

SESSION 2020

**CAPES
CONCOURS EXTERNE
ET CAFEP**

SECTION PHYSIQUE-CHIMIE

EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE

Durée : 5 heures

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

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

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

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

CAPES CONCOURS EXTERNE ET CAFEP
SECTION PHYSIQUE - CHIMIE

Question Q7., page 4/22 du document B:

Au lieu de :

"A l'aide des données de l'annexe A,"

lire :

"A l'aide des données des annexes A et B, "

INFORMATION AUX CANDIDATS

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

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

► **Concours externe du CAPES de l'enseignement public :**

| Concours | Section/option | Epreuve | Matière |
|----------|----------------|---------|---------|
| E B E | 1 5 0 0 F | 1 0 2 | 7 4 2 1 |

► **Concours externe du CAFEP/CAPES de l'enseignement privé :**

| Concours | Section/option | Epreuve | Matière |
|----------|----------------|---------|---------|
| E B F | 1 5 0 0 F | 1 0 2 | 7 4 2 1 |

ÉPREUVE D'EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE

Remarques générales

Les questions proposées sont de natures variées : restitution de connaissances, question ouverte, analyse de documents, résolution de problème, etc. Le barème tient compte de la durée nécessaire à la résolution des différentes questions.

Les questions ouvertes, les tâches complexes et les résolutions de problème sont repérées par un trait vertical dans la marge. Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti.

En fin d'énoncé, dans les annexes, figurent des données numériques, l'ensemble des documents cités dans le sujet, les extraits de programmes officiels ainsi que les documents-réponse à rendre avec la copie.

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

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

L'OR BLEU

L'importance de l'eau dans l'économie ne cesse de croître alors que l'approvisionnement en eau douce est une exigence de plus en plus difficile à satisfaire, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie, que du développement accéléré des techniques industrielles modernes. Les besoins considérables de la civilisation moderne nous ont fait passer de l'emploi des eaux de source et de nappe à une utilisation de plus en plus poussée des eaux de surface. Parallèlement, les causes de pollution se sont étendues, celles-ci devenant à la fois plus massives et plus variées. Quelques aspects de cette problématique sont abordés à travers trois parties indépendantes :

- Partie 1 – Quelques caractéristiques de l'eau.
 - A. L'eau : une source de dihydrogène.
 - B. Isotopes et conséquences.
 - C. Changements d'état physique.
- Partie 2 – Une pollution de l'eau par les ions nitrate.
- Partie 3 – Le chitosane, « couteau suisse » de la dépollution.
 - A. Le chitosane pour piéger les métaux lourds.
 - B. Une variété de structures pour une variété de propriétés.
 - C. Des associations fructueuses.

Des annexes accompagnent le sujet. **Les documents A, B et C de l'annexe E sont à rendre avec la copie.**

A. Données générales (issues de "Usuel de chimie générale et minérale", M. Bernard, F. Busnot, ISBN : 2100030507)

B. Quelques informations sur l'électricité en France

C. Documents d'accompagnement

- Document 1 : Expérience de Lavoisier de décomposition de l'eau.
- Document 2 : Activité sur la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau.
- Document 3 : Détermination d'un mécanisme réactionnel (énoncé post-bac).
- Document 4 : Extrait de la notice pour la rédaction du cahier de laboratoire.
- Document 5 : Titration des ions nitrate dans une eau.
- Document 6 : Extrait du cahier de laboratoire d'un élève.
- Document 7 : Extrait de la grille d'évaluation utilisée par le professeur.
- Document 8 : Le chitosane pour piéger les métaux lourds.
- Document 9 : Spectre RMN ^1H et degré d'acétylation (DA).
- Document 10 : Des billes magnétiques de chitosane.
- Document 11 : Un piège réversible à dioxyde de carbone.

D. Extraits du programme d'Enseignement de sciences physiques et chimiques en laboratoire de la série sciences et technologies de laboratoire – classe terminale (BOEN spécial n°8 du 13 octobre 2011)

E. Documents-réponse à rendre avec la copie

- Document A. Dosage des ions chlorure de l'eau de mer
- Document B. Courbes d'analyse thermique d'un mélange eau – sel
- Document C. Diagramme binaire à compléter

Partie 1 – Quelques caractéristiques de l'eau.

A. L'eau : une source de dihydrogène.

A1. Approche historique

Depuis l'Antiquité, l'eau est considérée comme un élément simple. Pour convaincre la communauté des chimistes du contraire, Antoine-Laurent de Lavoisier organise, du 27 février au 1^{er} mars 1785, des expériences devant une assemblée composée de chimistes de l'Académie et de personnalités. Il est alors admis que l'eau se décompose en deux substances, dont le dihydrogène. Des informations sur l'une de ces expériences sont fournies dans le **document 1**.

