

Élaboration de protocole en chimie organique

Synthèse du polystyrène

par Claire VILAIN, Jean-Baptiste ROTA, Julien CALAFELL, Jacques DROUIN, Maurice SCHWING,
Laurent LOUIS, Sylvain BOUCQUEMONT et Laurette KRIVINE

Groupe de travail « épreuve de manipulation »
des Olympiades nationales de la chimie

claire.vilain@gmail.com

jean-baptiste.ropa@ens-lyon.fr

jcalafell@hotmail.fr

jacquesdrouin69@orange.fr

maurice.schwing@modulonet.fr

laurentlouis74@free.fr

sylvain.boucquemont@wanadoo.fr

krivinelaurette@yahoo.fr

DANS L'ÉPREUVE de manipulation proposée en avril 2013 aux Olympiades nationales de la chimie, les candidats devaient, à l'aide de documents mis à leur disposition, proposer oralement des parties de protocole. Le TP proposé était une synthèse organique : synthèse radicalaire du polystyrène. Cet article décrit le mode d'évaluation des élèves et donne aussi des détails techniques nécessaires à la mise en place de cette manipulation en lycée.

INTRODUCTION

Depuis 1984, les Olympiades nationales de la chimie (ONC) ont toujours eu pour objectif d'être moteur dans la mise en place de nouvelles pratiques pédagogiques dans l'enseignement de la chimie. Suite à la réforme du lycée, impliquant les classes de terminale S (Scientifique) et STL (Sciences et technologies de laboratoire) dont sont issus les candidats, c'est tout naturellement que le format de l'épreuve de travaux pratiques a été largement remanié. Les candidats ont été évalués par compétences, conformément aux pratiques en vigueur. Si le geste expérimental reste incontournable dans les critères d'évaluation, une large place à l'initiative et à la réflexion a été introduite, rendant les candidats acteurs dans la conception des manipulations à réaliser. La prise en compte de la capacité à communiquer oralement ses résultats, également évaluée au cours des épreuves, constitue une exigence supplémentaire. La publication de cette manipulation est l'occasion de proposer des idées pouvant être reprises lors de séances expérimentales au lycée et dans l'enseignement supérieur.

Dans le cadre du thème « Chimie et sport », notre intérêt s'est porté sur les polymères, très utilisés dans l'élaboration des équipements sportifs. La manipulation choisie

est la synthèse du polystyrène par voie radicalaire, utilisant l'AIBN comme amorceur.

Elle se déroule en quatre temps :

- lavage du styrène commercial pour en éliminer le stabilisant ;
- synthèse du polystyrène ;
- isolement du polystyrène ;
- détermination d'un encadrement de la masse molaire du polystyrène obtenu par CCM.

Voici la liste des documents distribués aux candidats ; ils sont disponibles :

- ◆ *sur le site de l'UdPPC* : version word du sujet avec contextualisation (en deux versions : candidat et jury) ◆ données physico-chimiques ◆ feuille de résultats ◆ grille d'évaluation ◆ questionnaire (en deux versions : candidat et jury) ◆ données de sécurité.
- ◆ *dans l'article* : sujet du TP ◆ données physico-chimiques ◆ compléments distribués aux candidats à la fin de chaque appel.

