de nettoyer

Commentaires du correcteur :

- Préciser qu'en tant que professeur nous serions attentif au fait que la fiole soit vide ou pleine. Si elle est pleine, nous devons nous renseigner sur ce qu'elle contenait et il peut être préférable de ramasser soi-même, voire évacuer la classe si nécessaire (sécurité avant tout)
- Il faut bien différer la discussion avec l'élève à la fin

LC 17 Titre : Classification Périodique

Présentée par : Damien MOULIN

Correcteur : N. LEVY

Date : 03/10/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Les points essentiels à aborder sont :

1/ La construction du tableau avec l'approche historique (c'est l'occasion de montrer que la science se fait par avancée)

2/ les propriétés « chimiques » : oxydo-réduction (voire acidité)

3/ les propriétés « physiques » : EI, AE, électronégativité et évolution des rayons ioniques/atomiques

L'utilisation variée d'internet doit être un souci dans l'illustration d'une leçon ; le jury y est sensible. Aussi faire appel à www.ptable.com ainsi que des vidéos youtube d'expériences de propriétés chimiques des éléments est un excellent point à cette leçon

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Dans l'ensemble, s'il se défend, je trouve que ce plan rend la leçon trop théorique. Les expériences viennent trop tard. J'insisterai davantage en modifiant le plan (inversion II et III) sur l'aspect historique de la construction du tableau. C'est à dire : le tableau s'est construit par observation de propriétés chimiques comparées. Et y compris dans le I, faire plus tôt l'expérience de précipitations des halogénures d'argent. On met en évidence des propriétés chimiques dans le II puis dans le III, on les relie aux propriétés « physiques » des atomes : EI/AE/EN

Il faut absolument ajouter l'expérience des pouvoir oxydant des halogènes ; c'est le gros manque

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Leçon trop théorique : l'expérience du pouvoir oxydant des halogènes (voir Dunod Tout en Un p. 133) doit être présentée. Il faut veiller à une bonne dose de pédagogie pour la rendre claire, de qui réagit sur quoi et proposer une première idée d'un classement des pouvoirs oxydants.

Pour gagner du temps, on peut se passer de l'évolution des rayons atomiques.

Enfin de façon générale, cette année, il faut d'abord présenter l'expérience (motivée par une question d'ordre théorique ou non) et en déduire des résultats, qui serviront de base à la théorie présentée par l'enseignant. Et non partir de la théorie puis faire l'expérience.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Précipitations des halogénures d'argent : bonne manipulation introductory pour présenter les triades par exemple et donc la réactivité comparée d'une famille.

Expérience 2 :

Pouvoir réducteur des alcalins : bien partir d'abord de l'expérience puis écrire les équations de demi-réactions/réactions. C'est l'occasion de reprendre le cours d'oxydo-réduction de lycée et de le remettre dans un contexte.

Expérience 3 :

Ajouter impérativement une autre expérience de propriétés comparées. Je vous propose donc le pouvoir oxydant des halogènes (voir Dunod Tout en Un)

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Harcèlement d'un élève au sein d'un groupe. Gérer l'urgence si besoin puis surtout alerter. Ne pas rester seul « au courant » de l'affaire et en parler avec l'équipe pédagogique et de direction.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Le site « CultureSciences-Chimie » propose une ressource sur la classification périodique qui reprend notamment de l'iconographie sur l'aspect historique.

LC 16 Titre : Classification périodique

Présentée par : Damien MOULIN

Correcteur : N. LEVY

date : 03/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie 1 ^{ère} année MPSI-PTSI (2003)		H-Prépa	
Chimie-tout-en-un PCSI 4 ^{ème} édition 2016		Dunod	
La classification périodique de Lavoisier à Mendeleïev, culturesciences.chimie.ens.fr			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

Prérequis :

- Structure électronique de l'atome
- Notions sur l'énergie d'activation
- Oxydoréduction

I- Architecture et lecture de la classification périodique

1) Construction de la classification, historique (4 min)

4 dates essentielles :

- 1787 : Lavoisier fait la liste de 33 substances simples
- 1817 : Döbereiner introduit le concept de triade qui sera étendu au concept de tétrade, groupes d'atomes ayant des propriétés chimiques similaires
- 1862 : Chancourtois introduit la notion de périodicité et classe les éléments par masse atomique (vis tellurique)
- 1869 : Mendeleïev construit un tableau des éléments connus à l'époque, classés par masse atomique et laisse des trous permettant de prédire l'existence d'espèces chimiques.

#Pitable : évolution du tableau périodique avec le temps

2) Structure du tableau, lien avec la configuration électronique (9 min)

Période et famille

Une période → éléments de même nombre quantique principal n #Pitable

Une famille → même structure de valence, permet d'expliquer la réactivité similaire des éléments d'une même famille #Pitable

Présentation des grandes familles et leurs position dans le tableau périodique.

Expérience 1 : Précipitation des ions halogénures (3min)

Mais comment expliquer les élusions des propriétés des éléments chimiques ?

II-Evolution de quelques propriétés atomiques

1) Electronégativité (9 min)

Électronégativité = capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons l'intérieur d'une molécule.

On définit l'échelle de Pauling donnant l'électronégativité des espèces chimiques A et B engagées

$$\text{dans une liaison comme étant : } \chi_{\text{Pauling}} = |\chi_P(A) - \chi_P(B)| = \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}}$$

Où : E_{AB} est l'énergie de liaison associée à A-B

E_{AA} est l'énergie de liaison associée à A-A

E_{BB} est l'énergie de liaison associée à A-B

χ n'est pas ici une propriété intrinsèque de l'atome mais est relatif à son comportement dans une molécule.

#Pitable évolution de χ où $\chi(H)=2,2$

χ augmente de bas en haut le long d'une famille et de gauche droite le long d'une période.

χ (Halogène) >> χ (Alcalins)

Explication avec leur place dans le tableau, les espèces chimiques cherchent à acquérir la configuration stable du gaz noble le plus proche et donc préférera capter un électron (χ élevé) ou céder un électron (χ faible).

2) Rayon atomique (5 min)

Le rayon atomique est le rayon correspondant à l'orbitale atomique la plus externe

(Attention cette définition n'est pas correcte)

r augmente quand n augmente par définition du nombre quantique principal (de haut en bas d'une famille).

Le long d'une période : de plus en plus d'électrons (répulsion coulombienne) mais la masse atomique augmente aussi (contraction des orbitales). Expérimentalement c'est le deuxième effet qui l'emporte et donc r augmente de gauche à droite le long d'une période.

Plus r est grand, plus le nuage électronique est grand et donc déformable → polarisabilité augmente avec r.

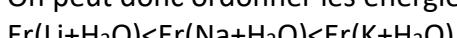
III-Application aux propriétés chimiques des alcalins

Expérience 2 + vidéo potassium: Propriétés réductrices des alcalins (7 min)

1) Thermodynamique (3 min)

L'énergie d'ionisation augmente de bas en haut le long d'une famille : $E_i(K) < E_i(Na) < E_i(Li)$

On peut donc ordonner les énergies des différentes réactions des alcalins avec l'eau :



La réaction $K+H_2O$ est celle qui dégage le plus d'énergie parmi les 3 réactions vues

précédemment.

2) Cinétique des réactions (3 min)

Ordering des vitesses de réaction : $v_r(\text{Li}+\text{H}_2\text{O}) < v_r(\text{Na}+\text{H}_2\text{O}) < v_r(\text{K}+\text{H}_2\text{O})$ car

Si r =rayon atomique, alors $r(\text{Li}) < r(\text{Na}) < r(\text{K})$ donc polarisation croissante de Li à K : $\alpha(\text{Li}) < \alpha(\text{Na}) < \alpha(\text{K})$.

Or l'énergie d'atomisation (énergie qu'il faut fournir à un système pour faire sortir un atome d'un métal afin qu'il réagisse avec l'eau) croît avec la polarisation donc : $E_{\text{at}}(\text{Li}+\text{H}_2\text{O}) < E_{\text{at}}(\text{Na}+\text{H}_2\text{O}) < E_{\text{at}}(\text{K}+\text{H}_2\text{O})$.

L'énergie d'activation est très corrélée à l'énergie d'atomisation donc $E_a(\text{Li}+\text{H}_2\text{O}) < E_a(\text{Na}+\text{H}_2\text{O}) < E_a(\text{K}+\text{H}_2\text{O})$ et on a finalement $v_r(\text{Li}+\text{H}_2\text{O}) < v_r(\text{Na}+\text{H}_2\text{O}) < v_r(\text{K}+\text{H}_2\text{O})$.

La réaction $\text{K}+\text{H}_2\text{O}$ est donc la réaction libérant le plus d'énergie le plus rapidement, c'est donc comme on l'a constaté sur la vidéo la plus violente.

Conclusion

Questions posées

#Que s'est-il passé en 1863 ?

Newland a découvert un périodicité par 8 des propriétés chimiques

#Pourquoi les orbitales 4s sont avant les 4d ? Comment démontrer la règle de Klechkowski ?

Résolution des équations de MQ avec modèle de Slater

#Pourquoi la règle $E(4s) < E(3s)$ devient fausse ?

Orbitales très proches et lorsque l'on peuple les OA avec des électrons, les énergies changent

$\text{AgCl} = \text{ClAg}$?

NON, règle de nomenclature => AgCl

#Pourquoi mettre des gants pour la réaction $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$?

Le nitrate d'argent d'abord incolore sur la peau, réagi avec l'eau et noirci au soleil (tâche noire sur la peau).

#Pourquoi la solubilité de NaCl dans l'eau est plus grande que celle de AgCl ?

Dans le tableau périodique, Na très à droite et Cl très à gauche => grand pouvoir polarisant => liaison ionique. Or Liaison AgCl est partiellement covalente, ce qui diminue sa solubilité dans l'eau.

#C'est quoi une énergie de liaison ?

Énergie de $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightarrow (\text{A-B})_{(\text{g})}$

C'est quoi l'énergie de dissociation ?

Énergie de $(\text{A-B})_{(\text{g})} \rightarrow \text{A(g)} + \text{B(g)}$ à l'infini et immobiles

#Autre échelle d'électronégativité ?

Muliken, échelle absolue définie à partir des énergies d'ionisation et l'affinité électronique, échelle intrinsèque qui peut être définie pour les gaz rares.

#Comment a-t-on découvert les gaz rares ?

A travers les spectres de raies des étoiles.

#Redéfinissez le rayon atomique, c'est quoi l'unité de l'OA, c'est quoi son rayon ?

Le rayon atomique est une grandeur pas bien définie en chimie ... r peut être le rayon tel que $\int |\chi^2| d\tau \leq 0.95$ où $|\chi^2|$ est l'OA.

#Pourquoi le rayon diminue le long d'une période ?

Modèle de Slater, la charge ressentie par l'électron externe n'est pas celle du noyaux mais une charge effective.

#Hypothèse du modèle de Slater ?

Tout les atomes polyélectroniques peuvent être assimilés à des hydrogénoides où $Z = Z_{\text{eff}}$

#Comment neutraliser une paillasse sur laquelle il y a des copeaux d'acides/ gros morceau de potassium?

Avec de l'éther, réaction moins violente qu'avec l'eau

La réactivité, c'est de la thermodynamique ou de la cinétique ?

Cinétique

Question AGIR : Au sein de votre classe un élève se fait harceler par un groupe, que faites vous ?

- Agir dans l'urgence : séparer le groupe
 - En parler autour de soit (CPE, Proviseur, collègue)
 - Aller voir le groupe d'harceleurs (pas seul) et leur faire comprendre que c'est puni par la loi et que en temps que fonctionnaire tu as encore plus le devoir de signaler ce genre de comportement.

Commentaires

Bonne leçon, « je vois un prof en face de moi ».

Parti pris très théorique, ne met pas assez en avant le côté expérimental (d'abord on observe puis on met les équations) : il faudrait inverser les partie II et III .

Ne pas parler du rayon atomique.

Très bonne expériences

Pitable c'est cool

Il faut parler des l'affinité électronique et de l'énergie de ionisation.

Plan alternatif :

I-Historique et tableau construit sur l'expérience

II-Propriétés chimiques des alcalins et halogènes

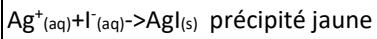
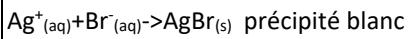
III-Énergie d'ionisation, affinité électronique , électronégativité

Expérience 1 - Titre : Précipitation des ions halogénures

Référence complète : [2] p133

Équation chimique et but de la manip :

Dans des tubes à essai contenant une solution d'ion Chlorure, d'ion bromure et d'ion iodure, ajouter quelques gouttes de solution de nitrate d'argent.



Le but de l'expérience est de montrer que les ions halogénures réagissent similairement vis-à-vis des ions argent.

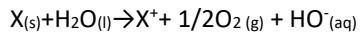
Durée de la manip : (3 min)

Expérience 2 - Titre : Propriétés réductrices des alcalins

Référence complète : [2] p131

Équation chimique et but de la manip :

Dans deux cristallisoirs remplis d'eau distillée, mettre un morceau de lithium dans l'un et de sodium dans l'autre.
Repérer la formation de HO⁻ en ajoutant de la phénolphthaléine à l'eau.



Commentaire éventuel :

Penser à bien enlever l'oxyde autour des alcalins

Faire la réaction sous hotte car dégagement gazeux irritant éventuel.

Durée de la manip : 4 min

LC16 Titre : Classification périodique (CPGE)

Présentée par : Matthis

Correcteur : Clément Guibert

Date : 30/1/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

La leçon est assez balisée par le chapitre du programme (voir annexe) s'y rapportant. Le titre est assez concis mais, de toute évidence, cette leçon est l'occasion de parler du tableau des éléments en exposant son caractère périodique et en présentant ses familles les plus connues d'une part mais aussi en reliant ces propriétés à la structure électronique des atomes, dont l'établissement devrait à mon avis être placé en pré-requis. Une partie introductory d'histoire des sciences semble pour cette leçon un passage quasi-obligé en cette année qui suit l'année internationale du tableau périodique.

Ainsi, on s'intéressera en particulier à l'évolution de l'énergie de première ionisation et d'affinité électronique dans le tableau et à celle de l'électronégativité. On pourra ensuite faire le lien avec le caractère oxydant ou réducteur des différents éléments.

Des définitions utiles :

Chemical element (IUPAC): 1. A species of atoms; all atoms with the same number of protons in the atomic nucleus

2. A pure chemical substance composed of atoms with the same number of protons in the atomic nucleus. Sometimes this concept is called the elementary substance as distinct from the chemical element as defined under 1., but mostly the term chemical element is used for both concepts.

Corps simple (wikipedia) : Un corps simple est une substance constituée d'un seul type d'élément chimique, par opposition aux composés chimiques, infiniment plus nombreux, constitués d'au moins deux éléments différents associés de diverses manières.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan choisi était assez classique, tout comme la plupart des expériences réalisées.

Certaines m'ont néanmoins paru assez superflues et en particulier les expériences qualitatives entre le thiosulfate et le diiode et entre le diiode et les ions fer (II), à moins qu'elles ne soient adaptées pour permettre de remonter à des valeurs de potentiels standards et ainsi d'introduire un peu de quantitatif dans le montage.

Par ailleurs, il est important de bien soigner la présentation des expériences réalisées, d'autant plus lorsqu'il s'agit d'expériences qualitatives. Se demander comment les présenter, ne pas anticiper les résultats et les insérer logiquement dans la progression pédagogique du cours sont des étapes incontournables et qui ne sont pas si aisées à mettre en place.

Voici un extrait du rapport du jury de l'an dernier qui met ce point particulièrement en exergue :

Le jury attire l'attention des candidats sur la place et le rôle des expériences au sein d'une leçon. La leçon de chimie doit contenir **la réalisation et l'exploitation d'expériences**. Les expériences doivent **présenter un intérêt didactique pour la leçon** et être présentées à l'oral de manière précise et argumentée. **Le positionnement d'une expérience avant ou après l'introduction d'une notion doit être mûrement réfléchi**. Les expériences choisies doivent s'inscrire dans une **démarche pédagogique** pour valider ou construire un modèle. L'analyse des sources d'erreurs potentielles et une évaluation de l'incertitude sur le résultat doivent être plus souvent présentées. **Les expériences** doivent également permettre aux candidats de mettre en valeur leurs compétences expérimentales.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les expériences qu'on peut être tenté de faire pour cette leçon peuvent présenter certains dangers : il convient de bien les anticiper pour être plus à l'aise devant le jury et montrer sa capacité à conduire ce type d'expériences. En particulier, si on veut utiliser des alcalins, il est bon de disposer d'eau ou éventuellement de propanol pour neutraliser l'alcalin solide qui pourrait rester sur la verrerie ou les spatules qui ont servi à le manipuler. Pour ce qui est de l'utilisation de dihalogènes, une solution de thiosulfate permettra de les neutraliser.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Précipitation des halogénures

On peut ensuite montrer que certains peuvent être redissous à l'aide d'une solution d'ammoniac concentré ou de thiosulfate, ce qui permet de les distinguer : on montre ainsi d'abord un caractère commun, puis des différences au sein d'une même famille.

Expérience 2 : Réaction des alcalins avec l'eau

Expérience très classique, tout à fait appropriée ici. S'il est difficile d'en faire quelque chose de très élaboré, on pourrait peut-être titrer les HO^- libérés mais, apparemment, le manque de pureté des alcalins rend l'expérience assez hasardeuse. Il me semble important d'essayer au moins de faire remarquer des différences entre sodium et lithium. Une vidéo d'une expérience assez propre avec de nombreux alcalins est proposée dans la biblio.

Expérience 3 : Pouvoir oxydant du diiode

Réaction pas indispensable sauf si elle est prétexte à faire du quantitatif et à montrer des gestes expérimentaux.

Expérience 4 : Comparaison du pouvoir oxydant des dihalogènes

Expérience intéressante dont il est important de bien maîtriser l'interprétation complète.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Doit-on utiliser les réseaux sociaux dans le cadre d'enseignements dispensés au lycée ?

La question est moins facile à trancher qu'il n'y paraît et il convient d'avancer prudemment quand on y répond. Le point le plus important est commencer par constater que *L'Education nationale s'est donnée le devoir d'éduquer les jeunes en développant « les connaissances, les compétences et la culture nécessaires à l'exercice de la citoyenneté dans la société contemporaine de l'information et de la communication »*. En effet, l'éducation doit pouvoir être considérée comme la meilleure façon d'armer les jeunes citoyens contre les nombreux problèmes liés à l'usage du numérique et

qui peuvent par ailleurs affecter la vie de la classe : *cyberharcèlement, rumeur et e-réputation dégradée, plagiat, violation du droit à l'image, usurpation d'identité, etc.*

Cependant, deux principaux obstacles peuvent être aisément identifiés : la difficulté de mettre en place une scénarisation permettant le recours utile aux réseaux sociaux en physique-chimie et les complexités légales à avoir recours aux réseaux sociaux tout en protégeant les données personnelles des élèves.

À ces sujets, vous trouverez de nombreux exemples et compléments de réflexion dans le document *Guide d'utilisation des réseaux sociaux en classe* publié par l'académie de Paris en 2019 dont sont extraites les citations ci-dessus et qui est joint à ce compte-rendu.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Expériences : alcalins dans l'eau (et titrage de la phase aqueuse ?), comparaison avec alcalino-terreux (Mg ou Ca, pour avoir un semblant d'évolution dans une ligne), comparaison de pouvoirs oxydants d'halogènes, précipitation d'halogénures d'argent (et mesures des différences de potentiel par piles de concentration ?).

Une sélection de sites plus ou moins utiles :

- des tableaux périodiques : ptable.com (très chouette, très complet et simple d'utilisation), www.lelementarium.fr (site tout récent rempli d'informations sur chaque élément), www.webelements.com (pour des versions alternatives modernes), <https://www.compoundchem.com/tag/periodic-table/page/22/> (quelques jolies infographies)
- des réactions avec chaque alcalin : <https://www.youtube.com/watch?v=eaChisV5uR0>
- des chansons : <https://www.youtube.com/watch?v=AcS3NOQnsQM>, https://www.youtube.com/watch?v=rz4Dd1I_fX0
- une présentation historique : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-classification-periodique-de-lavoisier-a-mendeleiev-1229>

Annexe :

Programmes PTSI et MPSI :

1. Classification périodique des éléments et électronégativité

Notions et contenus	Capacités exigibles
Atomes et éléments	
Isotopes, abondance isotopique, stabilité. Ordres de grandeur de la taille d'un atome, des masses et des charges de l'électron et du noyau. Nombres quantiques n , l , m_l et m_s .	Utiliser un vocabulaire précis : élément, atome, corps simple, espèce chimique, entité chimique. Déterminer la longueur d'onde d'une radiation émise ou absorbée à partir de la valeur de la transition énergétique mise en jeu, et inversement.

Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique. Électrons de cœur et de valence.	Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques d'un atome donné. Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (la connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible). Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental. Prévoir la formule des ions monoatomiques d'un élément.
Classification périodique des éléments Architecture et lecture du tableau périodique. Électronégativité.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant. Positionner dans le tableau périodique et reconnaître les métaux et non métaux. Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins, halogènes et gaz nobles. Citer les éléments des périodes 1 à 2 de la classification et de la colonne des halogènes (nom, symbole, numéro atomique). Mettre en œuvre des expériences illustrant le caractère oxydant ou réducteur de certains corps simples. Élaborer ou mettre en œuvre un protocole permettant de montrer qualitativement l'évolution du caractère oxydant dans une colonne. Relier le caractère oxydant ou réducteur d'un corps simple à l'électronégativité de l'élément. Comparer l'électronégativité de deux éléments selon leur position dans le tableau périodique.

LC 16 Titre : Classification périodique

Présentée par : Matthias Chapon

Correcteur : Clément Guibert

date : 30/01/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie, Tout en un, PCSI	SCHOTT	De Boeck	
Chimie, Tout en un, PCSI	FOSSET	Dunod	
La classification périodique de Lavoisier à Mendeleïev, culturesciences.chimie.ens.fr			

Plan détaillé

Niveau : CPGEPré requis : Configuration électronique, réactions d'oxydoréductionPlan :

Introduction 1'

I. Construction et lecture du tableau périodique

I.1. Historique de la construction du tableau périodique 8'05

I.2. Tableau périodique : structure et lien avec la configuration électronique 13'10

II. Réactivité chimique des alcalins et halogènes

II.1. Propriétés réductrices des alcalins 17'

II.2. Propriétés oxydantes des halogènes 29'25

III. Évolution des propriétés atomiques au sein du tableau périodique

III.1. Énergie d'ionisation 33'30

III.2. Affinité électronique 36'20

III.3. Electronégativité 38'10

Conclusion 39'

Introduction

L'idée de la classification périodique est de regrouper les éléments ayant les mêmes propriétés. À la vue du tableau périodique, on peut prévoir la réactivité d'un élément, proposer un autre élément pour le remplacer.

Voici à quoi ressemble le tableau périodique aujourd'hui (*Ptable*).

I. Construction et lecture du tableau périodique

I.1. Historique de la construction du tableau périodique

- » Guyton (1782) : propose un langage pour nommer les espèces chimiques, fixer un cadre.
- » Lavoisier (1789) : classe les substances simples dans un tableau, les regroupant selon différentes catégories (ex : substances simples métalliques, ...)
- » Dalton : introduit la notion d'atome
- » Döbereiner (1817) : triades=regroupement de 3 atomes qui ont les mêmes propriétés chimiques.

Expérience 1 : précipitation des ions halogénures.

- » Chancourtois (1862) : remarque la périodicité des propriétés chimiques. Il classe les éléments par masse atomique croissante. Vis tellurique : cylindre divisé en 16 colonnes regroupant les éléments ayant les mêmes propriétés.
- » Mendeleïev (1869) : toujours classement par masse atomique croissante, et par propriétés similaires. Il établit une loi générale prévoyant les propriétés d'éléments n'ayant pas été découvert en se basant sur la périodicité des propriétés chimiques. Il laisse des cases vides. (Inversion de la position des éléments Tellure et Iode par rapport au tableau actuel).

Ptable : évolution du tableau périodique de 1886 à aujourd'hui, (aujourd'hui : cases vides complétées, nouvelle colonne = gaz nobles, classement par numéro atomique)
Présentation des différentes familles.

Transition : Classement par numéro atomique nous permet de faire le lien avec la configuration électronique.

I.2. Tableau périodique : structure et lien avec la configuration électronique 13'10

période n : associée au nombre quantique principal n

ième colonne : tous les éléments ont i électrons de valence

Ptable

Le tableau périodique est un outil pour retrouver la configuration électronique d'un atome. (ex : Si)

Rq : Autre façon de voir le tableau : par bloc

Transition : En étudiant la construction du tableau périodique, on a vu que les éléments d'une famille avaient les mêmes propriétés, notamment la même réactivité chimique. Intéressons nous à deux familles et à leur propriété.

II. Réactivité chimique des alcalins et halogènes

II.1. Propriétés réductrices des alcalins 17'

Expérience 2 : Li(s) et Na(s) dans l'eau avec quelques gouttes de phénolphthaleine

On met en évidence les couples d'oxydoréduction Li+/Li et Na+/Na.

II.2. Propriétés oxydantes des halogènes 29'25

Expérience 3 : solution aqueuse de dichlore et de diiode

On montre que Cl₂ et I₂ sont des oxydants.

Comparaison des pouvoirs oxydants :

- dihalogènes solubles en solutions apolaires
- les ions halogénures sont solubles en solutions aqueuses
- dans l'heptane : Br₂ est orange, I₂ est violet

Expérience 4 : Br₂ avec I⁻, et Br₂ avec Cl⁻

Cl₂ plus oxydant que Br₂, qui est plus oxydant que I₂.

Transition : On voit que dans les familles l'ordre entre les atomes n'est pas établi au hasard. L'ordre que l'on a établi en comparant certaines propriétés est le même que celui du tableau périodique. Peut-on expliquer cela en ayant recours à une analyse des propriétés atomiques ?

III. Évolution des propriétés atomiques au sein du tableau périodique

III.1. Énergie d'ionisation 33'30

Énergie à fournir pour arracher un électron : Li(g) → Li⁺(g) + e⁻ dans le vide

Évolution dans le tableau + justification

Ptable

III.2. Affinité électronique 36'20

Énergie à fournir pour réaliser la réaction : X⁻(g) → X(g) + e⁻ dans le vide

Évolution dans le tableau + justification

Ptable

III.3. Électronégativité 38'10

Déf : capacité d'un atome à attirer un e⁻

Ex d'une échelle de Mulliken.

Évolution dans le tableau + justification

Conclusion 39'

Questions posées

- ❖ Quels sont les points principaux que les élèves doivent retenir de cette leçon ?
- ❖ Quelle est la condition pour qu'une réaction redox ait lieu ? Ordre de grandeur des potentiels standards des halogènes Cl, Br, I ?
 $E^\circ(I_2/I^-)=0,54V$; $E^\circ(Br_2/Br^-)=1,07V$; $E^\circ(Cl_2/Cl^-)=1,36V$
- ❖ Exemple de réactions où on a un blocage cinétique ?

❖ Pourquoi le tube à essai ne ressemble pas à ce qu'on voit sur le diapo ?

Il faut faire des schémas qui ressemblent aux expériences.

❖ Est-ce normal qu'une partie du diode soit en phase organique et en phase aqueuse ?

Il y a l'équilibre suivant : $I_2(\text{phase aq}) \rightleftharpoons I_2(\text{phase orga})$. La constante de cet équilibre est la constante de partage.

❖ Comment définit-on une famille ?

Chaque colonne du tableau périodique constitue une famille chimique.

❖ Pourquoi on ne fait pas les expériences avec le fluor ?

F₂ est toxic.

❖ Les expériences peuvent-elles se faire hors de la hotte ?

Oui, car il y a dégagement de H₂(g), si ce gaz remplace l'air, il y a un risque d'asphyxie.

❖ Quel complexe se forme entre SCN⁻ et Fe²⁺ ?

Il n'y a pas de formation de complexe. La couleur orange est dû au fait que les ions Fe²⁺ s'oxyde en ions Fe³⁺ qui forment un complexe avec SCN⁻.

❖ Pour l'expérience entre X⁻ et Ag⁺ : observe-t-on la même chose ?

AgCl(s) précipité blanc qui noircit à la lumière

AgBr(s) précipité blanc

AgI(s) précipité jaune

❖ Qu'a fait précisément Döbereiner ?

1817-1850 : Döbereiner remarque que le poids atomique du strontium est la moyenne de ceux du calcium et du baryum, des éléments qui ont les mêmes propriétés chimiques. Il regroupe des trois éléments dans une **triade** : les alcalino-terreux. En 1829 : triades d'alcalins et triade d'halogènes.

Commentaires

Il manque une expérience quantitative :

- titrer la solution où on a un alcalin (Na⁺ ou Li⁺) pour montrer que la réaction est bien totale
- on peut dissoudre le précipité AgX(s) avec de l'ammoniac et remonter à la valeur de K_s avec une pile.

On pourrait montrer la progression des propriétés dans une période (ex : comparaison entre un alcalin et alcalinoterreux).

Les expériences qualitatives doivent être davantage structurées.

Il faut connaître la dangerosité des produits utilisés pour chaque expérience.

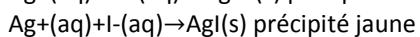
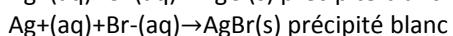
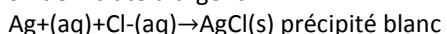
Parler de périodes et de familles plutôt que de lignes et de colonnes.
Éviter les abréviations.

Expérience 1 - Titre : Précipitation des ions halogénures

Référence complète : Dunod, tout en un PC, PC*, p133

Équation chimique et but de la manip :

Dans des tubes à essai contenant une solution d'ion Chlorure, d'ion bromure et d'ion iodure, ajouter quelques gouttes de solution de nitrate d'argent.



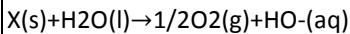
Durée de la manip : 3min

Expérience 2 - Titre : propriétés réductrices des alcalins

Référence complète : Dunod, tout en un PC, PC*, p130

Équation chimique et but de la manip :

Dans un cristallisoir remplis d'eau, on met un morceau de Li ou Na. On ajoute quelques gouttes de phénolphthaléine pour mettre en évidence la formation de HO⁻.



Commentaire éventuel :

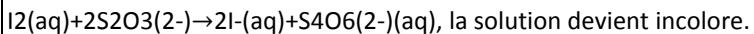
Enlever l'oxyde et l'huile présents autour des alcalins. Pour cela, avant de mettre le morceau dans l'eau, le tremper dans une solution de cyclohexane puis le sécher.

Durée de la manip : 4 min

Expérience 3 - Titre : propriétés oxydantes des halogènes

Référence complète : Dunod, tout en un PC, PC*, p131

Équation chimique et but de la manip :



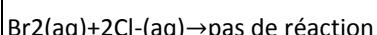
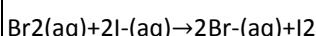
But : montrer que Cl₂ et I₂ sont des oxydants.

Durée de la manip : 3min

Expérience 4 - Titre : propriétés oxydantes des halogènes

Référence complète : Dunod, tout en un PC, PC*, p131

Équation chimique et but de la manip :



But : montrer que Cl₂ est plus oxydant que Br₂, qui est lui-même plus oxydant que I₂.

Commentaire éventuel :

Faire l'expérience faire dans le cyclohexane plutôt que dans l'heptane.

Durée de la manip : 4min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Peut-on utiliser les réseaux sociaux dans le cadre de l'enseignement au lycée ?

Réponse proposée :

Oui c'est possible, mais il faut bien encadrer son utilisation pour protéger les élèves.

Commentaires du correcteur :

Communiquer via les réseaux sociaux fait partie du socle commun de connaissances. (voir CR correcteur)

LC 17 Titre : Solides cristallins (CPGE)

Présentée par : Gabriel

Correcteur : Clément Guibert

Date : 12/12/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le chapitre peut paraître assez vaste mais il est possible de couvrir tout le programme en une leçon. Cela étant dit, il est, à mon avis, également possible de laisser de côté une petite portion du programme et de proposer de la traiter en TD, par exemple, ce qui peut permettre de rendre la leçon plus personnelle et de dégager un peu de temps pour faire des expériences. Cela étant dit, le titre étant général, il me paraît plus logique de commencer par des généralités, et ensuite d'approfondir ces notions sur des cas plus spécifiques (solides métalliques, ioniques, covalents...). Par ailleurs, il y a beaucoup de définitions nouvelles dans cette leçon : arriver à les traiter sans trop donner l'impression d'égrener un véritable catalogue de définitions me semble une des grandes difficultés de cette leçon. Une ouverture classique en conclusion peut être l'évocation des défauts et leur rôle prépondérant dans certaines propriétés des cristaux.

Montrer des modèles 3D et une visualisation par logiciel dédié me semble incontournable.

Voici les extraits des programmes correspondants :

MPSI (*idem PTSI*)

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du cristal parfait Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.
Limites du modèle du cristal parfait.	Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques. Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
Métaux et cristaux métalliques Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques. Maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC).	Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux. Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité. Approche documentaire : à partir de documents, découvrir quelques alliages, leurs propriétés et leurs utilisations.

Solides covalents et moléculaires	Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
Solides ioniques	Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

Remarque (pour information) : enseignement scientifique (première générale, 2019) :

1.2 - Des édifices ordonnés : les cristaux

L'organisation moléculaire étant déjà connue, ce thème aborde une autre forme d'organisation de la matière : l'état cristallin (qui revêt une importance majeure, tant pour la connaissance de la nature - minéraux et roches, squelettes, etc. - que pour ses applications techniques). La compréhension de cette organisation au travers des exemples choisis mobilise des connaissances sur la géométrie du cube. Elle fournit l'occasion de développer des compétences de représentation dans l'espace et de calculs de volumes.

Savoirs	Savoir-faire
Le chlorure de sodium solide (présent dans les roches, ou issu de l'évaporation de l'eau de mer) est constitué d'un empilement régulier d'ions : c'est l'état cristallin.	Utiliser une représentation 3D informatisée du cristal de chlorure de sodium. Relier l'organisation de la maille au niveau microscopique à la structure du cristal au niveau macroscopique.
Plus généralement, une structure cristalline est définie par une maille élémentaire répétée périodiquement. Un type cristallin est défini par la forme géométrique de la maille, la nature et la position dans cette maille des entités qui le constituent. Les cristaux les plus simples peuvent être décrits par une maille cubique que la géométrie du cube permet de caractériser. La position des entités dans cette maille distingue les réseaux cubique simple et cubique à faces centrées. La structure microscopique du cristal conditionne certaines de ses propriétés macroscopiques, dont sa masse volumique.	Pour chacun des deux réseaux (cubique simple et cubique à faces centrées) : - représenter la maille en perspective cavalière ; - calculer la compacité dans le cas d'entités chimiques sphériques tangentes ; - dénombrer les atomes par maille et calculer la masse volumique du cristal.
Un composé de formule chimique donnée peut cristalliser sous différents types de structures qui ont des propriétés macroscopiques différentes. Ainsi les minéraux se caractérisent par leur composition chimique et leur organisation cristalline. Une roche est formée de l'association de cristaux d'un même minéral ou de plusieurs minéraux. Des structures cristallines existent aussi dans les organismes biologiques (coquille, squelette, calcul rénal, etc.).	Distinguer, en termes d'échelle et d'organisation spatiale, maille, cristal, minéral, roche. Les identifier sur un échantillon ou une image.
Dans le cas des solides amorphes, l'empilement d'entités se fait sans ordre géométrique. C'est le cas du verre. Certaines roches volcaniques contiennent du verre, issu de la solidification très rapide d'une lave.	Mettre en relation la structure amorphe ou cristalline d'une roche et les conditions de son refroidissement.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé correspond tout à fait au programme. En revanche, il manquait cruellement d'expériences, certes difficiles à trouver mais qui existent néanmoins (voir quelques suggestions en dernière section). Le dernier rapport de jury dit à ce propos :

Le jury attire l'attention des candidats sur la place et le rôle des expériences au sein d'une leçon. La leçon de chimie doit contenir la **réalisation et l'exploitation d'expériences**. Les expériences doivent **présenter un intérêt didactique pour la leçon** et être présentées à l'oral de manière précise et argumentée. **Le positionnement d'une expérience avant ou après l'introduction d'une notion doit être mûrement réfléchi**. Les expériences choisies doivent s'inscrire dans une **démarche pédagogique** pour valider ou construire un modèle. L'analyse des sources d'erreurs potentielles et une évaluation de l'incertitude sur le résultat doivent être plus souvent présentées. **Les expériences** doivent également permettre aux candidats de mettre en valeur leurs compétences expérimentales.

Au cours de cette leçon, s'il est difficile d'éviter le catalogue de définitions, il me semble utile d'illustrer les notions avec des exemples marquants qui ne manquent pas au vu du lien avec les matériaux des thèmes abordés. Il me semble que, par exemple, problématiser l'ensemble des notions vues à l'aide d'exemples exposés en introduction peut aider à rendre la leçon plus vivante et la succession des parties moins artificielle.

Par exemple, on peut, en introduction, mettre en évidence que, dans cette leçon où on ne traitera que des solides cristallins et pas des solides amorphes, on verra néanmoins des solides aux propriétés visiblement très différentes (cuivre, sel de table, sucre...) et qu'on pourra expliquer ces différences notamment au regard des types d'interaction en jeu au sein des cristaux qui les constituent.

Montrer des images de cristaux permet également de contextualiser de manière attractive cette leçon et d'illustrer le lien micro/macroscopique remarquable dans les cristaux, voire de souligner au final les limites du modèle de cristal parfait.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Pour pallier un peu le manque d'expériences véritablement pertinentes pour cette leçon, la manipulation didactique, descriptive et approfondie des modèles de cristaux, numériques et sous forme de maquette, me semble très utile.

Insister sur les différences entre les types d'interactions (force, directionnalité...), par exemple dans un tableau résumé construit au fur et à mesure et faire le lien entre les ordres de grandeurs d'énergies d'interaction et les propriétés observées me semble important également. Fournir des exemples d'application est une contextualisation qui me paraît intéressante.

Enfin, il me semble important de faire attention à la place dans le plan où l'on introduit certaines notions comme le réseau de Bravais CFC ou l'allotropie, pour éviter la confusion possible pour les étudiants entre l'endroit où ces notions sont introduites dans la leçon et le type de cristaux qui peuvent présenter ces caractéristiques.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : immersion d'un clou en fer dans une solution de Cu²⁺

Cette expérience permet certes de visualiser la formation d'un solide mais, à mon avis, elle souffre de plusieurs défauts :

- la formation du solide fait intervenir une réaction redox qui implique de mettre ce chapitre en pré-requis sans que ça ne soit utile par ailleurs,
- on ne voit pas ici un solide d'un seul matériau mais un plaquage de cuivre sur du fer,
- on ne peut pas faire de lien fort entre l'expérience et les propriétés étudiées dans la leçon,

- l'expérience ne fait pas intervenir de geste technique particulier et elle est extrêmement qualitative.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Un élève rentre en classe avec un bandana particulier autour des cheveux. Vous pensez qu'il pourrait s'agir d'un symbole religieux. Que faites-vous ?

Question sur la laïcité, bien traitée dans la fiche 3 du vademecum déjà fourni. Tous les cas pratiques ne sont évidemment pas à connaître par cœur, mais ils répondent tous à des principes communs qu'il est bon d'avoir en tête pour répondre aux questions.

Par ailleurs, la question plus générale du port de la casquette ou d'une capuche en classe, par exemple, est précisée par le règlement intérieur de chaque établissement, dans les limites d'une tenue acceptable sont souvent définies.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Exemples sur réseau 2D pour illustrer les définitions de base : H-prépa.

Utilisation du logiciel VESTA (exemples d'utilisation détaillés dans Flore DUNAC et Jean-François Le MARÉCHAL. Expériences de chimie. Dunod, 2019), ChimGéné

Utilisation de modèles atomiques

Idées d'expériences : formation de cristaux de sulfate de cuivre (en préparation), dissolution de solides moléculaires et ioniques et mesure de la conductivité, fonte endothermique de solides (et mesures de températures de fusion associées), mesures de masse volumique et liens à la structure cristalline (Flore DUNAC et Jean-François Le MARÉCHAL. Expériences de chimie. Dunod, 2019), transitions de phase du fer (JFLM 2).

LC Titre : Solides cristallins

Présentée par : Gabriel Gouraux

Correcteur :

date : 12/12/19

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

I. Etat cristallin

1) Cristal parfait

Définition : cristal parfait : un empilement tripériodique de particules, sans défaut et de dimensions infinies.

C'est un modèle.

Quelques outils :

Réseau : empilement tripériodique de points (les noeuds) déduits des translations :

$$\vec{t} = n\vec{a} + p\vec{b} + k\vec{c}.$$

Maille : unité de pavage de l'espace.

C'est un parallélépipède, qui n'est pas unique.

Motif : le contenu de la maille (atome, ion...).

Expérience : clou en fer dans une solution de sulfate de cuivre, du cuivre métallique se dépose du le clou.

Démonstration de la maille cdc avec le logiciel Vesta.

2) Maille cristalline

Population : nombre d'éléments propres à la maille. Pour la cfc, $p = (1/8)*8 + (1/2)*6 = 4$

Coordinence : nombre de plus proches voisins d'un élément. Cfc : 12 ppv.

Compacité : rapport du volume occupé dans une maille par le volume de la maille.

$$C_{fc} : c = \frac{pV_{occ}}{V_{Maille}} = \frac{4 \times \pi r^3 / 3}{a^3}, \text{ où } a \text{ est le paramètre de maille.}$$

Quel est le lien entre a et r ?

Condition de tangence : $4a = a\sqrt{2}$, d'où

$$c = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0.74$$

3) Classification des cristaux

*Cristaux covalents (atomes liés par des liaisons covalentes)

*Cristaux ioniques (deux réseaux intriqués, cohésion d'ensemble par forces coulombiennes et répulsion par le principe d'exclusion)

*Cristaux moléculaires (molécules liées par interactions de VdW ou l-H)

*Cristaux métalliques

II. Cristal métallique

1) Liaison métallique

Liaison métallique : résultat de la délocalisation des électrons sur l'ensemble du

réseau formé par les cations fixes avec formation d'un mer d'électrons.

2) Propriétés

*Très bonne conductivité électrique (qui est responsable de l'éclat métallique) et aussi thermique. Ceci est dû aux électrons libres.

*Malléabilité : on peut déformer les métaux sans les rompre.

*Ductilité : on peut en faire des fils.

3) Alliages

Alliage par substitution : les atomes originaux sont remplacés par d'autres.

Ex : alliage Cu-Au, existant sous deux formes, ordonnée ou désordonnée (selon comment l'or s'arrange).

Conditions de formation :

- mêmes structure cristallines
- rayons atomiques proches (à 15% près)

La compacité de la maille cdc vaut 0.74 : il reste de la place, on peut réaliser des alliages d'insertion dans les sites octa- et tétraédriques.

Alliage d'insertion : les atomes viennent de loger dans les sites (ou une parties d'entre eux) de la maille.

Ex: acier = fer + carbone dans les sites. L'acier a une fraction massique en carbone inférieure à 2%. Le principe est de rajouter des défauts, on perd la régularité, l'acier est donc plus dur. On peut jouer sur la fraction de carbone pour obtenir différentes propriétés. Pour une fraction supérieure à 2%, on obtient de la fonte, très cassante mais facile à couler.

On peut obtenir de l'acier inoxydable en rajoutant du chrome (10,5%) dans les sites octaédriques. Le chrome réagit préférentiellement avec l'oxygène de l'air, formant une couche d'oxyde qui protège le fer.

III. Autres cristaux

1) Cristal covalent

Allotrope : existence de plusieurs formes cristallines d'un même corps simple

ex : carbone (graphite et diamant).

Diamant : cfc + 50% de sites tétraédriques occupés. Très dur, isolant électrique, bon conducteur thermique.

Graphite : feuillets de graphème liés par des liaisons de VdW. Il y a des électrons délocalisés : bonne conductivité électrique dans le plan des feuillets, très mauvaise dans la direction orthogonale. Les liaisons de VdW sont faibles donc les feuillets peuvent coulisser les uns contre les autres : mines de crayons.

2) Cristal ionique

ex : NaCl

La cohésion est due aux forces de coulomb entre ions de charges opposées et la pression de dégénérescence entre ions de charges de même signe.

Structure cdc pour les cations + une décalée pour les anions, ce qui est équivalent à une maille cfc d'ions dont tous les sites octaédriques sont occupés par les contres ions.

ions.

3) Cristal moléculaire

Molécules liées par des liaisons de VdW ou hydrogène.

Ex : la glace d'eau (liaisons H)

Conclusion : le cristal parfait est un modèle, on peut étudier expérimentalement les cristaux par diffraction des rayons X. Triangle de Ketelaar.

Questions posées

Quel est le domaine de validité du modèle du cristal parfait ?

Comment justifier entropiquement l'existence de défauts dans un cristal ?

Que doit retenir un élève des propriétés des cristaux parfaits ?

Comment expliquer la fragilité des cristaux ioniques ?

Comment faire le lien entre la conductivité électrique et la réflectivité ? Comment expliquer la couleur du cuivre ? Quels électrons en sont responsables ?

Comment étudier les cristaux sans faire d'expérience de diffraction ?

Qu'est-ce qui est vu au lycée sur le sujet ?

Quel est le lien entre la géométrie à l'échelle microscopique et celle à l'échelle macroscopique ?

Quelles sont les difficultés majeures ? Les élèves peuvent-ils profiter de l'utilisation de modèles en plastique ?

Peut-on trouver le logiciel Vesta facilement ? Est-il libre ? Qui produit les bases de données nécessaires à son utilisation ?

Quelle autre activité pédagogique en lien avec la leçon peut-on imaginer ?

Vesta peut-il mettre en évidence les sites interstitiels ?

Tous les cristaux covalents ont des allotropes ?

Le diamant est-il vraiment le matériau le plus dur ?

Comment tester la dureté relative de deux matériaux ?

Comment justifier les propriétés de l'acier ? Des autres alliages ?

Pourquoi lorsqu'on réalise un alliage le paramètre de maille change ? Quel sont les rayons atomiques du cuivre et de l'or ?

Quelle maille a la compacité maximale ? Comment l'expliquer ?

Question agir :

Une élève entre en cours avec un bandana dont vous pouvez penser qu'il s'agit d'un signe religieux, que faites vous ?

Commentaires

Expérience 1 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 2 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 3 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 4- Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

LC 17 Titre : Solides cristallins

Présentée par : Xavier DUMOULIN

Correcteur : Nicolas DEBONS

Date : 24/04/2020

Compte-rendu leçon correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le chapitre peut paraître assez vaste mais il est possible de couvrir tout le programme en une leçon. Cela dit, il est également possible de laisser de côté une petite portion du programme et de proposer de la traiter en TD par exemple, ce qui peut permettre de rendre la leçon plus personnelle et de dégager un peu de temps pour faire des expériences. Par ailleurs, le titre indique logiquement de commencer par des définitions, pour ensuite illustrer ces notions abstraites sur des cas concrets (solides métallique, ionique, covalent et/ou moléculaire). C'est un chapitre qui est aride, car on y définit de nombreux concepts nouveaux. Il faut je pense **assumer ces définitions comme un contrat** qui proposerait en échange la compréhension de phénomènes connus depuis longtemps : pourquoi la glace flotte-t-elle, comment peut-il exister plusieurs types, quelles structures microscopiques permettent de justifier un tel écart entre les propriétés du graphite et du diamant... D'où la nécessité d'une **iconographie** personnelle et abondante afin d'attiser un maximum l'intérêt des futur.e.s élève.s.