Q1. Écrire l'équation de décomposition de l'eau en corps purs simples.
À partir des résultats de l'expérience de décomposition de l'eau décrite dans le **document 1 de l'annexe C**, déterminer le pourcentage massique d'hydrogène contenu dans l'eau. Commenter le résultat obtenu.

Le candidat détaillera le raisonnement suivi de manière à justifier son calcul.

Le dihydrogène peut servir de combustible pour alimenter les moteurs à hydrogène de véhicules dits « décarbonés ». La production du dihydrogène peut se faire par électrolyse (5 % de la production mondiale) ou par vaporeformage du méthane (41 % de la production mondiale). Dans la suite de cette partie 1 sont étudiés les deux processus.

A2 Étude de l'électrolyse de l'eau

Q2. Afin de travailler le thème de « l'eau » en enseignement de spécialité en terminale S, un professeur prépare pour ses élèves une activité sur la production du dihydrogène par électrolyse de l'eau. L'activité est présentée dans le **document 2 de l'annexe C, incluant lui-même quatre documents notés a, b, c et d**. Terminer la préparation de cette activité expérimentale. Pour cela :

- compléter le **document c du document 2** en proposant un schéma sur lequel sont indiqués : les déplacements des porteurs de charges, l'anode, la cathode, la polarité des électrodes, ainsi que les demi-équations électroniques se produisant à chacune des électrodes ;
- compléter le **document d du document 2** en précisant l'expression littérale de la puissance électrique fournie par le générateur, et en indiquant l'unité de chaque grandeur impliquée ;
- rédigé deux solutions partielles permettant de venir en aide à un élève ayant des difficultés sur cette activité.

Le candidat réalisera l'ensemble des tâches demandées sur sa copie.

Q3. Dans le **document d du document 2** est rappelée la loi des gaz parfaits. Expliciter les hypothèses qui sont réalisées afin de pouvoir modéliser un gaz comme parfait.

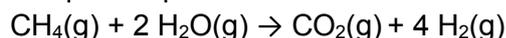
Q4. La production industrielle de dihydrogène est réalisée par électrolyse d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (ou potasse). La valeur classique de la tension utilisée est de $U = 1,8 \text{ V}$. Le rendement faradique η de la transformation vaut 70 %.

- Donner la loi de Faraday reliant la quantité de matière d'électrons à la charge électrique circulant dans le circuit lors de l'électrolyse.

- b) Montrer que l'énergie E consommée lors de l'électrolyse s'exprime selon la relation suivante :
$$E = \frac{2 \times F \times m(H_2)_{produite} \times U}{M(H_2) \times \eta}$$
.
- c) En déduire l'énergie consommée par tonne de dihydrogène produite.

A3. Étude du vaporeformage du méthane

La réaction de vaporeformage se déroule à haute température (1030 K) et haute pression (33 bar) dans un fourneau en présence de catalyseur. Dans les conditions industrielles, la conversion du méthane peut être considérée comme totale. La transformation est modélisée par la réaction chimique d'équation :



Le coût de production du dihydrogène par vaporeformage est estimé à 2 euros par kilogramme de dihydrogène produit.

- Q5.** Définir la notion « d'énergie de liaison », puis calculer l'énergie molaire de la réaction de vaporeformage du méthane. Préciser le caractère endothermique ou exothermique de cette réaction.
L'énergie molaire de réaction peut être assimilée à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.
- Q6.** En déduire l'énergie consommée lors de la production d'une tonne de dihydrogène par vaporeformage.

A4. Comparaison des deux processus de production

Un professeur d'une classe de terminale STL spécialité SPCL, prépare l'un de ses groupes d'élèves à la présentation orale de leur projet portant sur « L'Hydrogène Énergie : une filière d'avenir ? ». L'objectif du projet des élèves est de comparer les avantages et les inconvénients des deux grands modes de production du dihydrogène : par électrolyse ou par vaporeformage. Un extrait de leur conclusion est présenté ci-dessous.

Extrait : « La filière hydrogène est la solution pour le développement durable si on développe l'électrolyse. On le fabrique à partir d'eau, ce n'est pas beaucoup plus cher que le vaporeformage, et le bilan carbone est neutre (le procédé ne fabrique pas de dioxyde de carbone) ».

- Q7.** À l'aide des données de l'**annexe A**, de vos connaissances et des réponses aux questions précédentes, corriger la conclusion proposée par ces élèves. Indiquer quelques éléments à leur transmettre pour l'améliorer afin de l'inscrire dans une dimension énergétique et environnementale plus globale.

B. Isotopes et conséquences.

Le **document 3 de l'annexe C** est l'énoncé d'une activité documentaire utilisée dans une formation de l'enseignement supérieur. Cette activité porte sur la détermination du mécanisme réactionnel de l'hydrolyse basique des esters.