1. DÉROULEMENT DE L'ÉPREUVE ET ÉVALUATION

- ◆ Présentation du laboratoire et lecture du sujet.
- ◆ Le candidat lit l'énoncé, étudie les données physico-chimiques et prépare son appel.
- ◆ Le candidat appelle le professeur pour lui présenter son protocole. L'examineur pointe alors les éventuelles imperfections de celui-ci ou les erreurs de raisonnement. Se met alors en place un véritable dialogue avec l'examineur, celui-ci incitant le candidat, par des questions ouvertes, à améliorer son mode opératoire, sans toutefois lui donner une réponse complète.
- ◆ À la fin de l'appel, le professeur distribue un document contenant les informations complémentaires que le candidat ne pouvait pas trouver par lui-même (temps de reflux, quantités exactes...) et évalue le niveau de compétence A, B, C ou D.
- ◆ Après validation du protocole par l'examineur, le candidat le met en œuvre. Il est alors évalué sur ses compétences techniques (grille de manipulation).
- ◆ Au cours de l'épreuve, le candidat est invité à répondre pendant les temps morts à des questions portant sur la synthèse réalisée.
- ◆ Les quinze dernières minutes de l'épreuve sont consacrées aux synthèses orales des candidats, visant à évaluer la compétence « communiquer ». Chaque candidat expose individuellement ses conclusions sur la manipulation réalisée en faisant l'analyse du chromatogramme, du rendement et de l'aspect du produit. Il propose aussi une éventuelle critique du protocole mis en place. Cet exposé oral, qui doit être structuré, est enregistré à l'aide d'un dictaphone, afin d'être évalué ultérieurement par le jury.

- ◆ À la fin du TP, la qualité du produit obtenu ainsi que le rendement sont notés.

Le ratio évaluateur/candidat est d'un évaluateur pour deux candidats. Une fois l'épreuve terminée, le questionnaire est corrigé par les examinateurs ayant suivi les candidats pendant l'épreuve. La correction est effectuée en groupe afin d'harmoniser le barème de notation.

Le candidat est donc évalué selon cinq principaux critères :

- sa capacité à élaborer un protocole pour chacune des phases de la manipulation ;
- sa capacité à mettre en œuvre les protocoles élaborés (qualité des gestes techniques) ;
- les résultats obtenus (rendement de la synthèse, aspect du produit, qualité du chromatogramme) ;
- ses réponses au questionnaire ;
- sa capacité à communiquer oralement ses conclusions via un exposé structuré.

2. SUJET DU TP, RÉPONSES AUX APPELS ET LES INDICATIONS APPORTÉES AUX CANDIDATS

2.1. Introduction

Contextualisation avec l'importance des polymères dans le milieu du sport (*disponible en annexe sur le site*).

2.2. Partie 1 - Préparation du polystyrène

2.2.1. Lavage du styrène

Sujet : Le styrène commercial utilisé contient une faible quantité de stabilisant, le 4-tert-butylcatéchol (environ 15 mg par kilo de styrène), inhibiteur de réactions radicalaires. Il permet d'empêcher la polymérisation du styrène dans la bouteille. Envisager un mode opératoire permettant de séparer le 4-tert-butylcatéchol du styrène dans le but d'obtenir au moins 5 mL de styrène pur pour la suite du TP. Pour cela, vous disposez des données fournies en annexe.

Appel n° 1 : Proposer à l'examineur le protocole opératoire du lavage du styrène

Après accord de l'examineur, réaliser l'expérience.

Ce qu'on attend du candidat (cf. documents 1, 2 et 3 donnés en annexe)

- ◆ Prélèvement d'une quantité suffisante (15 mL) de styrène stabilisé pour être sûr d'en avoir 5 mL à la fin (être tolérant sur la quantité proposée par le candidat, on attend une proposition supérieure à 5 mL).

- ◆ Lavage du styrène avec une base de façon à faire passer le 4-tert-butylcatéchol HA sous forme A^- dans la phase aqueuse, dans laquelle le styrène est, lui, insoluble.
- ◆ Séparation des deux phases avec une ampoule à décanter : la phase supérieure (phase organique) est récupérée (la densité du styrène est inférieure à celle de l'eau).
- ◆ Séchage de la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre et filtration.

Après l'interrogation, l'examineur donne, par écrit, les compléments suivants

- ◆ Utiliser 15 mL de styrène (verser la totalité du contenu du flacon étiqueté « styrène »).
- ◆ Laver une fois avec 15 mL de solution de soude (Na^+ , OH^-) à environ $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- ◆ Laver deux fois la phase organique avec 10 mL d'eau distillée.
- ◆ Sécher à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.