Une ouverture classique en **conclusion** peut être l'évocation des **défauts** et leur rôle prépondérant dans certaines propriétés des cristaux. Attention, il ne s'agit pas seulement de les introduire en conclusion mais de pouvoir en donner des exemples et de s'être un minimum documenté dessus en amont ou pendant la préparation de la leçon (*cf* biblio pour des ouvrages intéressants dans ce sens).

L'utilisation de **modèles moléculaires 3D** pour aider ceux qui ne voient pas dans l'espace, ainsi que la visualisation de mailles *via* un **logiciel** dédié, sont incontournables dans cette leçon.

Voici les extraits des programmes correspondants : MPSI (*idem* PTSI)

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du cristal parfait	
Description du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.	Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.

	<p>Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.</p> <p>Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.</p>
Limites du modèle du cristal parfait.	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
Métaux et cristaux métalliques Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques. Maille conventionnelle cubique à faces centrées (CFC).	<p>Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.</p> <p>Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents, découvrir quelques alliages, leurs propriétés et leurs utilisations.</p>
Solides covalents et moléculaires	Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
Solides ioniques	Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

Remarque (pour information) : enseignement scientifique (première générale, 2019) :

1.2 - Des édifices ordonnés : les cristaux	
L'organisation moléculaire étant déjà connue, ce thème aborde une autre forme d'organisation de la matière : l'état cristallin (qui revêt une importance majeure, tant pour la connaissance de la nature - minéraux et roches, squelettes, etc. - que pour ses applications techniques). La compréhension de cette organisation au travers des exemples choisis mobilise des connaissances sur la géométrie du cube. Elle fournit l'occasion de développer des compétences de représentation dans l'espace et de calculs de volumes.	
Savoirs	Savoir-faire
Le chlorure de sodium solide (présent dans les roches, ou issu de l'évaporation de l'eau de mer) est constitué d'un empilement régulier d'ions : c'est l'état cristallin.	<p>Utiliser une représentation 3D informatisée du cristal de chlorure de sodium.</p> <p>Relier l'organisation de la maille au niveau microscopique à la structure du cristal au niveau macroscopique.</p>

<p>Plus généralement, une structure cristalline est définie par une maille élémentaire répétée périodiquement. Un type cristallin est défini par la forme géométrique de la maille, la nature et la position dans cette maille des entités qui le constituent.</p> <p>Les cristaux les plus simples peuvent être décrits par une maille cubique que la géométrie du cube permet de caractériser. La position des entités dans cette maille distingue les réseaux cubique simple et cubique à faces centrées.</p> <p>La structure microscopique du cristal conditionne certaines de ses propriétés macroscopiques, dont sa masse volumique.</p>	<p>Pour chacun des deux réseaux (cubique simple et cubique à faces centrées) :</p> <ul style="list-style-type: none"> - représenter la maille en perspective cavalière ; - calculer la compacité dans le cas d'entités chimiques sphériques tangentes ; - dénombrer les atomes par maille et calculer la masse volumique du cristal.
<p>Un composé de formule chimique donnée peut cristalliser sous différents types de structures qui ont des propriétés macroscopiques différentes.</p> <p>Ainsi les minéraux se caractérisent par leur composition chimique et leur organisation cristalline.</p> <p>Une roche est formée de l'association de cristaux d'un même minéral ou de plusieurs minéraux.</p> <p>Des structures cristallines existent aussi dans les organismes biologiques (coquille, squelette, calcul rénal, etc.).</p>	<p>Distinguer, en termes d'échelle et d'organisation spatiale, maille, cristal, minéral, roche.</p> <p>Les identifier sur un échantillon ou une image.</p>
<p>Dans le cas des solides amorphes, l'empilement d'entités se fait sans ordre géométrique. C'est le cas du verre. Certaines roches volcaniques contiennent du verre, issu de la solidification très rapide d'une lave.</p>	<p>Mettre en relation la structure amorphe ou cristalline d'une roche et les conditions de son refroidissement.</p>

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan de la leçon proposée ici au niveau CPGE est le suivant :

I – Modèle du cristal parfait. 1) Structure cristalline : formalisme. 2) Empilement compact de sphères dures : présentation des mailles.

II – Propriétés des mailles cristallines : la maille CFC du cuivre. 1) Définitions. 2) Compacité et masse volumique. 3) Sites interstitiels.

III – Diversité des cristaux et des propriétés. 1) Cristaux covalents. 2) Propriétés des métaux.

Le plan est bon. On peut en effet se dispenser de la description exhaustive des types de cristaux avec ceux ionique et moléculaire, en sachant le justifier bien-sûr. Il faut encore plus nourrir ce plan je pense d'exemples nombreux, d'iconographie abondante une nouvelle fois, de modèles moléculaires, de visualisation 3D sur un logiciel,... Il faut imaginer tout ce qui pourrait intéresser un.e étudiant.e face à ce chapitre lourd. On peut exposer des exemples en introduction qui serviront de fil rouge, comme cela a été le cas ici avec le cuivre.

Enfin, on peut, en introduction, mettre en évidence que, dans cette leçon où on ne traitera que des solides cristallins et pas des solides amorphes, on verra néanmoins des solides aux propriétés visiblement très différentes (cuivre, sel de table, sucre...) et qu'on pourra expliquer ces différences notamment au regard des types d'interaction en jeu au sein des cristaux qui les constituent.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Pour parler de défauts, on peut les classer en 3 catégories (*cf Dorlot*). Les défauts :

- 3D : précipité, inclusion.
- 2D : joint de grain, macle.
- 1D : dislocation, substitution, lacune, insertion.

Attention, ne pas citer des cours de la prépa agreg pour ne pas fausser l'anonymat, et citer les sites internet avec leur adresse exacte, accompagnée de la date et de l'heure auxquelles vous les avez consultés.

Pour pallier le manque d'expériences véritablement pertinentes pour cette leçon, la manipulation didactique, descriptive et approfondie des modèles de cristaux, numériques et sous forme de modèles moléculaires, est indispensable.

Insister sur les différences entre les types d'interactions (force, directionnalité...), par exemple dans un tableau résumé construit au fur et à mesure et faire le lien entre les ordres de grandeurs d'énergies d'interaction et les propriétés observées me semble important également. Fournir des exemples d'application est une contextualisation qui me paraît intéressante.

Enfin, se préparer pour les questions à savoir parler de **diffractométrie à rayons X (DRX)**, technique indispensable lorsqu'on étudie des cristaux et qu'on souhaite déterminer les paramètres de maille ; et de **diagrammes binaires** lorsqu'il s'agit de savoir comment on sait quelles quantités mélanger dans un contexte industriel pour préparer tel ou tel alliage (l'exemple acier/fonte est très parlant).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Les expériences étant assez limitées dans cette leçon, il s'agit de les diversifier un maximum.

Expérience 1 : Croissance de cristaux de sulfate de cuivre pentahydraté sur un fil trempant dans une solution concentrée de sulfate de cuivre en cours de refroidissement.

Pour être sûr de la robustesse de cette expérience, il faudrait voir si la cinétique de croissance des cristaux peut être contrôlée : combien de temps faut-il pour que la croissance commence ? Faut-il utiliser un bain de glace ou laisser la température décroître lentement ? Selon les cas, on peut :

- Lancer la croissance des cristaux en début de leçon et reprendre l'expérience en fin de leçon pour montrer la complexité de la forme des cristaux obtenus. Cela pose de nombreuses questions : pourquoi ces faces ? pourquoi pas un parallélépipède unique comme attendu dans le modèle du cristal parfait ? comment caractériser ces cristaux ? Etc etc. Cela permet de parler du **cristal réel**, de **DRX**, de faire un peu d'**histoire de la physique**, de parler de **prix Nobel**, de faire un lien avec la **biologie** (structure de l'ADN découverte *via* la DRX en 1962, et plus généralement de l'intérêt de cristalliser des protéines pour en connaître l'exacte structure)... il y en a pour tous les goûts ! Comme pour l'iconographie, il s'agit dans cette leçon aride de nourrir le discours de contexte historique, de prix Nobel, d'exemples de structures cristallines dans d'autres domaines pour attiser l'appétit des étudiants envers cette partie de la chimie qui peut souvent rebuter.
- Lancer la croissance des cristaux pendant la préparation et les avoir de prêts au début de la leçon. La température de décomposition de ces cristaux pentahydratés étant de 110°C (**attention**, il ne s'agit pas de température de fusion car CuSO₄. 5H₂O se transforme en

CuO, SO₃ ainsi que d'éventuels sels cuivreux blancs comme Cu(OH)₂), on peut alors utiliser le banc Köfler (on peut également l'utiliser dans le scénario précédent).

Expérience 2 : Simulation sur ChimGéné des empilements de types ABA ou ABC de sphères dures. Simulation très pertinente, mais limitée pour celleux qui ne voient pas en 3D. Adjoindre l'utilisation de modèles moléculaires le jour J.

Expérience 3 : Mesure de la masse volumique du cuivre.

Très bonne idée d'expérience avec la préparation d'une fiole jaugée. Très bien de procéder à un calcul d'incertitudes ensuite.

Expérience 4 : Simulation sur ChimGéné des mailles du diamant et du graphite.

Très pertinent. On peut choisir l'exemple des différents types de glace ou encore d'autres exemples selon les goûts.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Vous êtes actuellement professeur en lycée. La période qui s'ouvre met les élèves devant une obligation de présence et une futilité des notes obtenues. Comment comptez-vous motiver vos élèves pour cette nouvelle période ?

Je reprends ce que j'ai écrit dans le compte-rendu de la leçon LC20. J'essaie de ratisser large au niveau des questions qui se posent dans cette nouvelle configuration post-(dé-)confinement.

Il s'agit d'une question ouverte afin de faire naître une réflexion sur la nouvelle place du professeur dans cette période d'entre-deux qui se dessine et qui risque d'être vouée à perdurer. Comment faire cours à une partie de la classe chez elle, et une autre partie présente ? Outre les difficultés logistiques, dans le cadre de cette question, je pense qu'il faut aborder la question de la cohésion sociale attendue par l'école vue en tant qu'institution. Les élèves qui seront présents en classe faute de moyens de suivre l'avancée du programme de chez eux présenteront du retard. L'Ecole étant également vectrice d'égalité, comment y adjoindre la fraternité ? Faut-il que le professeur s'efface derrière l'entraide entre les élèves présents virtuellement et ceux présents physiquement afin qu'ils ne se sentent pas désocialisés ? Ne faudrait-il pas repenser le format de cours magistral usuellement mis en place au lycée ? Comment ne pas exclure ceux absents physiquement ? Comment ne pas stigmatiser ceux présents ? Comment aider ces derniers à rattraper leur retard ? Que peut-on imaginer comme format d'enseignement d'habitude impossible à mettre en place ? Faut-il privilégier la classe inversée pour ne pas discriminer ceux qui seraient peu présents physiquement ? Ne faut-il pas repenser les expériences de sciences physiques vers des expériences écologiques réalisables chez soi ? etc etc etc. Beaucoup de questions sur lesquelles je vous engage à réfléchir pour avoir des idées originales à proposer le jour J ainsi qu'avec vos futur.e.s collègues !

Enfin, je vous rappelle qu'il s'agit de la **dernière impression** que vous allez laisser sur le jury lors de cet entretien d'embauche, donc prenez bien le temps d'y réfléchir entre deux rédactions de plan pour laisser la meilleure dernière impression possible ☺

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Cf Biblio du compte-rendu précédent pour ce qui est illustration sur réseau 2D (H-Prépa matériaux inorganiques p. 79-80), logiciels (ChimGéné, Vesta), utilisation de modèles moléculaires et pistes expérimentales.

Pour en savoir plus sur les défauts :

- Avec une très jolie iconographie, le **Dorlot** p. 64-71
- PUF Collongues Solide cristallin
- BUP 961 Fleury
- Smart and Moore

LC 17 Titre : Solides crisallins

Présentée par : Xavier Dumoulin

Correcteur : Nicolas Debons

date : 24/04/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Cours Aurélien Chapitre 12			
Expérience de Chimie	Dunac, Le Maréchal	Dunod 2019	
https://www.youtube.com/watch?v=QdwKhbtzsug			

Plan détailléNiveau choisi pour la leçon : CPGE

Prérequis :

- Interactions de VdW,
- Liaisons H,
- Liaisons (ionique, covalente)
- Solubilité
- électrons de valence

Plan :

- I/ Modèle du cristal parfait,
- II/ Propriétés des mailles cristallines : la maille CFC du cuivre,
- III/ Diversité des cristaux et des propriétés

Plan détaillé :

Intro : L'état solide comporte des solides amorphes qui sont des liquides figés (les verres ou les polymères par exemple), et les solides cristallins qui présentent un ordre plus important. C'est à cette dernière famille que nous allons nous intéresser.

Pour sentir cette structure ordonnée on peut faire une première expérience :

EXPERIENCE : Cristaux de $CuSO_4$

Faire chauffer de l'eau à 90°C (pour augmenter la solubilité et obtenir solution sursaturée). La saturer en $CuSO_4$. Placer un caillou afin de permettre aux cristaux de germer (abaissement local de l'énergie potentielle). Laisser refroidir : les cristaux sont prêts en 2h environ.

<https://www.youtube.com/watch?v=ypZtH0mvPxE>

<https://www.youtube.com/watch?v=QdwKhbtzsug>

On observe une structure macroscopique ordonnée. Peut-on expliquer cette structure par une organisation microscopique ?

I/ Modèle du cristal parfait

1) Structure cristalline : formalisme

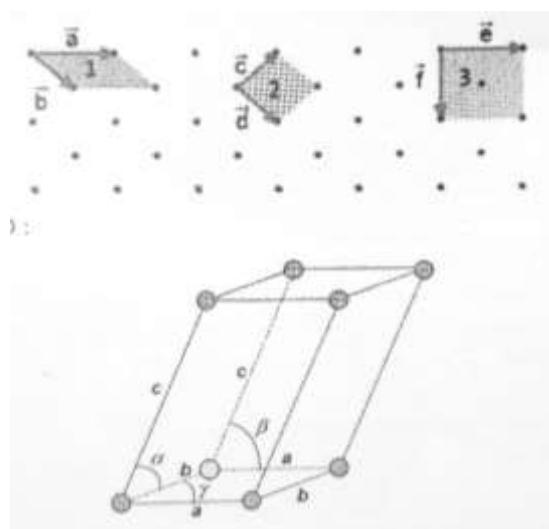
Dans toute cette leçon on se placera dans le modèle du cristal parfait. Autrement dit on supposera que les cristaux s'organisent selon une structure parfaitement régulière et répétable à l'infini dans les trois directions de l'espace.

On va donc commencer par donner toute la phénoménologie nécessaire à l'étude du cristal parfait. On va dire qu'un cristal est défini par deux choses : Un motif et un réseau.

Définition : Un réseau est un ensemble infini de points appelés noeuds se répétant de manière régulière dans les trois directions de l'espace.

Le réseau est un objet mathématique qui traduit la tri-périodicité spatiale de l'agencement des atomes dans un cristal. On peut donc le décrire de façon équivalente par un ensemble de trois vecteurs ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$). Deux noeuds se déduisent l'un de l'autre par une translation $n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$ avec l, m, n entiers.

Définition : Le parallélogramme ou le parallélépipède défini par ces vecteurs est appelé maille du réseau.



Reste à définir le motif pour définir complètement le cristal

Définition : Le motif est la plus petite entité physique (atome, molécule, groupe d'ions) qui se répète par translation et permet ainsi d'obtenir le cristal en entier.

Exemples : Dans le cas du cristal de Fer, le motif est un atome de fer. Pour $NaCl$, le motif est un cation sodium et un anion chlorure à une distance bien définie. Dans le cas de la glace, le motif est une molécule d'eau

TR : On est resté ici très général pour simplement donner le formalisme. On peut l'appliquer au cas particulier de différents cristaux pour comprendre les propriétés de la maille cristalline

2) Empilement compact de sphères dures : présentation des mailles

Dans le modèle qu'on a pris, on suppose que le solide est constitué de sphères dures impénétrables et indéformables. L'idée est de voir comment réaliser un empilement de sphères dures le plus compact possible.

On peut faire un premier plan A de sphères toutes tangentes les unes aux autres. On peut ensuite au-dessus de ce plan mettre un second plan B dont les sphères se mettront dans les enclaves du premier. A ce deuxième plan se superpose enfin un troisième plan C dont les sphères vont également se placer dans les enclaves du second sans pour autant se placer comme celles du premier plan. La seule possibilité pour un autre plan de se mettre au-dessus du troisième est de se placer comme le premier plan A.

SIMULATION : Utiliser ChimGéné pour montrer les empilements.

TR : On appelle ce type d'agencement, un empilement de type ABC. Un tel empilement correspond à une maille dite Cubique à Faces centrées (CFC) avec des nœuds aux sommets et au centre de chaque face du cube. On va en étudier les différentes propriétés

II/ Propriétés des mailles cristallines : La maille CFC du cuivre.

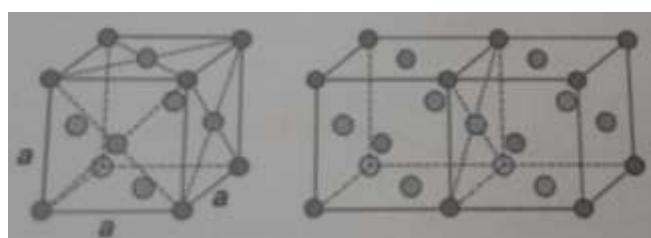
1) Définitions

Dans cette partie on considère que les nœuds des mailles sont occupés par des sphères de rayon r . On note a le paramètre de la maille.

Définition : On appelle population ou multiplicité de la maille, le nombre de motifs appartenant en propre à la maille.

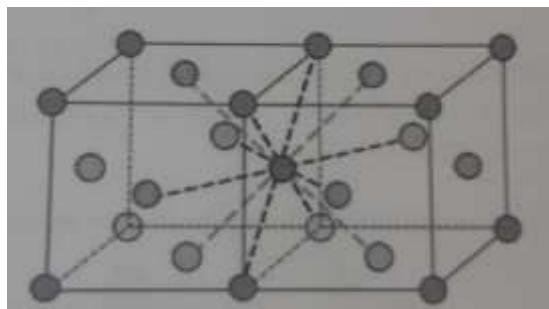
Pour le cuivre : $p = 6 * \frac{1}{2} + 8 * \frac{1}{8} = 4$. En effet, on a un motif au centre de chaque face donc 6 motifs au total. Chaque face est en contact avec deux mailles. Donc sur une maille, les 6 motifs des faces comptent pour 3. Il y a aussi un motif pour chaque sommet donc 8 motifs. Chaque sommet est en contact avec 8 mailles donc sur une maille chaque sommet compte pour 1.

Dans une maille CFC il y a au total 4 motifs par maille



Définition : On appelle coordinence pour un motif le nombre de plus proches voisins de ce motif.

La coordinence de la maille CFC vaut 12.



Propriété : Condition de tangence. Dans une maille cristalline, on a dit que les sphères dures les plus proches les unes des autres sont en contact tangent et les nuages électroniques des entités motifs ne s'interpénètrent pas.

Sur la maille CFC, sur la diagonale d'une face (face de longueur a) la condition de tangence entraîne : $a\sqrt{2} = 4r$. Poser Pythagore sur une face pour le faire proprement.

TR : Quelles sont les conséquences des caractéristiques de la maille CFC sur ces propriétés macroscopiques ?

2) Compacité et masse volumique

La compacité définit la quantité d'espace occupée par les sphères dans la maille. On va alors se rendre compte que la masse volumique du motif n'est pas la masse volumique du cristal.

En effet si on définit la compacité comme le rapport $C = \frac{V_{sphères}}{V_{Maille}}$ alors pour une maille CFC on a :

$C = \frac{p * \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$. En appliquant la condition de tangence, on a $C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74$. Dans une maille CFC, 74% du volume de la maille est occupée.

Comme on n'occupe pas tout l'espace, dans la détermination de la masse volumique, on doit considérer ces espaces vides.

Ainsi, si on définit la masse volumique du cristal comme $\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = p * \frac{M_{motif}}{N_A * V_{maille}}$ avec M_{motif} la masse molaire du motif considéré.

Dans le cas du cuivre on a un paramètre de maille qui vaut $a = 362pm$ et $M_{motif} = 63.546 g.mol^{-1}$. On en déduit donc qu'en théorie on a $\rho_{th} = 8.90 g.cm^{-3}$. Dans la littérature on donne $\rho = 8.96 g.cm^{-3}$.

EXPERIENCE : On propose de réaliser la mesure de cette masse volumique. Suivre Flore Dunac et Jean-François le Maréchal. Expériences de chimie, Dunod 2019.

Pour cela, on place une masse connue de copeaux de cuivre dans une fiole jaugée. Compléter avec de l'eau. Peser la masse d'eau et remonter à la masse volumique par : $\rho = \frac{m_{cu}}{V_{cu}}$ avec $V_{cu} = V_{fiole} - \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}$. ATTENTION la masse volumique de l'eau dépend de la température. Bien agiter pour éviter le piégeage de l'air.

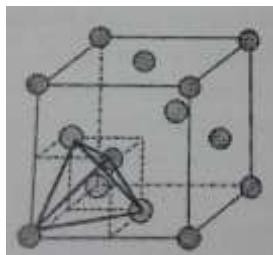
TR : Ici, la compacité du cristal vaut 74% puisqu'on a une maille CFC. Cela veut dire qu'il reste 26% d'espace vide. Dans cette espace peuvent se glisser des espèces dans les sites interstitiels.

3) Sites interstitiels.

On distingue deux types de sites interstitiels :

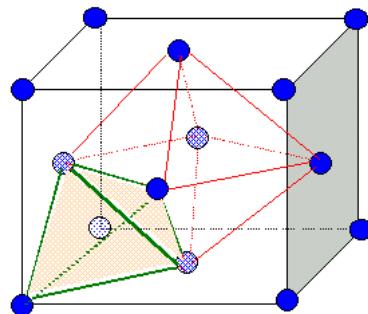
Les sites tétraédriques qui se situent au centre d'un tétraèdre défini par 4 atomes de la maille. Les sites tétra sont au centre des 8 cubes d'arête $\frac{a}{2}$ qu'on peut voir dans le cube. Faire dessin au tableau.

Pour info : en travaillant le long d'une diagonale le long d'un petit cube pour obtenir la condition



$$\text{de tangence : } r + r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Les sites octaédriques qui se situent au centre d'un octaèdre défini par 6 atomes de la maille. Dans un CFC on a en propre dans chaque maille 4 sites octaédriques.



Source image : <http://www.chimix.com/an12/cap12/ag5.html>

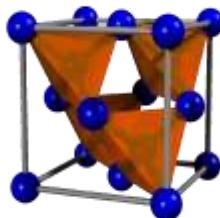
La taille du site octaédrique est définie par le rayon r_0 de la plus grosse sphère dure qui peut s'y loger. Si l'on regarde le long d'une arête on a la condition de tangence : $2r_0 + 2r = a$.

TR : On peut typiquement observer le remplissage de ces sites dans différents types de cristaux comme des alliages de métaux ou dans le sel de table. On se propose justement maintenant d'étudier ces différents types de cristaux et comment ces phénomènes microscopiques se reflètent à l'échelle macroscopique.

III/ Diversité des cristaux et des propriétés

1) Cristaux covalents

Dans le cas du diamant, on constate que 4 atomes de carbone se sont insérés dans la moitié des sites tétraédriques de la maille CFC de carbone. (Source image Wikipédia)



Dans le cas du diamant, on a un matériau très rigide, et isolant. On peut comprendre ces propriétés par l'aspect de la maille.

En effet, la coordinence des atomes de carbone vaut 4 soit le nombre d'électrons de valence de l'atome. Chaque atome met en jeu ses 4 électrons de valence pour effectuer une liaison : Il n'y a pas d'électron libre et donc pas de conduction du courant.

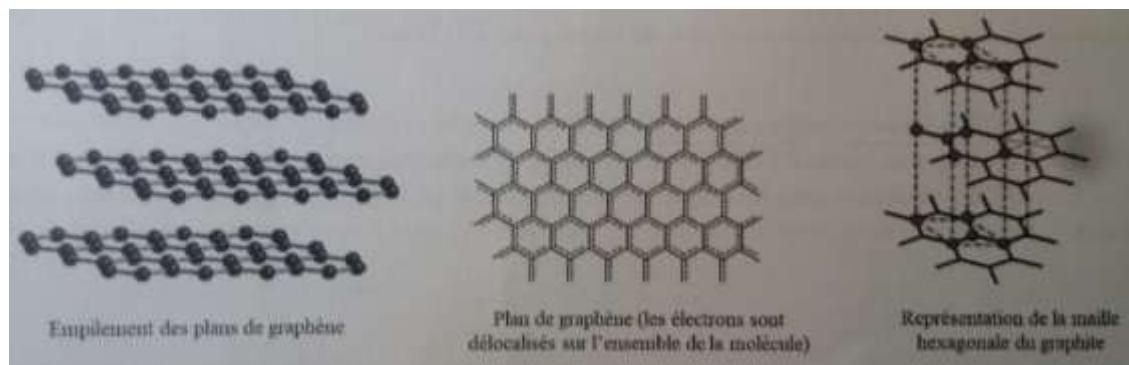
Pour la rigidité du matériau, on n'a que des liaisons covalentes entre les atomes. On a donc des liaisons très localisées et fortes ($300\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Pour mettre en évidence l'importance de l'agencement on peut regarder une autre variété allotropique, c'est-à-dire une autre forme cristalline du carbone : le graphite.

Dans le cas du graphite, on a des empilements de mailles hexagonales compactes liées entre elles par des liaisons de VdW faibles et faciles à casser d'où la friabilité du matériau. On remarque aussi que des doubles liaisons peuvent se délocaliser d'où la conductivité dans 2 dimensions de l'espace du matériau.

MONTRER MAILLES DIAMANT ET CARBONE SUR VESTA OU CHIMIEGENE

	Diamant	Graphite
Température de changement d'état	3500°C (fusion)	3642°C (sublimation)
Dureté	Extrêmement dur	Friable
Aspect	Transparent	Noir opaque
Propriétés électriques et thermiques	Isolant	Conducteur dans 2 directions de l'espace ; isolant dans la troisième direction



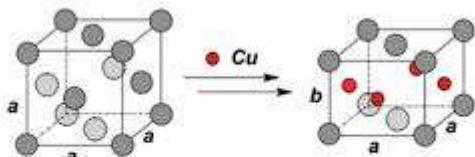
TR : Ce n'est pas le seul type de cristal dans lequel on observe la présence d'atomes dans les sites interstitiels

2) Propriétés des métaux

Un des métaux les plus connus reste l'acier utilisé dans de nombreux domaines de l'industrie. L'acier est en réalité un alliage de différents métaux. On distingue deux types d'alliage :

Alliage d'insertion : Des atomes ou des ions suffisamment petits peuvent occuper les sites interstitiels de la maille. Plus on rajoute d'atomes dans ces sites, plus le glissement entre les plans de glissement est difficile et les propriétés mécaniques sont renforcées. Pour l'acier, plus on veut un acier résistant et dur, plus on introduit d'atomes de carbone dans les sites.

Alliage de substitution : on remplace certains atomes du réseau hôte par des atomes d'un autre élément (ex : AgCu). Ces alliages sont possibles lorsque les éléments cristallisent dans le même type de maille et que leurs rayons sont comparables.



La maille FCC de l'argent (gauche) et la maille du composé AgCu (droite), avec une des dimensions de la maille qui est raccourcie du fait de la taille plus petite des atomes de cuivre.

On fait ces alliages pour jouer sur les propriétés des métaux tels que leur conductivité ou leur malléabilité.

CCL : L'étude de la structure cristalline microscopique permet d'interpréter les propriétés macroscopiques des solides cristallins tels que la conductivité ou la dureté d'un matériau.

On aurait aussi pu s'intéresser à un cristal dans lequel on a des liaisons ioniques ou un cristal dont les sites octa étaient occupé comme le chlorure de sodium ou le sel de table (Ici je ne l'ai pas fait parce que je n'aurais pas eu le temps je pense).

Questions posées

Pourquoi avoir choisi les cristaux covalents et métalliques au dépend des cristaux ioniques ?

Plus intéressant dans le choix de ton plan.

Variétés allotropiques du carbone notions intéressantes

Pourquoi il y a deux variétés allotropiques ?

Cela dépend des conditions thermodynamiques : carbone graphite majoritaire dans les conditions standards de pression et de température

Le diamant se forme à quelles conditions ?

Haute pression

Quelle interaction de VdW dans le graphite, ordre de grandeur ?

Interactions de London, entre 10 et 50 kJ/mol

On parle aussi de pi-stacking

Diamant non conducteur, pourquoi ?

Les électrons sont engagés dans la formation des liaisons covalentes

Comment sont préparés les alliages, sur quoi se basent-ont ?

Utilisation des diagrammes binaires

Jusqu'à quel pourcentage de carbone je peux aller dans l'acier ?

Quelques pourcents de carbone – 10% c'est de la fonte

Avez-vous d'autres idées d'alliages ?

Dans les semi-conducteurs

Alliages Nickel-Chrome

Comment fait-on des cristaux de silicium ?

On fait pousser des cristaux : procédé Schokraski (je ne suis pas sûr de l'orthographe)

Masse volumique de l'eau « à la bonne température », cela veut dire quoi ?

Prendre une valeur tabulée à la bonne température

Comment varie-t-elle en fonction de la température ?

Expérience : eau chaude en haut et eau froide en bas

Dans l'eau les molécules se distancient au fur et à mesure que la température augmente ?

On n'aura jamais la réponse à cette question

Explication de la manipulation de la détermination de la masse volumique du cuivre ?

Mettre le cuivre à la bonne couleur

De quelle couleur sera la solution à la fin ?

Pas d'oxydation du cuivre

En quoi consiste l'expérience du sulfate de cuivre ? Pourquoi l'avoir choisie pour introduire le chapitre ?

Apparition d'une notion d'ordre : la poudre n'est pas organisée alors que le cristal l'est fortement. Il s'agit d'une expérience simple en la laissant posée deux-trois heures ?

Que pourriez-vous faire de ces cristaux ?

Mesure de la température de fusion sur banc Kofler.

Quelle est cette température ?

Pourquoi y a-t-il des reflets ?

Pourquoi il n'y a pas un unique parallélépipède ?

Défauts

Est-ce que le solide cristallin présenté est un solide réel ?

Non il s'agit du modèle du cristal parfait

Quelles sont les limites à ce modèle ?

Rupture de périodicité

Défauts

Défauts tridimensionnels, bidimensionnels, unidimensionnels : auriez-vous des exemples ?

Précipités, dislocation ou inclusion en 3D

Joint de grain en 2D

Qu'est-ce que le paramètre de maille ?

Dans le cas d'une CFC, c'est la longueur de l'arête du cube

C'est ce que l'on mesure en diffraction de rayons X mais il a plusieurs paramètres de maille

Dans le cas d'une maille rhomboédrique ?

On s'en fiche

Dans quelle technique ce paramètre est important ?

Comment caractériser les cristaux ?

Diffraction de rayons X

De quand date cette technique ? en 1900

Des noms ? Bragg -> relation de périodicité

Est-ce qu'il y a qu'une période dans un cristal ? Non, tridimensionnel

Comment sait-on si l'empilement est ABA ou ABC ? Est-ce que quelque chose influence le type d'empilement ?

L'expérience qui le montre.

Avez-vous un exemple d'empilement hexagonal compact ? Graphite

Aurions-nous pu anticiper cet empilement ? Apport d'énergie pas suffisant pour faire une CFC

Comment faire quand on ne voit pas dans l'espace pour cette leçon ?

Logiciel gratuit ; modèles moléculaires (seule solution 3D)

Vous auriez préféré le logiciel ou les modèles moléculaires ?

Les deux, c'est mieux et cela permet de varier les rythmes

Source : « Aurélien Bailly, Chapitre 12, Solides cristallins », c'est un livre ?

Cours en ligne

Quelles activités pluridisciplinaires pourriez-vous envisager dans cette leçon ?

Anglais : articles de recherche

Mathématiques : en première pour la géométrie dans l'espace

Physique : diffraction de rayons X

Biologie : en géologie ADN également pour la SVT

**Seulement en géologie, auriez-vous un deuxième exemple ? Prix Nobel assez-particulier ?
(Dans les années 50)**

ADN : utilisation de rayons de X pour des cristaux de protéines (lien avec la SVT)

Il existe différentes techniques permettant de cristalliser des protéines

Quel cadre pour un voyage scolaire pour illustrer cette leçon ? Est-ce qu'un voyage serait intéressant ?

Milieu montagneux pour la géologie

Cristaux de sel

Allotropie pour le carbone, connaissez-vous un autre matériau commun présentant différentes variétés allotropiques ? Où les trouve-t-on ?

La glace.

Pourquoi la glace flotte ? Densité inférieure à celle de l'eau

Commentaires

Commentaires :

- Leçon un peu rude car il faut se taper toutes les définitions
- Vidéo du début est très bien car simple (mais le faire en vrai si c'est possible)
- Il est possible et il faut ajouter de l'iconographie
- Tic de parole : beaucoup « voilà »

Expérience 1 - Titre : Synthèse de cristaux de CuSO₄**Référence complète :** Cf Intro CR plus haut

Équation chimique et but de la manip : But de la manip : montrer qu'on a un ordre à l'échelle macroscopique

Modification par rapport au mode opératoire décrit : En raison du confinement, cette expérience n'a jamais été effectivement réalisée

Phase présentée au jury : Mélange des grains de sulfate de cuivre dans la solution sursaturée. On montre ensuite ce qu'on a obtenu après avoir attendu plusieurs heures en préparation

Durée de la manip : ~2h

Expérience 2 - Titre : Mesure de la masse volumique du cuivre**Référence complète :** Flore Dunac et Jean-François le Maréchal. Expériences de chimie Dunod 2019

Équation chimique et but de la manip : But vérifier que la masse volumique calculée théoriquement à partir du modèle du cristal parfait correspond bien à celle qu'on mesure en réalité.

Modification par rapport

au mode opératoire décrit : Idem, en raison du confinement cette expérience n'a pas été réalisée

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Introduction de l'eau dans la fiole jusqu'au trait de jauge et peser de la fiole remplie. Avec un tableur ou un programme python on rentre les valeurs et on obtient directement les mesures avec les incertitudes

Durée de la manip : 5-10 minutes en préparation pour le faire bien. 1-2 minutes devant le jury.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Vous êtes actuellement professeur en lycée. Les élèves doivent être présents (obligation de présence) alors que les notes ne comptent plus. Comment les motiver pour venir en cours tout de même ?

Réponse proposée : *Les connaissances seront potentiellement utiles pour les années supérieures.*

Les prochaines semaines seront en effectifs réduits donc développement d'activités réalisables plus facilement avec ce type d'effectif (expériences, analyse de document avec débat).

Commentaires du correcteur :

Cette période actuelle est peut-être amenée à durer ou à se répéter.

Il peut être intéressant de se projeter dans son futur métier de professeur.

Recréer une cohésion de la classe en utilisant les nouvelles technologies.

LC 18 Titre : Corps purs et mélanges binaires

Présentée par : Nathan Vaudry

Correcteur : Yann Arribard

Date : 06/02/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Corps pur, équilibre de phase grâce à l'enthalpie libre, aux potentielles chimiques et à la variance, sur une courbe d'équilibre et le point triple.

Diagramme binaire liquide/solide : miscibilité totale ou nulle des solides. Point indifférent, solidus, liquidus, eutectique, composé défini à fusion congruente.

Théorème des moments chimiques, théorème de l'horizontale.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan est correct mais les titres des parties II et III n'illustrent pas de transition claire avec la partie I. Chaque partie et sous partie était illustrer par un exemple ce qui est bien. Cependant les deux expériences étaient regroupées sur la fin de la partie II et la partie III.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Lors de la démonstration théorique de l'équilibre entre 2 phases par les potentiels chimiques, il faut mieux décrire les grandeurs utilisées

Le calcul des quantités en masse avec le théorème des moments chimiques est bien fait.

Dans l'ensemble des diagrammes, attention au jonglage entre les fractions massiques et fractions molaires qui ne sont pas clairement présentés à chaque fois.

L'exemple des brasures pour l'application des eutectiques est moyennement maîtrisé.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Mélange phénol/menthol : pour illustrer la fusion des solides après le mélange. La manipulation n'a pas de place claire dans la progression de la Leçon. La manipulation (sur la paillasse centrale !) a été faite en direct mais l'évolution du système étant lente, on a dû retourner au résultat plus tard. Il aurait fallu présenter à côté le résultat d'un mélange fait en préparation pour voir la différence.

Expérience 2 :

Mélange Sn/Pb : utiliser pour illustrer l'eutectique par la présence d'un palier de température dans une courbe d'analyse thermique (refroidissement). L'expérience n'a pas été expliquer, seulement les résultats ont été présentés car la manipulation est trop longue pour être faite en direct.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

« Vous êtes témoin lors de séances de travaux pratiques de l'exclusion d'un élève en situation de handicap de son groupe. Comment réagissez-vous ? »

Ne pas oublier de répondre de façon graduelle : d'abord discussion avec les élèves concernés puis les collègues et le personnel concerné du lycée puis l'administration quand ça devient grave. Si on dit quelque chose de bizarre dans la précipitation, il faut rester concentré.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Pour illustrer la transition de phase des corps purs :

Sois faire une courbe d'analyse thermique de l'eau (pas de bibliographie)

Sois étudier l'équilibre de vaporisation de l'eau (http://www.unilim.fr/pages_perso/frederic.louradour/Lv.PDF, la manipulation doit exister dans une livre mais je n'en connais pas)

LC n°18 Titre : Corps purs et mélanges binaires

Présentée par : Nathan Vaudry

Correcteur : Yann Arribard

date : 06/02/2020

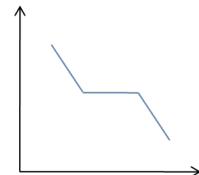
Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie PSI		DUNOD 2014	
Florilège de chimie pratique	Daumarie		
Site lycée Champollion PSI			

Plan détaillé

Niveau : CPGE

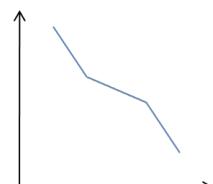
Pré-requis : - États de la matière, paliers de changement d'état
 - Enthalpie libre standard, potentiel chimique, variance
 - Fractions molaires, massiques



I/ Corps purs

Intro : palier de changement d'état

Corps pur : corps composé d'une seule espèce chimique



1) Potentiel chimique

Exemple : équilibre $H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)}$

$$dG = \mu^l dn_l + \mu^s dn_s \quad dn_l + dn_s = 0$$

$$dG = (\mu^l - \mu^s) dn_l \quad \text{Or } dG = 0$$

$$\rightarrow \mu^s(T, P) = \mu^l(T, P)$$

Or $P = f(T)$ et $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ $\rightarrow T$ constante

2) Variance

Def : Nombre de paramètres intensifs indépendants que l'on peut fixer.

Paramètres intensifs : $X = \{P, T, x_{H_2O}^l, x_{H_2O}^s\}$

Relations : $Y = \{x_{H_2O}^l = 1; x_{H_2O}^s = 1; \mu^l = \mu^s\} \rightarrow v = 4-3 = 1$

3) Point triple

$X = \{P, T, x_{H_2O}^l, x_{H_2O}^s, x_{H_2O}^g\}$

$Y = \{x_{H_2O}^l = 1; x_{H_2O}^s = 1; x_{H_2O}^g = 1; \mu^s = \mu^l; \mu^l = \mu^g\}$

$$v = 5-5 = 0$$

II/ Miscibilité totale [10'40]

Mélange binaire = mélange de 2 composés qui ne réagissent pas entre eux.

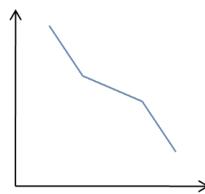
1) Courbes d'analyse thermique

Courbe d'analyse thermique Cu-Ni :

$$X = \{T; w_{Ni}^l; w_{Ni}^s; w_{Cu}^l; w_{Cu}^s\}$$

$$Y = \{w_{Cu}^l + w_{Ni}^l = 1, w_{Cu}^s + w_{Ni}^s, \mu_{Cu}^s = \mu_{Cu}^l, \mu_{Ni}^s = \mu_{Ni}^l\}$$

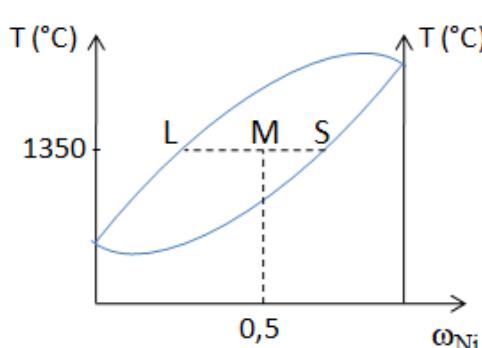
$$v = 5-4 = 1$$



2) Diagramme binaire (tracé sur ChimGéné)

Théorème de l'horizontale :

Théorème des moments chimiques :



$$\frac{m^l}{m^s} = \frac{\dot{M}_S}{\dot{L}_M} = \frac{\omega_s - \omega_M}{\omega_M - \omega_L} = \frac{0,8 - 0,5}{0,5 - 0,4} = 3$$

$$m_{Cu} = m_{Ni} = 100 \text{ g}$$

3) Mélange non idéal

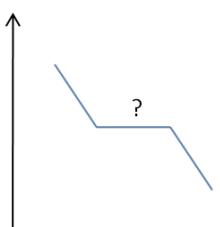
Cu-Au ($x_{Au} = 0,56$)

→ point indifférent

$$X = \{T, \omega_{Cu}, \omega_{Au}\}$$

$$Y = \{\mu_{Cu}^l = \mu_{Cu}^s, \mu_{Au}^l = \mu_{Au}^s, \omega_{Cu}^l + \omega_{Au}^l = 1\}$$

$$v = 3-3 = 0$$



Expérience : phénol-menthol.

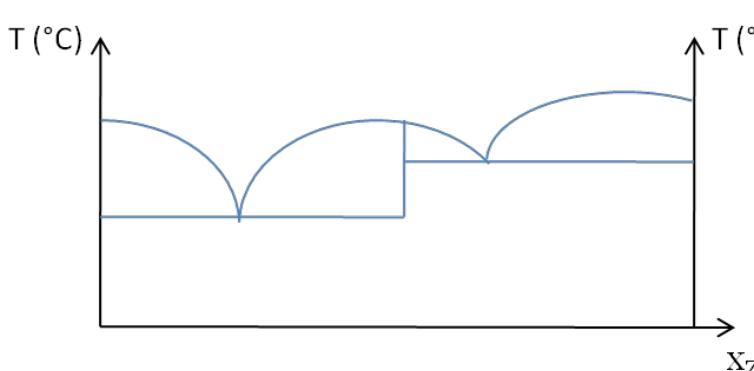
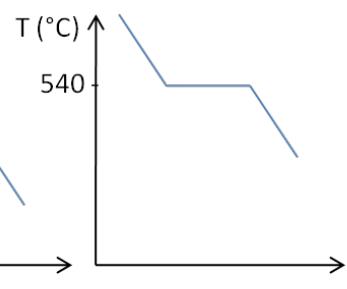
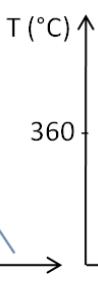
III/ Miscibilité nulle [28']

1) Eutectique

Application : Brasure douce Sn-Pb

2) Composé défini

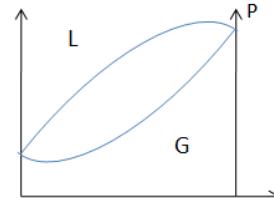
Exemple : MgZn



Applications : GaAs : semi-conducteur

Fe₃Al / Ni₃Mn : ferro-magnétiques**Questions posées**

Quel est l'effet des variations de pression ? Pouvez-vous représenter un diagramme binaire isotherme ? →



Est-ce que les liquides sont toujours miscibles ?

Non

Comment passer d'une fraction massique à une fraction molaire ?

$$x_A = \frac{w_A}{w_A + (1-w_A) \frac{M_A}{M_B}}$$

Que se passe-t-il s'il y a réaction entre composés ?

Risques chimiques ?

Qu'est-ce qu'une brasure ?

Expliquez le salage des routes ?

Quelle est la quantité optimale de sel ?

Il en faut plus que la composition eutectique

On peut faire ça en CPGE ?

/!\ phénol dangereux → utiliser une flexcam

Commentaires

Expérience 1 - Titre : Diagramme binaire d'un mélange plomb étain

Référence complète : Daumarie p 164

Équation chimique et but de la manip : Acquérir la courbe de refroidissement d'un mélange plomb-étain (immiscible à l'état solide), pour plusieurs rapport de mélange, en les faisant passer de l'état liquide à l'état solide, afin de tracer le diagramme binaire.

Remarques : Pour faire fondre le mélange, ne pas hésiter à rapprocher la flamme le plus près possible du godet, et à "touiller" le mélange avec la pointe du thermocouple.

**/ ! ** L'acquisition de la température se fait pendant la phase de refroidissement, donc le mélange va "emprisonner" le thermocouple en se solidifiant, donc il faut le re-faire fondre pour libérer le thermocouple (qu'il faut alors très vite "gratter" avec une spatule métallique pour retirer le métal qui peut rester collé).

Ne pas jeter les métaux après la manip : ils coûtent cher et peuvent resservir.

Les deux solides sont immiscibles, mais à une échelle potentiellement microscopique. Ne pas s'étonner, donc, de ne pas voir deux phases à l'oeil nu à l'état solide.

Phase présentée au jury : Lancer le chauffage d'un des mélanges 5 minutes avant le début de la leçon, de sorte qu'il soit fondu au moment où la leçon débute. On peut alors couper le chauffage et "lancer" l'acquisition de la courbe d'analyse thermique. Les autres courbes sont faites en préparation.

Durée de la manip : Compter 15-20 minutes par mélange pendant la préparation. 1 minute pendant la leçon pour lancer la dernière.

Expérience 2 - Titre : Mélange phénol-menthol

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : Manip qualitative. En mélangeant du menthol avec du phénol (tous deux solides à température ambiante), on obtient un liquide. Ceci illustre l'abaissement cryoscopique. Faire ça dans une coupelle sous la flexcam.

Remarques : Le phénol est un peu toxique. Eviter d'en respirer trop.

Durée de la manip : 1 minute

Compétence «Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté»

Question posée : Vous êtes témoin de l'exclusion d'un élève en situation de handicap, comment réagissez-vous ?

Réponse proposée : La réponse apportée doit être graduée en fonction de la gravité de la situation et de la nature du handicap. L'élève handicapé peut bénéficier d'aménagements spécifiques, qui doivent être déterminés avec l'aide de la direction et de l'infirmière scolaire. Les autres élèves seront amenés à coopérer pour permettre d'intégrer au mieux l'élève handicapé.

LC 18 Titre : Corps Pur et Mélange Binaire

Présentée par : Rémy BONNEMORT

Correcteur : N. LEVY

Date : 06/05/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le contenu de la leçon est bien balisé par le programme de CPGE. J'attire l'attention sur deux points essentiels : condition d'équilibre entre deux phases et variance. Cette leçon est l'occasion d'illustrer ces deux points.