- Q8.** Réaliser une correction de l'activité documentaire proposée. Le candidat reproduira **sur sa copie** les deux mécanismes afin de les compléter.
- Q9.** À l'aide du **document 3 de l'annexe C**, préciser le scénario pédagogique d'une séance d'enseignement en classe de terminale STL, spécialité SPCL (sciences physiques et

chimiques en laboratoire) ayant pour objectif la détermination du mécanisme réactionnel de l'hydrolyse basique des esters. Seul le marquage isotopique de l'eau sera utilisé. Cette séance permettra aux élèves de développer la compétence « gérer des tâches complexes ». La problématique et le type de production d'élève attendue seront précisés.

C. Changements d'état physique.

Nous nous intéressons aux états physiques de l'eau qui nous entoure.



Figure 1. Banquise : couche de glace recouvrant l'océan (source : *Sciences et Avenir*).

Q10. À l'aide des **trois documents–réponse, A, B et C de l'annexe E, à rendre avec la copie** :

- déterminer les températures auxquelles il est possible d'observer le paysage de la **figure 1** ;
- déterminer en quelle proportion en masse le sel doit être mis sur la route pour écarter le risque de verglas lorsque le bulletin météorologique annonce une température égale à $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le candidat s'appuiera sur le diagramme binaire du **document–réponse C de l'annexe E, à compléter et rendre avec la copie**, en faisant apparaître clairement les domaines, et en précisant la nature des phases présentes dans chaque domaine.

Partie 2 : Une pollution de l'eau par les ions nitrate.

Les ions nitrate sont présents naturellement dans les eaux souterraines et superficielles en faible quantité. Ils participent à l'équilibre de l'écosystème en intervenant notamment dans le développement de certaines plantes et microorganismes. Cependant, l'activité humaine entraîne aujourd'hui une forte augmentation de leur concentration dans les nappes phréatiques et les cours d'eau. Pour lutter contre cette pollution, des bactéries dénitrifiantes ou des résines échangeuses d'ions sont utilisées.

Un groupe d'élèves de terminale STL est préparé par leur professeur aux Olympiades Nationales de la Chimie (ONC). Le thème pour la période 2018 – 2020 est « Chimie dans la Ville ». Dans le cadre de cette préparation, les élèves réalisent des travaux pratiques avec rédaction d'un cahier de laboratoire. Les attendus pour rédiger ce cahier de laboratoire sont présentés dans le **document 4 de l'annexe C**. L'une des séances porte sur le titrage des ions nitrate présents dans une eau, avant et après traitement par une résine échangeuse d'ions.

Q11. Expliquer *succinctement* le principe d'une résine échangeuse d'anions qui pourrait être utilisée pour éliminer les ions nitrate d'une eau polluée. On pourra s'aider d'un schéma.

Q12. Rédiger la liste de matériel et de produits chimiques à fournir aux personnels de laboratoire afin qu'ils préparent la salle de travaux pratiques en vue de la réalisation, par les élèves, du titrage décrit dans le **document 5 de l'annexe C**. La gestion des déchets sera également envisagée. La salle dispose de deux sorbonnes ou hottes aspirantes.

Un élève réalise le titrage décrit précédemment dans le **document 5 de l'annexe C**. Un extrait de son cahier de laboratoire est présenté dans le **document 6 de l'annexe C**.

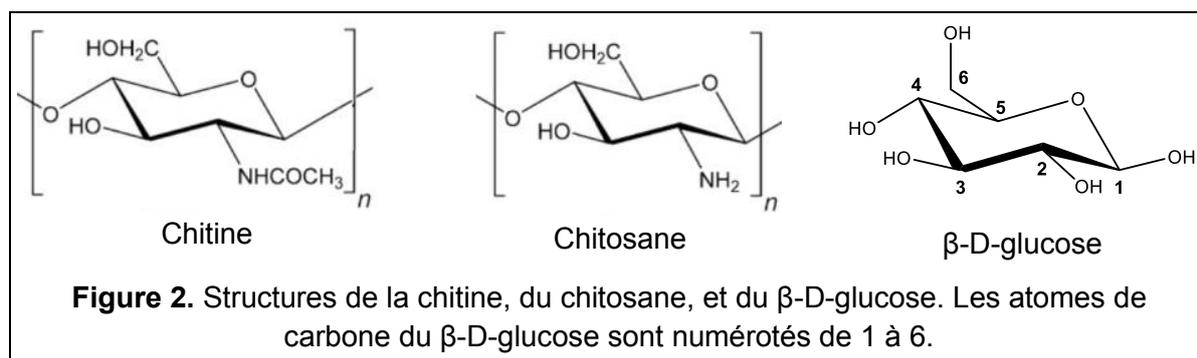
Q13. Vérifier le calcul de concentration effectué par l'élève dans son cahier de laboratoire.