2.2.2. Synthèse du polystyrène

Sujet : On réalise maintenant la synthèse du polystyrène en partant de 5 mL de styrène pur et de 2 mL d'une solution d'AIBN dans le toluène (initiateur de radicaux permettant de démarrer la réaction de polymérisation), dont la concentration est de $34 \text{ g} \cdot L^{-1}$.

Le montage où se déroule la réaction doit permettre :

- de contrôler la température du milieu réactionnel ;
- d'agiter et de chauffer le milieu réactionnel sans perte de matière ;
- de réaliser des ajouts de liquide en cours de réaction ;
- d'éloigner rapidement la source de chaleur en cas de surchauffe.

Dans la liste de matériel figurant sur la feuille de résultats (*disponibles sur le site de l'UdPPC*), cocher ce dont vous avez besoin pour réaliser cette synthèse.

Appel n° 2 : Présenter la liste de matériel à l'examineur

Après accord de l'examineur, réaliser la synthèse. S'il vous manque du matériel que vous auriez oublié de demander, vous avez droit à un appel supplémentaire sans pénalité.

Ce que l'on attend du candidat

La liste de matériel cochée correspondant au montage ci-contre (cf. figure 1).

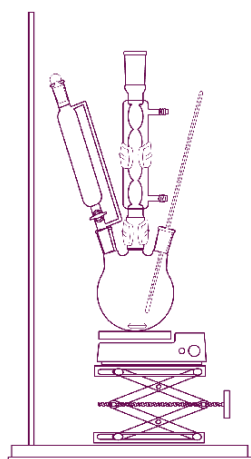


Figure 1

Après l'interrogation, l'examineur donne, par écrit, les compléments suivants

- durée du reflux : 45 min ;
- température : 105 °C ;
- introduire 10 mL de toluène dans l'ampoule de coulée. Les ajouter en cours de réaction si le mélange réactionnel s'épaissit trop ou, sinon, en fin de réaction.

2.2.3. Isolement du polystyrène

Sujet : À l'aide des données fournies en annexe, élaborer un protocole détaillé permettant de récupérer le polystyrène solide.

Appel n° 3 : Présenter le protocole à l'examineur pour validation

Mettre en œuvre ce protocole après accord de l'examineur puis sécher le polymère obtenu à masse constante à l'étuve à 80 °C.

Ce que l'on attend du candidat (cf. document 4 donné en annexe)

- ◆ *Objectif de cette étape :* séparation du polystyrène du styrène encore présent.
- ◆ *Choix du solvant :* le styrène doit y être soluble tandis que le polystyrène doit y être insoluble. L'éthanol et le méthanol conviennent, mais par souci de sécurité, l'éthanol est à privilégier.
- ◆ *Déroulement de l'opération :* le mélange réactionnel est versé dans de l'éthanol, le polystyrène précipite, la suspension obtenue est alors filtrée sous pression réduite puis le solide est lavé à l'éthanol. Il est ensuite séché sommairement sous vide puis à l'étuve, jusqu'à masse constante.
- ◆ On lave le solide obtenu avec deux fois 5 mL d'éthanol absolu.

Après l'interrogation, l'examineur donne, par écrit, les compléments suivants

- ◆ Rincer le ballon avec du toluène.
- ◆ Utiliser 150 mL d'éthanol à 95°.
- ◆ Si l'addition du mélange réactionnel dans l'éthanol est trop rapide, on obtient une pâte plutôt qu'un solide.
- ◆ On lave le solide obtenu avec deux fois 5 mL d'éthanol absolu.