Ensuite sur le contenu des binaires : être bien au clair sur les différents types de diagramme selon deux catégories : miscibilité nulle / miscibilité totale

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Parfait ; l'ensemble est cohérent, bien mené et complet.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

L'exemple avec application sur l'utilisation du théorèmes des moments chimiques fut, à mon avis, trop fastidieux. S'il habille la leçon, celui-ci doit être concis avec un support sur slide par exemple.

Pour le reste, votre rigueur d'écriture de la thermochimie fait plaisir à voir ; c'est souvent sur ce point que les leçons de thermochimie présentent une faiblesse (dépendance de T, P ? standard, pas standard ? grandeur de réaction ou variation ? etc etc ...)

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Mélange menthol/phénol : RAS purement illustratif

Expérience 2 :

Mélange Pb/Sn : analyse thermique : courbe de refroidissement, mise en évidence d'un eutectique.

Cette expérience est l'occasion d'illustrer pratiquement comment on obtient des binaires. Donc à commenter et à réaliser.

Il faut par contre bien prévoir le temps de fusion afin de présenter cette expérience au bon moment et donc de la lancer suffisamment à l'avance.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Tu demandes le carnet de correspondance à un élève qui refuse de te le donner. Comment gérer la situation ?

Points essentiels : être ferme mais pas « jusqu'au boutiste ». Donc si le refus est « tenace », différer par une convocation en fin de cours avec un délégué. Selon l'échange, un signalement auprès du CPE est envisageable.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

JCE 1990 p. 156 : mélange phénol-menthol (2 solides) donne un liquide.

LC 18 Titre : Corps purs et mélanges binaires

Présentée par : Rémy BONNEMORT

Correcteur : Nicolas LEVY

date : 06/05/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie Tout en un PCSI	Fosset et al	Dunod (2016)	[1]
Florilège de Chimie pratique	Daumarie	Hermann (2002)	[2]
Dictionnaire de physique	Taillet	De Boeck (2017)	[3]
Chimie tout en un PC	Fosset et al	Dunod (2016)	[4]

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : CPGE (PSI)

Prérequis :

- Premier principe de la thermodynamique
- Potentiels thermodynamiques
- Identité thermodynamique pour un systèmes monophasé de composition variable

Expériences :

- Courbe d'analyse thermique d'un mélange plomb-étain
- Mélange phénol/menthol

Introduction :

Lancement de la courbe de refroidissement pour un mélange étain/plomb [2]p.164

Faire l'acquisition des courbes de refroidissement en préparation (compter 15-20 minutes pour chaque courbe)

Lancer le chauffage d'un mélange 5 minutes avant le début de la leçon, de sorte qu'il est fondu au moment où la leçon commence.

Couper le chauffage et lancer l'acquisition de la courbe d'analyse thermique.

L'objectif de cette leçon va être de mettre en parallèle les changements d'états des corps purs et des mélanges pour en identifier les différences fondamentales.

Nous allons étudier notamment l'équilibre entre deux constituants chimiques A et B au cours d'un changement de phases. De plus, nous limiterons notre étude aux transformations isobares (pression constante) car pour l'étude de phases condensées, la pression ne joue pas un rôle essentiel et elle est souvent fixée par l'atmosphère extérieure.

[3] En thermodynamique, une *phase* désigne un arrangement des constituants d'un milieu dans lequel les propriétés mécaniques, thermodynamiques, électriques et magnétiques varient continûment.

1) Changement d'état d'un corps pur

[3] On appelle *corps pur* est constitué d'un seul type de composants (molécules ou atomes).
On distingue les corps simples qui sont des corps purs contenant qu'un élément (H_2) des corps composés (H_2O).

a. Potentiel chimique et condition d'équilibre

On connaît l'identité thermodynamique liée à l'enthalpie libre qui donne :

$$dG = -SdT + VdP + \mu^*dn$$

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^*(T, P^0) + RT \ln \alpha_i$$

Dans cette expression l'astérisme est utilisé pour parler d'un corps pur.

On étudie un équilibre solide liquide (par exemple l'équilibre eau liquide/glace) : $H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$

Par extensivité de l'enthalpie libre et à température et pression constante, on a :

$$dG = \mu_s^* dn_s + \mu_l^* dn_l$$

De plus pour un système fermé, $dn_s + dn_l = 0$

$$\text{Donc, } dG = (\mu_l^* - \mu_s^*)dn_l.$$

À l'équilibre (c'est-à-dire à pour qu'il y ait coexistence des deux phases),
 $dG = 0$ et $dn_l \neq 0$, donc $\mu_l^*(T, P) = \mu_s^*(T, P)$

Cette égalité implique qu'il existe une relation entre la pression et la température : $T = f(P)$.

Lien avec le diagramme (P,T) de l'eau : équilibre implique que l'on se déplace sur une frontière. Ainsi, pour une pression fixée (atmosphérique par exemple) il correspond une unique température.

Il est à noter que la coexistence des trois phases (gaz, liquide, solide) n'existe qu'au niveau d'un point du graphique appelé *point triple*.

b. Variance

On appelle *variance* le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur est libre de fixer.

D'un point de vue mathématique, on l'obtient en faisant : $v = X - Y$

X étant le nombre de paramètres intensifs

Y étant le nombre de relations entre ces paramètres

Retour sur le cas de l'équilibre entre l'eau solide et l'eau liquide (lien avec le diagramme (P,T)) :

$$X = \{P, T, w_{H_2O}^l, w_{H_2O}^s\}$$

$$Y = \{w_{H_2O}^l = 1, w_{H_2O}^s = 1, \mu_l^* = \mu_s^*\}$$

Donc la variance vaut $v = 4 - 3 = 1$. On parle d'équilibre monovariant. L'expérimentateur peut fixer un unique paramètre comme la pression ou la température.

Retour sur le point triple (lien avec le diagramme (P,T) :

$$X = \{P, T, w_{H_2O}^l, w_{H_2O}^s, w_{H_2O}^g\}$$

$$Y = \{w_{H_2O}^l = 1, w_{H_2O}^s = 1, w_{H_2O}^g = 1, \mu_l^* = \mu_s^*, \mu_l^* = \mu_g^*\}$$

La variance vaut donc $v = 5 - 5 = 0$. L'expérimentateur ne peut donc fixer aucun paramètre s'il veut observer la coexistence des trois phases.

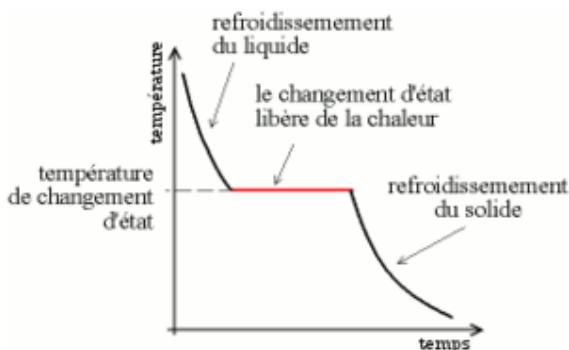
Transition : comment peut-on expérimentalement faire appel à cette notion de variance pour comprendre ce qui se passe lors du refroidissement par exemple d'un liquide ?

c. Courbe d'analyse thermique

Présentation de la courbe d'analyse thermique pour l'étain pur obtenue en préparation.

La courbe d'analyse thermique correspond au tracé de la température d'un système en fonction du temps.

Tracer au tableau l'allure de la courbe d'analyse thermique de l'étain (ou de l'eau) :



On s'attend à une température de fusion de 232°C pour de l'étain pur et de 0°C pour l'eau.

Expliquer qu'on part à haute température d'un liquide seul qui se refroidit peu à peu. Donc $v = 3 - 1 = 2$ mais P fixée par l'extérieur donc seule la température évolue : refroidissement de la phase liquide jusqu'à l'apparition du premier grain de solide. Sur le segment plat, système biphasé donc $v = 1$ mais la pression est fixée donc pas d'évolution de la

température.

À l'autre extrémité du segment, il n'y a plus de liquide, le système est à nouveau monophasé d'où une diminution de la température : le solide refroidit.

Ces courbes d'analyse thermique permettent de tracer les diagrammes (P, fraction massique) comme nous allons le voir par la suite.

Mélange menthol/phénol :

Menthol : irritant et phénol : corrosif, toxique et CMR (manipulation à faire sous hotte)

À partir de deux solides à température ambiante, on obtient un liquide.

Montrer à la flexcam l'évolution.

Prévoir un mélange issu de la préparation au cas où.

Transition : Nous avons étudié que des corps purs mais que se passent-ils dans le cas de mélanges, comme c'est le cas de la manipulation précédente ?

On peut éventuellement montrer la courbe d'analyse thermique d'un mélange autre que l'eutectique et observé qu'il n'y a pas de plateau.

2) Cas de mélanges de solides miscibles

On étudie dans la suite un système binaire (c'est-à-dire constitué de deux constituants), fermé, sans réaction chimique autre que le changement d'état et les deux solides sont parfaitement miscibles. On obtient ainsi des alliages d'insertion ou de substitution.

Nous allons étudier dans un premier temps le cas d'un mélange Cu-Ni

a. Variance et courbes d'analyse thermique

Nous allons déterminer une formule pour la variance : $\nu = 4 - \phi$ où Φ est le nombre de phases.

Cas d'un système monophasé : $X = \{P, T, w_{Cu}^l, w_{Ni}^l\}$ et $Y = \{w_{Cu}^l + w_{Ni}^l = 1\}$ donc $\nu = 4 - 1 = 3$

Cas d'un système diphasé :

$X = \{P, T, w_{Cu}^l, w_{Ni}^l, w_{Cu}^s, w_{Ni}^s\}$ et $Y = \{w_{Cu}^l + w_{Ni}^l = 1, w_{Cu}^s + w_{Ni}^s = 1, \mu_{Cu}^l = \mu_{Cu}^s, \mu_{Ni}^l = \mu_{Ni}^s\}$
donc $\nu = 6 - 4 = 6 - 2 - 2 = 4 - 2 = 2$

Dans tous les cas, il faut supprimer la pression qui est fixée par l'extérieur.

(Diapo) Courbe de refroidissement pour Cu et Nickel

Pour le cuivre seul (courbe 1) : on observe une courbe de refroidissement d'un corps pur dont la température de fusion est $T_1 = 1\ 080^\circ\text{C}$

Pour le nickel seul (courbe 2) : on observe une courbe de refroidissement d'un corps pur dont la température de fusion est $T_2 = 1\ 450^\circ\text{C}$.

La courbe i correspond à une certaine fraction massique de Cuivre, on observe :

Dans un premier temps, la diminution de la température d'un phase liquide contenant à la fois du cuivre et du nickel.

À la première rupture de pente, il y a apparition du premier grain de solide : il y a donc équilibre entre une phase liquide (contenant du cuivre et du nickel) et une phase solide (contenant du cuivre et du nickel)

À la seconde rupture de pente, il y a disparition de la dernière goutte de liquide.

Sur le dernier segment, il y donc qu'une phase solide contenant du cuivre et du nickel.

Transition : On aimerait bien obtenir à l'aide de ces différentes courbes, un diagramme permettant de savoir sous quelle phase se présente le système de façon synthétique. Pour travailler, trois paramètres sont intéressants : la température, la pression ainsi que la fraction massique (puisque il s'agit d'un mélange binaire). Puisque nous travaillons à pression fixée, nous allons tracer des diagrammes binaires isobares.

b. Diagrammes à simple fuseau

(Diapo) Tracé d'un simple fuseau pour le mélange cuivre nickel : représentation avec la fraction massique en Nickel.

Définition du liquidus et du solidus :

Le *liquidus* est une courbe séparant un domaine liquide homogène à un domaine de coexistence entre liquide et solide. Cette courbe permet de remonter à la fraction massique de Ni dans la phase liquide.

Le *solidus* est une courbe séparant un domaine solide homogène à un domaine de coexistence entre liquide et solide. Cette courbe permet de remonter à la fraction massique de Ni dans la phase solide.

(Chimgéné) Tracé du diagramme binaire Cu/Ni

Revenir sur les températures lisibles sur les axes de fractions massiques nulle et entière. On trouve les températures de fusion des deux composés.

Transition : Comment à partir de la composition (donc de la fraction massique) d'un système et du diagramme sommes-nous capables de remonter aux compositions des phases liquide et solide ?

c. Utilisation des diagrammes binaires

Présenter l'utilisation des théorèmes uniquement sur l'exemple et pas de façon générale.

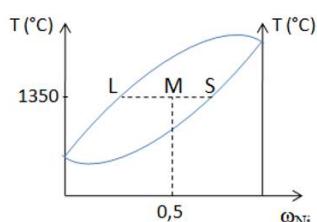
La diapositive permet de le présenter de façon générale.

Pour étudier un système de composition donné, on se fixe sur l'abscisse donnant une certaine fraction massique. Puis ensuite, on étudie l'évolution de ce système en fonction de la température en fixant l'ordonnée sur l'échelle des températures. On obtient un point que l'on fait bouger dans le diagramme lorsque la température est modifiée.

Théorème de l'horizontale : le solidus $w^s(T)$ et le liquidus $w^l(T)$ permettent de remonter aux fractions massiques d'un constituant dans les phases liquide et solide.

Sur une horizontale, la température est fixée et la pression est également puisque nous étudions des diagrammes isobares et la variance vaut 2. Donc, avec ces contraintes, sur une horizontale, tout le système est déterminé.

Théorème des moments chimiques :



Au tableau représenté (sans aucune valeur) un diagramme binaire Cu/Ni de la sorte en précisant bien les points, L, M, S. On fera attention à se placer en fraction massique.

Théorème des moments chimiques : $m^l ML = m^s MS$

Démonstration :

$$\begin{aligned} m &= m^l + m^s = m_{Cu} + m_{Ni} \\ m_{Ni} &= m_{Ni}^l + m_{Ni}^s = w_{Ni}(m_{Ni} + m_{Cu}) = w_{Ni}(m^l + m^s) = w_{Ni}^l m^l + w_{Ni}^s m^s \end{aligned}$$

$$\text{La dernière égalité donne : } m^l(w_{Ni} - w_{Ni}^l) = m^s(w_{Ni}^s - w_{Ni})$$

D'où :

Le théorème des moments inverses : $\frac{m^l}{m^s} = \frac{w_{Ni}^s - w_{Ni}}{w_{Ni} - w_{Ni}^l} = \frac{MS}{ML}$ (aucune valeur n'étant algébrique)

Le théorème des moments chimiques : $m^l ML = m^s MS$

Utiliser ces théorèmes pour l'appliquer à un exemple sur un diagramme simple fuseau comme celui du Au/Ag .

Remarque : on étudie ce diagramme car le fuseau du diagramme cuivre nickel et très plat sur chimgéné et donc difficilement utilisable. On pourrait tout de même faire une analyse avec des outils plus précis.

Partons, par exemple, d'une composition $w_{Ag} = 0,6$ et on considère une masse $m_{Ag} = 100\ g$
Appliquer le théorème de l'horizontale sur diapo.

Théorème des moments :

$$m^l(0,6 - 0,5) = m^s(0,7 - 0,6) \Leftrightarrow m^l \times 0,1 = m^s \times 0,1 \text{ et } m^l + m^s = 167\ g$$

Ainsi, $m^l \times 0,1 = 167 \times 0,1 - m^l \times 0,1 \Leftrightarrow m^l = \frac{167}{2} = 83,5 \text{ g et } m^s = m - m^l = 83,5 \text{ g}$

Théorème de l'horizontale :

$$w_{Ag}^l = 0,5 \text{ et } w_{Ag}^s = 0,7$$

Donc $m_{Ag}^l = 0,5 \times 83,5 = 41,8 \text{ g et } m_{Ag}^s = m^l - m_{Ag}^l = 83,5 - 41,8 = 41,7 \text{ g}$

Et $m_{Au}^s = w_{Ag}^s \times m^s = 0,7 \times 83,5 = 58,5 \text{ g et } m_{Au}^s = 83,5 - 58,5 = 25 \text{ g.}$

d. Diagrammes à double fuseau

Certains diagrammes binaires sont un différents car il se présente sous la forme de deux fuseaux. C'est par exemple le cas du diagramme binaire Cu/Au.

Le point commun au solidus et au liquidus est appelé *point indifférent*. Dans le cas du diagramme étudié il est obtenu pour $w_{Au} = 0,8$ et une température de 881°C .

Ainsi, pour cette composition particulière, le système passe d'une phase liquide (contenant du cuivre et de l'or) à une phase solide (contenant du cuivre et de l'or) sans passer par une phase de coexistence entre les phases solide et liquide. Un système ayant cette composition semble se comporter comme un corps pur.

La lecture et l'utilisation de ces diagrammes est identique à l'utilisation de diagramme constitué d'un unique fuseau.

Transition : Nous avons traité jusqu'à maintenant le cas des solides miscibles. Mais comment peuvent être modifiés ces diagrammes dans le cas de solides non miscibles comme c'est le cas du menthol et du phénol ?

3) Cas de mélanges de solides non miscibles

a. Courbes d'analyse thermique

Retour sur les courbes d'analyse thermique du mélange étain plomb.

Comparer certaines valeurs notamment : $T_{fus}^{tab}(Pb) = 327,5^\circ\text{C}$, $T_{fus}^{tab}(Sn) = 231,9^\circ\text{C}$ et $T_{eut}^{tab} = 183^\circ\text{C}$ pour $w_{Pb} = 38\%$.

Deux solides sont *non miscibles* dans le cas où deux phases solides coexistent.

(Chimnéo) En préparation, à partir de la simulation Cadmium/Bismuth, modifier ce qu'il faut pour tracer le diagramme binaire étain plomb.

Interprétation des différentes parties de la courbe :

Phase liquide : une seule phase donc $\nu = 4 - 1 = 3$

Zone L+S₁ ou zone L+S₂ : deux phases : solide (un seul) et liquide donc $\nu = 4 - 2 = 2$

Au niveau des frontières, trois phases : liquide, deux solides, donc $\nu = 4 - 3 = 1$

Dans la zone solide, deux phases solides : $\nu = 4 - 2 = 2$

Tracé du diagramme à partir de courbes d'analyse thermique.

Présence d'un point particulier pour une composition donnée, ce point est appelé *eutectique*. Terme issu du grec qui signifie « qui fond facilement ».

Dans le cas d'un diagramme liquide-vapeur, on parle d'hétéroazéotrope.

La composition de l'eutectique varie en fonction de la pression contrairement au cas des corps pur.

En fuchsia, on a représenté le liquidus et en rouge le solidus.

Retour sur menthol/phénol : il n'y a pas de données dans la littérature. Cependant d'après l'article :

Température de fusion du menthol : 44°C

Température de fusion du phénol : 41 °C

Composition de l'eutectique : fraction molaire d'environ 0,5 et température de -30°C.

Conclusion : Au cours de cette leçon, nous avons étudié le changement d'état d'un corps pur ainsi que la construction des diagrammes binaires à miscibilité nulle ou totale de mélanges solide-liquide.

On peut s'intéresser par la suite à des diagrammes binaires de miscibilité partielle (*Il apparaît des courbes de démixion*) ou à des diagrammes binaires liquide-vapeur (dont la construction et l'utilisation sont similaires à ce qui a été vu, les seuls changements sont dans les noms) et leurs applications à la distillation fractionnée par exemple.

Questions posées

*** Quelle est la différence entre un corps simple et un corps pur ?**

Les corps simples sont composés d'un seul élément chimique (par exemple H₂), tandis que les corps purs englobent aussi les corps composés (comme CO₂).

*** Penses-tu que tes prérequis soient suffisants pour parler de la condition d'équilibre dans ton I ?**

Rajouter les fonctions d'état (cf question sur les transformations iso- et monobares). (je ne crois pas que Nicolas en ait proposé d'autres ?)

*** De quoi dépend le potentiel chimique ?** de la température et de l'activité du constituant. Et toujours de la pression.

Si ce n'est pas un gaz, est ce qu'il dépend de la pression ? Pour une phase condensée, on émet l'hypothèse que la pression ne varie pas.

*** C'est quoi la différence entre μ^* et μ° ?**

$\mu^* = \mu^\circ + RT \ln(a_i)$ * pour signifier qu'on a un corps pur

De quoi dépend μ° ? de la température. **Pas de la pression ?** Celle-ci est fixée à P°=1 bar.

Comment fait-on pour tenir compte de l'influence de la pression sur le potentiel chimique ?

En réalité, $\mu = \mu_{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(a_i)$ μ_{ref} dépend de T et P.

Quel est le lien entre le volume molaire et le potentiel chimique ? V_m est la dérivée de μ par rapport à P à T constant. **Peux-tu le démontrer ?**

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Théorème de Schwartz : $\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right) (T, P \text{ constants}) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) (T, N \text{ constants})$

$$V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right) (T \text{ constant})$$

*** Quelle est la différence entre une transformation isobare et une transformation monobare ?**

Monobare : P_i = P_f = P_{ext} et isobare : P_{système} = P_{ext} tout au long de la transformation.

De manière assez générale, les chimistes considèrent qu'on est à P constant, alors que ce n'est le plus souvent pas le cas. Pourquoi n'est-ce pas un problème de dire qu'on travaille à T et P constant ?

G est une fonction d'état, et étant donné que les fonctions d'état ne dépendent pas du chemin suivi, on peut imaginer un chemin où T et P sont constants.

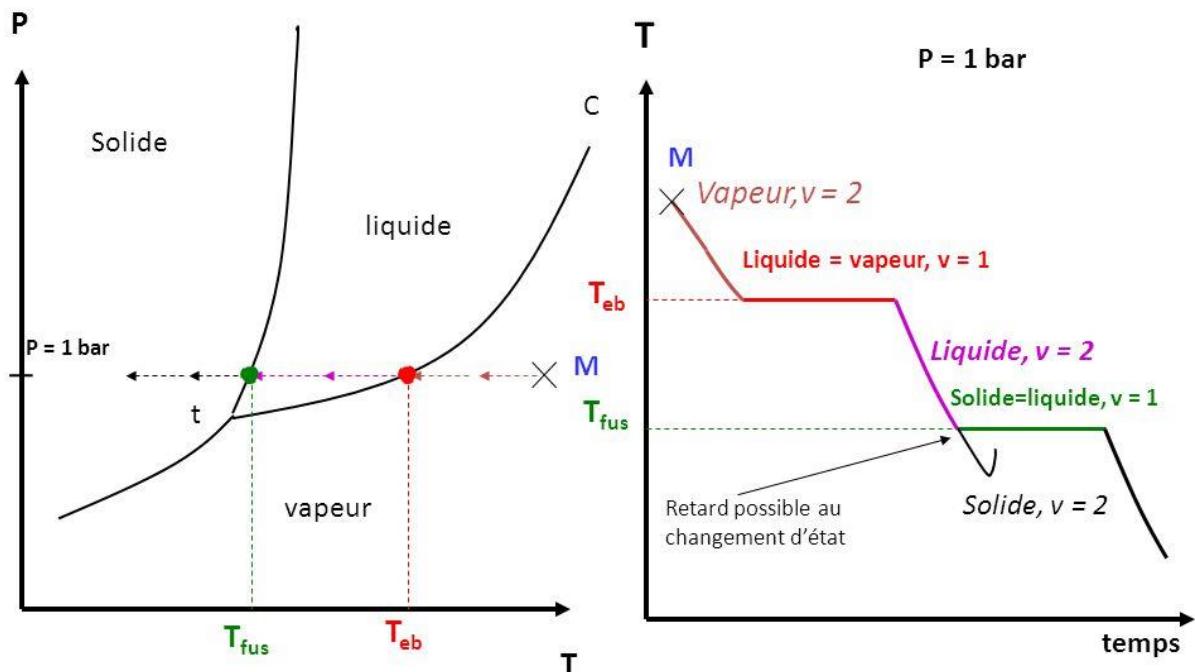
*** Pourquoi utiliser les fractions massiques et non molaires ?** Les fractions massiques sont au programme de PSI, ce qui n'est pas le cas des fractions molaires.

Comment passe-t-on de l'une à l'autre ?

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} \text{ et } w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}, \text{ donc } x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{w_A}{w_A + (1 - w_A) \frac{M_A}{M_B}}$$

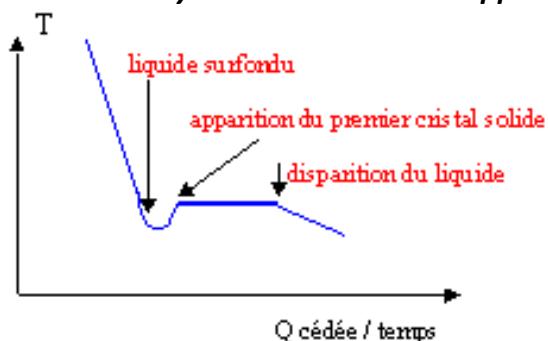
* Vis à vis de la courbe de refroidissement de l'eau, que dire des 2 droites pour l'eau liquide et l'eau solide ? Ces deux droites ne sont pas parallèles car le refroidissement d'un liquide et d'un solide ne se font pas de la même façon. La droite de refroidissement du liquide est moins pentue (en valeur absolue) que celle du solide.

Courbe d'analyse thermique isobare d'un corps pur



De quoi dépendent ces pentes ? Elles sont proportionnelles de la capacité thermique à P constante du composé: celle-ci est plus élevée pour un liquide que pour un solide, donc la pente liée au liquide est plus élevée.

* Parfois, quand on a une température positive et qu'on arrive à 0, on peut passer en dessous de 0 avant d'y revenir. Comment s'appelle ce phénomène ?



C'est un retard à la solidification : une surfusion.

* Comment pourrions nous obtenir les équations des solidus et liquidus théoriquement ?

Il faut écrire l'égalité des potentiels chimiques en fixant la pression (le diagramme étant isobare) : la méthodologie à adopter est alors l'écriture de l'équation de Schröder-Van Laar-Le Châtelier.

* **Comment expliquer qu'on obtienne des simples ou doubles fuseaux?** Ils traduisent l'écart à l'idéalité : s'il n'y a qu'un fuseau, le mélange peut être idéal (mais pas forcément, il peut arriver qu'un autre fuseau soit tout petit et qu'on ne le voie pas). S'il y a deux fuseaux, le mélange n'est pas idéal.

* **Au niveau de la transition du II au III avec l'expérience menthol phénol, pourquoi as-tu dit qu'on ne pouvait pas expliquer ce qu'on observait ?**

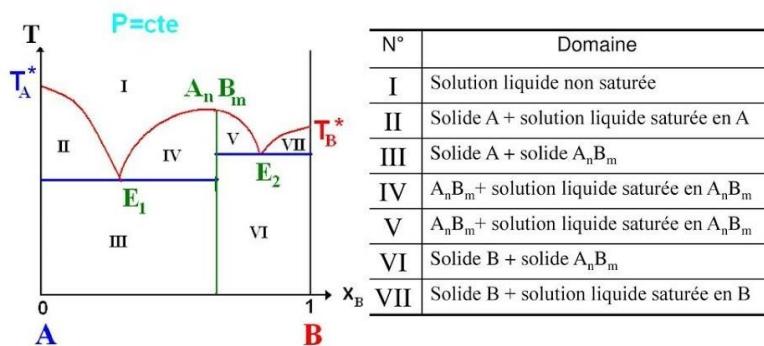
Ce n'est pas vrai, il faut seulement savoir que le menthol et le phénol ne sont pas miscibles. En effet, l'utilisation de diagramme doubles fuseaux pourrait permettre de conclure.

* **Qu'appelle-t-on un composé défini ?**

Il s'agit d'une solution solide de composition définie. A quoi cela ressemble-t-il dans un diagramme ?

4- COMPOSÉ DÉFINI

Fusion congruente



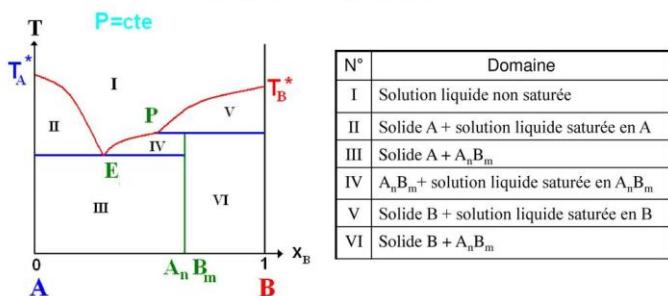
Réaction eutectique en E_1 : Liquide $E_1 \rightleftharpoons$ solide A + Solide A_nB_m

Réaction eutectique en E_2 : Liquide $E_2 \rightleftharpoons$ Solide A_nB_m + Solide B

Tu nous as présenté un diagramme à composé défini avec point de fusion congruent. Il en existe aussi avec des points de fusion non congruents. Tu peux nous expliquer ce que c'est ?

4- COMPOSÉ DÉFINI

Fusion non-congruente

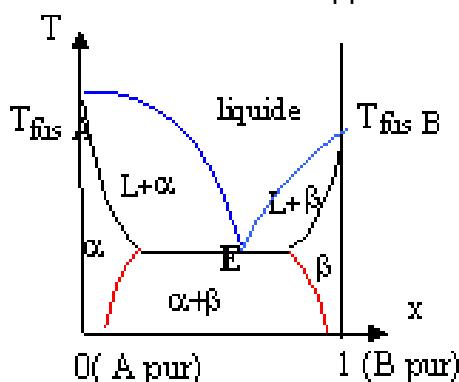


Réaction eutectique en E : Liquide E \rightleftharpoons solide A + Solide A_nB_m

Réaction péritectique en P: Solide A_nB_m \rightleftharpoons Solide B + Liquide P

* Tu nous as parlé de miscibilité partielle. Ça a quoi comme conséquence sur le diagramme binaire ?

Des zones de démixtion apparaissent, et délimitent les solutions solides (α et β).



* Peut-on expliquer le principe de la recristallisation via les diagrammes binaires que tu nous as présenté ?

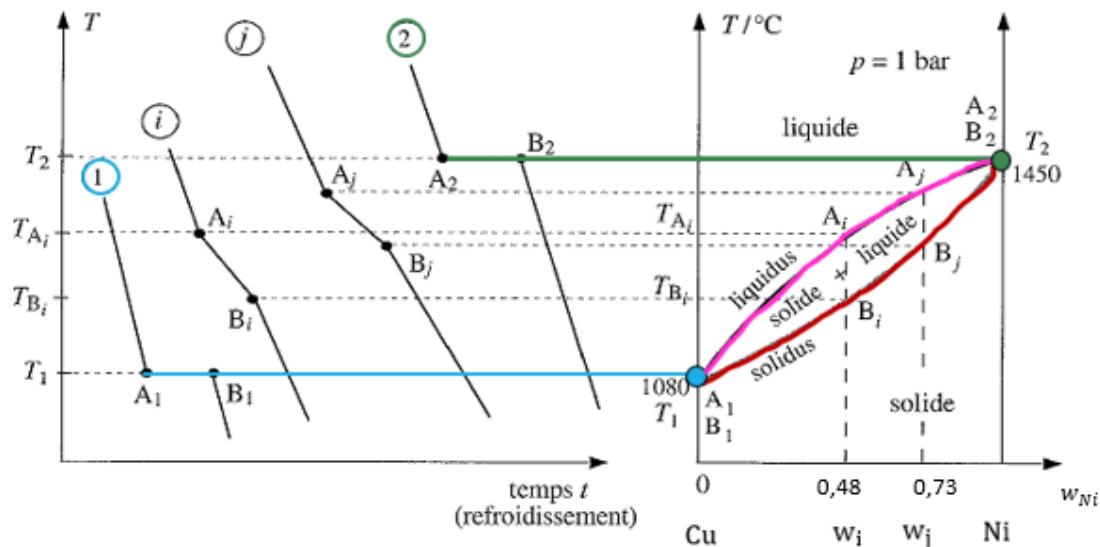
La recristallisation est basée sur la différence de solubilité entre deux solides et un liquide. Ainsi l'étude de diagrammes binaires n'a rien à voir avec la recristallisation.

Commentaires

* Il est possible de ne pas rédiger le passage sur le théorème des moments chimiques et de l'horizontale, que l'on peut afficher sur Slide. On peut ensuite passer directement à l'exemple. Cela peut permettre d'économiser du temps (4/5 minutes passées sur cette partie) pour parler des composés définis par exemple.

* La variance réduite n'est pas au programme, mais si l'élève a compris ce qu'était la variance, il ne devrait pas avoir de problème avec la variance réduite. D'après Nicolas, le jury ne devrait pas tiquer.

* Il serait mieux de trouver TOUS les diagrammes exprimés en fonction de la fraction massique (rappel : la fraction molaire n'est pas au programme de PSI). Il en reste un sur la Slide 4 : la version « corrigée » est ci-dessous. Les x ont été changés en w



Expérience 1 - Titre : Obtention du diagramme binaire Plomb/ Etain

Expérience 2 – Titre : Mélange menthol/phénol

Voir ce qui s'est dit sur le précédent compte-rendu

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : *Question AGIR : Tu demandes le carnet de correspondance à un élève qui refuse de te le donner. Comment gérer la situation ?*

Réponse proposée : On n'envenime pas la situation, il faut continuer le cours et régler le problème à la fin du cours. Si nécessaire, on peut avoir recours au CPE.

Commentaires du correcteur :

- Sur le moment, ne pas céder trop vite face à l'élève en réitérant la demande
- Ensuite, ne pas envenimer la situation en différant cela à la fin du cours en invitant l'élève à rester à la fin du cours (avoir un témoin – délégué par exemple)
- Si conduite non qualifiable et refus de l'élève après cette discussion, le prévenir qu'en tant que professeur j'en réfèrerai au ou à la CPE.

LC 19 Titre : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Présentée par : Lolita Bucher

Correcteur : Jules Schleinitz

Date : 05/12/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le programme de MP donne :

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.1 Application du premier principe à la transformation chimique	
État standard. Enthalpie standard de réaction. Enthalpie standard de changement d'état. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément. Loi de Hess.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess.
Effets thermiques pour une transformation isobare : <ul style="list-style-type: none"> - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$) ; - transformation chimique exothermique ou endothermique. 	Prévoir le sens du transfert thermique entre le système en transformation chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.

Ainsi toutes les définitions des notions du programme doivent apparaître explicitement dans la leçon et ne peuvent être omises. La leçon doit permettre de mettre en œuvre les « capacités exigibles » de la colonne de gauche.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

1. Plan proposé :

I. Description thermodynamique

1. Enthalpie de réaction
2. Etat standard
3. Enthalpie de réaction

II. Effets thermiques d'une transformation isotherme

1. Transformation isotherme isobare
2. Détermination d'enthalpie standard de réaction

III. Loi de Hess

1. Etat standard de référence
2. Enthalpie standard de formation
3. Loi de Hess

Le plan proposé paraît complet. Cependant son développement est incomplet puisque les points suivants n'ont pas été traités explicitement :

- Enthalpie standard de changement d'état
- Evaluer la température atteinte par un système d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique

Ces points explicites du programme doivent être traités absolument.

Par ailleurs, la leçon n'a pas pu être terminée dans les temps alors qu'il manque du matériel. Cela montre que l'articulation du plan doit être légèrement revue notamment pour éviter les redondances : description de l'état standard dans deux parties distinctes (I.2 et III.1) ainsi que l'enthalpie de réaction (I.3 et III.2).

2. Choix des exemples

Cette leçon ne laisse pas le choix à un nombre d'exemples variés. Il s'agit d'une leçon de physico-chimie et les termes enthalpie standards de réaction et enthalpie standard de changement d'état sont aux programmes donc il paraît judicieux de varier pour les deux expériences de calorimétrie : une réaction acide base ou oxydoréduction et une transition de phase (type glace dans l'eau chaude).

3. Choix des expériences

Le choix des exemples découle du choix des expériences.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Cette leçon présente une série de nouveaux concepts qui sont délicats à présenter si l'ordre dans lequel ils sont présentés ne découle pas d'une réflexion en amont. Le plan fonctionne si les transitions entre les parties sont claires et efficaces. Si ce n'est pas le cas la leçon sera difficile à terminer dans les temps car il y a de nombreuses définitions et concepts à aborder.

Cette leçon fait intervenir les enthalpies standard de réaction, notées « delta R H rond ». Il faut absolument bannir la deuxième expression de votre langage. Elle est utilisée à tort dans le jargon et n'a pas lieu d'être en cours.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Expérience qualitative HCl + NaOH dans calorimètre T(avancement). OK : possibilité d'accrocher le thermomètre de façon à ce que le jury voit l'augmentation de température en direct.

Expérience 2 :

Calorimétrie réaction d'oxydo-réduction Zn(s) + Cu²⁺ -> Zn²⁺ + Cu(s). Il faut traiter les incertitudes dans cette manipulation pour pouvoir conclure. Il y a un problème avec la valeur tabulée. Il faut

vérifier l'origine de la valeur tabulée, en effet il y a des effets de solvatation et désolvatation des ions lors de la réaction qui peuvent justifier un écart à la valeur tabulée...

Expérience 3 :

Calorimétrie HCl + NaOH. Manipulation pertinente.

Il faut absolument faire apparaître un schéma du montage lorsque l'expérience est présentée.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Un/une élève vous fait des remarques d'affection gênantes quelle réaction devait vous adopter ?

- Il faut en discuter avec l'équipe pédagogique et le CPE pour prendre des mesures/sanctions en fonction des propos tenus.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Mesure de l'enthalpie de fusion de l'eau.

LC 19 Titre : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Présentée par : Lolita Bucher

Correcteur : Jules Schleinitz

date : 05/12/19

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Compétences Prépa MP-MP*/PT-PT*	Pierre Grecias	Lavoisier Tec&Doc	
Techniques expérimentales en chimie	A-S Bernard	Dunod	
Thermodynamique Chimique PC/PC*		H prepa	
Chimie un accompagnement au quotidien (2ieme année)	Tristan Ribeyre	De Boeck	
Des expériences de la famille Acide base	Cachau	De Boeck	

Plan détaillé

Niveau: CPGE**Prérequis:** Premier principe / calorimétrie / Réaction acido-basique et redox**Intro:**

Expérience introductory : Dans un bêcher contenant de l'acide chlorhydrique à 2 mol/L, est introduit petit à petit de la soude à 2 mol/L. On constate une augmentation de la température, il y a donc des transferts thermique au cours de cette réaction chimique.

On va traiter thermodynamiquement la réaction chimique.

On se situe à pression constante, l'énergie thermique transférée est donc mesurée par la variation de l'enthalpie H. Le premier principe s'écrit pour une transformation monobare : $Q_p = \Delta H$

I. Description thermodynamique d'une réaction chimique

Un système physico-chimique est un ensemble de constituants chimiques dans un état physique défini, susceptibles d'évoluer par des réactions chimiques.

On se limitera dans le cadre de cette leçon aux systèmes physico-chimiques fermés c'est à dire sans échange de matière avec le milieu extérieur.

1) Enthalpie de réaction

Dans un système où a lieu une réaction chimique, l'enthalpie va dépendre de la pression P, de la température T et de l'avancement ξ . Pour une transformation infinitésimale :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi$$

On appelle le terme $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ enthalpie de réaction, et on la note $\Delta_r H(T, P, \xi)$ (exprimé en J/mol).

Transition : L'enthalpie de réaction, $\Delta_r H$, dépend de la réaction chimique et des conditions expérimentales. Afin d'avoir des grandeurs thermodynamiques tabulées, on va associer au système réel un système fictif appelé système standard où chacun des constituants est pris dans son état standard.

2) Etats standards

- On définit une pression standard $P^\circ = 1$ bar.
- Il n'y a pas de température standard. Il y a donc des états standards pour chaque température. Et de plus, à chaque température T, les différents états physiques standards conduisent à plusieurs états standards envisageables (certains réels et d'autres hypothétiques).
- A chaque état physique, on va associer un état standard.

Etat physique	Etat standard	Exemple - Etat standard de l'eau à 25°C
Solide	Solide pur à $P^\circ=1$ bar	Glace pure à $P^\circ=1$ bar État hypothétique
Liquide	Liquide pur à $P^\circ=1$ bar	Liquide pur à $P^\circ=1$ bar État réel
Solvant	Liquide pur à $P^\circ=1$ bar	
Gaz	Gaz parfait pur à $P^\circ=1$ bar	Gaz parfait pur à $P^\circ=1$ bar État hypothétique
Soluté	Soluté à la concentration $C^\circ=1\text{mol/L}$, à $P^\circ=1$ bar	

Transition: Au sein d'un système standard (pression standard, chaque constituant pur dans l'état physique standard), il se produit une réaction chimique standard. On associe à cette réaction une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

3) L'enthalpie standard de réaction

L'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ$, ne dépend que de la température T car :

- On a fixé la pression à P° .
- Les composés sont purs dans leur état standard.

L'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ(T)$, est donc l'enthalpie de réaction de la réaction chimique standard ayant lieu à la température T.

Pour les gaz parfaits et les phases condensées, on peut faire l'approximation :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$$

Transition: Avec ces outils, on va pouvoir décrire les effets thermiques associés aux réactions chimiques.

II. Les effets thermiques d'une transformation isochore

1) Transformation isobare et isotherme

Pour une transformation isotherme et isobare : $dH = \Delta_r H \cdot d\xi = \delta Q_{P,T}$

Après intégration et en tenant compte de l'approximation présentée précédemment

$$Q_{P,T} = \Delta H = \Delta_r H^\circ(T) \cdot \Delta \xi$$

Ceci permet donc de conclure sur le caractère exo ou endothermique de la réaction :

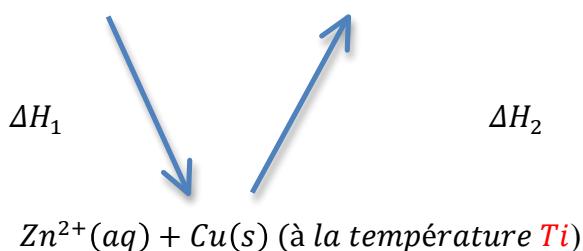
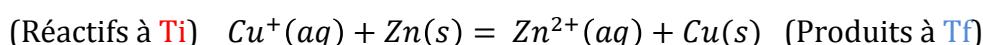
$\Delta_r H^\circ(T) > 0$	endothermique
$\Delta_r H^\circ(T) < 0$	exothermique
$\Delta_r H^\circ(T) = 0$	athermique

Transition: L'enthalpie standard de réaction permet de caractériser une réaction chimique, voyons maintenant comment on peut mesurer cette grandeur.

2) Détermination de $\Delta_r H^\circ(T)$ par calorimétrie.

Expérience: Lancement de la réaction décrite ci-dessous dans le calorimètre et mesure de la température initiale. 100mL de sulfate de cuivre à 0,1 mol/L sont introduits dans le calorimètre. Et 2,63g de poudre de zinc sont introduits après mesure de la température initiale ($T_i = 21,9^\circ\text{C}$).

On cherche à déterminer expérimentalement l'enthalpie standard de la réaction d'oxydoréduction suivante :



L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi, on crée donc un chemin fictif.

Dans un calorimètre, supposé adiabatique, $\Delta H=0$ or $\Delta H=\Delta H_1 + \Delta H_2$ donc $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ et :

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi \quad (\text{où } \xi = n_{Cu^{2+}} \text{ car } Cu^{2+} \text{ est le réactif limitant})$$

$$\Delta H_2 = (C_{calo} + C_{sol}) \cdot \Delta T$$

$$\text{Finalement } \Delta_r H^\circ = - \frac{(C_{calo} + C_{sol}) \cdot (T_f - T_i)}{n_{Cu^{2+}}}$$

Dans le cas de l'expérience présentée le jour de la présentation, la capacité calorifique du calorimètre a été déterminée en préparation par la méthode des mélanges ($C_{calo}=85 \text{ kJ/mol}$). En lisant la température finale $T_f=26,8^\circ\text{C}$, on conclut que $\Delta_r H^\circ = (-246,6 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ à comparer avec la valeur théorique $\Delta_r H^\circ = -218,7 \text{ kJ/mol}$

Transition: Afin de remonter à cette grandeur que nous venons de définir et de mesurer, l'enthalpie standard de réaction, nous allons introduire un outils permettant de se ramener à des données tabulées, le cycle de Hess.

III. Cycle de Hess

1) Etat standard de référence

On a vu que pour une même température on pouvait associer à un élément plusieurs états standards (exemple de l'eau à 25°C), parmi tous ces états on va distinguer l'un d'entre eux : **l'état standard de référence**.

L'état standard de référence à la température T d'un élément est l'état standard où l'état physique est celui du corps pur le plus stable à la température T considérée et à la pression standard.

Exemple de l'eau :

T	Etat standard de référence
$T > 100^\circ\text{C}$	Gaz parfait pur
$0^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$	Liquide pur
$T < 0^\circ\text{C}$	Glace pure

On distingue des exceptions :

- Le carbone dont l'état standard est le carbone graphique **pour toutes les températures**.
- Pour tous les éléments qui à 25°C sont stables sous la formation d'un gaz diatomique, l'état de référence est le gaz parfait diatomique **à toutes les températures**.

Transition : A présent on va pouvoir écrire la réaction de synthèse d'une molécule à partir des constituants, chacun pris dans leur état standard de référence. Il s'agit d'une **réaction de formation** et on lui associe une **enthalpie standard de formation**.

2) Enthalpie standard de formation

Réaction de formation de l'eau liquide à 25°C :

L'état standard de référence de l'Oxygène et de l'Hydrogène sont $O_2(g)$ et $H_2(g)$



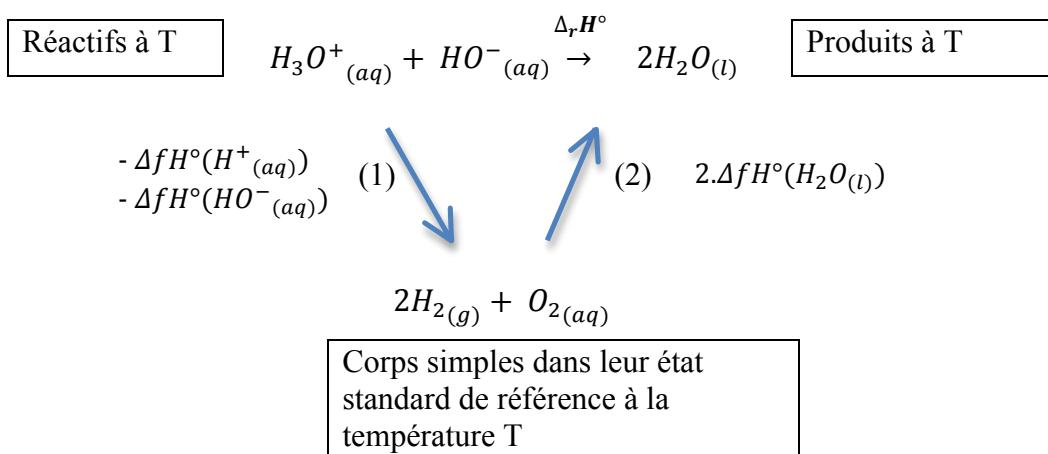
Dans ce cas : $\Delta_rH^\circ = \Delta_fH^\circ(H_2O(l))$

Transition : Ces enthalpies standards de formation sont utiles pour calculer des enthalpies standard de réaction grâce à la loi de Hess.

3. Loi de Hess

L'enthalpie de réaction étant une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin suivi.

Considérons la réaction chimique présentée en introduction et l'on va considérer la réaction chimique standard ayant lieu à la température T. On lui associe donc une enthalpie standard de réaction $\Delta_rH^\circ(T)$. A travers un chemin fictif, les réactifs sont dissociés en leurs corps simples dans leur état standard de référence à une température T (1). Ces corps simples forment à travers une deuxième réaction fictive les produits de la réaction, à savoir ici les deux molécules d'eau à une température T (2). La réaction (1) est la réaction inverse de la réaction de formation des réactifs et la réaction (2) est la réaction de formation des produits.



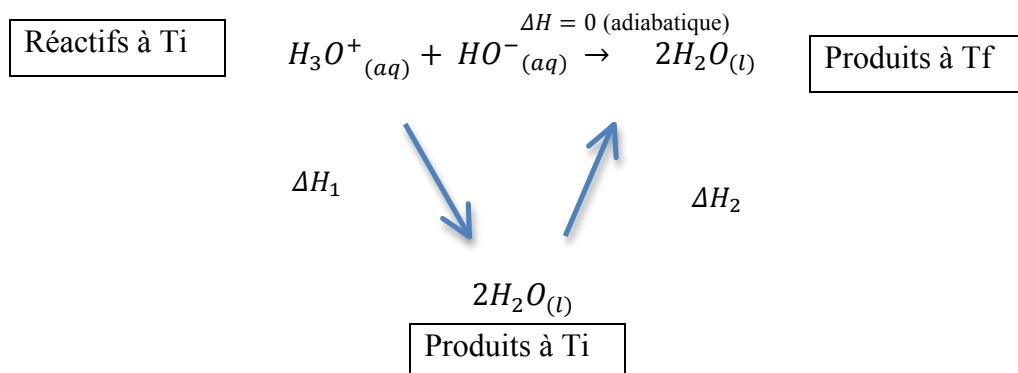
On peut donc décomposer l'enthalpie standard de la réaction et a calculer grâce aux enthalpies standard de formation tabulées:

$$\Delta_rH^\circ = 2\Delta_fH^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta_fH^\circ(H^+_{(aq)}) - \Delta_fH^\circ(HO^-_{(aq)}) = -56 \text{ kJ/mol}$$

Il s'agit de la **loi de Hess**: $\Delta_rH^\circ = \sum_i v_i \cdot \Delta_fH^\circ_i(T)$

On peut retrouver cette enthalpie standard de réaction par calorimétrie, en introduisant l'acide chlorhydrique et la soude dans les proportions stoechiométriques dans un calorimètre supposé

adiabatique. L'enthalpie standard de réaction est en effet l'énergie molaire transférée au système chimique.



$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ or } \Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi \text{ où } \xi = C_{HO^-} \cdot V_{HO^-} = C_{H_3O^+} \cdot V_{H_3O^+}$$

et $\Delta H_2 = (C_{calo} + C_{sol}) \cdot (T_f - T_i)$

$$\text{D'où } \Delta_r H^\circ = \frac{(C_{calo} + C_{sol}) \cdot (T_i - T_f)}{C.V}$$

Expérimentalement, 200mL d'eau ont été introduits initialement dans le calorimètre suivi de 50 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol/L puis de 50mL de soude à 2mol/L. Ceci a conduit à une variation de température de $T_i = 21^\circ\text{C}$ à $T_f = 26^\circ\text{C}$ et donc à une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -45 \text{ kJ/mol}$. Cette valeur est à comparer à la valeur précédemment déterminée par la loi de Hess. $\Delta_r H^\circ = -56 \text{ kJ/mol}$. On peut donc comparer ce résultat à l'enthalpie standard de réaction qui avait été calculée par la loi de Hess et conclure que cette loi est un outil pratique et intéressant pour prévoir des enthalpies de réaction en se référant à des valeurs tabulées d'enthalpies standard de formation.

Conclusion: Cette leçon a permis d'exploiter le premier principe de la thermodynamique afin de déterminer des enthalpies standard de réaction. Cependant, nous nous sommes limités à des bilans d'énergie, pour aller plus loin et prédire le sens spontané d'évolution d'une réaction chimique, il faudra appliquer le deuxième principe de la thermodynamique.

Questions posées:

- Vous utilisez quel type de gants et pourquoi?

J'utilise des gants en Nitrile lorsque j'ai manipulé l'acide et la base concentrés.

- Pourquoi on utilise des gants en nitrile en général ?

En chimie organique et pour des solutions concentrées

- Comment fonctionne le type de thermomètre que vous avez utilisé ?

Thermocouple / effet Seebeck

- Quels sont les types de thermomètres que les élèves ont pu rencontrer dans la vie de tous les jours?

Thermomètres électroniques / thermomètres à mercure

- Lors de l'expérience introductory, vous ajoutez de la soude dans de l'acide chlorhydrique, faut-il attendre avant de prendre la température ou celle-ci augmente directement?

Il faut attendre un peu que la solution s'homogénéise mais globalement cela peut-être mesuré rapidement.

- **Quelle est la différence entre une transformation monobare et une transformation isobare?**

Monobare: $P_{final}=P_{initial}$ et peut fluctuer entre les deux états.

Isobare: $P=constante$ au cours de la transformation

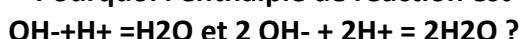
- **Cela est-il un prérequis pour les élèves?**

Oui cela aura été vu auparavant via des mises en applications du premier principe.

- **Quand vous avez défini l'enthalpie de réaction, pourquoi faut-il que la transformation soit infinitésimale et est-ce que finalement on se limiter à cela ?**

On n'est pas obligé de se limiter à cela.

- **Pourquoi l'enthalpie de réaction est différente si on considère:**



Parce que l'enthalpie de réaction est une grandeur intensive (rapport de deux grandeurs extensives)

- **Vous avez écrit : $\Delta H = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H \cdot d\xi$, est-ce que c'est la forme la plus judicieuse ?**

- **Quelle est l'hypothèse à faire pour faire ce calcul ?**

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$$

- **Etat hypothétique, qu'entendez-vous par cela ?**

A 25°C, on ne peut pas avoir l'eau sous forme d'un gaz parfait, il s'agit d'un état hypothétique.

- **Donnez le détail de vos calculs pour déterminer l'enthalpie standard de réaction calculée lors de la dernière expérience.**

Voir le cycle présenté dans le compte rendu.

- **Quels sont les paramètres pour lesquels vous avez considéré une incertitude ?**

$\Delta_r H^\circ = \frac{-(C_{calo} + C_{sol}) \cdot (T_f - T_i)}{C.V}$ Les termes dont on considère une incertitude sont la capacité calorifique du calorimètre, la différence de température et la quantité de matière.

- **Pourquoi dans la réaction entre le Zinc et le sulfate de cuivre, la réaction est considérée comme totale ?**

L'écart entre les potentiels de Nernst des deux couples est assez grand.

- **Assez-grand ça veut dire quoi ?** Environ 1V

- **Pourquoi c'est le carbone graphite qui est pris comme état standard ?** Car c'est l'état le plus commun et usuellement rencontré

Quel autre état connaissez-vous ? Diamant

- **Quel lien faites-vous entre l'état standard de référence et les états hypothétiques et réels dont vous parlez ?** L'état standard de référence à la température T est l'état réel à cette température.

Commentaires:

Présentation: La tenue du tableau est très bonne, la voix est bien mais essaye d'accentuer ta voix quand tu dis des choses importantes, en particulier lorsque tu fais tes transitions. Essaye aussi de regarder davantage tes interlocuteurs à ces moments clés.

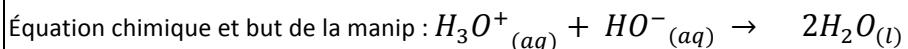
Le tableau Excel avec tous tes résultats n'est pas très clair, on s'y perd un peu, je te suggère de ne pas afficher ce que tu ne présentes pas.

Leçon: Le plan est pas mal mais les états standards de référence auraient pu être introduits plus tôt. Il faut insister sur un point important et délicat, le choix des variables et à quel moment ces choix sont faits. Sur le plan expérimental, je te suggère de mettre une pince trois doigts afin d'orienter les thermomètres vers l'assemblée. Il faut retravailler certaines transitions notamment celle du II-> III qui n'était pas très claire.

Expériences:

Expérience 1 - Titre : Présentation d'une réaction exothermique

Référence complète : Sans référence.



L'objectif est qualitatif il s'agit d'introduire la leçon en justifiant l'étude thermodynamique de la réaction.

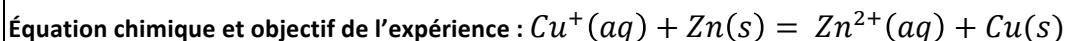
Phase présentée au jury : Devant le jury, de l'acide chlorhydrique est introduit dans de la soude et on constate une élévation de température à l'aide d'un thermocouple placé dans le bêcher. Les concentrations de l'acide et de la soude sont 2 mol/L.

Durée de la manip : 2minutes

Expérience 2 -

Titre : Détermination de l'enthalpie de réaction de la réaction du sulfate de cuivre avec le Zinc

Référence complète : "Techniques expérimentales en chimie" Anne-Sophie Bernard p89



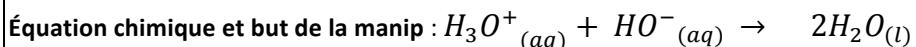
L'objectif de cette expérience est de déterminer l'enthalpie standard de réaction de cette réaction chimique par calorimétrie.

Phase présentée au jury : Dans le calorimètre est versé 100mL de sulfate de cuivre à 0,1 mol/L, la température initiale est mesurée et 2,63g de poudre de Zinc sont ajouté (excès) avant de refermer le calorimètre. En attendant que la température se stabilise (4/5 minutes environ) la théorie est présentée au tableau. On mesure ensuite la température finale qui permettra de déterminer via un bilan d'enthalpie l'enthalpie standard de réaction.

Durée de la manip : 3 minutes

Expérience 3 - Titre : Détermination de l'enthalpie standard de réaction $H_3O^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

Référence complète : "Des expériences de la famille Acide base" Cachau, p 129



L'expérience est semblable mais cette fois-ci pour la réaction entre la soude et l'acide chlorhydrique. L'objectif étant cette-fois-ci de comparer les résultats obtenus par l'utilisation de la loi de Hess avec une valeur déterminée expérimentalement.

Commentaire éventuel : Il a manqué de temps lors de la présentation, cette expérience qui finalement est la même que la précédente aurait pu être supprimée au profit d'une meilleure exploitation de la précédente.

Phase présentée au jury :

Le calorimètre contient initialement 200mL d'eau, on introduit 50mL d'acide chlorhydrique à 2 mol/L, une lecture de la température initiale et faite puis on verse 50 mL de soude à 2 mol/L avant de refermer le calorimètre.

Commentaires : Attention lorsque l'on met de l'acide dans de l'eau, la température peut déjà avoir varié !

Durée de la manip : 2 minutes

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

- **Question posée :** Un élève vient à la fin du cours et vous fait des remarques d'affection déplacées, que faites-vous ?

Réponse proposée : J'en parle à l'équipe pédagogique, au CPE, et je m'entretiens avec l'élève si cela est nécessaire pour lui expliquer et clarifier la situation.

Commentaires du correcteur : C'est bien.

LC20 Titre : Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Présentée par : Théo Le Bret

Correcteur : Clément Guibert

Date : 14/11/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Leçon très expérimentale, difficile à considérer autrement que comme une leçon bilan selon moi, résumé expérimental de divers chapitres qui ont été vus plus tôt dans la scolarité (équilibres, acido-basité, rédox...). Il semble éventuellement possible, durant cette leçon, de (re)démontrer le lien entre K° et $Q_{r,\text{éq}}$.

Par ailleurs, il est difficile de ne pas faire un plan catalogue des différentes expériences réalisées, en les triant par technique ou par type d'équilibre caractérisé. Il importe néanmoins d'essayer de garder en tête quels sont les objectifs pédagogiques qu'on s'est fixés pour cette leçon et d'essayer de lier les différentes parties avec des transitions aussi claires que possible.

Programme MPSI (*identique en PTSI*)

Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

Transformation chimique

Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.

Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.

Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.

Déterminer une constante d'équilibre.

S'appuyant sur les notions de couple redox et de pile rencontrées au lycée, l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse est complétée par l'utilisation de la relation de Nernst (admise en première année) et de la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé n'était à mon avis pas assez clair, notamment dans l'intitulé des différentes parties et n'annonçait pas assez clairement la progression pédagogique envisagée permettant de distinguer les notions nouvelles de celles réinvesties dans le cadre de cette leçon.

Si le choix d'expériences avec une courbe de titrage et une pile est tout à fait adapté et quasi-incontournable au regard notamment du programme (*vide supra*), l'expérience préliminaire me paraît totalement inadaptée, tant dans la forme (expérience qualitative assez acrobatique, délicate à mettre en place en introduction de montage, quand le stress est à son comble) que dans le contenu : on n'y voit pas d'équilibre et la confusion cinétique/thermodynamique peut s'y faire facilement.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il est utile de pouvoir évaluer avec justesse l'effet de la température sur les grandeurs mesurées dans cette leçon.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : comparaison volumétrique des réactions de HCl et de l'acide éthanoïque avec le zinc.

Comme écrit plus haut, si cette expérience est effectivement très visuelle et peut constituer de ce point de vue une expérience d'introduction intéressante, le fait qu'elle ne soit pas à l'équilibre (tant chimiquement que physiquement !) la rende à mon avis inadaptée pour cette leçon.

Expérience 2 : utilisation d'une courbe de titrage pour déterminer la constante d'équilibre de l'acide éthanoïque.

Expérience très classique, notamment pour ce montage, et tout à fait appropriée. Attention cependant à bien calibrer ce que vous voulez y montrer comme geste technique. Par ailleurs, ajouter un ou deux points sur une courbe de titrage laissera peut-être le jury sur sa faim, sauf si vous avez prévu de vous servir explicitement de ces points. Par ailleurs, dans la présentation de l'utilisation de cette expérience, il convient de bien expliquer que, l'équilibre étant établi tout au long du titrage, il est en théorie possible de déterminer le K_a en tout point, ce qui s'avère techniquement judicieux en particulier sur tout le plateau autour de la demi-équivalence.

N.B. : dans le cas de telles expériences pour des indicateurs colorés, le pK_a peut être déterminé à la fois par exploitation d'une courbe de titrage et par utilisation de spectres UV-visibles.

Expérience 3 : étude de la pile Daniell

Là encore, il s'agit d'une expérience simple et classique. Prenez garde néanmoins au fait qu'elle ne permet pas de montrer beaucoup de gestes expérimentaux. L'étude d'une pile de concentration peut être une alternative intéressante puisqu'elle permet *a priori* de montrer une dilution.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

À l'approche d'un mouvement syndical, un élève vous demande : « et vous, est-ce que vous faites grève ? ». Que répondez-vous ?

Extrait de : <https://www.snuipp.fr/actualites/posts/obligation-de-reserve-et>

Neutralité et liberté d'opinion

Le principe de laïcité et de neutralité du service public

Il impose aux enseignants, comme à tous les fonctionnaires dans l'exercice de leurs fonctions, de respecter une stricte neutralité, notamment en ce qui concerne leurs opinions politiques ou religieuses. En classe, en conseil d'école, en entretien avec des parents, un enseignant doit donc avoir des propos empreints de modération et respecter la neutralité qui est celle de l'État.

La liberté d'opinion des fonctionnaires

Elle est garantie par l'article 6 de la loi du 13 juillet 1983 dite « loi Le Pors » portant droits et obligations des fonctionnaires. Un enseignant a donc le droit, comme tout citoyen, d'exprimer son

opinion, de participer à une manifestation publique, de signer une pétition... Cependant, il ne peut pas engager l'Éducation nationale par sa prise de position en la liant à sa fonction.

Obligation de discréction et devoir de réserve

L'obligation de discréction

Comportant le secret professionnel et la discréction professionnelle, elle interdit aux agents de révéler des informations portées à leur connaissance par des usagers ou d'autres agents de l'état au cours de l'exercice des fonctions.

Le devoir de réserve

Il concerne particulièrement les fonctionnaires d'autorité que sont, dans l'Éducation nationale, les inspecteurs, les principaux ou proviseurs. Aucun enseignant du 1er degré n'est fonctionnaire d'autorité et à ce titre dispose d'un droit d'expression et d'opinion, même en période de réserve, à condition de respecter le principe de neutralité.

Le secret professionnel

Le secret professionnel est défini dans l'article 26 de la loi 83-634 : « *Les fonctionnaires sont tenus au secret professionnel dans le cadre des règles instituées dans le code pénal. Les fonctionnaires doivent faire preuve de discréction professionnelle pour tous les faits, informations ou documents dont ils ont connaissance dans l'exercice ou à l'occasion de l'exercice de leurs fonctions. En dehors des cas expressément prévus par la réglementation en vigueur, notamment en matière de liberté d'accès aux documents administratifs, les fonctionnaires ne peuvent être déliés de cette obligation de discréction professionnelle que par décision expresse de l'autorité dont ils dépendent.* »

Citoyen avant tout

Les enseignants dans l'exercice de leurs fonctions disposent donc bien, comme tout citoyen, du droit fondamental à la liberté d'expression, sous couvert du respect de leurs obligations de discréction et de secret professionnel définies par les textes réglementaires. En dehors du service, les fonctionnaires ont le droit de participer aux élections et à la campagne qui les précède. Par exemple, un enseignant ne pourra pas dire : « En tant qu'enseignant ou directeur de l'école X, j'appelle à voter pour le candidat Y » car cela pourrait laisser entendre que l'Éducation nationale appelle à voter pour le candidat Y. Mais il peut tout à fait signer un appel à voter, se présenter à des élections, en précisant sa profession.

Extrait de : <http://anicetlepors.blog.lemonde.fr/2013/03/10/obligation-de-reserve/>

« Les fonctionnaires, citoyens de plein droit. Leur statut accorde la liberté d'opinion aux agents publics. Il ne leur impose pas d'obligation de réserve. »

« Deux hauts fonctionnaires viennent d'être sanctionnés de manière hypocrite en étant démis de leurs fonctions pour s'être exprimés en tant que citoyens sur certains aspects du fonctionnement du service public. Le premier, Yannick Blanc, directeur de la police générale à Paris, pour une déclaration jugée inopportune sur l'opération de juillet 2006 de régularisation des parents étrangers d'enfants scolarisés. Le second, Jean-François Percept pour des appréciations générales sur sa condition de fonctionnaire

La question n'est pas ici de porter un jugement sur le fond de ces déclarations, mais de savoir si ces deux fonctionnaires, et plus généralement le fonctionnaire, ont le droit d'émettre publiquement une opinion et jusqu'à quel point. De savoir si le fonctionnaire est un citoyen comme un autre. Pour avoir conduit l'élaboration du statut général des fonctionnaires entre 1981 et 1984, je crois pouvoir témoigner utilement sur le sens des dispositions en vigueur. C'est à tort que l'on évoque à ce propos

l'article 26 du statut général des fonctionnaires qui traite du secret professionnel et de la discréetion professionnelle. Les fonctionnaires sont tenus au secret professionnel, soit que les faits qu'ils apprennent dans l'exercice de leurs fonctions leur aient été confiés par des particuliers, soit que leur connaissance provienne de l'exercice d'activités auxquelles la loi, dans un intérêt général et d'ordre public, a imprimé le caractère confidentiel et secret. Les fonctionnaires doivent faire preuve de discréetion professionnelle pour tout ce dont ils ont connaissance dans l'exercice ou à l'occasion de l'exercice de leurs fonctions. Dans les deux cas considérés, ce n'est pas du tout de cela qu'il s'agit.

Même si ce n'est pas sans rapport, on ne saurait non plus se référer principalement à l'article 28 qui pose le principe hiérarchique dans les termes suivants : « *Tout fonctionnaire, quel que soit son rang dans la hiérarchie, est responsable des tâches qui lui sont confiées. Il doit se conformer aux instructions de son supérieur hiérarchique, sauf dans le cas où l'ordre donné est manifestement illégal et de nature à compromettre gravement un intérêt public.* » Le fonctionnaire garde donc une marge d'appréciation des ordres qu'il reçoit. On ne saurait sans méconnaître la loi contester au fonctionnaire cette liberté qui, avec la bonne exécution des tâches qui lui sont confiées, participe de sa responsabilité propre. Mais les deux cas évoqués relèvent d'autant moins de cette règle que le premier a fait ses déclarations alors que son supérieur hiérarchique, le préfet de police, était parfaitement informé, et que le second n'évoquait aucunement ses propres activités.

Reste donc le principe posé dès l'article 6 de la loi du 13 juillet 1983, qui s'exprime de manière on ne peut plus simple : « *La liberté d'opinion est garantie aux fonctionnaires.* » La première conséquence est d'entraîner un autre principe : celui de non-discrimination des fonctionnaires ; toute discrimination entre les fonctionnaires fondée sur leurs opinions politiques, religieuses ou philosophiques, sur leur état de santé, leur handicap, leur orientation sexuelle, leur origine ou leur appartenance ethnique est interdite.

La deuxième conséquence est de permettre au fonctionnaire de penser librement, principe posé dès l'article 10 de la Déclaration des droits de l'homme et du citoyen de 1789 qui vaut pour les fonctionnaires comme pour tout citoyen : « *Nul ne doit être inquiété pour ses opinions, même religieuses, pourvu que leur manifestation ne trouble pas l'ordre public établi par la loi.* »

Ce principe a été repris dans la loi de 1983 et un large débat s'est ouvert aussi bien avec les organisations syndicales qu'au Parlement sur la portée et les limites de la liberté d'opinion qu'il convenait éventuellement de faire figurer dans le statut lui-même, sous la forme, d'une part, de la liberté d'expression et, d'autre part, de l'obligation de réserve. J'ai rejeté à l'Assemblée nationale le 3 mai 1983 un amendement tendant à l'inscription de l'obligation de réserve dans la loi en observant que cette dernière « *est une construction jurisprudentielle extrêmement complexe qui fait dépendre la nature et l'étendue de l'obligation de réserve de divers critères dont le plus important est la place du fonctionnaire dans la hiérarchie* » et qu'il revenait au juge administratif d'apprécier au cas par cas. Ainsi, l'obligation de réserve ne figure pas dans le statut général et, à ma connaissance, dans aucun statut particulier de fonctionnaire, sinon celui des membres du Conseil d'Etat qui invite chaque membre à « *la réserve que lui imposent ses fonctions* » .

En définitive, la question est plus politique que juridique et dépend de la réponse à la question simple : le fonctionnaire est-il un citoyen comme un autre ? Dans notre construction sociale, est-il un sujet ou un citoyen ? Dans les années 1950, Michel Debré donnait sa définition : « *Le fonctionnaire est un homme de silence, il sert, il travaille et il se tait* », c'était la conception du fonctionnaire-sujet. Nous avons choisi en 1983 la conception du fonctionnaire-citoyen en lui reconnaissant, en raison même de sa vocation à servir l'intérêt général et de la responsabilité qui lui incombe à ce titre, la plénitude des droits du citoyen.

C'est cette conception qui est en cause dans les mesures d'intimidation précédemment évoquées prises au plus haut niveau de l'Etat, préliminaires d'une vaste entreprise de démolition du statut

général des fonctionnaires programmée pour 2008. Il est grand temps que s'élève la voix des esprits vigilés.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Alternative au titrage du diiode partagé entre deux phases (autre expérience classique) : constante d'équilibre d'une estérification (JFLM p. 82).

Mesure du pKa du BBT (Cachau p. 136).

Mesure du pKs de PbSO₄ par conductimétrie (Fosset p. 104).

Mesure de pKs par pile de concentration (Brénon, p. 129).

LC 20 Titre : Détermination de constantes d'équilibre

Présentée par : Martin BOUILLARD

Correcteur : Nicolas DEBONS

Date : 24/04/2020

Compte-rendu leçon correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Leçon très expérimentale, leçon bilan comme l'a déjà écrit un précédent correcteur. Il s'agit de faire du lien entre diverses notions développées dans des chapitres précédents, que ce soit en 1^{re} année ou au lycée (équilibres, acido-basité, rédox...). Il est possible durant cette leçon de (re)démontrer le lien entre K° et Q_r, eq , si cela n'est pas chronophage.

Par ailleurs, il est difficile de ne pas faire un plan catalogue des différentes expériences réalisées, en les triant par technique ou par type d'équilibre caractérisé. Il importe néanmoins d'essayer de garder en tête quels sont les **objectifs pédagogiques** qu'on s'est fixés pour cette leçon et d'essayer de lier les différentes parties avec des transitions aussi claires que possible. On peut par exemple s'employer à rapprocher des formules qui jusqu'ici n'avaient pas de lien dans la tête des élèves avec celles de Nernst et Henderson (on le fait très bien en physique avec des formules équivalentes en électricité et en mécanique, les élèves sont donc familiers de ce genre de raisonnement).

Une **contextualisation historique** est attendue également : de quand date telle ou telle formule ? Pourquoi a-t-on développé toutes ces méthodes de détermination de constantes d'équilibre ? Pourquoi au XIX^e siècle ? Quels enjeux industriels précis ? Je vous conseille d'avoir bien préparé un **exemple particulier**, par exemple la synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch.

Ce sont les compétences expérimentales, la pédagogie dans la construction de la leçon pour en contrer l'effet catalogue, ainsi que la maîtrise scientifique démontrée (formules impeccables, pas de « delta $r g$ zéro » mais « enthalpie libre standard de réaction ») qui feront la différence ici.

Programme MPSI (identique en PTSI)

Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

Transformation chimique

Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques.

Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.

Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée.

Déterminer une constante d'équilibre.

S'appuyant sur les notions de couple redox et de pile rencontrées au lycée, l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse est complétée par l'utilisation de la relation de Nernst (admise en première année) et de la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan de la leçon proposée ici au niveau CPGE 2^{ème} année est le suivant :

I – Expression de la constante d'équilibre. (5')

II – Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction.

III – Détermination de K par dosage. 1) Méthodes destructives. 2) Méthodes non-destructives.

IV – Variation de la température.

Le plan proposé consiste à redémontrer dans un premier **court** temps l'expression de la constante d'équilibre K, pour ensuite procéder à diverses méthodes expérimentales permettant de remonter à K. Laisser le minimum de place pour la théorie au profit de l'expérience est une très bonne idée pour cette leçon. Cependant, l'intitulé des titres n'est pas optimal à mes yeux. Peut-être est-ce dû à l'exploitation discutable de l'expérience sur l'acide benzoïque. Cette dernière est en effet pourvoyeuse de nombreuses informations, que ce soit la détermination du K_a par la relation de Henderson lors du titrage, ou celle du K_s de l'acide benzoïque *via* la relation de van't Hoff. **Au vu du titre de la leçon**, je renommerais les parties dans ce sens (après le II où il s'agit de détermination indirecte de K *via* ΔrG° , parler plutôt en III de déterminations directes de constantes d'équilibre (d'acidité ou de solubilité)) plutôt qu'à propos de méthodes destructives ou non : ce n'est pas une leçon sur les dosages.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

La leçon a débuté sur la phrase suivante : « La détermination de constantes d'équilibre est utile pour savoir si une réaction va se faire ou non ». C'est inexact. Cette détermination permet de caractériser un équilibre de manière thermodynamique mais aucune information d'ordre cinétique n'en est retirée. Attention donc à l'introduction de cette leçon, *i.e.* à la première impression que vous offrez au jury, qui doit être irréprochable.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Il ne s'agit pas d'accumuler un maximum de méthodes de dosage dans cette leçon, mais plutôt de faire du lien entre les méthodes. Si une expérience permet de développer plusieurs méthodes de dosage, alors elle est à privilégier aux dépens d'une autre expérience peu motivée.

Expérience 1 : Etude de la pile Daniell (Mesplède p. 145).

Comme il s'agit d'une expérience simple et classique, elle a tout à fait sa place en tant que première expérience, qui plus est pour illustrer la détermination de K dans le cas d'une réaction redox. Prenez garde néanmoins au fait qu'elle ne permet pas de montrer beaucoup de gestes expérimentaux. L'étude d'une pile de concentration peut être une alternative intéressante puisqu'elle permet *a priori* de montrer une dilution.

Expérience 2 : Utilisation d'une courbe de dosage pour déterminer la constante d'acidité de l'acide benzoïque (CPE Fosset p. 106).

Expérience tout à fait pertinente. Après discussion collective, il vaut mieux procéder au dosage pH-métrique en amont afin d'avoir une courbe complète permettant de remonter au pKa avec la valeur du pH à la demi-équivalence. Devant le jury, faire le dosage colorimétrique semble plus indiqué car moins chronophage. Attention : un dosage s'accompagne **obligatoirement** d'une

discussion sur les incertitudes. Cela peut être particulièrement intéressant ici en comparant les deux valeurs de K_a obtenues suivant les deux méthodes.

N.B. : dans le cas de telles expériences pour des indicateurs colorés, le pK_a peut être déterminé à la fois par exploitation d'une courbe de titrage et par utilisation de spectres UV-visibles.

Expérience 3 : Utilisation d'une courbe de dosage pour déterminer la constante de solubilité de l'iodure de plomb (Cachau redox p. 250).

Cette expérience, qui consiste à mesurer la constante de solubilité de l'iodure de plomb par conductimétrie me semble un peu limitée, d'autant plus si l'on mesure celle de l'acide benzoïque dans l'expérience suivante. Je conseille, au vu de la richesse du plan de cette leçon, de la supprimer au profit d'une discussion sur les incertitudes dans la partie précédente, et de la réalisation d'un dosage colorimétrique après celui fait en préparation de type pH-métrique.

Concernant les expériences, la manière la plus efficace et élégante de manière générale de choisir des expériences est de pouvoir en exploiter beaucoup d'informations. C'est le cas de l'expérience à propos de l'acide benzoïque, mais pas pour celle-ci, qui met en jeu un produit toxique du fait du plomb, et qui est peu motivée ici, si ce n'est dans l'utilisation de la conductimétrie...

Expérience 4 : Utilisation de la variation de la solubilité de l'acide benzoïque avec la température pour en déterminer le produit de solubilité (CPE Fosset p. 106).

Expérience une nouvelle fois tout à fait pertinente. Peut-être, si l'on souhaite faire un dosage pour cette étape, et en complément du commentaire ci-dessus, qu'un type de dosage peut être montré pour l'expérience 2 (colorimétrique), et que celui pH-métrique peut être privilégié ici (en préparation pour avoir le temps de finir sans se presser). À voir, en tout cas exploiter la richesse de cette manip est une excellente idée.

Je vous conseille l'utilisation d'un bêcher thermostaté plutôt qu'un bain-marie (sauf pour la mesure à 0°C) pour les prélèvements à température donnée.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Nous vivons actuellement une période qui a une probabilité non nulle de se répéter dans un avenir proche. Une des valeurs phares de la République est la fraternité. Par quels biais l'illustrer en période de confinement et en période de déconfinement ?

Il s'agit d'une question ouverte afin de faire naître une réflexion sur la nouvelle place du professeur dans cette période d'entre-deux qui se dessine et qui risque d'être vouée à perdurer. Comment faire cours à une partie de la classe chez elle, et une autre partie présente ? Outre les difficultés logistiques, dans le cadre de cette question, je pense qu'il faut aborder la question de la cohésion sociale attendue par l'école vue en tant qu'institution. Les élèves qui seront présents en classe faute de moyens de suivre l'avancée du programme de chez eux présenteront du retard. L'Ecole étant également vectrice d'égalité, comment y adjoindre la fraternité ? Faut-il que le professeur s'efface derrière l'entraide entre les élèves présents virtuellement et ceux présents physiquement afin qu'ils ne se sentent pas désocialisés ? Ne faudrait-il pas repenser le format de cours magistral usuellement mis en place au lycée ? Comment ne pas exclure ceux absents physiquement ? Comment ne pas stigmatiser ceux présents ? Comment aider ces derniers à rattraper leur retard ? Que peut-on imaginer comme format d'enseignement d'habitude impossible à mettre en place ? Faut-il privilégier la classe inversée pour ne pas discriminer ceux qui seraient peu présents physiquement ? Ne faut-il pas repenser les expériences de sciences

physiques vers des expériences écologiques réalisables chez soi ? etc etc etc. Beaucoup de questions sur lesquelles je vous engage à réfléchir pour avoir des idées originales à proposer le jour J ainsi qu'avec vos futur.e.s collègues !

Enfin, je vous rappelle qu'il s'agit de la **dernière impression** que vous allez laisser sur le jury lors de cet entretien d'embauche, donc prenez bien le temps d'y réfléchir entre deux rédactions de plan pour laisser la meilleure dernière impression possible ☺

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Cf Biblio de comptes rendus précédents.

LC20 Titre : Détermination de constantes d'équilibre

Présentée par : Martin Bouillard

Correcteur : Nicolas Debons

date : 24/04/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Des expériences de la famille Réd-Ox	Cachau	De Boeck 2007	
Chimie Tout en un PCSI	Lahitète	Dunod 2015	
100 manipulations de chimie générale et analytique	Mesplède	Bréal	
Chimie physique expérimentale	Fosset	Hermann 2006	
La chimie expérimentale, chimie générale	Le Maréchal	Dunod 2004	
Chimie Tout en un	Ribeyre	De Boeck 2014	
Chimie Tout en un	Schott	De Boeck 2014	

Plan détaillé

Point programme :

En MPSI, on voit les constantes d'acidité, solubilité et les oxydoréductions. Il doivent être capables de déterminer ces constantes. Mais pas de thermo, c'est en MP/PSI.

Extrait du programme de PSI. A la suite du cours de thermo sur le deuxième principe (et donc du premier aussi)

- **Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff.** Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r : Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.
Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de K° et Q_r .
Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.
Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions.
- **État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale :** Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.

Introduction

Les constantes d'équilibres sont essentielles pour pouvoir déterminer la composition d'un système à l'équilibre.

On la retrouve en thermodynamique mais aussi en chimie des solutions, chimie organique... (inorganique aussi Haber-Bosch, eau de Javel...)

Il apparaît donc important de trouver des méthodes qui permettent de la déterminer. C'est l'objectif de cette leçon.

1 Expression de la constante d'équilibre

- Hypothèse : on se place à T et P constant
- On a donc $\Delta G = \Delta_r G d\xi$
- A l'équilibre, on a donc $\Delta_r G = 0$
- On peut exprimer $\Delta_r G$ à partir des potentiels chimiques :
 - ★ On peut exprimer l'enthalpie libre de réaction comme suit (pré-requis) : $\Delta_r G = \Delta G^\circ + RT \ln(a_i^{\nu_i})$ où : $\Delta_r G^\circ = \sum_i \mu_i^\circ$
 - ★ $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$ où $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$ est le quotient de réaction.
 - ★ Ainsi à l'équilibre, on a $Q_{r,eq} = K(T)$ et $\Delta_r G = 0$

Remarque :

On ne fait pas la démo à partir des potentiels chimiques, c'est trop long et ce n'est pas l'objectif de la leçon.

- On obtient ainsi (Peut être donné un exemple de K pour une réaction simple, comme la dissolution de la manip qui va suivre) :

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

$$K = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = Q_{r,eq} \quad \text{Loi de Guldberg et Waage ou action de masse}$$

- Remarque : les μ_i° ne dépendent que de T, donc $\Delta_r G^\circ$ et K ne dépend que de T !
- On a donc deux façons possibles de déterminer K(T), soit on détermine $Q_{r,eq}$ avec les activités à l'équilibre, soit on détermine $\Delta_r G^\circ$.

Transition :

On va commencer par $\Delta_r G^\circ$ dont de la thermo-chimie.

2 Determination de l'enthalpie libre standard de réaction

- On va déterminer K par $\Delta_r G^\circ$
- On étudie la pile Daniel

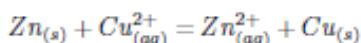
Slide :

Slide de la pile Daniel

- On explique le schéma et les demi réactions
- Montrer l'importance du pont salin pour permettre l'échange de charge (par migration des ions, c'est un gel (d'agar-agar) pour éviter l'écoulement mais permettre la migration, en général c'est saturé en ion K^+, NO_3^- où KCl [Rib14] p266) ou [Fos15] p934.

[Val14]
p518

- On suppose que Cu^{2+} est l'oxydant le plus fort. Si ce n'est pas bon, on aura juste un signe moins, ça ne change rien, on mesure juste le K de la réaction inverse qui sera très faible. Si on prends les valeurs tabulées, on a directement $\Delta_r G^\circ$, ce qui rend la manip' caduque... *Les potentiels standard, nous montre que l'oxydant le plus fort est le Cu^{2+} , c'est donc lui qui va venir réduire le zinc.*
- Au deux bornes, on a donc :
 - Borne - : anode : oxydation (oxydanode) : $Zn_{(s)} = Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^-$
 - Borne + : cathode : reduction (réducathode) : $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)}$
- on obtient la réaction de la pile suivante :



- On peut exprimer la tension à vide : $\Delta_r G = -nFe = -nF(E_+ - E_-) = \Delta_r G^\circ + RT\ln(Q_r)$
- Faire un petit point ici sur le fait qu'on montre ici le lien entre l'électrochimie et les potentiels redox avec la thermo. Il peut être fait grâce à la loi de Nernst. (Elle permet de décrire les diagramme de prédominance des espèces redox). Nernst (1864-1941) à trouver la formule en 1889. Il a eu le prix Nobel de chimie pour ses travaux en thermochimie (3e principe). Juste donner la date de la relation de Nernst et dire le Nobel à l'oral.
- Si on choisit les concentrations égales, alors on a $Q_r = 1$ et donc $e = e^\circ = RT\ln K$. On a juste à mesurer la tension en début de fonctionnement !
- On mesure et on compare avec la valeur théorique : $\Delta_r G^\circ = -211 \text{ kJ mol}^{-1}$.

[Rib14]p249

Expérience :

On fais l'expérience de la pile. Attention à bien mettre les mêmes concentrations! [Mes2]p145.

Ne pas faire prélever les solutions devant le jury, mais on peut monter la pile devant eux pendant qu'on explique la pile au fur et à mesure!

Remarque :

La pile est un système qui fonctionne hors équilibre! L'équilibre est atteint quand elle délivre une tension nulle.

Regarder le rendement faradique pour les questions.

En général, on détermine juste les potentiels standards grâce à une électrode de référence. C'est plus rapide. L'électrode de ref est censé être une ESH, mais ce n'est pas possible car il faudrait un coeff d'activité de 1 pour une concentration de 1mol.L en H+, ce qui est impossible. De plus il faudrait que le H2 soit un gaz parfait. On utilise donc l'ENH, qui ne vérifie pas les deux conditions là. On peut aussi utiliser une ECS, dont le potentiel standard est bien tabulé. On compare à partir de ce dernier.

Transition :

Il existe des méthodes plus directes pour mesurer les constantes d'équilibre.

3 Détermination directe de constante d'équilibre

Remarque :

Pour la petite histoire, Guldberg et Waage étaient beau-frères et Norvégien. La loi date de 1864.

Il existe deux types de dosages : destructifs (titrage, repos sur une réaction chimique) et non destructifs (repos sur un étalonnage) Mais il ne vaut mieux pas en parler ici, on le garde pour les questions.

Acide benzoïque : Nocif Phrases de risque :



(a)

Précautions [modifier | modifier le code]

- Phrases de risque :
 - R22 (Nocif en cas d'ingestion)
 - R36 (Irritant pour les yeux)
- Conseils de prudence :
 - S24 (Éviter le contact avec la peau)

(b)

R22 (Nocif en cas d'ingestion) R36 (Irritant pour les yeux)

Conseils de prudence :

S24 (Éviter le contact avec la peau)

Il peut favoriser l'hyperactivité infantile. Il faut donc faire attention !

3.1 Mesure d'une constante de solubilité

- On va étudier maintenant l'acide benzoïque. L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire. On le trouve de façon naturelle dans la poudre de cacao où dans les canneberges. (En fait c'est le benzoate de sodium qui est utilisé comme conservateur...)
- **Rappels** : une réaction de titrage doit être : rapide, totale et unique. L'équivalence est le point du titrage pour lequel les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométrique.
- On effectue le dosage grâce à une réaction chimique.
- On mesure ici la constante de solubilité de l'acide benzoïque. $K_s = [\text{PhCOOH}_{aq}]$
- On écrit la réaction de dosage. $\text{PhCOOH}_{aq} + \text{OH}^- = \text{PhCOO}_{aq}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Cette réaction est destructive.

Expérience :

On fait un titrage. [Min06]p106.

- On fait le dosage par colorimétrie. ($pK_a=4.2$, on prend donc du BBT pour le dosage : zone de virage 6-8)
- Cette mesure servira dans la dernière partie. Il faut la réaliser en préparation à différente température.
- Quand on est à forte température, attention à bien récupérer les cristaux qui ont résoliddifié dans la pipette avec de l'eau.
- la solubilité à 25° est d'environ 4 g L^{-1}
- il faut faire en préparation, une mesure par pHmétrie à température ambiante.
- ainsi que 2-3 mesures à 0, 50, 35 °C.

Remarque :

On pourrait utiliser de la phénolphthaleine, mais il est classé comme cancerogène probable depuis quelques temps, donc à ne pas utiliser en classe et en TP.

La solubilité de l'acide benzoïque est plus élevée pour des solvants organiques (éthanol ou acétone.)

On pourrait mesurer par une méthode non destructive le pK_a , en combinant une mesure de pH (donne la concentration en proton) avec une mesure de conductimétrie.

Transition :

L'acide benzoïque est un acide (c'est pas vrai o.o). On peut donc déterminer sa constante d'acidité.

3.2 Mesure d'une constante d'acidité

- On écrit la réaction de l'acide sur l'eau
- On écrit la constante d'acidité
- L'équation d'Henderson-Hasselbalch donne : $pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$
- La relation a été trouvé par Henderson en 1908 puis par Hasselbalch en 1917 sous forme log.
- On remarque que cette relation ressemble bcp à la relation de Nernst !
 - * On a un rapport de concentration
 - * Un terme tabulé qui est constante et ne dépend que de T
 - * Elle permet de tracer les diagramme de prédominance pour les couples ox/red et acide/base !
 - * En fait, c'est relation sont similaire parce que dans l'une on échange des protons, dans l'autre des électrons.
 - * Cependant il existe une différence majeure ! On ne peut pas parler de concentration d'électrons en solution alors que l'on peut pour les protons. C'est pour ça qu'on passe par les potentiels. ou [Fos15] p947
- A la demi équivalence, on a $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$, donc $pH = pK_a$
- On peut aussi faire un suivis par pHmétrie, mesure nous permet en plus de déterminer le pKa de l'acide benzoïque.
- On montre la courbe obtenue en préparation.
- On doit trouver environ 4.2
- cette méthode n'est valable que pour des acides faibles (sinon le pKa n'est pas défini) à fortes concentrations (sinon on ne repère pas l'équivalence)

[Rib14]p248

Remarque :

On enlève cette partie car c'est long et pas forcément en lien avec le reste qui tourne autour de l'acide benzoïque.

- Si les espèces sont chargées, alors on peut utiliser la conductimétrie grâce à la loi de Kohlrausch qui donne la conductivité : $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$ où λ_i est la conductivité molaire ionique
- Le conductimètre donne la conductance $G = \frac{\sigma S}{L}$.
- On peut faire cette mesure pour la dissolution de l'iodure de plomb (PbI_2).
- Ecrire la réaction et $K_s = 4s^3$
- On peut déterminer s par la loi de Hohlrausch : $\sigma = s(\lambda_{Pb} + 2\lambda_I)$
- Il faut étalonner d'abord le conductimètre car on mesure la conductance $G = \alpha \sum_i \lambda_i C_i$, il nous faut α .
- On doit trouver $K_s = 4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 20°C.
- On mesure la constante de solubilité de l'iodure de plomb. [CH07]p250 bien calibrer le conductimètre avant.

Transition :

Il existe d'autres méthodes comme la spectrophotométrie ou la chromatographie phase gaz (physicochimique, on peut mesurer les concentrations par intégration du signal).

On a vu que la constante d'équilibre dépend uniquement de la température (cela peut expliquer les différences avec les valeurs tabulées du K_s ...). On va étudier ça.

4 Influence de la température

Expérience :

Je pense qu'il ne faut pas la faire. C'est long et le plomb on en parle plus...

On fait l'expérience de la pluie d'or. [NL04] p229

On peut passer l'expérience si on est à la bourre. Si on chauffe trop, elle peut prendre du temps à redescendre, on peut faire une trempe avec de l'eau glacée pour aider !

- On voit donc bien que la solubilité dépend de la température.
- La dépendance de $K(T)$ peut s'étudier avec la loi de van't Hoff (Bien dire : on rappelle que cette éq est valide dans l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T (vrai sur une certaine plage de T)) :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- Pour l'iodure de plomb, la réaction de dissolution est endothermique. La solubilité augmente avec T , donc $\Delta_r H^\circ > 0$ (63 kJ mol^{-1}).
- On peut remonter à $\Delta_r H^\circ$ par mesure de la pente de $\ln K$ en fonction de $1/T$ dans le cas de l'acide benzoïque.
- On montre la courbe et on ajoute le point pris avant. On en déduit $\Delta_r H^\circ$ (valeur th : 63.4 kJ mol^{-1}).
- Notre cours de thermo nous dit donc que la réaction est endothermique !

Expérience :

cf [Min06] p106

Remarque :

Lire le [Fos15] p751 et plus pour avoir des trucs sur les titrages.

Conclusion

On a donc tout un panel de méthode pour déterminer la constante d'équilibre. Pour un chimiste, le but du jeu est de déterminer la méthode la plus efficace et la plus précise en fonction de la réaction qu'il veut étudier.

La connaissance de la constante et son évolution en fonction de la température est essentielle notamment dans l'industrie par exemple.

Mais ce n'est pas si simple, il faut aussi prendre en compte la cinétique de la réaction et trouver optimiser les deux c'est ce qui est fait dans le processus d'Haber-Bosch !

Questions posées

- Q01 : Quel est précisément le niveau que vous avez choisi pour cette leçon ?
- Q02 : Pourriez-vous situer chronologiquement les différentes lois que vous avez énoncées ?
- Q03 : Dans quel contexte scientifique a été développé la loi de Nernst ?
- Q04 : Y a-t-il un lien entre ces relations ?
- Q05 : Pouvez-vous écrire la formule de Nernst ?
- Q06 : Pouvez-vous faire le lien entre la relation de Nernst et la relation de Anderson ?
- Q07 : Pouvez-vous préciser ?
- Q08 : Quelle est la différence entre une mesure de pH et une mesure de potentiel ?
- Q09 : Comment fonctionne la mesure de pH ? On mesure quelle différence de potentiel ?
- Q10 : Qu'est-ce que la conductance ?
- Q11 : Est ce que les élèves ont déjà vu la loi de Van't Hoff au moment où vous présentez cette leçon ?
- Q12 : Pourquoi choisir l'acide benzoïque ?
- Q13 : Pourquoi ne pas parler de la loi de Van't Hoff plus tôt ?
- Q14 : Pourquoi avoir fait un titrage colorimétrique et pH-métrique pour l'acide benzoïque ?
- Q15 : Pourquoi ne pas utiliser une burette automatique et un logiciel adapté ? Quelle méthode est la plus précise ?
- Q17 : Pourquoi avoir choisi le BBT pour le dosage ?
- Q18 : Quelle est la toxicité de l'iodure de plomb ?
- Q19 : Comment mesure-t-on la toxicité d'un produit ?
- Q20 : Comment est fixée la concentration à partir de laquelle un produit est toxique ?
- Q21 : Comment estime-t-on la toxicité d'après des mesures sur des souris ?
- Q22 : Pouvez-vous zoomer sur le début de la courbe de pH-mètre ?
- Q23 : Acide faible / acide fort d'après l'allure du début de la courbe ?
- Q24 : Est-ce que la méthode des tangentes est la plus adaptée ? A-t-elle un cadre d'application ?
- Q25 : Vous avez parlé de dérivée : existe-t-il d'autres méthodes de détermination de l'équivalence d'après une courbe de dosage ?
- Q26 : Vous n'avez pas fait de calcul d'incertitude. Pourquoi ? Comment auriez-vous fait ?
- Q27 : Avez-vous titré la soude ? Pourquoi ? Était-elle fraîche ?
- Q28 : Comment titre-t-on de la soude ? Est-ce que doser la soude par un acide fort est adapté ?
- 1Q29 : Avez-vous des exemples de constantes d'équilibre de réactions associées à des prix Nobel, des applications industrielles ?
- Q30 : Parlez-moi du procédé Haber-Bosch ?
- 1Q31 : Vous avez dit que la constante d'équilibre ne dépend pas de T ? Pourquoi augmenter T permet de déplacer l'équilibre,
- Q32 : Est-ce que la température est le seul levier cinétique ?
- Q33 : Quel est le catalyseur utilisé dans le procédé Haber-Bosch ?
- Q34 : Vous avez dit que connaître une constante d'équilibre permet de savoir si la réaction se fait : pouvez-vous nuancer ?
- Q35 : Quelle méthode est-ce que vous privilégieriez pour déterminer une constante d'équilibre avec précision en terme de titrage ?
- Q36 : Sur les 2 dernières diapo : comment préleve-t-on 20 mL de liquide surnageant ?
- Q37 : Pourquoi ne faut-il pas toucher le filtre ?
- Q38 : Comment reste-t-on à température fixée ?