2.3. Partie 2 - Détermination d'un encadrement de la masse molaire du polystyrène par CCM

Sujet : Une caractérisation pertinente d'un polymère passe par la détermination de sa masse molaire moyenne. On cherche à obtenir ici l'intervalle approximatif dans lequel se situent les masses molaires des macromolécules contenues dans l'échantillon synthétisé. On propose donc de déposer sur une plaque CCM le produit synthétisé en solution ainsi que plusieurs polystyrènes de référence en solution (de masses molaires respectives : 3 250, 10 250, 139 000 g · mol⁻¹).

Le choix de l'éluant est une étape cruciale dans la réalisation d'une CCM. Parmi les éluants proposés en annexe, choisir celui qui est adapté à l'expérience que nous souhaitons mener. Envisager ensuite le protocole à suivre pour réaliser cette CCM.

Appel n° 4 : Présenter le protocole à l'examineur pour validation

Mettre en œuvre ce protocole.

Ce que l'on attend du candidat (cf. document 5 donné en annexe)

- ◆ Choix de l'éluant permettant la meilleure séparation possible :
éluant 1,4-dioxane/heptane : 4,5 / 5 ou 4,6 / 5 avec justification cohérente.
- ◆ Élaboration du protocole de la CCM :
 - dissolution du polystyrène dans un solvant adapté (nature du solvant non exigible) ;
 - préparation de la plaque ;
 - élution ;
 - révélation ;
 - calcul des R_f .

Après l'interrogation, l'examineur donne oralement les compléments suivants

- ◆ Dissoudre 6 cg du polystyrène synthétisé dans 10 mL d'acétone.
- ◆ Contrôler la taille des dépôts sous la lampe UV, avant élution.

2.4. Partie 3 - Communication orale

Sujet : Avec le dictaphone fourni par le responsable de salle, lors d'un exposé oral structuré d'une durée maximale de quatre minutes, communiquer vos conclusions sur le TP :

- en faisant l'analyse du chromatogramme obtenu ;
- en critiquant les résultats obtenus et éventuellement, le protocole élaboré au cours de cette manipulation ;
- en exprimant vos interrogations sur ce TP (doute sur les résultats obtenus, compréhension...).

Ce que l'on attend du candidat

- ◆ Un exposé structuré exprimé en français correct.
- ◆ Un exposé pertinent, abordant les points demandés : analyse du chromatogramme et critique des résultats obtenus.

3. ORGANISATION PRATIQUE DE L'ÉPREUVE

Lors de cette épreuve, il était crucial d'assurer une certaine confidentialité au dialogue examinateur-candidat. Il a été demandé aux candidats de travailler de façon individuelle, sans se préoccuper du travail des autres candidats, et de parler à voix basse avec leur examinateur. Ces conditions ont été très bien respectées et, malgré le caractère exigü de certaines salles, on peut assurer que chaque candidat a été évalué selon ses propres compétences et la qualité de son travail.

Lors de l'appel n° 2, le candidat proposait une liste de matériel pour le montage à réaliser. Il fallait bien sûr que ce matériel ne figure pas sur la paillasse du candidat. De ce fait, la verrerie nécessaire pour ce montage avait été regroupée dans une barquette. Elle était donnée au candidat une fois que sa proposition avait été validée. Il fallait donc prévoir dans chaque salle, à l'abri des regards, un chariot pour entreposer les barquettes destinées aux candidats de la salle.

Pour évaluer correctement le dernier appel, il a été nécessaire d'investir dans des dictaphones, afin d'enregistrer toutes les synthèses orales. Dans les lycées, l'utilisation de logiciels d'enregistrement peut tout à fait convenir. Le temps de l'exposé était limité à quatre minutes pour chaque candidat. Après l'épreuve, il a fallu au jury environ trente minutes pour analyser une dizaine d'enregistrements.

4. RÉSULTATS

La majorité des candidats a obtenu entre 2,2 g et 2,8 g de polystyrène à partir de 5 mL de styrène pur. Il s'agit d'un solide blanc sous forme de poudre.