Q39 : Pouvez-vous compléter le dernier schéma ?

Q40 : Comment savoir qu'on est à saturation ? Est-ce que la présence de solide est suffisante ?

Q41 : Comment savoir si l'on est à l'équilibre ?

Q42 : Connaissez-vous le problème de blocage cinétique ? Comment s'assurer qu'on n'est pas dans un équilibre métastable ?

Commentaires

C'était bien de faire intervenir plein de relations différentes : il aurait été encore mieux de les mettre davantage en évidence les liens entre elles. Cette leçon c'est du lien !

La première partie était très bien, faire la pile Daniell aussi.

Pas utile de faire la pH-métrie et la colorimétrie : on pourrait enlever la colorimétrie et mettre la conductimétrie.

La leçon est trop volumineuse.

Il faut mettre des incertitudes.

Expérience 1 - Titre : Pile Daniell

Référence complète : Mesplède p145

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Compression du mélange gazeux dans les seringues et erlenmeyer dans les différents bains.

Durée de la manip :

Expérience 2 - Titre : Titrage de l'acide benzoïque

Référence complète : Fosset p106

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Vous n'êtes pas sans savoir que la période actuelle est amenée à se répéter...

Pouvez-vous illustrer la valeur de fraternité par des activités que vous prévoyez de mettre en place ? Imaginons que la moitié seulement des élèves est présente physiquement en classe ?

Comment organiser la cohésion entre les élèves physiques et virtuels ?

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

LC 21 Titre : Cinétique homogène (CPGE)

Présentée par : Thimothé

Correcteur : Clément Guibert

Date : 12/12/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le chapitre est vaste et couvrir tout le programme en une leçon peut s'avérer trop ambitieux : si nécessaire, il vaut mieux selon moi choisir les notions qu'on va présenter et rendre ainsi la leçon plus personnelle. Le titre suppose qu'on aborde des notions en phase homogène, mais il n'y a pas vraiment autre chose au programme de toute façon. Cela dit, le terme étant dans le titre, il me semble utile d'y faire référence dans l'introduction, pour mentionner aussi le cas de la cinétique hétérogène.

Une ouverture classique en conclusion peut se faire à propos de la catalyse, évidemment. La loi d'Arrhénius peut être proposée en ouverture en TP si vous voulez gagner un peu de temps, mais elle peut également être traitée au cours de cette leçon si vous êtes rapides.

MPSI (*idem* en PTSI)

- Suivi cinétique de transformations chimiques

Suivi en continu d'une grandeur physique.
Rôle de la température.

Mettre en œuvre une méthode de suivi temporel.
Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.
Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.

2. Évolution temporelle d'un système chimique et mécanismes réactionnels

Notions et contenus	Capacités exigibles
En réacteur fermé de composition uniforme Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-réaction. Temps de demi-vie d'un nucléide radioactif.	Déterminer l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique. Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit, quand cela est possible. Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante cinétique à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.

<p>Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.</p>	<p>Approche documentaire : à partir de documents autour des radionucléides, aborder par exemple les problématiques liées à leur utilisation, leur stockage ou leur retraitement.</p> <p>Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents, découvrir la notion de mécanismes réactionnels</p>
--	---

Remarque : nouveaux programmes : cinétique en terminale, spécialité physique-chimie (2020)

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
<p>Suivi temporel et modélisation macroscopique</p> <p>Transformations lentes et rapides.</p> <p>Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs.</p> <p>Catalyse, catalyseur.</p> <p>Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.</p> <p>Temps de demi-réaction.</p> <p>Loi de vitesse d'ordre 1.</p>	<p>Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.</p> <p>Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.</p> <p>Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.</p> <p><i>Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur.</i></p> <p>À partir de données expérimentales, déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif, une vitesse volumique d'apparition d'un produit ou un temps de demi-réaction.</p> <p><i>Mettre en œuvre une méthode physique pour suivre l'évolution d'une concentration et déterminer la vitesse volumique de formation d'un produit ou de disparition d'un réactif.</i></p> <p>Identifier, à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.</p> <p>Capacité numérique : À l'aide d'un langage de programmation et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique d'apparition ou de disparition et tester une relation donnée entre la vitesse volumique de disparition et la concentration d'un réactif.</p>
<p>Modélisation microscopique</p> <p>Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.</p> <p>Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur.</p> <p>Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p>	<p>À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique.</p> <p>Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.</p> <p>Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.</p>

Radioactivité :

Évolution temporelle d'une population de noyaux radioactifs ; constante radioactive ; loi de décroissance radioactive ; temps de demi-vie ; activité.	Établir l'expression de l'évolution temporelle de la population de noyaux radioactifs. Exploiter la loi et une courbe de décroissance radioactive. Capacité mathématique : Résoudre une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants.
Radioactivité naturelle ; applications à la datation.	Expliquer le principe de la datation à l'aide de noyaux radioactifs et dater un événement. Citer quelques applications de la radioactivité dans le

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Plan qui reprenait toutes les notions du programme, à part celle de temps de demi-réaction : il est dommage de faire l'impasse sur cette notion alors qu'on peut l'aborder assez facilement au cours de la leçon et même, pédagogiquement, on peut se dire que si on ne l'a pas introduite au cours de cette leçon, il ne reste plus trop d'occasion pour le faire au cours de la séquence. À mon avis, si vous manquez de temps, repousser la loi d'Arrhénius à la prochaine séance est plus facile à défendre.

Le plan et les expériences étaient classiques mais tout à fait pertinents. J'aurais cependant nommé différemment le II pour choisir un titre davantage en lien avec une démarche expérimentale et, au cours de la leçon, j'aurais expliqué qu'il y a des liens forts entre mécanisme à l'échelle microscopique et ordres de réaction.

Attention par ailleurs à bien montrer quelques gestes techniques au cours de cette leçon, par exemple en préparant une des solutions pour l'étude cinétique quantitative par dilution.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les différentes parties de la leçon étaient très bien introduites et présentées, notamment à l'aide de transitions bien menées.

En revanche, il aurait été préférable d'insister davantage sur les dimensions des grandeurs manipulées, notamment dès la présentation de la notion de vitesse, puisque c'est à partir de la dimension de celle-ci qu'on détermine celle de la constante de vitesse selon l'ordre global de la réaction.

En ce qui concerne les modifications des lois de vitesse par l'utilisation d'un catalyseur, comme nous en avons discuté, différents cas sont possibles. Cependant, dans tous les cas, la constante cinétique est modifiée (passage par un autre chemin réactionnel). Dans la plupart des cas, la concentration du catalyseur est présente (catalyseur présent dans l'étape cinétiquement déterminante), mais certains cas particuliers peuvent être trouvés (comme le cas des catalyses acido-basiques spécifique ou générale).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : expérience qualitative de comparaison d'apparition de couleurs (acide fort + base forte en présence de BBT vs iodure + perroxodisulfate)

Expérience intéressante qui permet d'introduire pour la première fois la réaction qui sera étudiée par la suite. Cependant, la petite difficulté conceptuelle consiste à avoir un produit de réaction coloré dans un cas et un indicateur dans un autre cas. À mon avis, on peut simplement présenter cette seconde réaction comme étant une réaction acido-basique de l'indicateur, et on observe alors directement la formation du produit.

Attention, en particulier lors d'une expérience qualitative, à ne pas essayer de nier le résultat

expérimental en adoptant une attitude du type « ce que l'on aurait dû voir ... » : il est important d'essayer de trouver une explication au phénomène qui vient (ou non) de se produire, et, ensuite, de dire ce qu'on aurait pu s'attendre à observer.

Expérience 2 : suivi spectrophotométrique de la réaction iodure + peroxydisulfate

Expérience classique et efficace. Il est bien de montrer l'aspect de la cuve en début et en fin de réaction pour montrer la différence visible à l'œil.

Bien présenter la linéarisation, son utilité et l'évaluation de la modélisation par une droite : ici, c'est directement de cet aspect linéaire ou pas qu'on tire la validation de l'ordre, il est donc crucial de montrer comment l'évaluer. Une comparaison aux résultats obtenus pour les autres ordres me paraît également utile.

Si des expériences avec différentes concentrations initiales du réactif en excès ont été réalisées en préparation, il est utile de montrer rapidement les résultats obtenus et de faire les calculs avec les différentes valeurs de k_{app} , incluant celle qui vient d'être déterminée.

Expérience 3 : comparaison qualitative de réactions à différentes températures

Pour faire cette comparaison très efficace de manière rigoureuse, il importe de bien préciser que seule la température change d'un mélange à l'autre et de réaliser les expériences dans des récipients similaires, pour ne pas risquer d'avoir un effet optique qui laisserait paraître plus sombre une solution parce que le chemin optique correspondant est plus grand.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Dans le cadre d'un cours au lycée, vous annoncez que la prochaine séance sera consacrée à un cours d'éducation à la sexualité. À la fin de l'heure, un élève vient vous voir et vous explique qu'il ne viendra pas au prochain cours parce que ses parents considèrent que ce n'est pas à vous de parler de ces choses-là. Comment réagissez-vous ?

Cette question recoupe de nombreux points qui sont bien détaillés dans la fiche 8 du Vadémecum de la laïcité. Il me semble approprié d'aborder en particulier plusieurs :

- l'obligation d'assiduité,
- le rôle de l'enseignant,
- le cadre dans lequel ce cours est abordé (scientifique, différence entre théorie et croyance),
- la discussion avec l'élève, l'utilité de discuter également avec les parents.

Un complément sur l'éducation à la sexualité :

<https://www.education.gouv.fr/cid115029/education-a-la-sexualite.html>

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Suivis cinétiques (JFLM, Grüber, Blanchard), horloges chimiques (Mesplède)...

Autre expérience permettant de traiter de nombreux facteurs cinétiques : BUP article n°22675 : *Le photochromisme pour illustrer des notions de cinétique et thermodynamique en CPGE* : expérience visuelle très facile à mettre en place, effet de différents facteurs sur la cinétique d'une réaction suivie par spectro UV-visible (plusieurs références sont disponibles, notamment dans le BUP, celle-ci est l'une des plus complètes et adaptées à des expériences en lycée).

LC 21 Titre : Cinétique homogène (CPGE)

Présentée par : Lolita Bucher

Correcteur : Anne-Sophie Bernard

Date : 03/04/20

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le programme de cinétique homogène est vaste en CPGE : il faut donc faire des choix en se concentrant sur les définitions des vitesses et les facteurs cinétiques : concentration (définition et détermination d'ordres : méthodes intégrales et $t_{1/2}$ + validation expérimentale) et température (loi d'Arrhenius). Les autres notions comme la catalyse ou la méthode différentielle peuvent être abordées en conclusion pour la suite du chapitre ou être proposées dans le cadre d'un TD ou TP.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé était le suivant :

- I. Réaction chimique et vitesse de réaction : 1. Vitesse de réaction 2. Méthodes de suivi cinétique
- II. Etablissement d'une loi de vitesse : 1. Ordre d'une réaction 2. Réduction à un ordre unique 3. Détermination d'un ordre de réaction
- III. Influence de la température

Ce plan convient pour la leçon, on pourrait renommer le II. pour mettre en parallèle les 2 facteurs : concentration et température.

L'introduction abordait la distinction thermo/cinétique et réaction rapide/lente ainsi que le cadre de l'étude (système homogène, température et volume constants, réacteur fermé), ce qui est tout à fait approprié. La conclusion ouvrirait sur la notion de catalyse. On peut également expliquer que les ordres de réactions définis dans ce chapitre seront utiles lors de la description des mécanismes des réactions puisqu'il y aura un lien entre ordres partiels et coefficients stœchiométriques pour les actes élémentaires.

L'expérience choisie ici est bien adaptée : détermination d'ordre pour $I^- + S_2O_8^{2-}$ par la méthode intégrale en spectroscopie + influence qualitative de la concentration et de la température.

L'expérience peut être adaptée pour un suivi en température et ainsi déterminer E_a par linéarisation de la loi d'Arrhenius : en l'absence d'un spectrophotomètre thermostaté, il faudrait faire un relevé à la main dans le temps à partir de prélèvement dans un bêcher thermostaté. Ceci demanderait peut-être trop de temps en préparation mais il faut être capable de décrire cette expérience pour l'entretien avec le jury.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

- Ne pas oublier de fournir le coefficient de corrélation en plus de l'équation lors de la régression linéaire.
- Attention aux problèmes de signes dans les définitions des vitesses : une vitesse est toujours positive mais dc/dt peut être positif ou négatif selon l'étude de la concentration d'un réactif ou d'un produit
- Avoir en tête les différences de programme entre CPGE et lycée : les notions sont les mêmes (études des facteurs cinétiques c et T) mais seulement d'un point de vue empirique en lycée : en CPGE on cherche à relier un modèle au résultat expérimental.
- Avoir en tête les difficultés des élèves : applications numériques et lien avec les unités, dimensions de k selon l'ordre (utiliser l'analyse dimensionnelle est vivement conseillé), utilisation pertinente des données expérimentales en choisissant correctement le modèle de regression linéaire, distinction cinétique/thermo (notations k/K).
- Attention à bien distinguer chaque paramètre d'étude : concentration constante pour une évolution de T et inversement : à noter clairement sur le ppt ou le tableau.
- Bien préciser les conditions opératoires pour réduire l'étude à un seul ordre (dégénérescence de l'ordre ici, savoir proposer les conditions stoechiométriques).
- Utiliser astucieusement des tableaux récapitulatifs sur le ppt : détailler au tableau la méthode intégrale et $t_{1/2}$ pour l'ordre 1 plus classique et donner les résultats directement dans un tableau sur powerpoint pour les 3 ordres en s'y appuyant lors du traitement des résultats expérimentaux.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience proposée : détermination d'ordre pour $I^- + S_2O_8^{2-}$ par la méthode intégrale en spectroscopie + influence qualitative de la concentration et de la température.
(période de confinement : leçon en ligne : pas d'expériences réalisées)

Lors de la régression linéaire, il serait intéressant de tracer les 3 modèles pour les ordres 0, 1 et 2 et de comparer les coefficients de corrélation pour conclure sur l'ordre retenu.

Pour les expériences qualitatives, on compare une différence d'intensité de couleur : il est donc nécessaire de réaliser cela dans des bêchers de même volume/forme pour ne pas biaiser le résultats.

Afin d'effectuer suffisamment de gestes expérimentaux devant le jury, il est conseillé de réaliser un pipettage, le lancement du suivi spectro et la manipulation du logiciel de traitement des résultats devant le jury (en ayant bien sûr un résultat propre et prêt issu des 4h de préparation en cas de soucis).

Il faut être capable de proposer d'autres suivis cinétiques comme la conductimétrie ou la polarimétrie ainsi que les lois associées pour relier le paramètre expérimental à la concentration et donc au temps. Pour chaque technique, il faut se demander sur quoi on doit attirer l'attention des élèves : pour quel type d'espèce ? quel longueur d'onde, blanc, cuve choisir ? faut-il étalonner ? attention aux bulles etc...

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Comment motiver un élève pour la chimie même si il estime que les sciences ne lui serviront pas pour son futur métier ?

Discussions autour de :

- intérêt de la chimie au quotidien : couleur, cuisine, médicaments...
- intérêt pour mieux comprendre les sujets de société : exemple de la recherche de médicament pour le coronavirus : quelle molécule ? quel test ? reproductibilité, nécessité des groupes contrôles, toxicité des médicaments en cas de surdosage, etc ... + moyen de protection : comment mettre et enlever des gants, intérêt du masque et différents types, etc...
- intérêt pour développer un esprit critique, une rigueur de raisonnement, une prise de recul qui permettent de lutter contre les théories du complot et les « fake news ».

=> importance d'une éducation variée pour obtenir une culture générale afin de mieux appréhender les grands enjeux de notre société

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Plusieurs expériences peuvent convenir : à voir dans Mesplède, Le Maréchal, Grüber, Cachau ...

Exemples :

- soude + éthanoate d'éthyle : suivi conductimétrique
- $\text{Fe}(\text{o phen})_3^{2+}$ + HCl : suivi spectro

LC 21 Titre : Cinétique homogène

Présentée par : Lolita Bucher

Correcteur : Anne-Sophie Bernard

date : 03/04/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie tout-en-un PCSI	Fosset, Baudin, Lahitète	Dunod 4 ^{ème} édition	
Chimie tout-en-un PCSI/MPSI	Schott	De Boeck	
Cours d'Aurélien			
100 manipulations de chimie générale et analytique	Mesplède, Randon	Bréal, 2004	
Épreuve orale de chimie	Porteu de Buchère	Dunod 3 ^{ème} édition	

Plan détaillé

LC 21 Cinétique homogène

(1)

niveau: CPGE

- pré requis:
- Goudoréduction
 - spectrophotométrie UV-visible
 - avancement d'une réaction

plan: I) Réaction chimique et vitesse de réaction

I. 1) Vitesse de réaction

I. 2) Méthode de suivi cinétique

II) Etablissement d'une loi de vitesse

II. 1) Ordre d'une réaction

II. 2) Réduction à un ordre unique

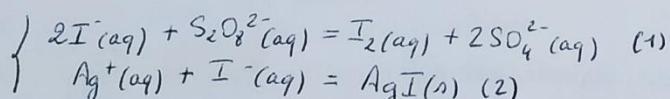
II. 3) Détermination d'un ordre de réaction.

III) Influence de la température

IntroductionDiapo: manipulation introductory.

Thermodynamique → permet de voir si une réaction est favorable ou non.

Considérons les deux réactions suivantes :



Ces réactions sont thermodynamiquement favorables. Mais on ne sait pas à quelle vitesse se déroule la réaction.

Expérience: comparaison des vitesses de réaction

Bilan: (1) → réaction lente

(2) → réaction rapide.

Définition: La cinétique est l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique.

Diapo: Exemples de cinétique dans la nature et au quotidien.

- le carbone : il existe sous deux formes : le diamant et le graphite
 - Thermo : le graphite doit être stable à P et T ambiante
 - Cinétique : la forme diamant existe.
 - ⇒ la réaction dans le sens direct à bien lieu, mais elle est très lente
- l'eau oxygénée : Thermo : elle se décompose en dioxygène et en eau.
 - Cinétique : réaction très lente.
- une explosion : réaction très rapide (quasi instantanée).

Intérêt de faire une étude de la cinétique d'une réaction ?

- intérêt industriel (ex: synthèse de l'ammoniac $T=400^\circ\text{C}$ et $P=200\text{bar}$)
- intérêt théorique : mécanisme réactionnel.

Diapo: Cadre d'étude

Dans un premier temps nous allons définir plus précisément la vitesse de réaction.

I) Réaction chimique et vitesse de réaction

Diapo: Vitesse volumique de réaction

→ tableau d'avancement de la réaction vue en intro.
(oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate).

I.1) Vitesse de réaction

la vitesse de formation du diiode est définie par $v_{f, I_2}(t) = \frac{d[I_2]}{dt} > 0$
la vitesse de disparition des ions iodures est définie par : $v_{d, I^-}(t) = -\frac{d[I^-]}{dt} < 0$

L'évolution du système est décrit par la vitesse volumique de réaction :

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\chi}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Rq : v_{f, I_2} et v_{d, I^-} sont reliés à la vitesse volumique de réaction par les coefficients stoechiométriques :

$$\begin{cases} v_{d, I^-}(t) = -2v(t) \\ v_{f, I_2}(t) = v(t) \end{cases}$$

(2)

Plus largement :

$$\nu(t) = \frac{1}{V} \frac{d\{\}}{dt} = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$$

Définition: temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.

ex: datation carbone 14.

En introduction, nous avons lancé deux réactions chimiques, comment scire expérimentalement la cinétique de ces réactions ?

I.2) Méthode de suivi cinétique

Diapo: Suivi cinétique de la réaction fil rouge.

Expérience: lancement du suivi par spectrophotométrie UV-visible
→ méthode adaptée car coloration de la solution.

Diapo: méthodes de suivi cinétique

Peut-on prédire la valeur de la vitesse à partir des connaissances sur la réaction ?

II) Etablissement d'une loi de vitesse

II.1) Ordre d'une réaction

Diapo: Influence de la concentration

Expérience: dans des tubes à essai d'ions iodure et peroxydisulfate à différentes concentrations.

Bilan: on montre que les réactions n'ont pas la même vitesse

la loi de vitesse: $\nu(t) = k [I^-]^p [S_2O_8^{2-}]^q$

→ on dit que la réaction admet un ordre.

- k : constante de vitesse
son unité dépend des valeurs de p et q .

- p et q sont respectivement les ordres partiels à I^- et $S_2O_8^{2-}$

- l'ordre global est la somme des ordres partiels.

en: Réaction d'ordre 1: les désintégrations radioactives

Comment déterminer les ordres partiels p et q ?

II.2) Réduction à un ordre unique.

$v(t) = k[I^-]^p [S_2O_8^{2-}]^q \rightarrow$ dans ce cas, il est impossible de déterminer les ordres partiels simultanément.

En choisissant des conditions expérimentales judicieuses, il est possible de se ramener au cas où la vitesse volumique de réaction ne dépend plus que d'une seule concentration : Pour cela, on utilise une des méthodes ci-dessous :

- méthode de la dégénérescence de l'ordre :

→ un des réactifs est introduit en très large excès.

Si, on a un introduit les ions iodures en très large excès :

$$n_o(I^-) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg n_o(S_2O_8^{2-}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

On peut donc considérer qu'à chaque instant on a :

$$[I^-]_t \sim [I^-]$$

La loi de vitesse devient : $v(t) = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^q$ avec $k_{app} = k[I^-]^p$

On parle de dégénérescence de l'ordre de I^- .

- méthode de l'utilisation d'un mélange stochiométrique :

→ non développée ici

Maintenant qu'on a simplifié le problème, il nous reste à obtenir l'ordre. On sait le faire car on a une équation différentielle avec un seul paramètre.

II.3) Détermination d'un ordre de réaction

ici : on souhaite déterminer l'ordre de la réaction en peroxydisulfate : q

Expérience : exploitation des résultats du suivi cinétique par absorbance.

D'après les deux déf de la vitesse on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} v(t) = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} \\ v(t) = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q \end{array} \right.$$

$$\text{On obtient l'éq° diff suivante : } - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]^q$$

On cherche à avoir accès à $[S_2O_8^{2-}]$ au cours du temps via l'absorbance mesurée.

Diapo : Exploitation des résultats

(3)

Loi de Beer Lambert :

$$A_t = \epsilon(\lambda) \ell [I_2]_t = \epsilon(\lambda) \ell x$$

$$A_{t_f} = \epsilon(\lambda) \ell [I_2]_{t_f} = \epsilon(\lambda) \ell C_0' = \epsilon(\lambda) \ell [S_2O_8^{2-}]_0$$

$$\text{D'où } \frac{A_t}{A_{t_0}} = \frac{x}{C_0'} \Rightarrow x = \frac{A_t}{A_{t_0}} C_0'$$

$$\text{On admet } [S_2O_8^{2-}] = (1 - \frac{A_t}{A_{t_0}})[S_2O_8^{2-}]_0 = f(t).$$

• Méthode différentielle : (Rappel : $v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^q$)

On trace $\log(v)$ en fonction de $\log([S_2O_8^{2-}])$. La pente vaut alors q .
inconvénient : cela nécessite de calculer la dérivée numérique de $[S_2O_8^{2-}]$ pour accéder à la vitesse.

• Méthode intégrale : Diapo : Méthode intégrale

→ on suppose l'ordre 1 :

$$\text{on a donc } v(t) = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}]$$

$$\text{En intégrant, on a } \ln[S_2O_8^{2-}] = \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - k_{app} t$$

→ on fait de même les ordres 0 et 2.

Expérience :

$$\left. \begin{array}{l} \text{On trace les courbes : } \\ \left\{ \begin{array}{l} [S_2O_8^{2-}] = f(t) \\ \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]} = f(t) \\ \ln[S_2O_8^{2-}] = f(t) \end{array} \right. \end{array} \right\}$$

Bilan : vérification de l'ordre 1, le coefficient directeur donne k_{app} en s^{-1} .

On peut déterminer le temps de $t_{1/2}$ - réaction.

$$\text{Il s'agit du temps tel que } [S_2O_8^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{2}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k_{app} t_{1/2}$$

$$\text{d'où } t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \rightarrow \text{on peut donner la valeur avec le } k_{app} \text{ obtenu expérimentalement}$$

On a vu que la vitesse dépendait de la concentration en réactifs, ça nous a permis de décrire la cinétique d'une réaction. Quels autres paramètres jouent sur la cinétique ?

III) Influence de la température

Diapo : Influence de la température

~~La température influence la vitesse de réaction. Ex : décomposition d'un aliment à l'air libre et à l'intérieur d'un réfrigérateur.~~

Expérience : Réaction à plusieurs températures dans des tubes à essai

Bilan : on constate que la réaction est plus rapide à chaud.

La température influence la cinétique de réaction.

Au quotidien : on refroidit la nourriture pour les conserver.

En 1889, Arrhenius a proposé une loi empirique :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

. k : la constante de vitesse à la température T

. E_a : l'énergie d'activation en $J \cdot mol^{-1}$

. A : facteur pré-exponentiel, qui a la même dimension que k .

\Rightarrow on remarque que toutes les réactions ont une cinétique améliorée avec la température.

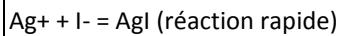
Conclusion :

(4)

- l'étude cinétique d'une réaction complète l'étude thermodynamique.
- autre facteur influençant la cinétique : les catalyseurs.

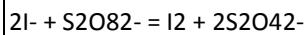
Expérience 1 - Titre : Comparaison des vitesses de réaction

Équation chimique et but de la manip :



Expérience 2 - Titre : Influence de la concentration sur la vitesse de réaction

Équation chimique et but de la manip :



$$[I^-] = 1 \text{ mol/L}$$

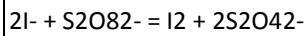
$$[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[S_2O_8^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Expérience 3 - Titre : Acquisition de $A=f(t)$

Référence complète : 100 manipulations de chimie générale et analytique, Jacques MESPLEDE et Jérôme RONDON, Bréal, 2004

Équation chimique et but de la manip :



Questions posées

Question 1 : sur la première partie, tu nous as parlé de réactions favorables thermodynamiquement. Comment ça se vérifie avec les données que tu nous montres ?
 $K^\circ >> 10^3 \rightarrow$ Sens direct de manière quantitative.

Question 2 : Si on avait des constantes de l'ordre de 10^3 , faudrait-il prendre en compte un autre paramètre ?

Question 2 bis : Si on a un K° de l'ordre de 10^3 , est-on sûr qu'elle est favorable thermodynamiquement ?

C'est ok pour des concentrations usuelles. Si c'est très dilué ou très concentré ça ne va pas forcément marcher. La limite 10^3 stipule qu'il faille vérifier la gamme de concentration.

Sinon on calcule l'avancement.

Question 3 : Tu nous as donné des exemples de réactions rapides et lentes. Dans le cas de H_2O_2 tu as mis un égal et une flèche. Que voulais-tu signifier par là ?

Question 3 bis : Les informations avec les flèches ou les égales donnent une information thermodynamique et cinétique ?

Question 3 ter : Quand on met un égal, ça signifie quoi alors ?

La flèche donne des informations thermodynamiques.

Le signe égal est utilisé pour les réactions équilibrées.

Question 4 : Tu nous as parlé de vitesse de formation et de disparition qui sont d'une part positive et d'autre part négative. C'est possible, ça, d'avoir une vitesse négative comme tu la définis ? Attention, on définit les vitesses positives !

Question 4 bis : Où est donc l'erreur ? Que faut-il bien remarquer dans l'expression de la vitesse de disparition ?

Question 4 ter : Si on voulait avoir une représentation graphique de la vitesse, que faudrait-il faire ?

Les vitesses (de formation ou de disparition) sont toujours positives.

Si on trace la concentration du réactif en fonction du temps, on a une courbe de pente négative. D'où le moins dans l'expression de la vitesse de disparition.

Question 5 : Es-tu donc sûre que la vitesse de disparition va être $-2*v$?

Non, il faut prendre la valeur absolue des nombres stœchiométriques.

Question 6 : Tu nous as parlé de méthodes chimiques pour faire un suivi cinétique. Tu nous as parlé de trempe. C'est quoi une trempe ?

Question 6bis : Pourquoi c'est intéressant de refroidir le milieu réactionnel ?

Question 6 ter : Il y a une autre solution pour diminuer la vitesse de réaction. Laquelle ?

Une trempe = arrêt de la réaction par dilution ou par refroidissement. (car la vitesse de réaction dépend de la température et de la concentration).

Question 7 : A propos des méthodes physiques, tu pourrais nous donner les lois qui permettent de relier les concentrations et les paramètres physiques ? (Absorbance, Polarimétrie, Conductimétrie)

Question 7 bis : On a donc un lien de proportionnalité entre une concentration et la grandeur mesurée. Est-ce la même chose lorsqu'on mesure le pH ?

Loi de Beer Lambert, loi de Kohlrausch et loi de Biot, pour ces lois on a une relation de proportionnalité entre la concentration et le paramètre physique mesuré.

Ce n'est pas le cas pour le pH, $pH = -\log([H_3O^+])$

Question 8 : Sur le tableau d'avancement, il y a une petite erreur ...

Attention aux nombres stœchiométriques.

Question 9 : Tu nous as montré que selon l'ordre, on trouvait via l'équation différentielle différentes solutions. Peux tu nous réexpliquer ce à quoi ça sert et comment ça marche ?

Question 10 : Si on avait des mesures de $t_{1/2}$, que faudrait-il tracer pour vérifier qu'on a un ordre 0,1 ou 2 ?

On aurait tracé $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale. Si c'est proportionnel avec c'est ordre 0, si c'est indépendant alors c'est ordre 1, si c'est inversement proportionnel c'est ordre 2.

Question 11 : Tu as dit que l'unité de kapp peut varier selon l'ordre. A l'ordre 1 tu nous as dit que kapp s'exprimait en s^{-1} . Quelle serait l'unité pour les ordres 0 ou 2 ?

Il faut faire une analyse dimensionnelle.

Ordre 0 : mol.L⁻¹.s⁻¹

Ordre 2 : L.mol⁻¹.s⁻¹

Question 12 : Dans la loi d'Arrhenius, R c'est quoi ? Ca vaut quoi ?

C'est la constante des gaz parfaits, $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Question 13 : Comment pourrions nous trouver une expérience quantitative pour voir l'influence de la température sur la vitesse de réaction ?

Question 13 bis : En admettant qu'on refasse l'expérience en spectrophotométrie, quelle jeu de données obtiendrions nous et comment les exploiterions nous ?

Question 13 ter : Comment avec ces données obtenir la valeur de l'énergie d'activation ?

On pourrait mesurer kapp pour différentes températures. Puis on trace kapp en fonction de $1/T$ et la pente permet de remonter à l'énergie d'activation.

Question 14 : Imaginons que des élèves tracent ça dans un exo, quels autres paramètres pourraient-ils obtenir via la pente et l'ordonnée à l'origine ?

Question 15 : Si on voulait faire une étude cinétique en phase gazeuse, au lieu de la concentration on s'intéresserait à quoi ?

Question 16 : De façon générale, peut-on définir différents types d'ordre ? Peut-il dépendre du temps ?

Il y a les ordres courants, et les ordres initiaux.

Question 17 : Quelle difficulté peux tu prévoir pour les élèves ? Et sur quels points va t il falloir bien insister ? De manière générale sur la leçon.

Sur les expressions des vitesses de réaction (notamment sur la présence des signes moins)

Sur les unités des k, faire attention en particulier sur l'unité du temps (s, min...)

Question 18 : vous avez la même leçon quasiment au niveau lycée. Quelle différence entre cette leçon et celle de niveau lycée ?

Question 18 bis : qu'est ce qui est commun ?

Au lycée, cette leçon est abordée de manière empirique, on étudie l'influence de la concentration et de la température, mais on ne propose pas de modèle. Le modèle est vu en CPGE.

Question 19 : Cette leçon pourrait très bien être menée en parallèle d'un TP. Sur quoi insisterons-nous sur le suivi photométrique d'un point de vue expérimental ? Quels types de cuves ? Choix de la longueur d'onde / Choix de la cuve

Question 19 bis : Quelle longueur d'onde vont-ils être amené à choisir pour faire le suivi ?

Question 19 ter : quelle étape préalable y a t-il avant de faire le suivi ?

Ici on travaille avec des solutions aqueuses, on utilise une cuve en plastique, et on travaille dans le domaine du visible.

On mesure l'absorbance à lambda max pour limiter les incertitudes.

Avant de faire les mesures, il faut faire le blanc.

Question Agir : En raison du confinement, le ministère demande une continuité pédagogique. Qu'est-ce que c'est ? Quelles difficultés sont à prévoir, en particulier vis à vis des élèves ? A part les questions d'inégalités matérielles, quelles difficultés va-t-on rencontrer ? Et vis à vis de la psychologie, quelles problématiques va-t-on rencontrer ? Quels sont les armes mis à la disposition des élèves et des professeurs pour réaliser la continuité pédagogique ? Et comment les exploiter ? Ça correspond à quoi les classes inversées ? Le prof intervient à quel moment dans la classe inversée ?

Continuité pédagogique : c'est de permettre aux élèves de poursuivre ses apprentissages.

Difficultés matérielles : tous les élèves n'ont pas accès à un ordinateur, ou internet.

Autre difficulté : on ne peut pas faire d'expériences. Or l'expérience est un outil d'assimilation et de compréhension du cours.

Les élèves doivent être autonomes : se mettre d'eux-mêmes au travail.

Psychologie : être disponible pour répondre aux questions, les motiver...

On peut mettre en place une classe inversée : les élèves voient leur cours (qui prend différentes formes : texte, vidéo) chez eux, et en classe ils appliquent leur cours à travers des exercices.

Commentaires

Le plan est bien.

Pour les TP : avoir en tête les points importants qui peuvent poser problème pour les élèves.

LC 22 Évolution et équilibre chimique

Présentée par : Martin

Correcteur : Nathalie Dhayer

Date : 16/01/20

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Il est difficile de rendre cette leçon attrayante notamment à cause des calculs et démonstrations. Il faut donc absolument soigner les transitions, bien exploiter les expériences et toujours illustrer les notions par des exemples, ce qui a été fait ici, notamment avec l'exemple de la synthèse de l'ammoniac.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé est le suivant :

- I) Évolution d'un système vers l'équilibre
 - 1) Évolution d'un système
 - 2) Évolution d'une réaction chimique
 - 3) Caractérisation de l'équilibre
- II) Déplacement d'équilibre
 - 1) Influence de la température
 - 2) Influence de la pression
- III) Rupture d'équilibre

Le plan est très cohérent.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il faut bien s'entraîner aux démonstrations et aux calculs pendant la préparation pour que ce soit bien clair.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Influence de la température et la pression sur l'équilibre $N_2O_4 \rightleftharpoons 2N_2O$

Expérience bien menée, bien exploitée et bien comprise.

Attention de bien être au courant de quoi faire du gaz ensuite : il faut ouvrir les seringues dans un grand cristallisoir rempli d'eau (avec deux paires de gants) et on reforme ainsi l'acide nitrique.

Expérience 2 : Mesure du pKa de l'acide acétique

Expérience qui s'inscrit bien dans cette leçon.

Expérience 3 : synthèse de l'ester de poire : comparaison du rendement avec et sans Dean-Stark.

Il y a un souci de rendement supérieur à 100%, mais la tendance est quand même là : on a un plus grand rendement avec le Dean-Stark.

Peut-être qu'il faudrait parler des quantités d'eau formées et pas du rendement. Et si le jury pose la question, expliquer que le rendement n'est pas pertinent et donner des causes (présence d'eau dans le montage).

Il serait pertinent de faire des CCM pour s'assurer de l'avancement de la réaction.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :
Comment lutter contre le stéréotype homme/femme en science ?

Propositions de manipulations – Bibliographie :

x

LC22 Titre : Evolution et équilibre chimique

Présentée par : Martin Bouillard

Correcteur : N. Dhayer

date : 16/01/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
BUP n° 879 p 1173			
La chimie expérimentale tome 2	JF Le Maréchal	Dunod	
Chimie physique expérimentale	B Fosset	Hermann	
Chimie PC, PC*	T Ribeyre	De Boeck	

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

Prérequis :

- premier principe ;
- deuxième principe ;
- potentiel chimique ;
- grandeur de réaction.

Introduction

EXP : Lancement de la synthèse de l'ester de poire (enfin c'est ce que l'on pensait...). On y reviendra plus tard car la réaction est lente.

EXP : Equilibre de la réaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$

Pour trois températures (0 dans un bain de glace, 25 à température ambiante et 50°C dans un bain marie), on compare la couleur du mélange gazeux contenu dans chaque erlenmeyer. Le gaz a été synthétisé pendant la préparation (acide nitrique sur cuivre). Explication de la manipulation. Le dioxyde d'azote est roux alors que l'autre est incolore. On montre les trois erlenmeyer qui ont des couleurs différentes. Cela montre qu'on a trois équilibres différents.

L'objectif de la leçon est de comprendre comment caractériser l'équilibre et l'évolution d'une réaction chimique, mais aussi de voir comment on peut déplacer l'équilibre.

1. Evolution d'un système vers l'équilibre

1.1. Equilibre d'un système (2')

On fait plusieurs hypothèses :

- on se place à l'équilibre thermodynamique ;
- on considère un système fermé ;
- on s'intéresse à des transformations isothermes et isobares.

Pour caractériser le système, on s'intéresse à l'entropie, avec les variables naturelles (V, S, n_i). On préfère contrôler la température et la pression donc on utilise l'enthalpie libre G avec les variables naturelles (P, T, n_i) :

$$G = U - TS + PV = H - TS$$

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

$$\Delta H = W' + Q = T \Delta S$$

où W' est le travail des autres forces que les forces de pression ($W'=0$ ici).

En appliquant le 2^e principe on trouve $S < \Delta S$ car $S_c > 0$. Ainsi, on a toujours

$$\Delta H < T \Delta S$$

d'où

$$\Delta G = \Delta H - TS < 0$$

Ce qui traduit que G ne peut que diminuer. C'est bien le potentiel thermodynamique du système qui est minimal à l'équilibre.

Transition : On peut décrire l'évolution d'un système, mais dans notre système, on a une réaction chimique.

1.2. Evolution d'une réaction chimique (7')

On fait le tableau d'avancement pour la réaction du NO₂. Avec les hypothèses initiales (isobare et isotherme), on a

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

où les dn_i sont liés. On introduit l'enthalpie libre de réaction $\Delta r G$ définie comme

$$\Delta r G = dG/d\zeta$$

où ζ est l'avancement de la réaction. Comme vu précédemment, $dG < 0$ donc

$$dG = \Delta r G d\zeta < 0.$$

On a donc, si :

- $\Delta r G < 0$, alors $d\zeta > 0$: la réaction évolue dans le sens direct ;
- $\Delta r G > 0$, alors $d\zeta < 0$: la réaction évolue dans le sens indirect ;
- $\Delta r G = 0$: l'équilibre est atteint.

$\Delta r G$ donne donc l'information sur l'évolution du système.

Transition : On vient de caractériser l'évolution du système vers l'état d'équilibre mais pas l'équilibre lui-même.

1.3. Caractérisation de l'état d'équilibre (11'30'')

On a vu

$$dG = \Delta r G d\zeta = \sum \mu_i dn_i.$$

Or

$$n_i = n_{i0} + v_i \zeta$$

d'où

$$dn_i = v_i d\zeta$$

ce qui nous donne

$$\Delta rG \, d\zeta = \sum \mu_i v_i \, d\zeta$$

$$\Delta rG = \sum v_i \mu_i$$

$$\Delta rG = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \sum v_i \ln a_i$$

$$\Delta rG = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \prod v_i \ln a_i^{v_i}$$

$$\Delta rG = \Delta rG^\circ + RT \ln Q_r$$

où Q_r est le quotient de réaction. A l'équilibre $Q_r = K$ et $\Delta rG = 0$ d'où

$$\Delta rG^\circ = -RT \ln K.$$

On peut étudier le signe de K en fonction du signe de ΔrG° :

- $\Delta rG^\circ > 0$: on favorise les réactifs ($K < 1$) ;
- $\Delta rG^\circ < 0$: on favorise les produits ($K > 1$).

EXP : Mesure du pK_a de l'acide éthanoïque.

Transition : On peut maintenant décrire l'état d'équilibre et l'évolution du système vers cet état. Est-il possible de jouer sur la composition chimique de l'état d'équilibre ?

2. Déplacement d'équilibre

2.1. Influence de la température (21')

On peut jouer directement sur la constante d'équilibre de la réaction avec la température.

$$\ln K = -\Delta rG^\circ / RT$$

avec

$$\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T \Delta rS^\circ$$

On fait l'approximation d'Ellingham (ΔrH° et ΔrS° indépendants de T). On obtient ainsi la loi de Van't Hoff :

$$d \ln K / dT = \Delta rH^\circ / RT^2$$

On a donc :

- pour une réaction endothermique $\Delta rH^\circ > 0$ donc K augmente avec T ;
- pour une réaction exothermique $\Delta rH^\circ < 0$ donc K diminue si T augmente.

ΔrH° donne donc l'information sur le déplacement de l'équilibre en fonction de la température.

Pour l'expérience de l'introduction, augmenter T donne un gaz plus roux dans l'rlenmeyer, ce qui nous indique que K augmente et donc que $\Delta rH^\circ > 0$.

Transition : Est-il possible de déplacer l'équilibre avec d'autres facteurs ?

2.2. Influence de la pression (28'30")

EXP : Évolution de la réaction $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$ en fonction de la pression.

On écrit la constante de réaction et, comme K est fixé, si P augmente, on voit que la quantité de NO_2 doit diminuer. C'est la loi de Le Chatelier qui stipule que l'équilibre d'une réaction, si elle est perturbée, est déplacé dans un sens qui tend à s'opposer à la perturbation.

Présentation du procédé Haber-Bosch pour un exemple d'utilisation industrielle, avec les arguments énergétiques (1% de la consommation mondiale soit 100 EPR)

Transition : Il existe d'autres façons de déplacer l'équilibre.

2.3. Rupture d'équilibre (33')

SLIDE : Synthèse de l'ester de poire

SLIDE : Dean-Stark

Comparaison entre les deux procédés (synthèse avec et sans Dean-Stark).

Oups on avait de mettre un des deux réactifs dans le ballon, du coup pas d'eau pour juger de l'avancement de la réaction.

Pas grave on l'avait fait en préparation et on a bien vu que l'avancement était plus important avec Dean-Stark qu'avec un reflux simple.

Conclusion (38')

Questions posées

La manip introductory : l'auriez-vous réalisé avec des étudiants ?

Non car le gaz est irritant. Mais on peut préparer le gaz à l'avance et montrer les résultats avec les différentes température puisque les erlenmeyers sont bien scellés.

Définir l'équilibre thermodynamique ?

Il est possible de définir des variables d'état.

Un système fermé ?

Ne peut pas échanger de matière.

Sur la mesure de pH pour K, quelles sont les incertitudes ?

Appareil, température, étalonnage, concentration.

Y a-t-il un exemple où on veut déplacer l'équilibre vers les réactifs ?

Acidification des océans.

Considérez-vous l'approximation d'Ellingham comme un prérequis ?

Non on le verra quand on définit les grandeurs de réaction.

Sur la loi de Van't Hoff : (j'ai raté la question)

Pour la pression et la seringue : qu'est ce qui varie ?

En faisant varier le volume on change la pression (hypothèse gaz parfait).

Peut-on considérer le gaz comme parfait ? Comment le vérifier ?

Faire des détentes de Joule Gay-Lussac, tracer PV en fonction du volume, mesurer la température et la pression pour plusieurs volumes etc.

Le procédé Haber-Bosch : vous avez dit 200 atmosphères, est-ce la bonne unité ?

Non il faut travailler en Pa.

Sur la synthèse de l'ester de poire : le rendement de l'estérification est toujours de 67 % ?

Pour cette réaction oui mais dépend des réactifs pour d'autres estérifications.

Quelles sont les activités des constituants pour le calcul de la constante d'équilibre ?

Il faut utiliser le coefficient d'activité.

Est-il nécessaire de mettre de Dean-Stark dans les prérequis ? Est-ce une bonne occasion de l'introduire ou vaut-il mieux le faire de façon expérimentale ?

De manière expérimentale, il y a plus d'interaction avec les élèves.

C'est aussi la première fois que cet appareillage est nécessaire.

Y a-t-il d'autres manières de mesurer le rendement de la réaction ?

Oui cf protocole. Il aurait peut-être fallu utiliser une garde CaCl_2 .

Peux-tu dessiner le profil réactionnel dans le cas endo/exothermique ?

Peux-tu réécrire $G = H - TS$?

Il y avait une petite erreur de signe pendant la leçon.

Variable de Degonder

Est-ce que la pression influe sur K ?

Non K ne dépend que de T

La réaction d'estérification est-elle exo ou endothermique ?

Elle est athermique.

Pourquoi chauffe-t-on ?

Cinétique, Arrhénius, etc.

Dans le cas d'une réaction catalysée que devient l'énergie d'activation.

Elle est abaissée, justification avec le tracé des profils réactionnels.

Utilise-t-on l'ajout de réactif pour déplacer l'équilibre ?

Oui dans le procédé Haber-Bosch où N_2 est en excès.

Avec le Dean-Stark, qu'est ce qui s'évapore quand on chauffe ?

Un mélange.

Donne un exemple de réaction qui est favorisée à basse température ?

Dissolution du calcaire, dissolution du CO_2

Fonctionnement du pH-mètre ?

Voltmètre entre électrode de référence (calomel saturé) et électrode de verre.

Comment neutraliser le gaz ?

Dans l'eau

Vous avez dit MON pH-mètre : il vous a couté combien ?

Haha

Commentaires

La leçon est pas facile, mais tu t'en es bien tiré, très clair, avec des applications, des calculs etc.

C'est très bien !

Lors des questions, il ne faut pas hésiter à justifier le choix : ce n'est pas forcément une critique négative.

Expérience 1 - Titre : Etude de l'équilibre entre NO₂ et N₂O₄ (gaz)**Référence complète :** BUP n°879 p 1173Équation chimique et but de la manip : 2 NO₂ = N₂O₄

La principale phase expérimentale consiste à synthétiser le gaz (acide nitrique sur cuivre).

Après il faut bien en prélever dans différents récipients et les fermer hermétiquement (seringues plus erlenmeyer + bouchon + paraffine).

Le but est d'observer le déplacement de l'équilibre de la réaction entre les deux gaz à différentes températures et pressions, ce qui est facile car NO₂ est coloré alors que N₂O₄ non.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Rien de spécial. Quand ils disent peu d'eau dans le cristallisoir pour la synthèse, c'est vraiment peu. Sinon l'acide est trop dilué et la réaction est très lente. Tout faire sous hotte. Neutraliser le gaz en le faisant buller dans l'eau.

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Compression du mélange gazeux dans les seringues et erlenmeyer dans les différents bains.

Durée de la manip : 5 min + 20 min pour la préparation et stockage du gaz

Expérience 2 - Titre :**Référence complète :** Déplacement d'équilibre par élimination de l'eau fermée

Équation chimique et but de la manip : Synthèse de l'ester de poire, avec un Dean Stark pour augmenter le rendement de la synthèse.

On veut comparer l'avancement de la réaction avec et sans Dean Stark en mesurant le volume d'eau formé. On a bien trouvé qu'il y a plus d'eau dans le cas du Dean Stark ce qui montre un rendement supérieur. Toutefois dans les deux protocoles on obtient un rendement supérieur à 100%. On a re-essayé en prenant soin de sécher les réactifs et le solvant avec du sulfate de magnésium mais le résultat a été le même. Peut-être faudrait-il ajouter une garde CaCl₂ pour empêcher l'eau de rentrer dans le montage ??? Le protocole propose une autre méthode pour mesurer le rendement que nous n'avons pas essayé car il faut peser ce qui est impossible en live.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

On fait aussi la manip avec un reflux simple et on compare les rendements.

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Lancement de la manip + mesure de la quantité d'eau vers la fin de la leçon.

Durée de la manip : 1h, le plus long étant d'attendre que la réaction se fasse.

Expérience 3 - Titre : Enthalpie de dissolution de l'acide éthanoïque**Référence complète :** Chimie physique expérimentale, Bruno Fosset p 81

Équation chimique et but de la manip : Mesure du pH d'une solution avec une concentration en acide éthanoïque donnée.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : La concentration qu'ils indiquent est... et bien... indicative. On peut bien sûr utiliser ce qu'on a sous la main.

Commentaire éventuel :

La manip est toute bête mais fonctionne pour peu que le pH-mètre soit correctement étalonné.

Phase présentée au jury :

Mesure du pH.

Durée de la manip : 5 min même pas sans compter l'analyse des résultats. Plus s'il on souhaite ré étalonner le pH-mètre juste avant de faire la mesure.

Expérience 4- Titre :**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Comment lutter contre l'inégalité Homme/Femme en Science ?

Réponse proposée :

Mentionner des femmes qui ont fait avancer la science.

Lutter contre les comportements en classe genre je ne veux pas être avec elle car elle nulle.

Les femmes n'avaient pas le droit d'accéder au milieu académique c'est pour ça qu'il y en a peut.

Ne pas genrer les métiers : ne pas dire la préparatrice la préparatrice.

Commentaires du correcteur :

LC23 Titre : Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE)

Présentée par : Bernard Chelli

Correcteur : Clément Guibert

Date : 14/11/19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur**Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :**

Le titre de la leçon est clair, en particulier dans ce qui doit en être exclu. Partant de cette base, il y a alors à mon avis deux stratégies possibles : se placer dans le cas d'une progression pédagogique où on ne construit à aucun moment les diagrammes, mais on les utilise seulement ou alors considérer que cette leçon en suit une autre où la construction des tableaux a été expliquée. Cette seconde possibilité me paraît de loin être la plus naturelle et la plus confortable, d'autant qu'elle entre en parfaite adéquation avec les programmes (*vide infra*). Dès lors, tout ce qui peut être abordé dans la leçon peut être assez facilement trouvé dans ledit programme.

Le concept clef de la leçon est la superposition de différents diagrammes E-pH mais il est également possible de parler de cas de dismutation ou encore plus facilement de médiamutation, comme proposé dans le programme

Programme MPSI (identique en PTSI)

L'objectif de cette partie est donc de présenter les différents types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse, d'en déduire des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces chimiques, notamment des diagrammes potentiel-pH et de les utiliser comme outil de prévision et d'interprétation des transformations chimiques quel que soit le milieu donné. Les conventions de tracé seront toujours précisées.

Enfin, les diagrammes potentiel-pH sont présentés, puis superposés pour prévoir ou interpréter des transformations chimiques.

3. Diagrammes potentiel-pH

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagrammes potentiel-pH Principe de construction d'un diagramme potentiel-pH. Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.	Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données. Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH du milieu. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Bonne introduction avec une l'expérience qualitative d'introduction tout à fait à propos pour montrer l'interdépendance entre acide-base et rédox. Cependant, cela pose d'emblée la leçon comme étant probablement la première sur le chapitre des diagrammes potentiel-pH qui, comme détaillé plus haut, n'est pas forcément la meilleure approche selon moi. D'ailleurs, dans le plan proposé, la première partie était à mon avis trop proche de ce qu'on étudie lorsque l'on traite de la construction d'un diagramme potentiel-pH : en résultait des louvoiements entre des notions abordées normalement en même temps que la construction (concentration de tracé, signification des frontières verticale, horizontale et oblique...).

À mon humble avis, il est préférable de se tenir à distance de notions trop proches de celles liées à la construction des diagrammes E-pH (concentration de tracé...) et de privilégier le développement de l'interprétation de procédés à l'aide de diagrammes, en accordant un temps particulier aux premières superpositions, en particulier celle avec le diagramme de l'eau, bien évidemment.

L'étude de procédés d'hydrométallurgie (telle celle du zinc) ou encore de la méthode de Winkler sont des exemples très classiques mais très utiles pour cette leçon. En particulier pour cette dernière expérience, justifier en détails chaque étape à l'aide des diagrammes E-pH peut occuper une part significative de la leçon.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Attention à bien spécifier les conventions de tracé pour chaque leçon et à avoir un regard critique à leur égard quand c'est pertinent.

Par ailleurs, pour les tracés de diagrammes potentiel-pH, le logiciel ChimGéné est un peu archaïque mais peut s'avérer utile. Il tourne sous windows 10 / 64 bits mais devient difficile à trouver en ligne. J'en joins donc une version zippée avec le compte-rendu.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : réaction entre IO_3^- et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en présence de BBT.

Expérience qualitative pertinente pour introduire la notion de diagramme potentiel-pH.

Expérience 2 : immersion d'un clou de fer dans un tube à essai d'eau distillée.

Expérience qualitative qui introduit bien la conclusion !

Expérience 3 : solubilisation de l'alumine

Démonstration d'un principe utilisé dans l'hydrométallurgie de l'aluminium. Sans mélange avec d'autres métaux, le principe demeure néanmoins un peu abstrait et la comparaison de deux diagrammes E-pH plus artificielle même si, en effet, certaines expériences de séparation d'ions peuvent être assez longues à mettre en place et parfois plus délicates à mettre en œuvre que prévu (notamment en ce qui concerne la filtration de précipités).

Expérience 4 : expérience de Winkler

Expérience très riche, tant en terme d'exploitation des diagrammes E-pH (qu'il est nécessaire de bien maîtriser pour l'occasion) que d'un point de vue expérimental (prélèvements, dosage en retour...). Un conseil cependant : évitez d'avoir recours à une pipette de 50 mL si vous le pouvez, c'est long et douloureux !

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Un élève vient vous demander s'il peut être absent le jour du prochain TP pour célébrer la Fête du Vesak (Jour du Bouddha). Comment réagissez-vous ?

Voir fiche 10 du Vadémécum de la laïcité.

« Des autorisations d'absence doivent pouvoir être accordées aux élèves pour les grandes fêtes religieuses qui ne coïncident pas avec un jour de congé et dont les dates sont rappelées chaque année par une instruction publiée au B.O. » [et que je n'ai pas trouvée]. (circulaire du 18 mai 2004)

« L'institution scolaire et universitaire, de son côté, doit prendre les dispositions nécessaires pour qu'aucun examen ni aucune épreuve importante ne soient organisés le jour de ces grandes fêtes religieuses. » (circulaire du 18 mai 2004)

En revanche, « les demandes d'absence systématique ou prolongée doivent être refusées dès lors qu'elles sont incompatibles avec l'organisation de la scolarité. » (CE, 14 avril 1995, n° 125148)

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Biblio sur Winkler : JFLM p. 77 et Cachau p. 413

<http://concours.ens-paris-saclay.fr/sujets-2c-chimie-17-374923.kjsp?RH=ZYZYZYZYZYZYZYZY>

Traitements de la bauxite (BUP)

Hydrométallurgie du zinc (BUP)

Documents joints :

Vadémécum de la laïcité et ChimGéné :

<https://mycore.core-cloud.net/index.php/s/vjefT7h0XbsH005>

LC23 Titre : Diagrammes potentiel-pH (construction excluse)

Présentée par : Bernard CHELLI

Correcteur : Clément Guibert

date : 14/11/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteu rs	Edite ur (anné e)	ISB N
http://www.agregationphysique.fr/images/Annales/Documents/Lecons Chimie/CRs_2017-2018/LC24_CR_2017-2018_DiagrammesPotentiel-pH.pdf			
http://mmsphyschem.com/tblSRP.pdf			
http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=6244 (BUP 790)			
“La chimie expérimentale” tome 1 La chimie générale, Le Maréchal, p. 77-81			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : CPGE programme de PSI

Prérequis : -réactions d'oxydoréduction

- réactions acido-basiques
- titrages indirects

Introduction :

« Dans le cadre des leçons précédentes les réactions d'oxydoréduction et acido-basiques ont été traitées. Les réactions acido-basiques se font avec échange d'un proton tandis que les réactions d'oxydoréduction se font avec échange d'un ou plusieurs électrons. Il a été aussi vu que les espèces qui prédominent en solution peuvent être représentées dans un diagramme avec un seul axe (respectivement celui du pH ou celui du potentiel standard E₀). Or, pour certaines réactions en solution les représentations à une dimension sont insuffisantes. »

I. Diagrammes potentiel pH.**1. Nécessité d'un diagramme à deux dimensions.**

Illustration de cette nécessité via une première expérience introductory.

Expérience 1 - Titre : Réduction des ions iodates par le thiosulfate

Référence complète : L'oxydoréduction, J. Sarrazin, pp. 127-128

Équation chimique et but de la manip :

- tube 1 contenant solution d'iodate de potassium à 0.01 mol. L^{-1} + BBT (solution jaunâtre pH acide)

- tube 2 contenant solution de thiosulfate de sodium à 0.1 mol. L^{-1} + BBT (solution jaunâtre pH acide)

On mélange le contenu des tubes à essai dans un troisième à l'aide de pipettes Pasteur. Une réaction d'oxydoréduction (explicitée dans la suite) se produit. On voit la couleur de la solution changer : Bleu (pH basique).

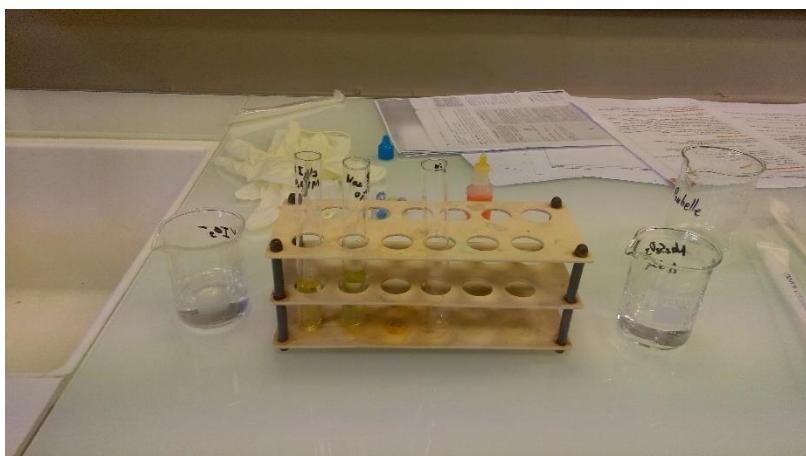
But = Voir que la réaction d'oxydoréduction influence la valeur de pH.

Modification par rapport au mode opératoire décrit dans la littérature :

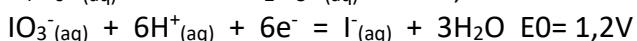
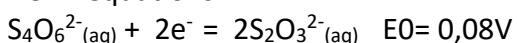
Le bon indicateur coloré ici est le BBT. Il faut légèrement acidifier la solution d'ions iodates pour obtenir un changement de couleur convaincant lors du mélange.

Phase présentée au jury :

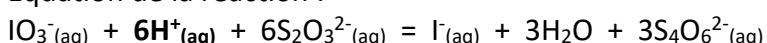
Tout (avec les solutions initiales déjà dans les tubes à essai).



Demi-équations :



Equation de la réaction :



On constate que la demi-équation du IO_3^-/I^- consomme des ions H^+ et donc la réaction va rendre le milieu plus basique.

9'00'' Dans l'équation de Nernst, on trouve :

$$E_{0I} - E_{0Th} = \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[I^-]eq * [S_4O_6^{2-}]^3 eq}{[IO_3^-]eq * [S_2O_3^{2-}]^6 eq * [H^+]^6 eq} \right)$$

Ainsi, $\Delta E_0 - 0,06 * pH = \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[I^-]eq * [S_4O_6^{2-}]^3 eq}{[IO_3^-]eq * [S_2O_3^{2-}]^6 eq} \right)$

On constate alors que la réaction va modifier le pH de la solution.

D'où la nécessité des diagrammes (2D) de Pourbaix (Marcel Pourbaix 1904-1998, Belge)

2. Diagramme potentiel-pH de l'eau.

9'30''

Illustration des diagrammes potentiel-pH via l'exemple de celui de l'eau. Le dessiner au tableau.

Dire que les formes les plus oxydées se situent en haut du diagramme alors que les formes les plus réduites sont en bas.

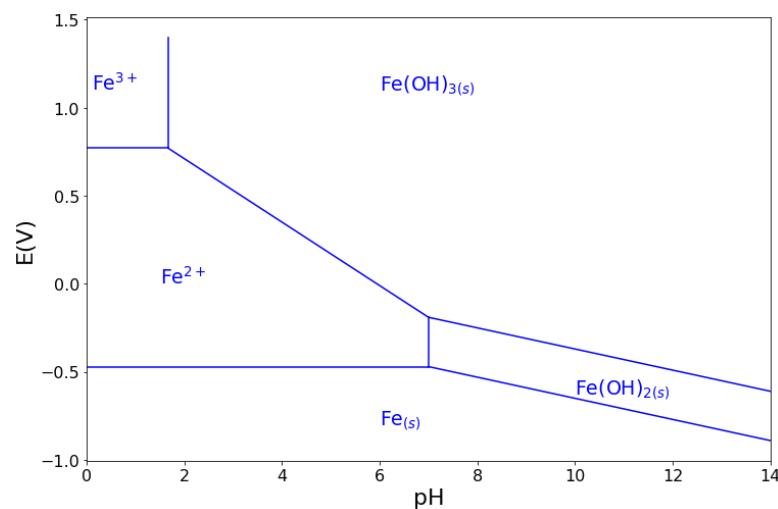
Remarques sur les conventions de tracé :

- On se place à T constante et on fait un choix pour E_0 (on choisit $pH=0$).
- On considère qu'à la frontière on a toutes les espèces en solution à même concentration ($10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ par exemple).
- Pour les espèces gazeuses, on fixe la pression de travail et on considère que la pression partielle est supérieure si on est dans la "zone de prédominance".

10'00''

3. Superposition des diagrammes.

- Montrer le diagramme du Fer



Expliquer les zones de prédominance via l'équation de Nernst appliquée au couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$E = E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]eq}{[Fe^{2+}]eq} \right)$$

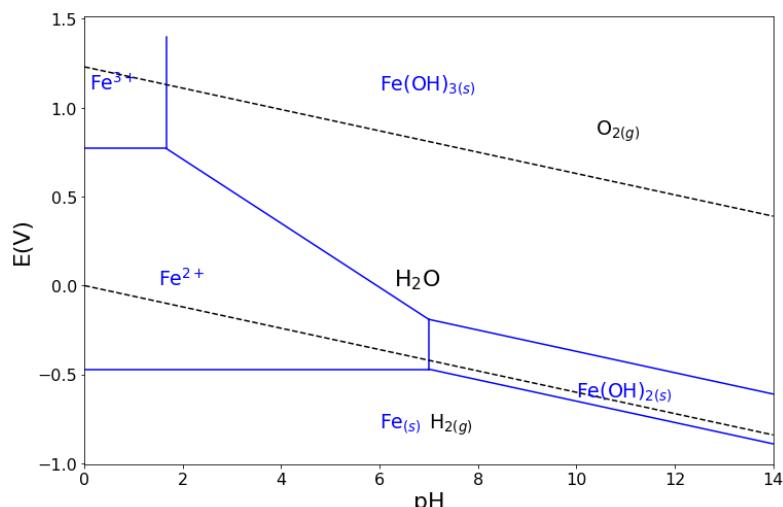
On voit ici que lorsque $[Fe^{3+}]eq = [Fe^{2+}]eq$, le potentiel est constant et égal à $E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+})$. De plus d'après cette expression, Fe^{3+} ou Fe^{2+} prédomine selon que l'on est au-dessus ou en dessous de la frontière (ici horizontale, donc dans ce cas particulier pas de dépendance en pH).

Expliquer les « frontières verticales » (existence du composé sous forme solide).

Il est important d'expliquer ces notions de prédominance et d'existence, en revanche on veillera à ne pas passer trop de temps sur ces questions étant donné que la construction des diagrammes n'est pas le sujet de la leçon.

11'45''

Expliquer que le grand intérêt des diagrammes est de représenter l'évolution d'un système en superposant plusieurs diagrammes de Pourbaix.



Cet exemple va servir à montrer que deux espèces chimiques qui se situent dans des zones disjointes vont réagir (principal intérêt du diagramme). Ceci peut s'expliquer par la différence des valeurs des potentiels standards E^0 des couples oxydant/réducteur associés.

« Ces diagrammes sont construit sur la base des grandeurs thermodynamiques et nous indiquent quelles réactions sont possibles dans un système chimique. »

L'expérience suivante a pour but d'illustrer le fait que les diagrammes potentiel-pH sont une notion thermodynamique, qui peut nous informer sur les réactions qui sont possibles mais en aucun cas sur la cinétique de ces réactions (cette expérience est lancée tôt dans la leçon, et laissé en suspens ; un retour est fait en conclusion)

15'15''

Expérience 2 - Titre : Dissolution du Fer solide dans l'eau

Référence complète : -

Équation chimique et but de la manip :

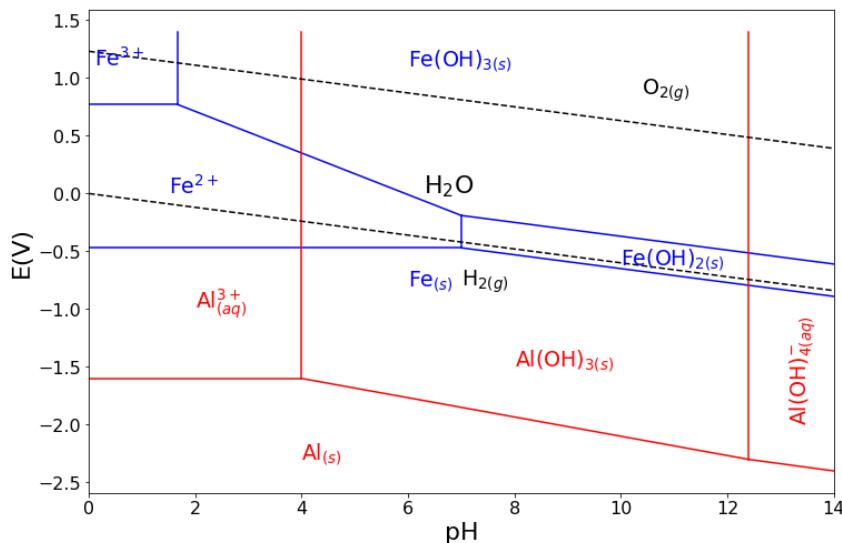
Mettre un morceau de Fer dans un bécher remplie d'eau. Attention VÉRIFIER QUE C'EST DU FER ET PAS DE L'INOX.

Phase présentée au jury : tout

(Faire transition avec le diagramme du fer application à l'extraction de l'alumine)

II. Application industrielle-obtention de l'Alumine à partir de la bauxite.

- Expliquer l'intérêt avec un bref historique si nécessaire (voire BUP)
- Montrer les diagrammes superposés potentiel pH du fer, l'aluminium et l'eau.



- Expliquer le protocole du procédé Bayer
- Faire manip 3 pour illustrer le protocole

17'35''

Expérience 3 - Titre : Illustration simplifiée de la précipitation sélective de l'aluminium et du fer dans l'eau.

Référence complète : BUP 790 « Une vie d'aluminium »

Mesures à présenter :

- 1) Dissolution $Al(OH)_{3(s)}$ dans l'eau
- 2) Ajout d'acide chlorhydrique pour diminuer le pH de la solution $\rightarrow Al^{3+}$ formé d'après diagramme.
- 3) Ajout de soude pour augmenter pH $\rightarrow Al(OH)_4^-$ seul en solution (disparition du précipité).

Transition avec d'autres applications : mesurer l'un des facteurs du contrôle de qualité de l'eau.

22'40''

III. Mesure de la teneur en eau de l'eau du robinet.

Expérience 4 - Titre : Dosage de Winkler

Référence complète : Le Maréchal, pp. 77-81

Équation chimique et but de la manip :

Doser l'oxygène présent dans l'eau du robinet pour connaître la santé de l'eau, par rapport au dioxygène. L'expérience est très bien décrite et analysée dans le Le Maréchal.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Dilution du thiosulfate pour passer de 0.1 mol.L⁻¹ à 5 mmol.L⁻¹ pour avoir un volume équivalent plus sympa à présenter au jury.

Phase présentée au jury :

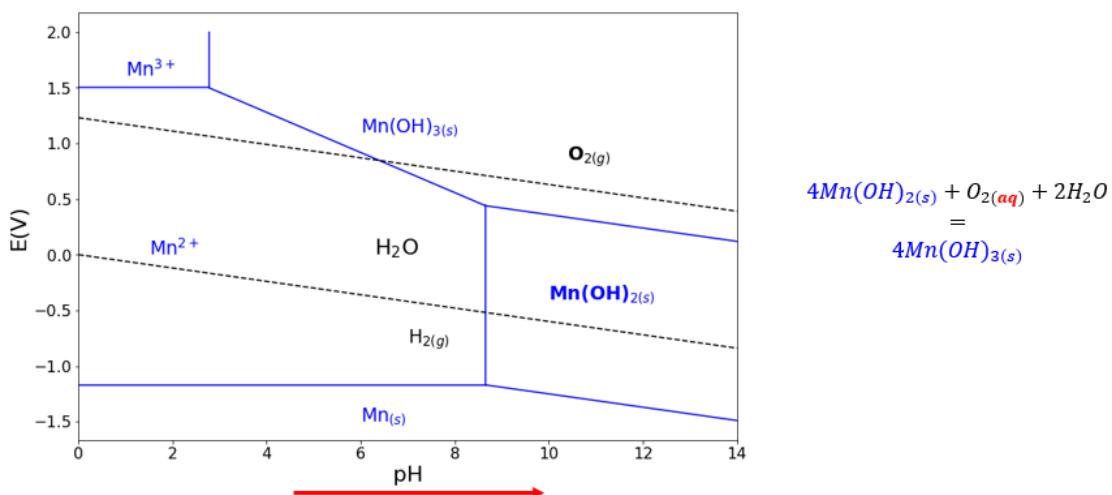
Tout sauf la première étape, après laquelle il faut attendre 30min (cinétique de réaction lente)

- SE METTRE SUR UN CRISTALLISOIR. En préparation nous avons ajouté dans un erlenmeyer avec un agitateur du MnCl₂ et de la soude solide (pH basique). Nous avons ensuite remplie à ras bord l'rlenmeyer avec de l'eau du robinet (IL NE DOIT PAS Y AVOIR DES BULLES d'AIR). LE FERMER IMMEDIATEMENT.

Expliquer avec les diagrammes ce qui se passe. (Passage en MnOH₂ puis réaction avec oxygène sur slide).

- La réaction prend du temps (30 min) donc on utilise l'rlenmeyer que nous avons préparée en amont

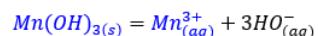
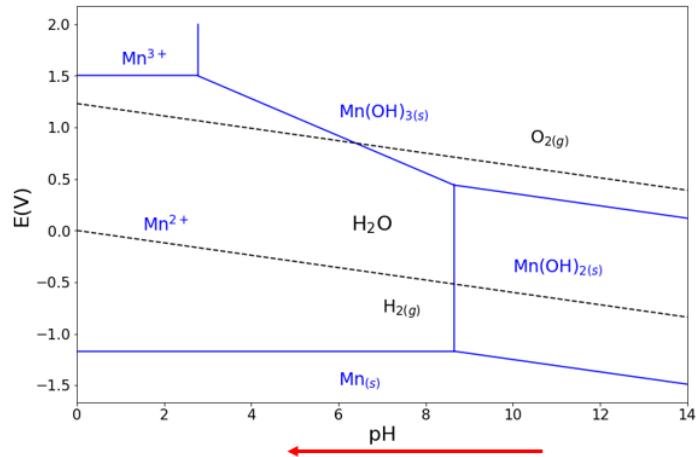
Diagramme Pourbaix Winkler



- On verse le contenu de l'rlenmeyer dans un grand bêcher (verser aussi l'agitateur) et on rajoute de l'acide concentré. Expliquer les réactions avec slides. Plus besoin de s'inquiéter du dioxygène à ce moment-là, donc on peut laisser à l'air libre. Écrire équations avec ions Mn³⁺ au tableau

26'30''

Diagramme Pourbaix Winkler

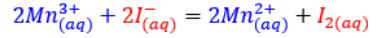
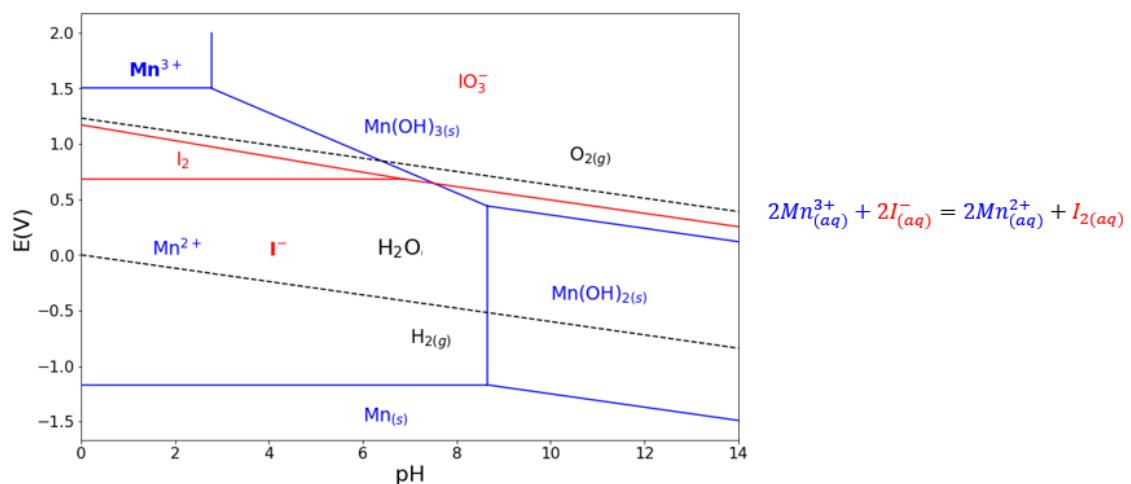


- On ajoute KI donc apparition d'ions I⁻ qui vont réagir avec Mn³⁺ formé et former du I₂ qui à son tour est complexé en ion triiodure. Écrire équation au tableau

32'00''

Remarque : on peut vérifier qu'on a bien I⁻ en utilisant du thiodène (coloration noir du complexe formé avec amidon et thiodène).

Diagramme Pourbaix Winkler

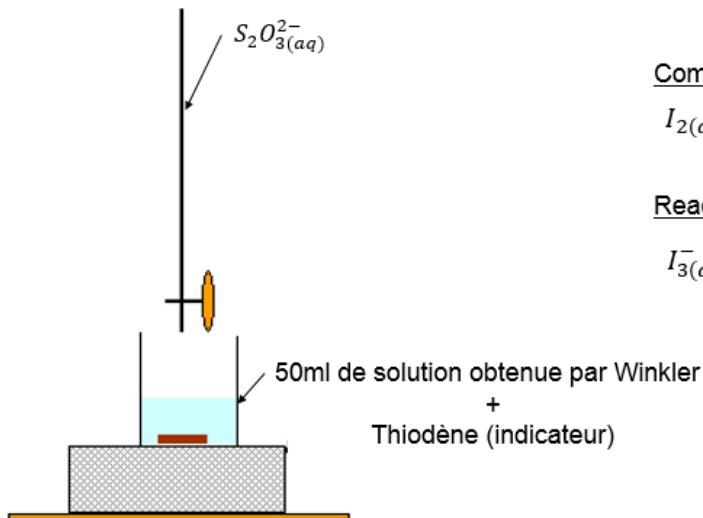


33'15''

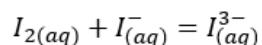
Doser les ions triodure dans un échantillon de la solution avec du thiosulfate. Écrire équation au tableau.

Avant le dosage, laver une fois la burette avec du thiosulfate puis la remplir pour le dosage.

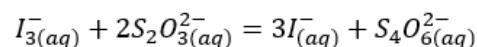
Titrage



Complexation du diode:



Réaction de titrage:



$$V_{eq} \sim 9,2\text{mL}$$

39'45''

Détermination de [O₂]

$$[I_2]_{formé} = [I_3^-]_{dosé} = V_{eq} * \frac{[S_2O_3^{2-}]}{2V_0}$$

$$[Mn(III)]_{formé} = 2[I_2]_{formé} = V_{eq} * \frac{[S_2O_3^{2-}]}{V_0}$$

$$[O_2]_{dissout} = \frac{[Mn(III)]_{formé}}{4} = V_{eq} * \frac{[S_2O_3^{2-}]}{4V_0}$$

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Excellent qualité	Potable	Industrielle	médiocre
Usages	Tout usage	Potable / Industrie alimentaire	Irrigation	refroidissement
[O ₂] dissout mg.L ⁻¹	>7	5 à 7	3 à 5	< 3

J.-L. Vigne et al. Donées sur les principaux produit chimiques, métaux et matériaux, 7ed.CRPC 1997-98 ENS chachan p. 86

Remonter à [O₂] avec formules sur slide : $[O_2]_{dissout} = \frac{[Mn(III)]_{formé}}{4} = V_{eq} * \frac{[S_2O_3^{2-}]}{4V_0}$

Traduire en concentration g*L⁻¹ (M(O₂)=16g*mol⁻¹) et ajouter erreurs de mesure/incertitudes

Conclure sur ce critère pour l'eau du robinet de Montrouge.

Conclusion : Revenir sur l'expérience 2 et montrer le fer ne s'est pas entièrement dissous dans l'eau (voire presque pas). Ouverture sur la cinétique de réaction.

Questions posées

- Pourquoi la concentration en dioxygène donne une indication de la qualité de l'eau ?
- Peut-on dissoudre autant de dioxygène qu'on le souhaite ?
- Dans le dosage de Winkler est-on à l'équilibre ?
- Importance du bouchon pour fermer l'rlenmeyer ?
- A quel moment est-ce crucial ?
- A quoi correspond la valeur de 7mg.L-1 ?
- Aurait-on pu calculer la concentration maximale en dioxygène ?
- Quelle est la différence entre O₂(g) et O₂(dissout) ?
- Sur quelle grandeur cela va jouer sur le diagramme ?
- Quelle grandeur intervient pour les composés dans l'équation de Nernst ?
- Est-il pertinent de dire qu'il y a une atmosphère de O₂ dans le système étudié ?
- Quelle grandeur serait ici plus pertinente que la pression partielle en dioxygène ?
- L'activité vaut 1 ici pour O₂ ?
- (réponse à la question précédente : non) Est-ce un problème ici ?
- Si trop peu de dioxygène est dissout, cela pose-t-il un problème ?
- La frontière H₂O / O₂ bouge-t-elle ?
- Les ions triodures sont-ils différents de I₂ ?
- D'un point de vue pédagogique, est-ce pertinent de parler d'ions triodures ?
- Si on écrivait la réaction avec le triiodure, la constante de réaction serait-elle modifiée ?
- Pourquoi avez-vous obtenu un volume à l'équivalence différent de celui obtenu en préparation ?
- Quel solide est dissout dans l'expérience 3 ?
- Ce solide est soluble dans l'eau ?
- Solubilité du sulfate d'aluminium dans l'eau ?
- A quel pH ceci est possible ?
- Vous avez dit qu'avec l'alumine on peut obtenir de l'aluminium pur, par quel procédé ?
- Pour vous, quels sont les éléments le plus importants de cette leçon pour les étudiants
- La cinétique électrochimique peut-elle être abordée dans le supérieur ?
- Pourquoi avez-vous mis des gants dans la première expérience ?

Commentaires

- Possibilité de dire qu'il y a déjà eu une leçon portant sur la construction des diagrammes potentiel-pH, et que cette leçon s'appuie dessus. Cette leçon doit être vue comme essentiellement : « superposition de diagrammes potentiel-pH ».
- Faire plus de détails des montages au tableau.
- Expliquer le choix du dosage de Winkler.

- Attention, il n'est pas toujours approprié de porter des gants. Ne pas utiliser les craies avec les gants.
- Faire plus de calculs au moment de la présentation des domaines disjoints. Calculer une constante de réaction.
- Ne pas tremper le papier pH dans une solution. On utilise une baguette en verre pour prélever une petite goutte.
- Montrer l'échelle de couleur du papier pH.
- Réaction acide-base Mn(OH) donne Mn³⁺ plutôt à équilibrer en milieu acide.
- Ne pas « s'approprier » les objets.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un élève vient demander s'il peut être absent au prochain TP pour une fête religieuse, comment réagissez-vous ?

Réponse proposée : Ecole laïque, devoir de toutefois marquer l'élève absent.

Commentaires du correcteur : Pour certaines journées bien spécifiques (pour l'islam, le judaïsme ou le bouddhisme), les élèves croyants ont l'autorisation de ne pas être présents. De plus l'enseignant a l'obligation de ne pas prévoir d'évaluation à l'une de ces dates ?

LC : 24 Titre : Optimisation d'un procédé chimique

Présenté par : Raphaël Leriche

Correcteurs : Jean-François Olivier

Date : 23/01/2020

Compte-rendu de leçon de chimie

Rappels de définitions, concepts à aborder lors du montage :

Le choix a été fait par l'agréatif de se placer dans le cadre du programme de **BCPST 2A** (section Thermodynamique Chimique). Ce cours s'inscrit donc dans une séquence de thermochimie où sont abordés le premier principe dans un ensemble isobare-isotherme, puis le second principe par l'introduction du potentiel chimique. Cette séquence a toute son importance car elle permet de faire le lien entre les concepts vu en première année (**principe de modération, loi de yan't Hoff, ...**). Cette séquence de cours arrive après la présentation des principaux concepts. Il faut dès lors :

- Réutiliser les concepts des chapitres précédents en s'appuyant sur les **pré-requis**,
- Présenter un nouveau concept comme par exemple la variance,
- Donner un maximum d'**exemples industriels** où la **thermodynamique** joue un rôle essentiel.

L'introduction doit faire appel à un travail en profondeur des grandes synthèses de la chimie industrielle. Des exemples doivent être connus voir cités :

- Amines : Haber-Bosch ($N_2 \rightarrow NH_3$), Ostwald ($NH_3 \rightarrow HNO_3$),
- Chlorés : Procédé chlore-soude,
- Carbonates : Procédé Solvay,
- Carbone : Pétrochimie (Raffinage / Reformage / Craquage),
- Un exemple ou deux de chimie organométallique comme le procédé Wacker ou le procédé Oxo.

Le **procédé Haber-Bosch** est le choix le plus commun. Dans l'éventualité où vous feriez ce choix, il semble normal que le jury en attende davantage en matière de contenu. Il faut donc avoir quelques idées sur le rôle de l'ammoniac, son emploi ainsi que de savoir quelles sont les contributions de Haber (Prix Nobel 1918) et Bosch (Prix Nobel 1931). D'autres procédés sont tout à fait abordables dans le cadre de cette leçon (**procédé chlore-soude, procédé Hall-Heroult, ...**). Il est attendu que vous donniez quelques tonnages (~ 170 Mt/an pour NH_3) et que vous arriviez à situer le procédé (l'ammoniac est un intermédiaire entre le N_2 et les nitrates).

La **variance** est le concept le plus simple à introduire, une définition propre est attendue (déf). Il est clairement attendu que vous soulignez que ce concept est lié à l'existence d'un équilibre final. Si la variance est 'négative', cela signifie que votre système subit une rupture d'équilibre. Cette démarche permet de soigner la transition vers les ruptures d'équilibre.

Cette leçon réutilise énormément de concepts introduits en amont de la séquence de cours. Il est attendu que ces concepts soient employés **au moins une fois** de manière **rigoureuse**. Par exemple, on s'attend à ce que vous définissiez le **quotient réactionnel** par ses activités et que vous fassiez le lien avec la **constante de réaction** à l'équilibre à une température préalablement citée en appliquant la **loi d'action des masses**. Cette leçon étant au niveau L1/L2/CPGE, la rigueur doit être de mise !

Un certain esprit critique est attendu. En effet, les données tirées la littérature ne sont pas en accord avec les raisonnements tirés de la thermodynamique. Vos propos doivent être nuancés et montrés les limites des raisonnements que vous employez en insistant sur les points suivants :

- néglige les **aspects cinétiques**,
- Thermodynamique décrit des systèmes **fermés**, or les réacteurs industriels sont généralement des systèmes **ouverts**,
- L'**ensemble thermodynamique** n'est pas forcément adéquat.

Ceci montrera au jury que vous êtes capable d'aller au-delà des livres de prépa et que vous apportez un plus à ce cours.

La cinétique peut être abordée mais elle me semble difficilement accessible au niveau de cette leçon sauf si vous prenez un procédé électrochimique. À mon sens, il faudrait en l'état insister dessus en conclusion comme une ouverture à votre leçon.

Autres définitions abordables ou à connaître :

Il faut être au fait de tous les concepts vus dans les chapitres précédents.

Pour le premier principe, l'état standard de référence, loi d'Hess, cycle thermodynamique ainsi que les définitions de quelques grandeurs comme l'enthalpie libre de formation.

L'enthalpie libre de réaction, le lien avec le potentiel chimique, définition pour le GP, la phase condensée incompressible et indilatable, les mélanges, la démonstration de la loi d'action des masses, la démonstration de la loi de van't Hoff par les relations de Gibbs-Helmholtz.

Avis sur le plan proposé, choix des expériences :

Niveau : CPGE

Pré-requis : Enthalpie libre, Guldberg-Waage, van't Hoff, cinétique chimique, solubilité

I/ Equilibre chimique et variance

1. Variance
2. Rupture d'équilibre

II/ Optimisation thermodynamique

1. Modification du quotient réactionnel → Par la modification des conditions initiales (~hors-équilibre)
2. Modification de  → Par la modification des conditions finales (~équilibre)

III/ Optimisation cinétique

1. Influence de T
2. Catalyse

Le plan est en adéquation avec le titre de la leçon. Cependant, un plan doit avant tout permettre à un élève d'identifier les mots-clefs permettant de répondre à l'intitulé de son cours. Certains titres mériteraient donc d'être revu car ils ne font pas ressortir les concepts mais seulement les exemples choisis par l'agréatifs. Il serait donc convenable de les reformuler à votre guise.

Remarque sur des points spécifiques de la leçon : Des exemples pour illustrer vos propos, n'hésitez pas à prendre des exemples de la vie quotidiennes.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$

Obj : Il faut évaluer la variation de  dans le cas d'une surpression de dioxygène. L'effet est visible par la surcoloration brune du milieu (h-eq) puis son éclaircissement progressif jusqu'à l'ancien équilibre. Une interprétation qualitative doit être donnée en raisonnant sur un bilan du nombre de particule de gaz.

Phases de manipulations :

- Compression du piston

Expérience 2 : Solubilisation de $\text{PbCl}_2(s)$

Obj : On cherche à évaluer l'enthalpie de réaction en faisant varier la température du milieu. Il ne faut pas hésiter à montrer le montage (becher calorifugé) employé par le moyen de votre choix. Un lien propre doit être fait avec la relation de van't Hoff.

Phases de manipulations :

- Mesure du temps de blanchiment à différente température.

Rq : Une incertitude B doit être clairement évaluée et le montage conductimétrique maîtrisé.

Expérience 3 : Dismutation du thiosulfate en milieu acide

Obj.: On observe la formation d'une suspension colloïdale diffusant la lumière incidente. Le système se colore progressivement en blanc du fait de la formation de particules de soufre.

Phases de manipulations :

- Mesure du temps de blanchiment à différente température.

Rq.: Les incertitudes doivent être clairement identifiées, notamment concernant le temps de réaction. Une incertitude de type A serait réalisable avec l'aide du technicien sur 5-10 mesures en appliquant une correction de Student. Il serait intéressant de projeter l'expérience avec la facecam.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- 40 expériences illustrées de chimie générale et organique, Martinand-Lurin : 1pg sur l'ammoniac,
- Bottin-Mallet et le site de l'élémentarium pour la chimie industrielle,
- Livres de prépa pour les concepts théoriques,
- Industrial Catalysis, Hagen,
- Electrochimie, Miomandre.

LC25 Titre : Optimisation d'un procédé chimique

Présentée par : Raphael Leriche

Correcteur : Jean François Olivier

date : 23/01/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
[1] Chimie Tout-en-un PC/PC*, Dunod ESSENTIEL	Fosset	2014	
[2] Cours de chimie 2ème année, mathématiques spéciales, Bottin Mallet, Dunod Université, 1991.			
[3] http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=19222 (BUP 879 étude de l'équilibre entre NO ₂ et N ₂ O ₄)			
[4] Des expériences de la famille red-ox p.314 ESSENTIEL	Cachau		
[5] 100 manipulations de chimie (général et analytique) p. 194	Mesplède		
[6] Chimie Tout-en-un PCCSI, Dunod	Fosset	2013	

Plan détaillé

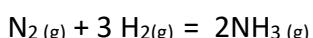
Niveau choisi pour la leçon : CPGE (MP ou MPSI)

Prérequis : grandeurs thermodynamiques (loi de Vant-Hoff, quotient de réaction, loi de Guldberg et Waage), cinétique chimique et électrochimie, constante de solubilité

Introduction :

Lorsque l'on envisage un procédé chimique, il est nécessaire de penser à l'optimiser. Que veut-on dire par là ? Il y a un compromis à trouver entre une maximisation du rendement et une minimisation du coût (économique) du procédé lui-même. Par ailleurs, on doit aussi prendre en compte la durée des réactions qui rentrent aussi dans un bilan économique.

L'évolution démographique mondiale nécessite une production à grande échelle d'engrais, comme les engrains azotés dérivé de l'ammoniac (NH₃). Nous allons baser notre leçon avec comme fil conducteur le procédé Haber-Bosch de la synthèse de l'ammoniac et son optimisation.



Commençons par nous demander sur quels paramètres pouvons-nous jouer pour garantir un équilibre en faveur des produits.

I. Equilibre chimique et variance (2:30)

I.1 Variance (suivre [1] p. 115-116 exemple 1)

Un équilibre chimique est caractérisé par la donnée des paramètres intensifs caractérisant le système.

Variance = outil pour connaitre quels sont les paramètres que l'opérateur peut modifier

Définition : On appelle variance d'un système le nombre maximal de paramètres intensifs qu'un opérateur peut choisir sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique (CF dunod p. 115)

Exemple pour clarifier le calcul :

- Paramètres intensifs X : P, T, xi

Or ces paramètres ne sont pas indépendants. Il existe Y relations entre eux : cte d'équilibre, composition des phases.

Alors v = X-Y

Exemple du procédé Haber Bosch :

X = P, T, PN2g, PH2g, PNH3g -> 5

Y= K(T) $\frac{PNH3^2 eq * P^{02} eq}{PN2eq * PH2^2 eq}$, Ptot = PN2 + PH2 + PNH3 -> 2

Alors v = 5-2=3 (on peut changer P, T et composition par exemple)

Si on fixe plus de paramètres que se passe-t-il ?

I.2) Rupture d'équilibre (suivre [1] p. 118) (7:20)

Rappeler l'expression de $\Delta rG = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K} \right)$

Avec :

- ΔrG l'enthalpie standard de réaction

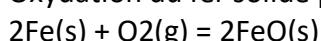
- Qr le quotient de réaction

- K la constante d'équilibre de la réaction

$\Delta rG^0 = -RT \ln(K)$, à l'équilibre $\Delta rG = 0$ Loi de loi de Guldberg et Waage

Exemple de rupture d'équilibre :

Oxydation du fer solide par le dioxygène gazeux :



X = 3 (P, T, PO₂eq)

$$Y = (2, K(T) \text{ et } P_{\text{tot}} = P_{O_2\text{eq}})$$

$$v = 1 \text{ et } \Delta r G = RT \ln \left(\frac{P_{O_2\text{eq}}}{P_{O_2}} \right)$$

si on fixe T alors $P_{O_2\text{eq}}$ est fixé aussi, MAIS si en plus on fixe $P_{O_2} > P_{O_2\text{eq}}$ alors $\Delta r G < 0$ et la réaction évolue dans le sens direct (consommation des produits et donc du fer)

Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux déplacements d'équilibre.

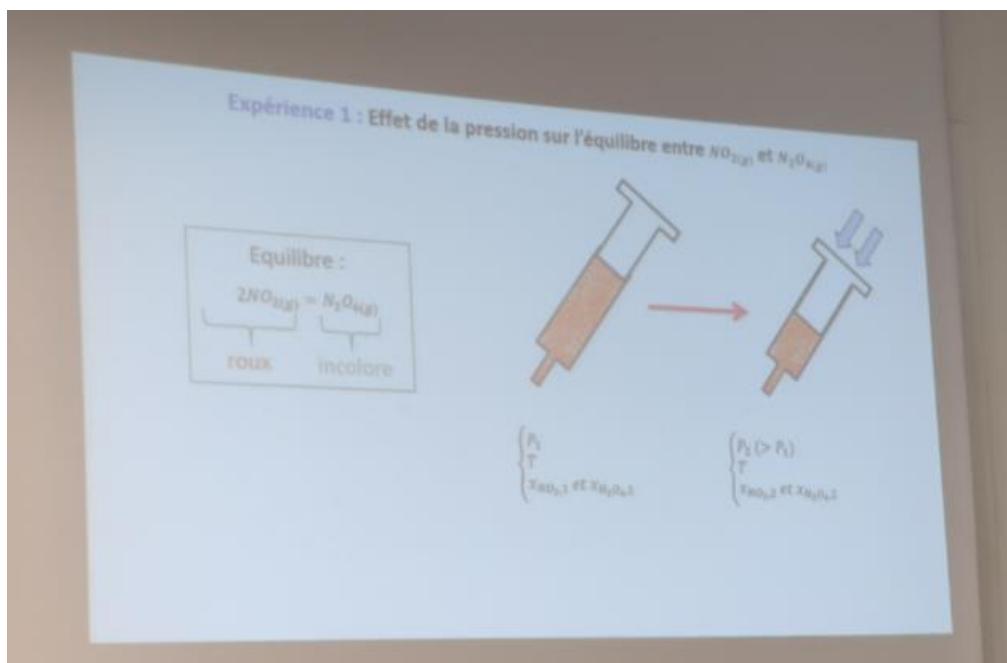
II) Optimisation thermodynamique (10:53)

II.1) Modification du quotient réactionnel

II.1.a) Influence de la pression

Expérience 1

- Montrer l'effet de P sur $NO_2(g)$ et $N_2O_4(g)$ (experience gaz roux) à présenter sur slide.