L'éluant utilisé pour la CCM est le mélange 1,4-dioxane / heptane en proportions volumiques 9/10. Du fait de problèmes de sécurité posés par le dioxane, les cuves de CCM étaient fournies prêtes à l'emploi aux candidats (sous la hotte). Les rapports frontaux des échantillons de polystyrène de masses molaires données sont :

- $R_f = 0,57$ pour le polystyrène de masse molaire $M = 3\,460 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $R_f = 0,49$ pour le polystyrène de masse molaire $M = 9\,630 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $R_f = 0,22$ pour le polystyrène de masse molaire $M = 139\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le dépôt de l'échantillon de polystyrène synthétisé conduit à une tache de forme allongée, avec un rapport frontal compris entre 0,22 et 0,49. On peut donc en déduire un encadrement de la masse molaire du polystyrène synthétisé :

$$9630 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} < M < 139\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. PRATIQUES PÉDAGOGIQUES À RÉINVESTIR DANS D'AUTRES MANIPULATIONS

- ◆ La réflexion sur la dangerosité des produits et les règles de sécurité a été intégrée à la pratique expérimentale (appel n° 3) évitant ainsi le côté artificiel d'une analyse déconnectée de la réalisation du TP.
- ◆ L'épreuve a été construite de manière à évaluer le maximum de compétences (cf. paragraphe *Évaluation*).
- ◆ Il est toujours difficile de proposer une prise d'initiative sur la mise en place des montages. Dans l'appel n° 2, en mettant l'élève dans la situation d'un chimiste demandant une liste de matériel à des techniciens, le candidat a pu être testé sur sa connaissance du matériel et des montages. L'utilisation de la grille de matériel à cocher peut tout à fait être mise en place dans un TP classique de lycée, car cela ne demande que peu de contraintes du point de vue de l'organisation. Il suffit que les techniciens préparent le matériel nécessaire au montage dans une barquette qui est cachée dans la salle au début du TP. Une fois le montage proposé par le candidat (et validé) l'enseignant n'a plus qu'à sortir la barquette.
- ◆ Une réflexion sur des résultats expérimentaux pour trouver des conditions opératoires a été proposée. En effet, lors de l'appel n° 4, le candidat devait identifier l'éluant approprié à partir des résultats que nous avons obtenus lors de la préparation de l'épreuve. Cela modélise la démarche intellectuelle d'un scientifique qui se sert du travail d'autres personnes pour construire ses propres manipulations.
- ◆ L'utilisation de dictaphones ou de logiciels d'enregistrement pour mettre l'élève en situation de communication orale, mise en place dans cette épreuve, peut être étendue à tout TP de lycée. Cet aspect de la communication scientifique, pourtant primordial, est souvent négligé dans l'enseignement des sciences. C'est d'ailleurs un

point d'amélioration que nous avons relevé lors de l'évaluation des candidats (cf. paragraphe *Niveau des candidats*).

6. L'ÉVALUATION

Dans cette manipulation, les six compétences de la démarche scientifique définies par le programme ont été évaluées. Certes, le format sort ici du cadre des ECE du baccalauréat, mais l'objectif de ce TP était différent. Un enseignant souhaitant préparer ses élèves pour l'épreuve d'ECE n'a qu'à sélectionner trois items de la liste suivante pour construire sa grille d'évaluation.

- ◆ *S'approprier* : évalué lors de l'appel n° 1 (choix du réactif) et n° 3 (choix du solvant selon le rôle chimique et sa dangerosité).
- ◆ *Analyser* : appel n° 1, n° 3 et n° 4 (analyse de documents et extraction de l'information).
- ◆ *Réaliser* : évalué en continu sur le TP lors de la réalisation des gestes techniques et du montage à reflux.
- ◆ *Valider* : appel n° 4 (analyse des résultats obtenus : contenu scientifique de la communication orale).
- ◆ *Communiquer* : évalué lors des entretiens avec le jury pendant le TP et lors de l'analyse des enregistrements.
- ◆ *Faire preuve d'initiative* : évalué en continu pendant le TP.

La qualité des résultats de la manipulation a été également évaluée. L'aspect du produit, sa masse et la qualité de la CCM ont été jugés. Cela vient aussi de la volonté de toute l'équipe de réaffirmer que les exigences sur la qualité des résultats scientifiques doivent rester élevées dans l'enseignement de la chimie.

7. NIVEAU DES CANDIDATS

Il est à noter que certains candidats n'ont pas eu le temps de terminer l'ensemble des manipulations tandis que d'autres candidats se sont distingués par leur capacité d'organisation et leur efficacité en menant à bien la quasi-totalité des manipulations demandées.

Le jury tient également à féliciter les candidats qui se sont très bien adaptés à ce nouveau format d'épreuve : bon nombre d'entre eux ont obtenu des niveaux de compétences « A » ou « B » dans l'élaboration des protocoles. En revanche, peu de candidats ont été capables de faire un exposé oral structuré et pertinent. Ils n'y ont visiblement pas été préparés et sont nombreux à ne pas savoir organiser leurs idées. Certains candidats parviennent tout de même à formuler une analyse pertinente, parmi leurs propos

décousus. Ils sont bien sûr valorisés pour cela. D'autres ne suivent pas les consignes et tiennent des propos hors sujet. Enfin, la qualité de l'expression orale laisse parfois à désirer. Si certains s'expriment aisément, d'autres cherchent leurs mots et peinent à parler plus d'une minute.

La compétence « communiquer » reste donc celle pour laquelle la marge de progression est encore importante. Elle est, aux yeux de l'équipe élaborant l'épreuve, incontournable dans la formation d'un scientifique et restera dans les épreuves à venir un point important dans l'évaluation des candidats.

8. BUDGET ET FOURNISSEURS

- ◆ Les ballons tricolors de 100 mL ont été achetés chez Ellipse Labo⁽¹⁾ : le prix unitaire d'un ballon est voisin de 40 € HT.
- ◆ L'AIBN et les échantillons de polystyrène ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Les références des échantillons de polystyrène sont : 81404, 81406 et 81411. Leurs prix variaient de 34 € les 250 mg à 103,50 € le gramme.
- ◆ Le styrène, l'heptane, le 1,4-dioxane, le toluène, l'éthanol et l'éthanol absolu et le sulfate de magnésium anhydre ont été achetés chez Fischer Scientific.
- ◆ L'acétone, le dichlorométhane (utilisé pour dissoudre les échantillons de polystyrène de référence), la solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L, ainsi que les plaques de silice pour CCM ont été achetées chez VWR International. Ces dernières doivent contenir l'agent fluorescent permettant une révélation sous lampe UV à la longueur d'onde $\lambda = 254$ nm.
- ◆ Dix dictaphones ont été achetés, chacun ayant une valeur d'environ 40 €.

9. OUVERTURE SUR LA POLYMÉRISATION DU STYRÈNE

La polymérisation radicalaire du styrène est techniquement la plus facile à mettre en œuvre. Toutefois, elle produit des macromolécules atactiques ([1], p. 220) présentant une forte dispersion des masses moléculaires, ce qui nuit gravement aux propriétés mécaniques et chimiques des matériaux préparés à partir de ces polymères et les fait classer dans les polymères utilitaires (peu chers, mais peu performants). Deux autres techniques de polymérisation du styrène sont utilisées par l'industrie pour préparer des polystyrènes de meilleures valeurs techniques, mais à un coût supérieur.

- ◆ La polymérisation anionique, qui produit des polymères « vivants », dont la masse moléculaire peut être modulée à volonté ([1], p. 224 et [2], p. 185) est à même de

(1) 22 avenue de Fontainebleau - 77760 La Chapelle-la-Reine - Tél. : 01 60 74 56 70
<http://www.ellipse-labo.com>

fournir des polystyrènes aux performances mécaniques accrues. Cette technique est utilisée dans la préparation de caoutchoucs SBR à hautes performances ([1], p. 252 et 423 ; [2], p. 189).