Écrire l'équation de réaction et l'expression de K en faisant apparaître la pression totale avec la loi de Le Chatelier (**voir BUP p. 1176-1177**). Expliquer le changement en coloration.

(rq. L'équilibre s'établi très rapidement donc la décoloration du milieu est transitive. Au départ la coloration augmente car on augmente la concentration en diminuant le volume, ensuite la réaction a lieu et la teinte s'éclaircit en créant du N_2O_4 incolore. Comparer la coloration plus foncée quand P augmente à la coloration initiale du gaz avant de pousser la seringue).

Application à la synthèse Haber-Bosch :

$$K(T) = \frac{PNH_3^2 eq * P^{O_2 eq}}{PN_2 eq * PH_2^2 eq} = \frac{xNH_3^2 eq * P^{O_2 eq}}{xN_2 eq * xH_2^2 eq} * \frac{1}{P_{\text{tot}}^2}$$

Si P_{tot} augmente : $Q = \frac{xNH_3^2 * P^{02}}{xN_2 * xH_2^2} * \frac{1}{P_{tot}^2} < K$ donc évolution dans le sens direct de la réaction xNH_3 augmente.

Dire sans expliciter la loi que si P augmente on déplace le sens de réaction dans le sens de diminution de particules gaz.

Dans le procédé Haber Bosch, on travaille à $P \sim 200\text{bar}$.

II.1.b) Influence de la composition initiale du mélange réactionnel (suivre [1] p. 123 pour le calcul, ne pas le faire toutes les étapes au tableau, voir aussi bottin mallet p. 291) (17:00)

On suppose P et T fixes, donc $v = 1$ pour Haber Bosch

On peut optimiser la quantité de NH_3 produit (n_{NH_3}). Or pour des raisons économiques, on préfère optimiser la teneur de NH_3 (x_{NH_3}) en fonction de la composition initiale du mélange. Dire en quelques mots pourquoi c'est différent.

Faire tableau d'avancement de la réaction $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$

Les grandes lignes sont :

- on veut trouver la quantité de matière initiale n de N_2 (le réactif le plus couteux) pour optimiser x_{NH_3} eq, donc on pose $\frac{dx_{NH_3}}{dn} = 0$ (première équation)

- on dérive donc les équations :

--- $x_{NH_2}\text{eq} + x_{H_2}\text{eq} + x_{NH_3}\text{eq} = 1$ (deuxième équation)

--- $\ln(K)$ (troisième équation)

Par rapport à n .

- On trouve $x_{H_2}\text{eq} = 3 * x_{N_2}\text{eq}$

D'où $n = n_{H_2}/3$, on se place donc dans des proportions stœchiométriques. (rq. C'est bien un maximum car pour $n=0$ on a $n_{NH_3}\text{eq} = 0$)

Nous avons ici modifié des paramètres sans toucher à K qui maintient une valeur fixe, or K dépend de T et donc nous pouvons aussi modifier la température pour augmenter le rendement

II.2) Modification de la constante d'équilibre (25:30, idéalement essayer d'arriver ici à 23:00)

Rappeler la loi de Vant-Hoff (admise en prérequis, se trouve [1] p. 121) avec l'approximation d'Ellingham (donc l'enthalpie de réaction standard ne dépend pas de T).

Écrire au tableau que ça revient à écrire :

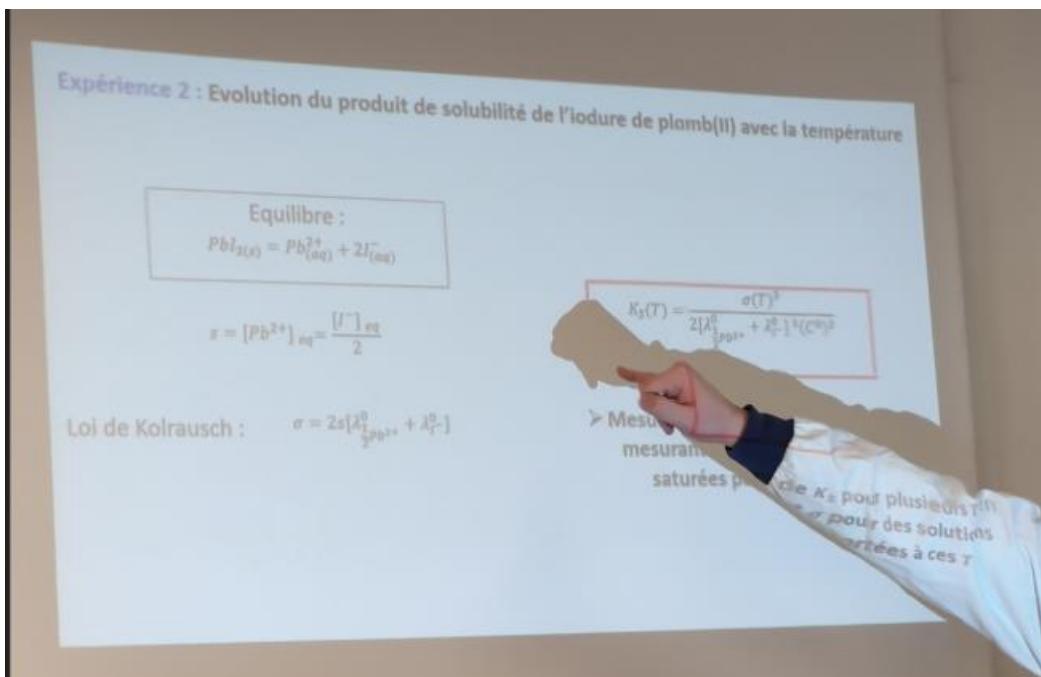
$$\frac{d(\ln K)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta rH^0}{R}$$

Rq. Vant Hoff nécessite l'approximation d'Ellingham.

Expérience 2 (Cachau p. 314)

Évolution du produit de solubilité de l'iodure de plomb(II) avec la température. Présenter l'expérience sur slide qui contient :

- réaction de solubilisation
- l'expression de la solubilité s
- l'expression de K en fonction de la conductivité
- loi de Kohlrausch en fonction de s



- On utilise un bêcher thermostaté pour choisir une température et on mesure la conductivité de la solution.
- En préparation prendre 3-4 autres points.
- On converti chaque point en une valeur de $K_s(T)$ pour cela combiner l'**expression de K_s [4] p. 319 et l'**expression de s p. 321**, ce qui donne $K_s(T) = f(\sigma)$.**
- On trace $\ln(K_s(T)) = f(1/T)$ pour retrouver une valeur de la pente donnée par $\Delta rH^0/R$ et on remonte à $\Delta rH^0 = 57 \text{ kJ/mol}$.

Discuter sur le déplacement de l'équilibre selon que ΔrH^0 est positif (réaction endothermique-déplacement direct) ou négatif (réaction exothermique déplacement dans le sens indirect).

Pour le procédé Haber Bosch $\Delta rH^0 = -92.2 \text{ kJ/mol}$ (réaction exothermique) donc on favorise la production de NH₃ aux faibles températures.

Or diminuer T ralenti les réactions chimiques, ceci se traduit en un manque à gagner au niveau industriel. Notamment, le procédé Haber Bosch ce fait à $T = 500 \text{ C}$. On a ici un exemple où l'optimisation d'une réaction confronte la réalité industrielle (i.e. le besoin de répondre à une

demande) à la théorie où on arriverait à produire plus de produit à des plus faibles températures. L'optimisation ce fait toujours en fonction de contraintes et les paramètres ajustables peuvent varier fortement en fonction de ces contraintes.

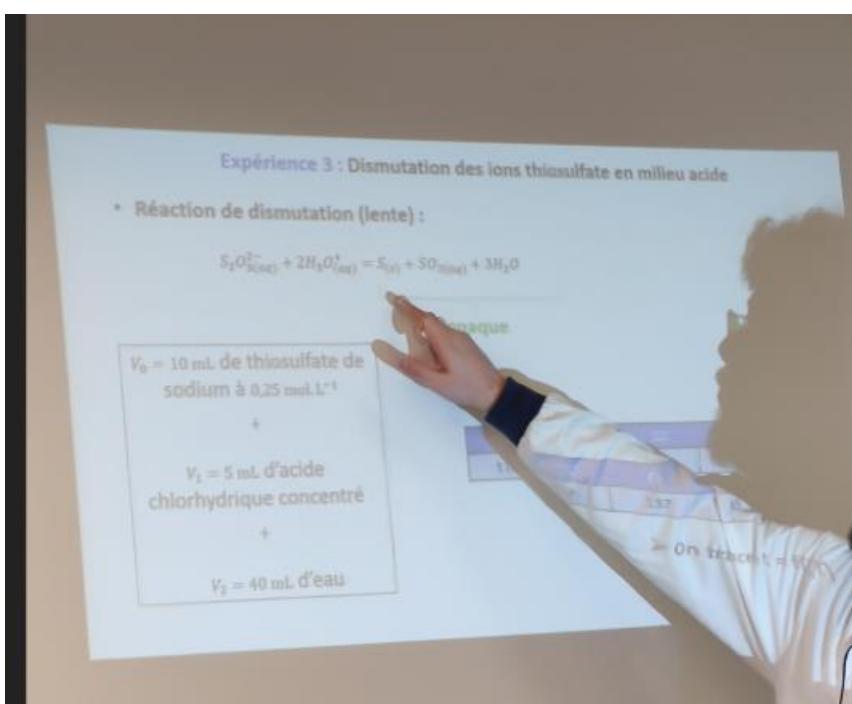
La cinétique d'une réaction est donc aussi un paramètre à optimiser.

III) Optimisation cinétique (34:30 essayer d'arriver ici à 32:30)

III.1) Influence de la température

Expérience 3 (Mespled p. 194)

Présenter la réaction sur slide.



Faire en préparation des mesures au bain marie avec différentes températures (dans de l'eau du robinet, dans de l'eau avec de la gace, à T chauffée). Réperer le temps nécessaire pour que une croix noir vu au travers l'rlenmeyer disparaît (ça nécessite 4 erlenmeyer identiques !). Faire mesure du temps au chronomètre. (Présenter au jury 2 erlenmeyer un avec de l'eau glacé et l'autre à T ambiante, mesurer le temps pour T ambiante), on peut tracer l'équation $t = f(T)$ pour montrer la linéarité en $\ln t$ avec Arrhenius si on a le temps mais ça reste qualitatif).

Optionnellement : montrer l'influence de la température sans vouloir trouver la dépendance exacte et en précisant au tableau que on évolue selon la loi d'Arrhenius et présenter l'expérience des 2 bêchers sans faire des calculs derrière.

Rq. NE PAS OUBLIER DE METTRE UNE CROIX SUR UN PAPIER BLANC PLACÉ SOUS LES ERLEN

Présenter la loi d'Arrhenius pour justifier que si T augmente la vitesse de la réaction augmente (**voir [6] p. 240**). Une nouvelle fois revenir au procédé Haber Bosch et insister sur le compromis à trouver entre cinétique et rendement.

III.2) Catalyseur (**brièvement dans [6] p. 243 prendre plutôt le cours de Aurélien**)

Parler brièvement des catalyseurs (Homogène, Hétérogène, Enzymatique) et présenter leurs avantages et défauts, toujours par rapport à la réalité industrielle (Homogène efficace mais il faut aller le récupérer, Hétérogène moins efficace, Enzymatique ne marche que dans des conditions très particulières, cout supplémentaire éventuel des catalyseurs). Préparer un slide sur ce point pour passer rapidement dessus.

Conclusion

Insister qu'optimiser une réaction n'a de sens que si on spécifie un but. Avec le procédé Haber-Bosch on a montré qu'optimiser une réaction :

- ne veut pas dire forcement maximiser la quantité de produit (on a maximisé le taux en NH₃) ;
- doit souvent prendre en compte des contraintes (économiques, matérielles) ;
- prend en compte aussi une optimisation cinétique et pas que thermodynamique.

Ouverture quant à la sélectivité en chimie organique ou chimie verte comme autres contraintes qui peuvent influencer l'optimisation.

Questions posées

Dans quelle séquence on placerait ce cours ?

Après introduire le potentiel chimique

Pourquoi avoir choisi ce plan ?

On utilise la variance pour définir une base de ce que l'on peut faire.

On discute brièvement de la rupture d'équilibre mais on n'a pas le temps de s'attarder dessus.

On montre que l'on peut soit modifier directement Q_r, soit modifier K.

Puis on confronte à la réalité cinétique.

Pourquoi avoir pris la Synthèse Haber-Bosch ?

Très grande production industrielle 137 millions de tonnes d'ammonium en 2012, grande consommation de NH₃ pour les engrais (~100 million de tonnes d'engrais synthétiques).

Permet de travailler sur des composés gazeux.

Quel autre expérience peut guider cette leçon ?

Procédé chlore-soude avec diagrammes E-pH

Donner un Exemple de rupture d'équilibre en chimie organique ?

Dean-Stark avec estérification, procédé volatile dans le milieu réactionnel

Quel dispositif utilise t-on pour faire une cétalisation ?

Un Soxhlet

Comment appelle-t-on la variance quand on fixe certains paramètres ?

Variance réduite

Quelle hypothèse permet d'écrire la constante de réaction avec les pressions ?

Gaz parfait et mélange idéal

Pourquoi on préfère optimiser le taux d'ammoniac plutôt que maximiser la quantité d'ammoniac final ?

Il faut avoir plus de matière initialement, donc des enceintes plus grandes. À la fin il faut séparer les gaz par liquéfaction qui auront une teneur d'ammoniac moins importante ce qui est coûteux.

Le procédé Haber-Bosch est-il le procédé principal pour produire de l'ammoniac ?

Oui

À quoi sert l'ammoniac ?

Fabriquer des engrais et c'est un précurseur du TNT.

Quelles sont les contributions de Haber ? et de Bosch ?

- Haber a fait l'étude théorique
- Bosch a fait l'application industrielle

C'est quoi le cercle au-dessus de P ?

Condition standard

C'est quoi les conditions standard pour P?

Pression standard de 1 bar

Pourquoi le Fer n'apparaît pas dans le calcul de K ?

C'est un corps pur et donc il a une activité égale à 1

Que représente l'activité ?

L'écart à l'idéalité du comportement du corps dans la réaction.

Comment démontre-t-on la loi de Vant-Hoff ?

Voir [1] p. 89-90, c'est aussi dans le cours de thermochimie.

Dans l'expérience 1, qualitativement pourquoi l'équilibre se déplace dans ce sens ?

On diminue la quantité totale de mol de gaz

Dans l'expérience 2 comment a-t-on chauffé ?

Bécher thermostaté

La valeur de l'enthalpie de réaction standard est tabulée ?

Oui, dans le Bottin malet, Busnub aussi.

La valeur de l'enthalpie de réaction standard est positive, c'est normal ?

Oui, la réaction de dissolution est endothermique dans ce cas-ci

C'est quoi calibrer la sonde de conductimétrie ?

Fixer la constante de cellule

Quelles sources d'incertitude non classiques tu peux avoir ?

Particules solides peuvent se déposer sur les électrodes, la réaction de dissolution est lente et on ne peut pas garantir d'être en saturation.

Dans le procédé Haber-Bosch l'enthalpie standard de réaction est négative, tu peux le justifier avec les mains ?

On casse 4 liaisons (N_2 et $3H_2$) pour former 6 liaisons (2^*NH_3), il faut comparer les énergies de liaison mais ce n'est pas surprenant que l'on récupère alors de l'énergie.

La dismutation est-il un prérequis ?

Oui, c'est bien d'avoir vu les diagrammes E-pH.

Pourquoi le précipité de l'expérience 3 est blanc ?

Diffusion de Mie

Commentaires

Utiliser des couleurs pour le tableau :

- une couleur pour les exemples
- une couleur pour les définitions
- une couleur pour les résultats

Définir en amont que l'on a un aspect thermodynamique et un aspect cinétique, dès l'introduction.

Préciser dans l'introduction que le temps a un coût en industrie et donc est un paramètre à prendre en compte lors de l'optimisation.

Ne pas faire tout le détail des calculs.

Expérience 1 - Titre : Etude de l'équilibre entre NO₂(g) et N₂O₄(g)

Référence complète : http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=19222
(BUP 879 étude de équilibre entre NO₂ et N₂O₄)

Équation chimique et but de la manip :

- Dans deux seringues produire du gaz roux pour pouvoir le compresser et montrer l'influence de la pression sur une réaction.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

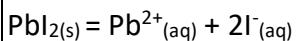
Bien verser l'acide avec une pipette pasteur sur le métal et non pas sur les parois de l'entonnoir.

Rentrer la pointe de l'entonnoir au bout de la seringue bouché pour que le gaz formé n'aie pas à pousser un excès d'air.

Phase présentée au jury :

Compression du gaz roux dans la seringue.

Durée de la manip : 2 min devant le jury – 30 min de préparation

Expérience 2 - Titre : Détermination du produit de solubilité de l'iodure de plomb II**Référence complète :** Des expériences de la famille Red-OX, Cachau p. 317**Équation chimique et but de la manip :**

Mesure de conductivité pour trouver K_s à différentes températures. On utilise un bêcher thermostaté (fixé par une pince sur une potence) pour changer la température (prend du temps). Faire 4 points en préparation et faire un dernier point à T chaud devant le jury.

Ensuite tracer K_s en fonction de $1/T$ et remonter à l'enthalpie standard de réaction selon la loi de Vant Hoff (voir partie II).

Phase présentée au jury : Mesure d'un point, régression linéaire pour trouver l'enthalpie standard de réaction.

Durée de la manip : 3-4 min devant le jury, 45-60 min de préparation en prenant en compte la régression

Expérience 3 - Titre : Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide**Référence complète :** 100 manipulations de chimie (général et analytique) p. 194, Mesplède**Équation chimique et but de la manip :**

Le but de la manip est de mettre en évidence l'effet de la température dans la réaction ci-dessus. Un précipité blanc trouble la solution incolore. On compare de manière qualitative le temps que prend la solution à arriver à un même avancement. On repère cet avancement de référence en posant un papier blanc avec une croix noir sous l'rlen où se déroule la réaction. L'avancement de référence correspond au moment où la croix n'est plus visible en regardant du haut de l'rlen.

On utilise un erlen qu'on a placé au bain marie pour faire la réaction.

Alternativement, on peut simplement montrer que la réaction se fait beaucoup plus lentement avec un erlen plongé dans un bain marie glacé que à T ambiante.

Mesures à présenter :

Chronométrer le temps que prend la croix pour disparaître. Eventuellement ajuster avec points pris en préparation et remonter à l'énergie d'activation.

Durée de la manip : 4 min devant le jury et 20-30 min en préparation

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : On invite une personne de L'Oréal pour expliquer un procédé industriel, comment on le présente en cours pour rester neutre ?

Réponse proposée :

S'assurer au moment où l'on introduit la personne de donner une vision globale de la réalité industrielle pour ne pas faire de publicité à L'Oréal

Commentaires du correcteur :

LC 25 Titre : Corrosion humide des métaux

Présentée par : Thimothé POULAIN

Correcteur : N. LEVY

Date : 27/03/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon est l'occasion d'illustrer le lien thermodynamique / cinétique appliqué au cours d'oxydoréduction. Donc potentiel-pH d'un côté vs courbe i-E de l'autre. Elle est également l'occasion (et c'est essentiel) de relier la leçon aux problématiques de la société notamment au niveau coût économique et écologique.

Assez naturellement, la leçon s'articule autour de 3 axes :

1. Origine : présenter les zones des diagrammes E-pH (immunité, corrosion, passivation) et définir le potentiel mixte (qui est « l'expression » quantifiée de la corrosion).
2. Différentes corrosions : uniforme(rare)/différentielle : aération différentielle, hétérogénéité des supports etc etc ...
3. Protection : faire un choix (j'aime bien l'electrozingage) ; l'anode sacrificielle est un passage obligé également.

Nourrir tout cela de chiffres et de courbes i-E ... C'est ce point-là qui a manqué dans la leçon. Cette leçon est l'occasion d'illustrer l'utilisation des courbes i-E sur un phénomène que tout le monde a déjà observé.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé est bon : 1. Description du phénomène / 2. Différents types de corrosion / 3. Protection

Les exemples et expériences choisis sont biens mais à mon sens il manque une expérience, une illustration plus forte avec les courbes i-E et une introduction directement en situation déclenchante. J'y reviens ci-dessous.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Au niveau de l'introduction, je ne passerai pas de temps sur les définitions abstraites de corrosion humide vs corrosion sèche. Je serai de suite sur des illustrations avec iconographies multiples et chiffres du phénomène. La définition vient dans le I.

Au niveau expérimental, je pense que réaliser un tracé i-E devant le jury est une belle plus-value. Je vous propose de réaliser le tracé de la courbe i-E du fer en milieu acide. Le mode opératoire le plus abouti (accompagné des explications) se trouve dans le livre Chimie Physique Expérimentale (Fosset). C'est une présentation de la passivation (qui est une méthode « naturelle » de protection) et de la détermination du potentiel de Flade.

Au niveau utilisation des courbes i-E, votre leçon manquait de rapprochement du phénomène avec les courbes. Ce manque d'illustration et commentaires avec les courbes i-E en appui est un manque sérieux sur cette leçon.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Mise en évidence de la corrosion – Clou en fer dans un gel d'Agar-Agar avec indicateurs colorés

Classique et illustrative. Cette manipulation est également menée en partie II avec l'aération différentielle et/ou hétérogénéité (zones d'écrouissage etc ...). Bien être au point sur les explications

Expérience 2 : electrozingage

Cette expérience me paraît essentiel car quantitative de surcroît avec le calcul d'un rendement faradique (voir Cachau p. 278)

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Sur la « proposition » d'un élève, un débat s'ouvre au sein de votre classe. Comment réagissez-vous ?

La classe est aussi un lieu de société et ne peut être totalement coupée de l'extérieur. En tant qu'enseignant, vous êtes aussi un référent, notamment pour les sujets scientifiques de notre époque.

Il convient de ne pas se laisser déborder et que la prise de parole soit mesurée sous votre arbitrage. Votre opinion ne doit pas transpirer : vous devez avoir un rôle neutre et factuel.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Pour le I, on peut davantage mettre en avant l'aspect cinétique avec le zinc (surtension de l'ordre de 0,8 volt sur Zn pur // et existence d'un potentiel mixte si Pt)

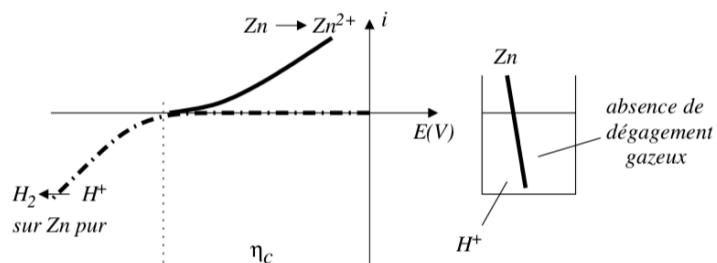


figure a: la réaction n'a pas lieu

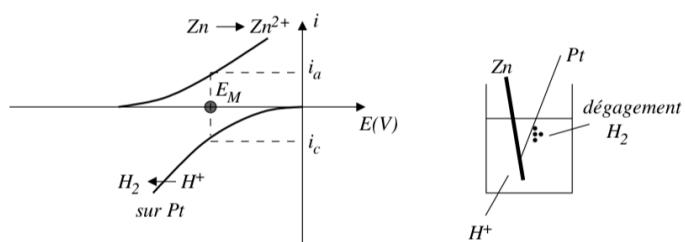


figure b: la réaction a lieu

LC 25 Titre : Corrosion humide des métaux

Présentée par : Timothé Poulain

Correcteur : Nicolas Levy

date : 27/03/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

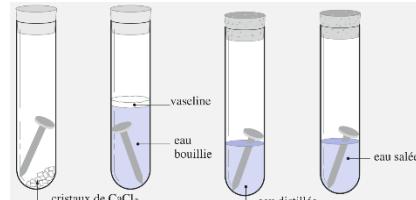
Prérequis : oxydoréduction, diagrammes potentiel-pH, courbes intensité-potentiel, electrolyse

Introduction

La corrosion au quotidien ; exemples ; définition...

I. Description du phénomène de corrosion

- + Mise en évidence de certains facteurs de corrosion → tubes à essai (discussion sur diapo, car corrosion trop longue).
- + L'influence du pH est également discutée, mais cette fois avec manip devant le jury (observation d'un dégagement gazeux en milieu acide ; rien en milieu basique).



1. Aspects thermodynamiques

- + On se considère la corrosion homogène dans un premier temps.
- + Discussion des différents domaines remarquables du diagramme potentiel-pH : domaine d'immunité, de corrosion et de passivation. Diagramme de Pourbaix du fer et du cuivre.

2. Aspects cinétiques

+ Courbe intensité-potentiel : superposition demi-vague anodique du fer et cathodique de l'eau sur fer.

+ Discussion et définition : intensité de corrosion ; potentiel mixte.

II. Les différents types de corrosion

+ Introduire la corrosion différentielle

1. Mise en évidence

+ On prépare la solution = {agar agar, phénolphtaléine, hexacyanoferate III et NaCl}

+ Manip' 1 = dans boîte de pétri {clou + solution}.

+ Manip' 2 = sur plaque de fer déposer une goutte de la solution précédente.

+ Dans les deux cas, on constate la formation (par changement de couleur localisé de la solution) de $\text{Fe}(2+)$ et $\text{HO}(-)$ en des endroits différents du clou.

+ Définir les micropiles

2. Interprétation

+ Discuter les causes des changements de couleur : pour le clou = écrouissage ; pour la goutte d'Evans = gradient de concentration en O_2 (aération différentielle).

III. Stratégies de protection contre la corrosion

1. Protection par revêtement

+ revêtements non métalliques

+ dépôt de métal. Exemple : électrozingage

→ manip : mesure masse de zinc déposé ;

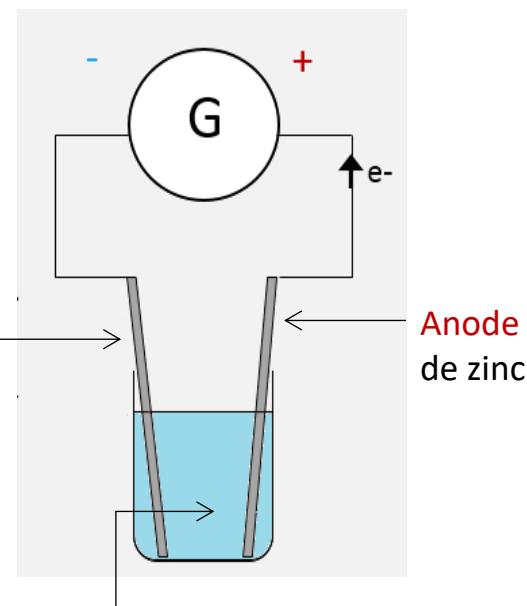
Calcul du rendement faradique

2. Protection par anode sacrificielle

Cathode
de fer

Anode
de zinc

Solution
concentrée
de zinc II



Questions posées

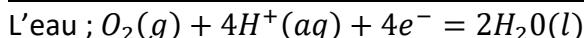
Tu nous as parlé de corrosion sèche et humide. Par exemple pour notre environnement : c'est quoi la principale cause de corrosion sèche et de corrosion humide ?

Ce serait O₂ et H₂O respectivement

Qu'est ce qu'il doit arriver à O₂ ?

Se réduire.

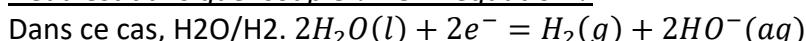
C'est quoi son réducteur ? Quelle demi-équation ?



En corrosion humide, c'est quoi le principal responsable ?

L'eau et le dihydrogène (mais dépend du degré d'aération de la solution)

L'eau est dans quel couple ? Demi-équation ?



Tu nous as montré un diagramme E-pH ? Quid pour la corrosion sèche ?

Diagramme d'Ellingham.

Pourquoi faut-il protéger le fer si il se passe ?

Le dépôt d'hydroxyde ne va pas protéger complètement le fer car poreux.

C'est quoi la coloration bleue ?

Précipitation du fe²⁺ et les ions hexacyanoferrate III

Pourquoi c'est à ces endroits et pas au centre ?

Les parties usinées sont plus facile à corroder.

Où rencontre-t-on de l'aération différentielle ? (2 cas)

La coque des navires. Proche de l'interface eau/atmosphère il y a la cathode et plus loin en profondeur, on aura l'anode. Un piquet métallique dans le sol.

Par un diagramme I-E en présence de zinc pourquoi ça ne fonctionne pas pareil ? Comment fonctionne une anode sacrificielle ?

courbe I(E) de H₂O/O₂, courbe I(E) Fe²⁺/Fe et courbe I(E) Zn²⁺/Zn située plus à gauche, donc en présence de Zn, le potentiel est plus bas et donc le courant associé à l'anode Fer est plus faible.

Quelles autres méthodes de protection contre la corrosion à part l'anode sacrificielle et l'électrozingage ?

Appliquer un courant ; alliage...

Et l'acier inoxydable ?

Avec du chrome.

Un élève cherche à faire naître un débat en classe. Que faire ?

Commentaires

Tout y est. Une première partie où on définit. Ce n'est pas dans l'intro que je ferais la différence entre corrosion sèche et humide. 10^{-6} M c'est le seuil de détection de la corrosion. La rouille c'est poreux et ça passive mal. Ça manque de courbes I-E. Il faudrait revenir sur les expériences du I-1. Il faut davantage développer la cinétique. On trouve de meilleurs schémas de goutte d'Evans. L'électrozingage c'est bien. La rouille c'est plus Fe_2O_3 . Dans les zones usinées on a moins de circulation de l' O_2 donc elles deviennent l'anode.

Question AGIR : Il faut être à réaliste. Si le sujet n'est pas la physique-chimie, ça ne le disqualifie pas.

Expérience 1 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 2 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 3 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 4- Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport

au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

LC 25 Corrosion humide des métaux

Présentée par : Gabriel

Correcteur : Nathalie Dhayer

Date : 27/05/20 (distanciel)

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le plus important dans cette leçon est d'illustrer par des exemples de la vie courante, et de s'appuyer sur ceux-ci pour décrire et quantifier les phénomènes mis en jeu. Ici, ce n'était pas possible de réaliser de manipulations. Mais il est possible d'en mettre des photos ou des vidéos et de partir de cela pour énoncer les définitions et encore une fois décrire les phénomènes.

Il peut être intéressant de trouver un exemple de réaction de corrosion qui devrait avoir lieu d'après le diagramme E-pH mais qui n'a pas lieu par un blocage cinétique qui s'explique par la courbe i-E. Cela ferait le lien parfaitement.

Pour comparer les différentes techniques de protection contre la corrosion, il serait bien de faire un tableau : avantages/inconvénients/limites/dans quel cas utilise-t-on l'un plutôt que l'autre. On peut discuter de l'aspect économique.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé est le suivant :

I] La Corrosion

A) Définitions

B) Corrosion uniforme : étude thermodynamique

C) Corrosion uniforme : étude cinétique

II] Différents types de corrosion différentielle

A) Définition

B) Corrosion galvanique

C) Corrosion par aération différentielle

III] Protection contre la corrosion

A) Par revêtement

B) Par anode sacrificielle

Le plan est classique et cohérent.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Le composant essentiel de la rouille est Fe(OH)_2 donc le fer au degré d'oxydation +2.

La convention de tracé de la courbe présentée ici est de $10 \mu\text{mol/L}$ mais ce n'est pas toujours le cas, et cela dépend de l'espèce considérée. Les concentrations mises en jeu dans le phénomène de corrosion sont en général faible, c'est pourquoi on trouve le plus souvent $10 \mu\text{mol/L}$.

Attention : dans le cas de la statue de la Liberté, et du toit de l'opéra Garnier, il ne s'agit pas spécifiquement de corrosion humide. C'est l'oxygène qui va être l'oxydant des métaux considérés. Peut-être que la pluie peut jouer un rôle, voire des pluies acides, mais il faut s'attendre à des questions car c'est un peu limite.

D'autre part, pour expliquer les blocages cinétiques et notamment les surtensions, ce serait bien d'afficher les surtensions d'un même couple sur différentes électrodes.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Il n'y a pas eu d'expériences. (Distanciel).

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Quelle méthodes pouvez-vous utiliser pour assurer l'égalité et/ou l'équité entre vos élèves ?

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Des expériences de la famille Rédox, Fosset.

LC26 Titre : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Présentée par : Alfred

Correcteur : Clément Guibert

Date : 09/04/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Comme il s'agit d'une leçon à programme dont il est *a priori* possible de traiter l'intégralité dans le temps imparti, il suffit de s'y référer (cf annexe) pour savoir ce qui semble incontournable.

Les notions et compétences qui sont en particulier introduites dans cette leçon sont, selon moi :

- le travail électrique : son expression et son lien avec l'enthalpie libre standard de réaction,
- la résistance interne et la mal nommée *capacité électrique* d'une pile,
- l'utilisation de diagrammes $i = f(E)$ pour les piles et les électrolyses,
- des éléments de culture sur les accumulateurs.

Néanmoins, pour faire un peu plus honneur au titre que le programme, il me semble qu'il serait souhaitable de bien insister à plusieurs reprises sur le fait qu'on passe d'une énergie électrique à une énergie chimique et réciproquement, en expliquant comment sont exprimées ces énergies et en essayant de décrire à quoi elles correspondent microscopiquement.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Ici, le plan suivait une progression qui me paraît logique. Néanmoins, je préconiserais de ne pas faire une partie uniquement sur l'électrolyse mais d'englober la préparation de molécules très réactives ou utilisées pour libérer ensuite de l'énergie (comme H_2) et la charge d'un accumulateur dans une même grande partie, pour garder la symétrie suggérée dans le titre.

Les exemples tout comme les expériences envisagées me semblent adaptées, voire difficiles à contourner, comme la pile Daniell ou l'accumulateur au plomb.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Dans cette leçon, il n'y a pas beaucoup de concepts nouveaux à introduire. Il s'agit donc plutôt de mettre en avant comment l'électrochimie peut être utilisée et faire des liens entre chimie et physique.

Quelques points d'attention pédagogique particulière selon moi : la démonstration du lien thermodynamique entre travail électrique et enthalpie libre standard, inversion des schémas électriques entre charge et décharge d'un accumulateur et bien expliquer l'utilisation des diagrammes $i = f(E)$.

Une dernière difficulté : être capable de parler en termes simples de technologies modernes des batteries sans risquer d'attirer des questions trop difficiles.

Nous avons abordé ensemble la question du rôle de la température sur la capacité des batteries. J'ai trouvé assez peu d'explications détaillées sur le sujet mais, l'argument principal apporté est que le froid a essentiellement pour conséquence de ralentir la vitesse des réactions chimiques

impliquées et ainsi de réduire les courants que les batteries peuvent fournir. Ainsi, la batterie n'est pas déchargée (au contraire, elle se décharge plus lentement), mais elle devient plus facilement incapable de fournir le courant requis.

Cela étant dit, le mécanisme de tout ça avait l'air encore mal compris en 2011 (cf une revue régulièrement citée par les articles de vulgarisation sur internet : *A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries*).

Enfin, à propos des potentiels standard redox respectifs du lithium et du sodium, on trouve, à 25°C : $E^\circ(Li^+/Li) = -3,0 \text{ V/ESH}$ et $E^\circ(Na^+/Na) = -2,7 \text{ V/ESH}$. On en déduit donc que le moyen habituel de comparer le caractère oxydant des espèces en se fiant à leur électronégativité ne marche pas ici puisque le lithium est plus réducteur bien que plus électronégatif que le sodium mais cela n'est pas surprenant, comme discuté au cours de la leçon, puisque, pour ces espèces très réductrices/électropositives, ce sont alors vraisemblablement d'autres phénomènes qui prennent le pas sur les différences d'électronégativité.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : mesure de la caractéristique d'une pile Daniell

Remarque : quand vous présentez cette expérience, ayez bien en tête les facteurs qui influent sur la résistance interne de la pile.

Expérience 2 : électrolyse de l'eau.

Remarque : n'oubliez pas de préciser la nature des électrodes utilisées quand vous faites cette expérience.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Lors de votre cours, vous voyez un élève qui sort son téléphone portable pour prendre en photo le tableau. Comment réagissez-vous ?

De nombreux thèmes peuvent être abordés à travers cette question :

- la place ambiguë des téléphones portables dans les établissements scolaires (interdits par la loi ou le règlement intérieur, cf ci-dessous, mais utilisé parfois dans le cadre de certains enseignements),

- la prise de photo/son/vidéo du cours et le droit à l'image,

- le fait qu'un élève n'arrive pas à prendre le cours en notes.

En ce qui concerne le premier point, le texte de loi, modifié très récemment (3 août 2018), est le suivant :

Code de l'éducation - Article L511-5 :

L'utilisation d'un téléphone mobile ou de tout autre équipement terminal de communications électroniques par un élève est interdite dans les écoles maternelles, les écoles élémentaires et les collèges et pendant toute activité liée à l'enseignement qui se déroule à l'extérieur de leurenceinte, à l'exception des circonstances, notamment les usages pédagogiques, et des lieux dans lesquels le règlement intérieur l'autorise expressément.

Dans les lycées, le règlement intérieur peut interdire l'utilisation par un élève des appareils mentionnés au premier alinéa dans tout ou partie de l'enceinte de l'établissement ainsi que pendant les activités se déroulant à l'extérieur de celle-ci.

Le présent article n'est pas applicable aux équipements que les élèves présentant un handicap ou un trouble de santé invalidant sont autorisés à utiliser dans les conditions prévues au chapitre Ier du titre V du livre III de la présente partie.

La méconnaissance des règles fixées en application du présent article peut entraîner la confiscation de l'appareil par un personnel de direction, d'enseignement, d'éducation ou de surveillance. Le règlement intérieur fixe les modalités de sa confiscation et de sa restitution.

Un rappel du règlement en début d'année peut donc permettre de poser un cadre à ce sujet.

À propos du second point, le cadre légal est résumé ici :

<https://juriecole.fr/video/image-enseignant/>

S'il n'est *a priori* pas nécessaire de rappeler le cadre légal avant de faire cours, vous pourriez être amené à le faire si vous autorisez un ou plusieurs élèves à utiliser leur téléphone pour prendre des photos pendant les cours.

Enfin, le dernier point porte davantage sur la gestion de l'hétérogénéité d'une classe et comment la gérer. Il me semble intéressant d'en profiter pour discuter de difficultés qui pourraient relever de la méthode (prise de notes, concentration), à distinguer de difficultés plus physiques (mauvaise vue, difficulté d'écriture). Dans ces cas-là, autoriser la prise de photo pourrait être une solution envisageable. On trouve d'ailleurs des cas abordés sur le site de l'académie de Paris (cas de retard ou d'absence) :

https://www.ac-paris.fr/portail/jcms/p1_1133574/le-smartphone-au-service-de-la-reussite-des-eleves

Pour finir, si vous êtes en quête d'une websérie traitant de la question et digne des meilleures productions Netflix et HBO (clichés inclus) :

<https://www.autonome-solidarite.fr/webserie/salle-des-profs/9/>

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- mesure de la caractéristique d'une pile Daniell (Sarrazin, Cachau, JFLM)
- électrolyse après avoir tracé les courbes $i = f(E)$ correspondantes pour mettre en évidence la surtension
- accumulateur au plomb : cas pratique pas si simple (bien lire le JFLM à ce sujet notamment) (JFLM, Sarrazin)
- culture sur les autres piles (Leclanché...) : JFLM, article actualité chimique :
Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques...
- culture sur les batteries : articles actualité chimique :

*Procédés de conversion d'énergie : batteries, piles à combustible et procédés non électriques
Prix Nobel 2019 : les batteries qui ont révolutionné notre quotidien*

Les batteries : évolution et vision

Applications présentes et futures des batteries

Fiche n° 7 : Les accumulateurs lithium-ion

Le stockage électrochimique de l'énergie : apport des batteries lithium-ion

Annexe (programme) :

Programme PT

3. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage	
3.1. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique	
Approche thermodynamique.	<p>Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.</p> <p>Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.</p> <p>Déterminer la capacité d'une pile en Ah.</p>
Approche cinétique.	<p>Utiliser les courbes intensité-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.</p> <p>Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.</p> <p>Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.</p>
3.2. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique	
Caractère forcé de la transformation. Électrolyseur.	Utiliser les courbes intensité-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.
Recharge d'un accumulateur.	<p>Utiliser les courbes intensité-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel-métal hydrure,...), comparer la constitution, le fonctionnement, et l'efficacité de tels dispositifs.</p>

En plus dans le programme PSI (pas du tout indispensable pour cette leçon, sauf si on veut parler de rendement faradique) :

Dépôt électrolytique.

Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse.

LC 27 Titre : Solubilité

Présentée par : Pierre-Eloi Nielsen

Correcteur : Aurélien Bailly

Date : 24/10/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Je vous invite à lire le compte rendu que j'avais rédigé de l'année dernière, similaire et **complémentaire** de celui-ci.

Les concepts à aborder dans cette leçon sont assez cadrés par le programme de MPSI (extrait du B.O.) :

Réactions de dissolution ou de précipitation

- constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s ;
- solubilité et condition de précipitation ;
- domaine d'existence ;
- facteurs influençant la solubilité.

Il faut définir la solubilité, K_s : constante thermodynamique associée à un équilibre de précipitation, et présenter les diagrammes d'existence/prédominance.

Il faut présenter les facteurs influençant sur la solubilité : température, effet d'ions communs, pH.

La complexation influe également sur la solubilité, mais elle n'est pas au programme MPSI (mais l'avoir en tête pour les questions). Il n'est pas obligatoire d'aborder tous les effets en détails : cette leçon est longue à présenter (beaucoup de concepts et d'expériences). Il est possible d'aborder en détail que 2 effets sur 3 et de mentionner l'autre (voir un seul effet en détail et de présenter qualitativement les 2 autres), si vous n'avez pas le temps de tout présenter (ça dépend de votre vitesse de présentation et du nombre d'expériences que vous choisissez).

Même si votre leçon se focalisera majoritairement sur la solubilité d'un solide en solution aqueuse, ce n'est pas limité qu'aux solides (solubilité d'un gaz en solution, ou d'un solide dans un autre solide).

A quelques exceptions près, la solubilité d'un solide augmente avec la température. La seule exception que je connais est le calcaire, où sa solubilité diminue avec la température (lié à des équilibres acido-basique également présent pour CO_3^{2-}).

La solubilité d'un gaz diminue avec la température.

La leçon doit être présentée autour d'un fil conducteur afin de la rendre intéressante. L'assainissement de l'eau convient parfaitement, et est inscrit dans les programmes en tant qu'approche documentaire :

Approche documentaire : à partir de documents autour du traitement d'effluents, dégager par exemple les méthodes de détection d'espèces (méthodes physiques ou chimiques), d'évaluation des concentrations, ou les procédés et transformations mis en jeu pour la séparation des espèces et la dépollution.

La leçon est alors introduite à travers un fil conducteur, et vous revenez dessus régulièrement au cours de la leçon dès que possible.

Un plan classique pour cette leçon est de présenter dans une première partie la solubilité : K_s , s , et détermination de la solubilité d'une espèce. En seconde partie vous abordez les facteurs l'influencant, et en 3^{ème} partie les applications (industrielle par exemple).

On a alors une transition assez simple entre la partie I qui aborde les définitions, et la partie II qui traite de l'influence des paramètres, serait d'évoquer le K_s : l'équilibre de dissolution est défini par une constante thermodynamique K_s . Cette constante dépend donc uniquement de la température. Il paraît donc naturel de penser que la température a une influence sur la solubilité.

Si vous choisissez de garder une application industrielle dans la partie III (ce que je recommande), il faut alors « distribuer » les applications au labo la partie traitant l'influence des paramètres.

- Après avoir présenté l'influence de la température, vous faites le lien avec la recristallisation
- Après avoir présenté l'influence du pH, vous faites le lien avec l'extraction liquide-liquide (par exemple purification de l'acide benzoïque présent dans le benzaldéhyde, Porteu-De Buchère *Epreuves orale de Chimie* p.320)

Pour la conclusion : dans l'épreuve mineure elle doit idéalement aborder :

- un bref récapitulatif des points importants que doivent retenir les étudiants
- une ouverture sur des points non abordés
- une ouverture sur les prochains chapitres / cours.

Voici un exemple de conclusion pour cette leçon :

Les étudiants doivent retenir qu'un équilibre de dissolution est défini par une constante thermodynamique K_s , et que cet équilibre est également quantifié par la solubilité s d'une espèce. Il existe de nombreux facteurs influençant la solubilité : la température, le pH, l'effet d'ions communs, mais également la complexation.

Nous avons vu une application industrielle de la solubilité (assainissement des eaux) *si cette application est traitée*, mais il en existe d'autres. On peut par exemple citer le procédé Bayer, où

le but est de séparer l'aluminium du fer dans un mineraï appeler Bauxite. Pour effectuer cette séparation, on joue sur la solubilité des espèces en faisant précipiter sélectivement le fer et l'aluminium (voir référence bibliographiques plus bas pour les infos sur la Bauxite, c'est dans le BUP « une vie d'aluminium »).

Pour comprendre une telle séparation, nous avons besoin de ce que l'on appelle les diagrammes de Pourbaix (diagramme E-pH), représentant le potentiel de la solution en fonction du pH. L'étude de ces diagrammes fera l'objet du prochain chapitre.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Introduction : expérience avec deux solutions contenant NaCl, l'une est saturée et l'autre non.

I Equilibres de solubilités

1. Produit de solubilité
2. Diagramme d'existence
3. Notion de solubilité

Expérience quantitative : détermination de la solubilité de CaO_3 par titrage complexométrique

II. Facteurs influençant la solubilité

1. Solvant

Expérience qualitative : solubilisation de I_2 dans eau et cyclohexane

2. Température
3. Effet d'ion commun

Expérience qualitative : on solubilisé NaCl dans de l'eau contenant déjà des ions chlorures

4. Effet du pH

Le plan proposé convient mais **manque cruellement d'applications**. Une expérience quantitative peut être proposée pour un des facteurs influençant la solubilité. Il faut proposer une expérience qualitative pour illustrer les effets de la température ou du pH.

La constante de solubilité a été définie en partie I, avec les activités chimiques. Il n'est pas nécessaire de définir cette constante avec les activités chimiques car en général la solubilité est abordée en 1^{ère} année, l'activité chimique en deuxième année. Si vous décidez de définir de cette façon, il faut alors mettre en prérequis l'activité chimique, et préciser que dans la suite de la leçon vous assimilerez activité et concentration (car on travaille en milieu dilué avec de faibles concentrations).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :**Expérience 1 : Détermination de la solubilité et du K_s de CaO₃ dans l'eau**

On réalise une solution saturée de CaO₃, puis on réalise un titrage complexométrique des ions Ca²⁺_(aq) de cette solution.