- ◆ La polymérisation coordonnée produit des polystyrènes syndiotactiques ([1], p. 226 et [3]) à forts taux de cristallinité (15 à 60 %), de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 200 000, dont les chaînes adoptent deux conformations en fonction de la vitesse de refroidissement du liquide : une conformation plane, zigzag tout trans lors d'un refroidissement rapide et une conformation hélicoïdale (thermodynamiquement la plus stable) lors d'un refroidissement lent. Découverte en 1985 par la Société japonaise Idemitsu Kosan cette technique produit des polystyrènes à très hauts points de fusion (environ 270 °C), stables thermiquement, à inertie chimique, module d'élasticité et rigidité diélectrique élevés, présentant une bonne stabilité dimensionnelle et une fluidité élevée à l'état liquide facilitant leur moulage (les noms commerciaux de ces polystyrènes syndiotactiques sont Xarec® pour Idemitsu et Qestra® pour Dow Chemical durant la période 1999-2005). Les propriétés de ces polystyrènes les rapprochent de certains polymères dits de spécialité, tels les Nylons® ou les polyesters de type téréphtalates de polybutènes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Drouin, *Introduction à la chimie organique*, Librairie du Cèdre, 2005.
- [2] J. Drouin, C. Versaud, C. Barsu, B. Dubessy, J. Gentili, O. Coulombel et A. Crépet *Manipulations commentées de chimie organique*, Librairie du Cèdre, 2006.
- [3] J. Schellenberg, *Syndiotactic polystyrene*, Wiley, Hoboken, 2010.
- [4] « Programme de l'enseignement spécifique et de spécialité de physique-chimie - classe terminale de la série scientifique », *Bulletin officiel* spécial n° 8 du 13 octobre 2011.
- [5] « Enseignement de physique-chimie des séries sciences et technologies de l'industrie et du développement durable et sciences et technologies de laboratoire, spécialité sciences physiques et chimiques en laboratoire classe terminale », *Bulletin officiel* spécial n° 8 du 13 octobre 2011.
- [6] « Enseignement de physique-chimie de la série sciences et technologies de laboratoire, spécialité biotechnologies - classe terminale », *Bulletin officiel* spécial n° 8 du 13 octobre 2011.
- [7] « Enseignement de sciences physiques et chimiques en laboratoire de la série sciences et technologies de laboratoire - classe terminale », *Bulletin officiel* spécial n° 8 du 13 octobre 2011.

Compléments de l'article

Cet article comporte des compléments nommés :

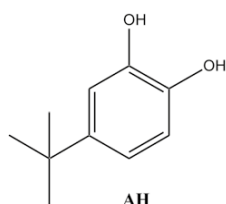
- ◆ *Sujet (version candidat).doc*
- ◆ *Sujet (version jury).doc*
- ◆ *Questionnaire candidat.doc*
- ◆ *Corrigé du questionnaire.doc*
- ◆ *Documents et données physico-chimiques.doc*
- ◆ *Feuille de résultats.doc*
- ◆ *Données de sécurité.doc*
- ◆ *Grille d'évaluation « Initiative du candidat ».doc*
- ◆ *Grille d'évaluation « Manipulation du candidat ».doc*

L'ensemble est disponible sous la forme d'un fichier zippé 09620475.

Annexe

Données physico-chimiques

Document 1



$$pK_A(AH/A^-) = 9,6$$

Formule et pK_A du 4-tertbutylcatechol (noté AH).

Document 2

	AH	A ⁻	Eau	Styrène
Solubilité dans l'eau	+	++		--
Solubilité dans le styrène	++	--	--	

Tableau 1 - Données de solubilité du 4-tertbutylcatechol (noté AH) à température ambiante.