Pour ce titrage, on utilise un indicateur coloré : le NET (noir Eriochrome T). Cet indicateur coloré (en faible quantité) complexe les ions calcium (II). Sous forme complexée, il a une teinte rouge rosée, et sous forme libre une teinte bleutée.

La solution contenant les ions Ca²⁺_(aq) est titrée par de l'EDTA qui forme également un complexe avec les ions calcium (au détriment du complexe NET-Ca²⁺).

Avant l'équivalence, la solution est rouge-rose à cause du complexe entre le NET et Ca²⁺, à l'équivalence, tous les ions Ca²⁺ sont complexés par l'EDTA et le NET est alors sous sa forme libre : la solution vire du rouge au bleu.

Expérience 2 : Influence du solvant sur la solubilité

On introduit du diode dans deux tubes à essai. Dans l'un on met de l'eau, dans l'autre du cyclohexane. On voit que dans le tube contenant le cyclohexane, le diode se solubilise très bien.

Expérience 3 : Effet d'ion commun sur la solubilité de NaCl

De façon qualitative on voit que l'on arrive à solubiliser totalement (du moins à l'œil nu) une certaine quantité (connue car pesée) de NaCl dans un volume V d'eau ; et que dans les mêmes conditions mais avec de l'eau contenant KCl, on n'arrive pas à solubiliser totalement la même quantité de NaCl.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

« Pendant votre cours de physique vous abordez la mécanique classique et un élève vous dit qu'il a vu sur internet que la terre était plate, et qu'ils avaient de nombreux arguments pour le justifier. »

C'est une question autour de la théorie du complot. Il ne faut pas essayer de rentrer dans des arguments scientifiques, cela ne fonctionne pas avec les personnes qui croient aux théories du complot car ils ont eux aussi des « arguments » justifiant leur théorie. Il faut alors faire appel à la démarche scientifique : quelles sont les sources justifiant que la Terre est plate, quelles sont les expériences qui ont été réalisées pour valider cette hypothèse, est-ce que ces expériences sont cohérentes, répétables, validées etc ...

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Concernant la bibliographie pour le cours, il faut utiliser plusieurs livres pour préparer la leçon. Les livres de PCSI sont bien, mais faire attention de ne garder que la partie au programme de MPSI.

Je recommande les livres PCSI de : Schott (De Boeck), Fosset (Dunod), Grécias (Compétences Prépa Tec&doc).

Le livre de **Burrows Chimie³** est également très bien (beaucoup de contextualisation).

De nombreuses manipulations sont disponibles.

Effet de la température : solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. *Fosset Chimie Physique Expérimentale page 106 ou Thomas Barilero Travaux pratiques de chimie De l'expérience à l'interprétation p.185*

Solubilité d'un gaz (contrôle qualité de l'eau) : Détermination de la solubilité du dioxygène dans une eau du robinet (Méthode de Winkler). *Porteu-De Buchère Epreuve Orale de Chimie 3^{ème} édition p.244.*

Application de l'effet du pH : purification du benzaldéhyde (de l'acide benzoïque) par extraction liquide-liquide. *Porteu-De Buchère Epreuve Orale de Chimie 3^{ème} édition p.320.*

Influence du pH avec l'acide benzoïque *Mesplède manipulation n°69*

Extraction de l'alumine dans le procédé Bayer (procédé industriel) : voir le BUP « *Une vie d'aluminium* » (BUP 790-791)

Test caractéristiques des ions (formations de plusieurs précipités) *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Bréal p.60

Détermination du Ks de PbI₂ *Des expériences de la famille Red-ox*, Cachau, p.250

Influence de la température (Pluie d'or) – *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Bréal p.109

LC Titre : Solubilité

Présentée par : Pierre-Eloi Nielsen

Correcteur : Aurelien Bailly

date : 24/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Dunod pcsi	Fausset		
Des expériences de la famille des redox	Cachau-herreilla		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon :CPGE

Prérequis : Titrage, Notion sur les solvants

Intro : Expérience : Dilution de sel de cuisine dans de l'eau, constat de la dissolution du sel puis de la saturation après ajout d'une quantité trop importante.

I Equilibres de solubilité (2min)

1 Produit de Solubilité

Def Un équilibre hétérogène est un eq chimique qui s'établit entre 2 espèces chimiques dans 2 phases différentes.

Ex : $\text{PbCl}_2(s) = \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$

$\text{I}_2(s) = \text{I}^-(aq)$

Constante de Solubilité $K_s = a(\text{eq})(\text{Pb}^{2+})a(\text{eq})(\text{Cl}^-)^2/a(\text{eq})(\text{PbCl}_2)$ (5 min)

Dans le cas d'une solution idéale $K_s = [\text{Pb}^{2+}](aq)[\text{Cl}^-]^2 / [\text{PbCl}_2](aq)$

K_s définit à l'équilibre

K_s ne dépend que de T

On définit le quotient réactionnel $Q_r = [Pb^{2+}](aq)[Cl^-]^2$ (7 min)

On compare Q_r et K_s : $Q_r < K_s$ Pas de solide en solution

$Q_r = K_s$ On est à la limite d'apparition de solide

$Q_r > K_s$ La solution est saturé, si on ajoute des ions ils précipitent, si on ajoute du solide il ne se dissout pas. Cela illustre la loi de Le Chatellier, quand on perturbe le système celui-ci retourne à l'équilibre.

2 Diagramme d'existence (9.30 min)

Le diagramme de prédominance n'a pas de signification on trace donc un diagramme d'existence.

ex : $AgI(s) = Ag^+(aq) + I^-(aq)$

Solution Ag^+ $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$

$$K_s = 10^{-15,2} = [Ag^+][I^-]$$

$$PI = -\log(K_s/c_0) = 14,2$$

On constate que K_s n'est pas la grandeur optimale pour caractériser la solubilité d'une espèce.

3) Solubilité (15 min)

Def : La solubilité S d'une espèce dans un solvant est égale à la quantité max de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant. $[S] = \text{mol/L}$

Corollaire : Si une solution est saturée la concentration de cette espèce est $\alpha * S$ (α coefficient stœchiométrique de l'espèce).

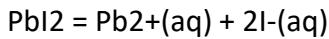
Ex : $PbSO_4(s) = Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$



$$K_s = S^2 = 10^{-7,8}$$

$$S = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Mais:



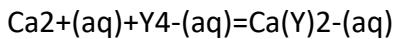
$$K_s = 4S^3 = 10^{-8,1}$$

$$S = \sqrt[3]{K_s/4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

On conclut que la stœchiométrie a un impact sur la solubilité.

Diapositive sur le titrage de l'iodate de calcium par l'edta (22 min)

Expérience : On réalise le titrage en utilisant l'indicateur coloré de Patton et Ridler.



$S=C_{ca}=C_{edta} \cdot V_{eq}/V_{solution}$

$K_s=4s^3$

Donc $S=1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$K_s=1,2 \cdot 10^{-8}$

II Facteurs influençant la solubilité (28.30 min)

1) Solvant

Expérience : On dissout I₂ dans de l'eau ou dans du cyclo hexane.

La dissolution résulte de l'interaction avec le solvant.

La dissolution dépend donc du caractère polaire et protique du solvant.

2) Température

Expérience : on chauffe une solution de sel saturé avec présence d'un peu de solide dans le bêcher, on observe la dissolution complète du solide.

Loi de Van't Hoff

Gaz solubilité décroît lorsque T augmente.

Liquides, en général la solubilité augmente lorsque T augmente.

C'est l'inverse pour le tartre dans les appareils électroménagers.

3) Effet ions communs

Lorsque l'on introduit de manière extérieur un ion présent dans le solide (ion commun) la solubilité du solide diminue.

Expérience : On dissout NaCl solide dans une solution aqueuse de KCl NaCl ne se dissout pas complètement.

4) PH

$A = B + C$

Si l'un des ions est une base, une diminution du PH entraîne une augmentation de la solubilité.

$B + H^+ \rightarrow BH^+$

Conclusion : On peut aussi s'intéresser

Questions posées	
-Qu'entendez vous par notion sur les solvants ?	Polaire/apolaire, protique/aprotique (Evitez de parler de « notion sur »)
-Vu quand ?	
-même question sur les titrages.	
-Pour un titrage quel est la caractéristique importante de la solution ?	Total
-Réaction acide base hors solution aqueuse ?	Peut-être dans d'autres solvants.
-Pourquoi ne pas toujours avoir mis l'indice aq ?	Il faut le mettre sauf pour les réactions en solvant non aqueux
-Etape de la dissolution ?	Ionisation dissolution solvatation
-Qu'est ce qu'un solide moléculaire ?	Liaison de VDW
-Pourquoi ne pas mettre l'activité en prérequis ?	Pas encore vu en cours
-Quel est le lien entre activité et concentration ?	Parler du coefficient d'idéalité et des interactions entre molécules pour de faible dilution.
- $Q_r = c_1 * c_2$, quel est son unité ?	Sans unité, il faut adimensioner avec la concentration standard.
-Pourquoi dire que K_s ne quantifie pas la solubilité ?	C'est faux K_s n'est pas suffisante pour déterminer la solubilité d'un solide, il faut lui ajouter les coefficients stœchiométriques.
-Que signifie les traits dans le tableau d'avancement pour les solides ? Que faut-il mettre à la place pour plus de rigueur ?	Bonne question.
-Dans le titrage, comment l'EDTA réagit avec Ca^{2+} ?	Par complexation.
-Donner la formule de l'EDTA ?	
-Quel réaction a lieu ?	à $\text{pH}=12$, les sites acide de l'EDTA sont sous forme basique et on forme donc Y_4^- qui se complexifie.
-L'iodate de calcium dangereux ?	On met des gants pour ne pas se tacher
-l'EDTA ?	non
L'indicateur coloré ?	non
-cyclohexane ?	oui, notamment pour l'environnement.
-diode ?	oui
-indicateur coloré change de couleur avec le pH mais ici le pH est fixé par la solution tampon, expliqué ?	Ici le changement de couleur est dû à la décomplexation entre l'indicateur coloré et les ions Ca^{2+}
-Il manque les incertitudes.	
-Listez les.	Lecture de volumes équivalents, et incertitudes sur les verreries.
-C'est quoi le tartre ?	Calcaire, CaCO_3
-Pourquoi S augmente avec T ?	Parce que cette réaction est endothermique.
-Pour les ions communs vous avez la valeur tabulée $S=x$, est-ce vrai tout le temps ?	Non seulement à une température T, il faut la mesurer pour comparer les résultats.
-A quoi serve les effets de solvant sur la solubilité ?	Pour la recristallisation.
-Un exemple concret ?	Décaféiner le café, la caféine est plus soluble dans le dichlorométhane que dans l'eau, mais celui-ci est toxique. Aujourd'hui on utilise des fluides supercritiques.

Commentaires

-Bien sur la forme et la clarté.
-Ne pas mettre « notion » en prés requis
-Ça manque de thermo
-écrire les indice aq et les concentrations standards
-Port de lunette
-Il faut expliquer ton expérience quantitative, rajoute une diapo avec les différentes réactions.
-Mesure la température aussi.
-Pour la température faire l'expérience de la pluie d'or.
-Des applications ? Extraction de l'alumine de la boxine utile en aérodynamique.
Titrage de Vinkler, on titre O₂ dans de l'eau, s'il y a trop d'O₂ on forme des algue sinon cela signifie qu'il y a des bactéries qui consomme l'O₂.
Faire les expériences avant le développement théorique.

Expérience 1 - Titre :

Dilution de sel de cuisine dans de l'eau, constat de la dissolution du sel puis de la saturation après ajout d'une quantité trop importante.

Durée e la manip : 2 min

Expérience 2 - Titre : Titrage des ions Ca²⁺ par d'edta

Référence complète : Dunod 2014 page 285

Équation chimique et but de la manip : Ca²⁺(aq)+Y⁴⁻(aq)=Ca(Y)²⁻(aq)

L'objectif est de mesurer la solubilité.

Commentaire éventuel : Solution tampon a PH=12 pour que l'edta soit sous forme Y⁴⁻. Changement de couleur de l'indicateur coloré par décomplexassions avec les ions Ca²⁺ car ceux si sont consommés par la réaction de titrage.

Phase présentée au jury : Le titrage

Durée de la manip : 4 min

Expérience 3 - Titre : On dissout I₂ dans de l'eau ou dans du cyclo hexane. La dissolution dans l'eau est moins bonne.

Durée de la manip : 2 min

Expérience 4- Titre : on chauffe une solution de sel saturé avec présence d'un peu de solide dans le bécher, on observe à dissolution complète du solide.

Phase présentée au jury : Le chauffage de la solution saturé

Durée de la manip : 4 min

Expérience 5 - Titre : On dissout NaCl solide dans une solution aqueuse de KCl NaCl ne se dissout pas complètement à cause des effets d'ions communs.

Durée de la manip : 2 min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : En cours de mécanique un élève clame la platitude Terrestre, quel est votre réaction ?

Réponse proposée : En profiter pour rabâcher la méthode scientifique, critique des sources, démarche scientifique, tester par l'expérience, faire cadrer avec la formation du citoyen.

Commentaires du correcteur :

LC 27 Titre : Solubilité (CPGE)

Présentée par : Quentin Berrahal

Correcteur : Yann Arribard

Date : 15/05/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Equation de dissolution, produit de solubilité, solubilité

Domaine d'existence

Influence de la température et du pH

Application au traitement des eaux polluées

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan est très bien avec un bon fil conducteur et des expériences bien choisies et bien placées dans la démarche pédagogique. Cependant la partie II)2) doit être réorganisée pour une meilleure compréhension et la partie III) doit être incorporée dans la partie précédente vu sa longueur trop courte (1min)

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il faut être plus clair sur l'explication du sens de la réaction en fonction de Q_r et K_s .

Attention à ne pas évoquer des grandeurs thermodynamiques si elles ne sont pas mises en prérequis, ou les mettre en prérequis si on en parle.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 :

Introduction : dissolution de NaCl dans deux bêchers, une solution saturée et une non.

=> pas de problème, si pas de manipulation il faut la montrer en vidéo car c'est une bonne introduction.

Expérience 2 :

Détermination du K_s de l'acide benzoïque par titrage d'une solution d'acide benzoïque saturé par de la soude. C'est une bonne manipulation, si ce n'est pas possible de la faire, présenté l'expérience et les résultats théorique que l'on obtiendrait.

Expérience 3 :

Expérience de la pluie d'or. Très bonne illustration de l'influence de la température. A montrer en vidéo si on ne peut pas faire l'expérience.

Expérience 4 :

Influence du pH sur la solubilité : mesure du pH avant et après ajout de soude. Observation d'une solubilité différente.

=> Bonne expérience qui peut être présentée très rapidement en cas de manque de temps.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Un élève vous dit que la science c'est que des croyances, vous répondez quoi ?

Points exprimés : démarche scientifique neutre et reposant sur un protocole (hypothèse, réfutabilité, expérience), Le professeur doit enseigner le programme, libre croyance de tous

A ajouter : l'enseignant a un devoir de neutralité, il ne doit pas exprimer ses propres croyances, donc la science enseigner ne peut en être une.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Influence de la température : Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque, « Chimie physique expérimentale », B. Fosset, Hermann, p.106

Influence du solvant : Constante de partage de I₂, l'épreuve de travaux pratiques à l'oral des concours, F. Daumarie. Edition rue d'ULM, p.15

Application à une réaction : Réaction de Cannizaro, Chimie organique expérimentale, M. Blanchard, Hermann, p.301.

LC 28 Titre : Cinétique Electrochimique

Présentée par : Eloïse MESTRE

Correcteur : N. LEVY

Date : 27/03/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon est l'occasion de comprendre et de quantifier pourquoi des réactions d'oxydoréduction n'ont pas lieu par blocage cinétique. On a travaillé sur la notion de i_{em} jusqu'à ; on ajoute maintenant l'intensité i qui est une mesure de la vitesse de réaction. Une fois cette première notion, il vient naturel de présenter comment on l'obtient expérimentalement (montage à 3 électrodes – courbe i - E) puis les facteurs qui influencent ces courbes (transfert de charge / transfert de matière) . Enfin on finira par une application/utilisation de ces courbes i - E : une électrolyse me semble tout à fait pertinent.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Afin d'éviter les « redites », j'enlèverai le 2) du I pour n'en parler que dans le II. Cela donne le plan suivant :

I. Autour de la vitesse de réaction

1. lien entre i et v
2. tracé de courbe i - E

II. Allure des courbes i - E

1. Limite par transfert de charge (couples lents / rapides)
2. Limite par transfert de matière (diffusion)
3. Exemples : cas du solvant et/ou cas de plusieurs espèces électroactives

III Application : synthèse de l'eau de Javel

Les choix d'exemples et d'expériences sont les bons. Au niveau application, l'intérêt de la synthèse de l'eau de Javel (outre l'aspect démonstratif de l'utilisation des courbes i - E) est de pouvoir quantifier la mesure par l'obtention d'un rendement faradique

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

La leçon présentée est (très) complète. De mon point de vue, je traiterais le lien entre i et v à la façon du Dunod sans rentrer dans les détails des courants anodiques / cathodiques au niveau du I.1. mais plutôt l'évoquer visuellement sur les courbes i - E proposées.

Un point expérimental que l'on rappelle régulièrement : Penser à bien agiter pour le tracé des courbes courant-potentiel, surtout ne jamais ajouter des points sur une courbe déjà tracée (la surface de l'électrode peu avoir été modifiée entre temps) mais plutôt refaire une nouvelle courbe dans des conditions un peu différentes (concentration, matériau d'électrode, etc). Lors du tracé « en direct » ne pas lire les valeurs point par point (aucun intérêt) mais plutôt tracer rapidement quelques points intéressant (exemple valeur du courant pour E° , valeur de plateau, ...) pour pouvoir commenter l'allure.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : clou en fer dans solution acide aérée

bonne manip introductory qui montre que tout ne se résume pas à la thermodynamique

Expérience 2 : tracé des courbes i-E couples Fe(III)/Fe(II)

Expérience, à mon avis, incontournable. Ne pas oublier l'agitation (voir ci-dessus) et que les valeurs du potentiel se font par rapport à l'ECS.

Expérience 3 : synthèse de l'eau de javel

C'est à mon sens l'expérience qui se prête le mieux (elle est de plus quantitative).

Veillez à bien être au point sur la partie du dosage indirect ; vous aurez des questions sur ce point !

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

« Un élève, apprenti-chimiste, se blesse à domicile en réalisant une expérience de chimie »

-Rappeler que le laboratoire est un lieu à règles de sécurité et également un lieu pré-professionnalisant. À ce titre, le domicile n'en est pas un.

-Selon la gravité, il conviendra d'organiser une séance de vie de classe ; les élèves auront très certainement à parler du traumatisme que cela a créé.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Biblio : En plus du Dunod Tout-en-un et du Cachau (RedOx), le Sarazin-Verdaguer est un bon ouvrage à consulter sur la notion. Pour plus d'informations, vous avez le Miomandre – Electrochimie qui va au-delà de votre programme.

Manip : ce qui concerne la corrosion peut bien entendu entrer dans le sujet mais sachant que vous avez une leçon spécifique sur ce point, j'ouvrirais plutôt la conclusion sur la corrosion et n'utiliserais les manip' de corrosion que pour la leçon en question.

LC 28 Titre : Cinétique electrochimique

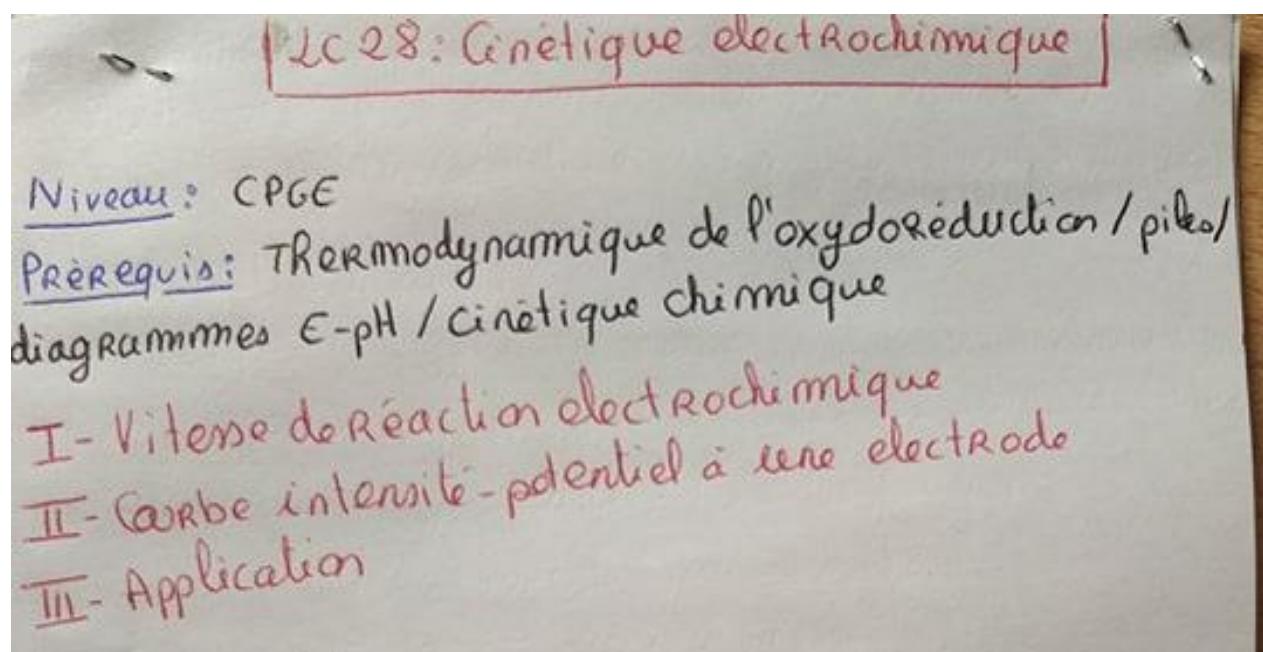
Présentée par : Mestre Eloïse

Correcteur : N.Levy

date :27/03/2020

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
• Chimie tout-en-un Dunot MP/PT/PSI			
• H-prépa chimie MP/MP*			
• http://www.apper-solaire.org/Pages/Fiches/Ballons/Preconisations%20d%20installation%20ballon%20ECS%20face%20a%20la%20corrosion%20galvanique/index.pdf			

Plan détaillé

LC 28: Cinétique électrochimique

Niveau: CPGE

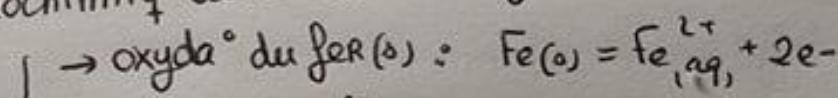
Prérequis: Thermodynamique de l'oxydoréduction / pile / diagrammes E-pH / cinétique chimique

- I - Vitesse de réaction électrochimique
- II - Courbe intensité-potentiel à une électrode
- III - Application

Intro: ~ Slide

• Expérience 1: Clou en fer dans eau acide aérées (O_2)

\Rightarrow Réac° électrochimiq où le clou est nage :



diag E-pH \Rightarrow réac° électrochim $Fe(s)/O_2(aq)$, $\Theta \Delta q^\circ t$ possible

mais non observée expérimentalement \Rightarrow blocage kinétique que $i = f(E)$ pourront nous expliquer

I - Vitesse de réac° électrochim

1) Définition

Réaction électrochimique = Réaction d'oxydoréduction se déroulant à la surface d'une électrode métallique et où les électrons formés appartiennent à cette dernière.

vitesse volumique de réaction \longrightarrow vitesse superficielle de réaction

$$\text{Pour l'oxydation du fer : } v_a = \frac{1}{A} \frac{dn(Fe^{2+})}{dt} = \frac{1}{2A} \frac{dn(e^-)}{dt}$$

vitesse anodique

\propto les e- étant chargé, une varia° de leurs q° de matiere \Rightarrow varia° de charge : $dq = f dn(e-) = |q_{el}| P_A dn(e-)$

$$A \approx 9,65 \cdot 10^4 C$$

$$i_a = \frac{1}{2A\bar{f}} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{2A\bar{f}} i_a = \frac{1}{2\bar{f}} i_a$$

courant superficiel anodique
intensité anodique

Pour la réduction de l'eau : $v_c = \frac{-1}{2A} \frac{dn(H_2O)}{dt} = -\frac{1}{2A} \frac{dn(e^-)}{dt}$

dernière vitesse cathodique $v_c = \frac{-1}{2A} \frac{i_c}{j_c} \rightarrow i_c = -\frac{1}{2} j_c$ courant superficiel cathodique

courant cathodique

La vitesse globale de la réaction d'oxydoréduction est

$$\sigma = \sigma_a - \sigma_c = \frac{1}{2A_f} (i_a + i_c) = \frac{1}{2A_f} i$$

si $i = i_a + i_c$ est l'intensité globale, elle reflète la vitesse globale de réaction.

i_a est positive par convention } de réaction.
 i_c — negative } $i=0 \Rightarrow$ l'oxydation et la
 réduction vont à la même
 vitesse.

Dans le cas général $v = \frac{1}{n} \sum f_i$ où n est le nombre total d'échantillons.

2) Phénomènes influençant la vitesse de réaction électrochimique

- Il faut → réactifs & électrode (transport de matière)
→ ils échangent des e^- à la surface (transfert de charge)

~ slide

a) Transport de matière

- diffusion (effet d'une hétérogénéité de potentiel chimiq.)
- migration (effet du champ E_H sur les particules chargées)
- convection (effet d'un mvt d'ens du fluide)

OR : → agita⁺ sol⁻, viscosité de l'eau ⇒ couche de solution

immobile près de l'électrode : couche de Nernst

→ sol⁺ contient des ions (électrolyte support) ⇒ effet du champ sur les réactifs et faible et n'explique pas l'appart de ces derniers à l'électrode

⇒ Dans la couche de Nernst : seulement diffusion !

b) Transfert de charge

↳ propre cinétique qui dépend :

- du potentiel appliqué à l'électrode
 - du réarrangement structurel qui engendre le transfert
 - la nature de l'électrode
- ⋮

~ transf. : $i \propto \sigma$ et σ dépend du potentiel à l'électrode

⇒ tracer la courbe reliant les deux : $i = f(E)$

3) Tracé des courbes intensité-potentiel ~ Slide

Nécessité du montage à 3 électrodes :

→ mesure de la ddp entre électrode de travail et

électrode de ref à potentiel connu et constant.

→ si un courant traverse l'électrode de ref, son potentiel

varie

→ pour que le courant issue de l'électrode de travail circule
tut du mⁿ, on ferme le circuit avec une contre-electrode

→ le voltmètre mesure ddp Travail-Ref tout en bloquant
le courant (impédance d'entrée élevée)

→ générateur impose la ddp contre électrode - Travail
et l'ampèmetre mesure le courant

- Expérience 2: tracé de $i = f(E)$ PR:

- ader° Fe^{2+} seul

- ader° Fe^{3+} seul

- ader° Fe^{2+} et Fe^{3+}

→ ∃ 1 potentiel $E = E_{\text{équilibre}}$ tel que $i=0$.

Ici espèces d'un mⁿ couple ox/Red \Rightarrow potentiel de Nernst
(mesure et vérification expérimentale)

~ transi: On va mⁿ expliquer la forme de ces courbes

II - Courbes $i = f(E)$ à une électrode

1) Limitation du transfert de charge ~ Slide

→ Sys $\hat{c} \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, cad 1 seule val^r de potentiel tel

$i=0 \Rightarrow$ Système Rapide \Rightarrow pas limité par transfert charge

→ sys où il existe une plage de potentiel telle que $i=0$
 ⇒ système lent, limité par le transf de charge

- Si: il faut $E > E_{eq}$ pour observer un courant
 \Rightarrow surtension anodique $\eta_a > 0$

- ————— $E < E_{eq}$ —————
 \Rightarrow surtension cathodique $\eta_c < 0$

Les val^e de η_a, η_c , le caractère lent / rapide dépendent des espèces et de l'électrode ~ cas de l'eau

2) Limite^o par transport de matière ~ Slide
 ⇒ palier = palier de diffusion

Dans couche de Nernst d'épaisseur δ : diffu^o ⇒ Loi de Fick

$$\vec{J}_m = -D \vec{\text{grad}}(c)$$

vecteur densité volumiq molai^e
 de courant de MATIÈRE

concentrat^e volumiq
 molai^e de l'espèce
 coeff de diffu^o
 de l'espèce

OR $i \propto j_m$ par $i = \frac{j_m A}{n_e \cdot F}$ et si profil de concentration

linéaire de c :

$$i = \frac{n_e \cdot F A D (C_{ox}^{elec} - C_{ox}^{red})}{\delta} = - \frac{n_e \cdot F A D (C_{red}^{elec} - C_{red}^{red})}{\delta}$$

Pour oxyda^o:

- form^e d'oxydant à l'électrode
 $(C_{ox}^{elec} > C_{ox}^{red})$
- consomm^e de redox à l'électrode
 $(C_{red}^{elec} < C_{red}^{red})$

$$\rightarrow \text{Pas de diff} \Leftrightarrow \text{concentr}^{\circ} \text{nulle de l'espou à l'électrode}$$

$$\Rightarrow i_{\text{ap}} = \frac{n_e F A D C_{\text{Red}}^{\text{ad}}}{8} > 0 \text{ et const}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} i_{\text{ap}} = -\frac{n_e F A D C_{\text{Ox}}^{\text{ad}}}{8} < 0 \text{ et const} \end{array} \right.$$

Il y a 2 cas où il n'y a pas de diffusion :

- qd l'électrode participe au couple oxy/red de la réac.
- qd le svant participe

Rq: Les sys sont dominé par transf de charge ne le sont que sur des gammes de potentiels limités. Au delà il y a limitation par transport de matière.

~ trans: et si plusieurs espèces redox en sde ?

3) Cas de plusieurs espèces électroactives

expérimentalement: $i_{\text{mes}} = \sum \text{des contribu}^{\circ} \text{ de chaque réac}^{\circ}$
électrochimiq qui peuvent se dérouler

~ Slide dosage des ions nitrates NO_3^- par Fe^{2+} jusqu'à équivalence $\rightarrow i_f(\epsilon) = \sum \text{des courbes indpdt}$

\Rightarrow Paramètre important : domaine d'inertie électrochim du svant
Si variation du potentiel trop importante \Rightarrow oxyde de H_2O et les réduc^o de H_2O^+ et les intensité des réac^o en dehors des murs du svant sont indécelables.
(Le domaine d'apt des électrodes (η_{arc} d'apt des électrodes))

espèce électroactive \rightarrow savagie d'oxyde° de de réduc° est comprise entre les deux mises du solvant

trans: nous avons appris à reconnaître les courbes $i = f(E)$, appliquons les à des situa° concrètes.

III - Applica°

1) Retour et explication de la 1^{er} expérimentation

Slide : $i = f(E)$

\rightarrow I au en fer = cathode et anode $\Rightarrow i_a = -i_c$ lors de la Réac° électrochimique.

Réac° électrochim ssi il y a un potentiel = potentiel mixte

tq $i=0$. \Rightarrow oxyda° du fer pour $H_2O_{(l)}$ OK !
 \rightarrow potentiel de corrosion

\Rightarrow oxyda° du fer par $O_2(aq)$: Non car il y a une plage de potentiel tq $i=0 \Rightarrow E_{mix}$ non défini
 \Rightarrow blocage cinétique

trans: ajout d'une électrode + imposant une cldp on peut forcer la Réac° \Rightarrow Electrolyse

2) Electrolyse, courbe $i = f(E)$ à 2 électrodes

2 électrodes \Rightarrow 1 ai il y a oxyda° et l'autre il y a réduc°

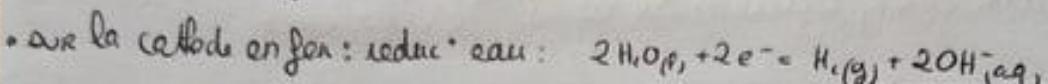
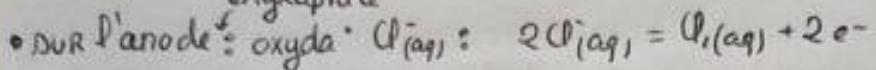
Reliées par circuit électrique.

\Rightarrow accumulation d'e- du circuit $\Rightarrow e^-$ produits et consommés à la même vitesse $\Rightarrow i_a = i_{cl}$

électrolyse préparative = électrolyse pour former des espèces chimiques

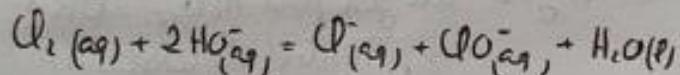
↳ utilisé industriellement pour former de Cl_2 et d'eau de Javel (ClO^-)

• Expérience 3 (à l'anode plus tôt) : électrolyse de l'eau salée sur graphite



sys ($\text{Cl}_2/\text{Cl}^-/\text{graphite}$) lent → on impose une ddp aux bornes des électrodes afin d'observer un courant de 0,5 A et d'effectuer la Réac° électrochimiq.

En milieu basiq : Cl_2 se dissout en ClO^- et Cl^- formant ainsi de l'eau de Javel :



• expérience 4 : titrage de $\text{ClO}^-(\text{aq})$ ($\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$, titré par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

→ concentration $C = [\text{ClO}^-]$ et $n(\text{ClO}^-)$ + H₂O₂

→ Rendement Faradique : $R_q = \frac{\text{nb d'e- ayant servi à la synthèse}}{\text{nb d'e- ayant circulé}}$

$$\text{OR } n_{e^-} = \frac{I \cdot \delta t}{F}$$

$$R_q = \frac{n_{e^- \text{ utilisés}}}{n_{e^- \text{ circulé}}}$$

$$\text{et } \frac{n_{e^-}}{2} = n(\text{ClO}^-) \Rightarrow \boxed{R_q = \frac{2 \cdot n(\text{ClO}^-)}{I \cdot \delta t}}$$

(CP) : Les courbes $i = f(E)$ ont mis en évidence le phénomène de corrosion : oxydation d'un métal par l'eau. L'électrolyse permet

d'éviter cette dernière en déposant une couche protectrice sur l'électrode parfaitement attaquable : méthode industrielle d'électrozingage.

Questions posées

Question 4 : Tu nous sors une vitesse anodique puis cathodique. Pourquoi la vitesse c'est la différence des 2 ?

Question 5 : Quel est l'intérêt de présenter la vitesse globale d'une réaction d'oxydoréduction ?

Question 6 : Ca vient de quelle référence ce 1/ ?

Question 7 : Tu nous as parlé que de la diffusion. Pourquoi on ne présente jamais la migration ?

Question 7 bis : La migration c'est seulement lorsqu'il y a un champ électrique

Question 8 : C'est quoi un électrolyte support

Question 9 : Tu as des exemples d'électrolytes supports ?

Question 10 : On ajoute quoi dans une expérience à 3 électrodes pour s'affranchir de la migration ?

Question 11 : Pourquoi on ajoute plutôt du KNO₃ que du KCl ou du NaCl ?

Question 12 : L'électrolyte support on l'ajoute en quelle quantité par rapport à ce qu'on veut observer ?

Question 13 : Peux tu nous remontrer le montage à 3 électrodes ?

Question 14 : Pourquoi on mesure la bonne tension/intensité avec ce montage ?

Question 15 : Tu nous as parlé de diffusion, de la migration ... Et la convection ?

Question 16 : A propos de l'expérience, tu as mis quoi comme

Question 17 : quelles hypothèses faut il faire pour supposer que la hauteur du palier de diffusion n'est proportionnelle qu'à la concentration ?

Question 18 : Est ce que le coefficient de diffusion est le même pour Fe²⁺ et Fe³⁺ ? De quoi dépend un coefficient de diffusion essentiellement ?

Question 19 : Il n'y a que dans le cas du mur du solvant qu'on peut avoir un mur infini ?

Question 20 : Tu as voulu faire un titrage de l'eau de javel que tu as synthétisé. Quelles précautions faut-il prendre avec des élèves ?

Question 21 : Tu peux nous expliquer ta réaction de titrage des ions hipochlorite ?

Commentaires

Leçon de très haut niveau de chimie mais de trop haut niveau .

Contenu juste et précis mais trop dense

Proposition de plan :

- I- 1) tableau d'avancement d'une demi-équation, lien entre l'intensité et la vitesse
- 2) Comment on trace une courbe $i=f(E)$ / montage à 3 électrodes

II-

mélange du II - et du 2) du I- du plan précédent mais sinon même sous parties

en conclusion expliquer le blocage cinétique de l'expérience d'intro

III- faire seulement l'électrolyse (être au taquet sur les q° de titrage)
deux applications c'est trop

Expérience 1 - Titre : Clou de fer dans l'eau acide aéré

Référence complète : http://leroy.pe.free.fr/psi_new/tp/tp_corrosion.pdf

Équation chimique et but de la manip : mise en évidence d'un blocage cinétique

Expérience 2 - Titre : Courbe intensité-potentiel pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Référence complète : Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat.

Équation chimique et but de la manip et Phase présentée au jury :

Montrer la courbe (système automatisé) en balayant les valeurs de potentiel d'intérêt. En préparation, prise précise de points : on a une courbe que l'on peut discuter, et où l'on a indiqué les oxydations et réductions. Bien préciser que l'on mesure par rapport à l'ECS!

Expérience 3 - Titre : electrolyse de l'eau salée, synthèse de l'eau de javel

Référence complète : Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat. p264

Commentaire éventuel : sous hotte

Expérience 4- Titre : Titrage de ClO-

Référence complète : Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat p292

Équation chimique et but de la manip : titrage indirect : I- en excé → I₂ titré par thiosulfate

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un de tes élèves a réalisé chez lui une des expériences que tu avais réalisé en travaux pratiques et s'est blessé. Comment gérer le retour en classe ?

Un élève a joué à l'apprenti chimiste chez lui et s'est blessé. Comment gérer le retour en classe ?

Réponse proposée :

La mise au point est elle faite avec tous les élèves ou séparément d'une part avec l'élève seul et d'autre part avec le reste de la classe.

Commentaires du correcteur :

LC 28 Titre : Cinétique électrochimique

Présentée par : Nathan Vaudry

Correcteur : Jennifer Dupont

Date : 22/05/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

En introduction, il faut prendre un exemple et poser une problématique : la thermodynamique n'explique pas cela, alors comment l'expliquer ? La manipulation proposée introductory portant sur l'oxydation du fer sans et avec fil de platine permet de bien faire cela, mais il faut donner des valeurs de potentiels standard E° pour montrer si la réaction est favorisée thermodynamiquement ou pas. Sinon, on peut aussi parler de la synthèse de l'eau de Javel avec les couples Ox/Red Cl_2/Cl^- , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et Na^+/Na et montrer que la réaction la moins défavorisée thermodynamiquement est la réaction d'électrolyse de l'eau, alors qu'on veut faire la réaction $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Il est indispensable ensuite de développer le lien entre vitesse totale de la réaction et intensité totale, et entre vitesses anodique/cathodique et intensités anodique/cathodique, en faisant attention à la convention des signes. On peut évoquer la densité de courant j .

Un tracé de courbe intensité-potentiel est indispensable : on peut utiliser ChimGéné pour simuler les courbes, tout en expliquant avec des images comment on aurait fait expérimentalement. Il faut bien écrire les concentrations choisies, car c'est grâce à cela qu'on calcule les potentiels d'équilibre. Il faut bien expliquer pourquoi on utilise un montage à trois électrodes. On peut sur ChimGéné simuler la partie anodique de la courbe en supposant par exemple que seul Fe^{2+} est présent en solution, puis la partie cathodique en supposant que seul Fe^{3+} est présent en solution, puis la somme des deux en supposant que les deux espèces sont présentes.

Il faut ensuite parler de couples lents/rapides. Attention ! Il faut bien préciser surtensions DE SEUIL ou surtensions à intensité décelable. Il faut aussi parler des courants limites de diffusion et bien expliquer quelles espèces peuvent donner lieu à ces courants limites (pas le solvant ou les électrodes). Ces courants limites sont expliqués par la loi de Fick dans le programme de PSI mais pas dans le programme de MP, on peut donc choisir de l'expliquer sans la loi de Fick pour gagner du temps. On peut aussi tracer des courbes sur ChimGéné pour montrer l'influence de la concentration.

On peut aussi expliquer l'additivité du courant en parlant des vagues successives et du mur du solvant.

Pour finir, il faut résoudre la problématique de départ, en listant bien les espèces qui pourraient se réduire ou s'oxyder, donc ce qui pourrait se passer à l'anode et à la cathode, et bien expliquer pourquoi on a telle ou telle réaction.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Plan proposé :

I. Vitesse de réaction électrochimique

1. Définition
2. Facteurs cinétiques
3. Obtention expérimentale de courbe intensité-potentiel

II. Analyse des courbes intensité-potentiel

1. Limitation par transfert de charge
2. Limitation par transfert de matière
3. Réaction avec plusieurs espèces

III. Applications

1. Point de fonctionnement d'une pile
2. Corrosion et potentiel mixte

L'expérience introductory portait sur l'oxydation du fer sans et avec fil de platine, et la problématique était : comment expliquer cela ? Mais la problématique a été résolue un peu trop vite et pas complètement, dans le II.1. Par ailleurs, il faut faire attention avec la limitation par transfert de charge et la limitation par transfert de matière. Dans la leçon, on a l'impression que soit un couple est limité par transfert de charge, soit il est limité par transfert de matière, alors qu'il peut être limité par les deux selon le potentiel appliqué (couple lent avec paliers de diffusion).

Par ailleurs, l'expérience sur le point de fonctionnement d'une pile n'a pas besoin des courbes courant-potentiel pour être expliquée, la thermodynamique suffit. Il serait plus prudent de remplacer cet exemple par un autre.

La corrosion et le potentiel mixte ont été traités trop vite à la fin et ce n'est pas forcément utile, ça mériterait d'être plus en ouverture. De plus, il faudrait définir ce qu'est la corrosion au préalable et au moins rapprocher la corrosion de l'expérience introductory. De mon point de vue, parler de la corrosion dans cette leçon est trop chronophage et pas nécessaire.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

- Il faut parler de courbes courant-potentiel et non intensité-potentiel (programme 2013).
- Donner des valeurs de potentiels standard pour les exemples, des valeurs de concentrations.
- Un couple lent peut être aussi limité par transport de matière.

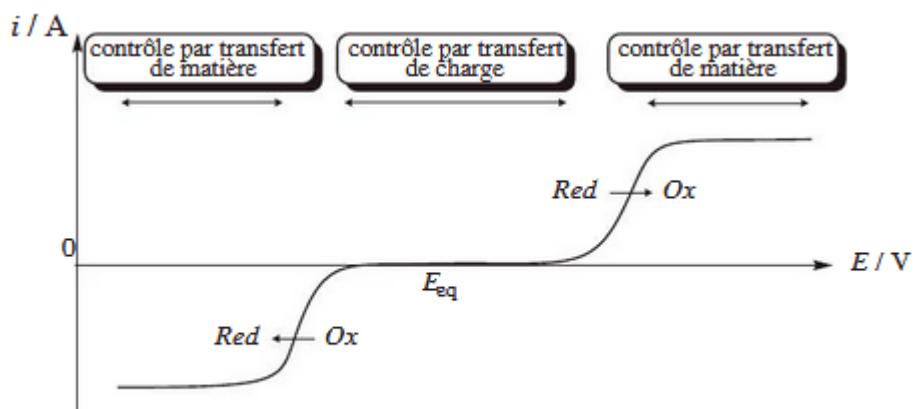


FIGURE 5.3 – Courbes intensité-potentiel : système lent
Dunod chimie PC-PC*

- Même si on ne parle pas de la loi de Fick dans la leçon, être au point dessus pour les questions et parler de diffusion pour les espèces électroactives.
- Attention à bien dessiner les courbes courant-potentiel (pas la bonne concavité dans la leçon).
- Être au point sur l'ECS pour les questions : savoir ce que c'est, quels sont les couples impliqués et comment démontrer que le potentiel est bien fixé (relation de Nernst).
- Pour tracer les courbes courant-potentiel, il est important de lister les réactions qui peuvent se produire à l'anode ou à la cathode.

Plan proposé lors du debrief :

Intro : on veut produire de l'eau de Javel par électrolyse, mais la réaction la plus facile est l'électrolyse de l'eau. Comment faire ?

I. Courbes courant-potentiel

1. Vitesse et intensité
2. Allure
3. Interprétation cinétique
 - 3.1. Réaction électrochimiques à la surface de l'électrode (systèmes lents/rapides)
 - 3.2. Cas où le transport de matière est limitant
4. Additivité du courant (vagues successives et mur du solvant, tracer sur ChimGéné)

II. Application à la synthèse de l'eau de Javel

1. Choix de l'électrode (il faut une électrode sur laquelle la surtension de seuil du couple O_2/H_2O est élevée, bien dans le Chimie-tout-en-un PC)
2. Synthèse de l'eau de Javel (Cachau redox, on peut aussi parler du rendement faradique, le dosage des ions ClO^- est dans le Cachau redox aussi)

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Réduction des ions $H^{+}_{(aq)}$ sur fer ou platine. Verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique ($H^{+}_{(aq)}$, $Cl^{-}_{(aq)}$) à 0,5 mol.L⁻¹ sur des clous en fer. Ajout d'un fil de platine sur l'un des 2 clous : apparition de bulles de gaz à la surface.

Manipulation intéressante en introduction mais pour l'expliquer, il faut bien montrer les courbes cathodiques sans oublier la courbe cathodique. Il faut bien préciser si la réduction des ions H+ se fait sur platine ou sur fer lors de l'explication, car c'est ça qui change tout.

Expérience 2 : Tracé de la courbe i-E du couple Fe(III)/Fe(II)

Référence : Des expériences de la famille RedOx p 256

Manipulation classique et indispensable dans cette leçon. La tracer sur ChimGéné dans les conditions de cette année sans oublier d'expliquer comment on aurait fait expérimentalement avec le montage à trois électrodes.

Expérience 3 : Pile Daniell

Référence : Des expériences de la famille RedOx p 243

Objectif : déterminer le point de fonctionnement de la pile.

Cette expérience est bien expliquée par la thermodynamique seule, on n'a pas besoin de la cinétique pour la comprendre. Je pense qu'il vaut mieux enlever cette expérience.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Un parent, lors d'une réunion parent-professeur, vient vous voir pour vous dire que son enfant ne suivra pas votre cours sur l'énergie nucléaire. Que faites-vous ?

Ne pas être trop direct : il ne faut pas dire « que cela leur plaise ou non » ou quelque chose comme ça. Cela fait partie du cadre du programme, je n'en suis pas responsable. Votre enfant devra être évalué dessus. De plus lors des cours nous présentons uniquement la science, et donc des faits. Aucune action partisane. On peut aussi parler du règlement intérieur : les élèves se doivent d'aller en cours.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- Synthèse de l'eau de Javel et dosage des ions hypochlorite par iodométrie/colorimétrie, Des expériences de la famille RedOx, Cachau, p 337 et 391
- Tracé de la courbe i-E du fer, Des expériences de la famille RedOx, Cachau

- Paliers de diffusion, Des expériences de la famille RedOx, Cachau, p 260
- Cinétique de l'attaque des métaux par un acide, L'oxydoréduction, Sarrazin p 287
- Courbe i-E de l'eau, Des expériences de la famille RedOx, Cachau, p 248
- Pour info (compliqué dans la leçon) : Dosage à courant imposé du sel de Mohr par permanganate de potassium, Fosset

- Chimie tout-en-un PC-PC*, Baudin
- Electrochimie, Miomandre (pour aller plus loin)