Document 3

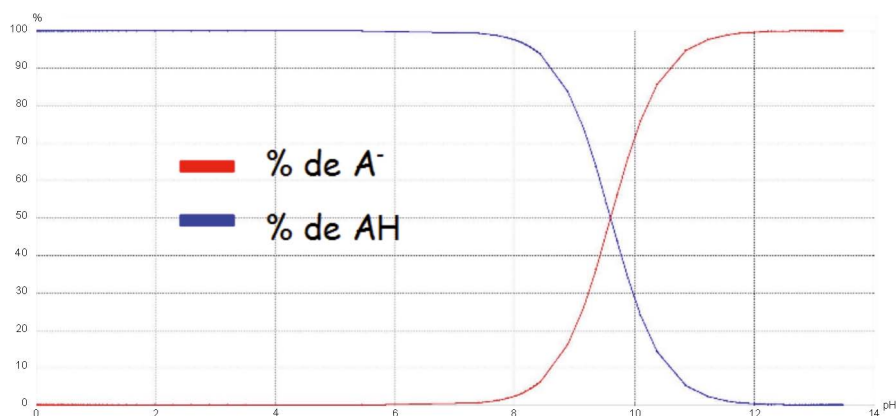


Diagramme de distribution 4-tertbutylcatechol (noté AH) en fonction du pH.

Document 4




Solvant	Toluène	Éthanol	Méthanol
Solubilité du polystyrène dans le solvant	+	—	— —
Solubilité du styrène dans le solvant	+	+	+
Pictogrammes			

Tableau 2 - Solubilité du styrène et du polystyrène dans différents solvants et pictogrammes de danger associés aux solvants.

Se référer à la fiche « signification des pictogrammes de sécurité » (*disponible sur le site de l'UdPPC*).

Document 5 : Informations concernant l'éluant de la CCM

L'éluant de la CCM doit être préparé avec une grande précision et dans un récipient fermé hermétiquement pour éviter toute évaporation de ses constituants : le moindre écart dans les proportions fausse considérablement les résultats ; l'utilisation de verrerie jaugée est nécessaire. Les résultats de cette analyse chromatographique sont exceptionnellement sensibles à la composition de l'éluant (cf. tableau 3).

Composition de l'éluant (proportions volumiques)		Rapports frontaux (Rf) des polymères de référence		
1,4-dioxane	Heptane	M = 3 460 g · mol ⁻¹	M = 9 630 g · mol ⁻¹	M = 139 000 g · mol ⁻¹
4,4	5	0,61	0,50	0,18*
4,5	5	0,57	0,49	0,22
4,6	5	0,63	0,54	0,30
4,7	5	0,55	0,49	0,32
4,8	5	0,65	0,57	0,36
4,9	5	0,55	0,51	0,35
5	5	0,74	0,66	0,51

* Tache de forme assez allongée

**Claire VILAIN***Responsable de l'épreuve de manipulation des ONC**Professeur de sciences physiques en BCPST1*

Lycée agricole du Chesnoy

Montargis (Loiret)

**Jean-Baptiste ROTA***Professeur de chimie en PC**

Lycée Henri Poincaré

Nancy (Meurthe-et-Moselle)

**Julien CALAFELL***Professeur de chimie en PCSI*

Lycée Bellevue

Toulouse (Haute-Garonne)

**Jacques DROUIN***Retraité - Maître de conférences*

École normale supérieure (ENS)

Lyon (Lyon)

**Maurice SCHWING***Retraité - PRAG*

IUFM Lorraine

Metz (Moselle)

**Laurent LOUIS***Professeur de sciences physiques*

Lycée Maréchal Soult

Mazamet (Tarn)

**Sylvain BOUCQUEMONT***Professeur de sciences physiques*

Lycée de Gaulle

Chaumont (Haute-Marne)

**Laurette KRIVINE***Professeur de sciences physiques*

Lycée Charlemagne

Paris