Q14. Analyser l'extrait du cahier de laboratoire en dégagant les points positifs, les éventuelles erreurs ou confusions de l'élève, puis rédiger, *en cinq lignes maximum*, une appréciation dans laquelle vous donnerez des conseils à l'élève pour progresser.

Q15. Compléter, en la reproduisant sur votre copie, la grille d'évaluation fournie au **document 7 de l'annexe C** en proposant des observables qui permettraient d'évaluer le niveau de maîtrise des compétences « réaliser » et « communiquer ». *Pour la compétence « réaliser », on proposera dans chaque partie (« manipulation » et « exploitation ») deux observables supplémentaires à l'exemple d'observable fourni.*

Partie 3 : Le chitosane, « couteau suisse » de la dépollution.

La chitine est l'un des constituants principaux de l'exosquelette des crustacés, des animaux à coquilles et des insectes. Elle est le deuxième polysaccharide le plus répandu dans la nature, après la cellulose. À partir des années 1970, ce polymère a suscité un réel intérêt en raison des grandes quantités de déchets produits par les conserveries de crustacés. Cependant, la chitine est soluble dans très peu de solvants, ce qui limite ses applications. C'est pourquoi, on la transforme chimiquement en chitosane ; idéalement la désacétylation de la chitine est complète. (**figure 2**). Ce polymère biodégradable et biocompatible offre de nombreuses possibilités dans les domaines pharmaceutique, biomédical, agroalimentaire et environnemental.



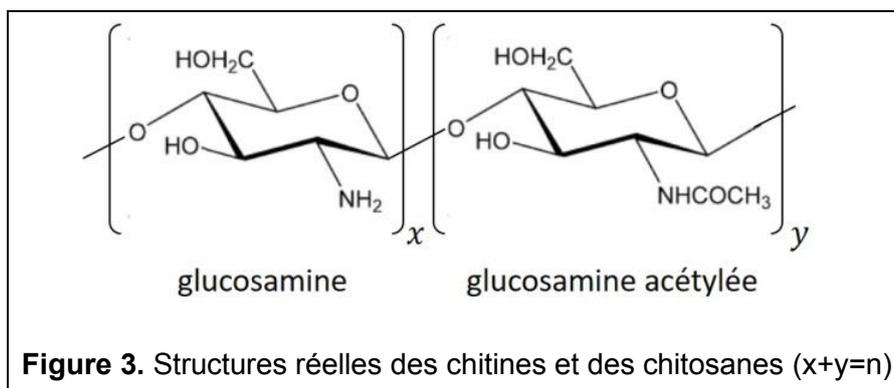
A. Le chitosane pour piéger les métaux lourds.

Les propriétés complexantes du chitosane sont étudiées pour extraire des métaux lourds d'eaux polluées. C'est cet aspect qui est abordé dans une épreuve de physique-chimie du baccalauréat scientifique présentée dans le **document 8 de l'annexe C**.

- Q16.** Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans la chitine et dans le chitosane? Identifier les sites bases de Lewis qui peuvent complexer un métal.
- Q17.** Le monomère du chitosane est une glucosamine, un glucide de la famille des osamines dont la structure est fondée sur celle du β -D-glucose (**figure 2**).
- Représenter la formule semi-développée de la forme ouverte du β -D-glucose, puis en déduire si le β -D-glucose est un aldose ou un cétose.
 - Représenter en projection de Fischer la forme ouverte du β -D-glucose. Que désigne la lettre D dans la dénomination « β -D-glucose » ?
- Q18.** Répondre au problème posé dans cet énoncé du baccalauréat, tel qu'on l'attendrait d'un élève de terminale scientifique.

B. Une variété de structures pour une variété de propriétés.

De nombreuses équipes de recherche scientifique tentent de modifier les propriétés physico-chimiques du chitosane afin de diversifier ses applications. Le degré d'acétylation (DA) du chitosane est un paramètre important car il influence ses propriétés biologiques, physico-chimiques et mécaniques. Il indique le pourcentage molaire de motif « glucosamine acétylée » (voir **figure 3**) : il varie de 0 % (chitosane totalement désacétylé, tel que décrit sur la **figure 2**) à 100 % (chitine totalement acétylée, telle que décrite sur la **figure 2**). Ainsi, dans la réalité, la dénomination « chitosane » est décernée à tout polymère de chitine ayant subi une désacétylation partielle, telle que le DA du polymère obtenu est inférieur à 50 %. Dans ces conditions, le polymère formé devient soluble dans l'eau dans des conditions acides.



- Q19.** Proposer une explication de la solubilité du chitosane dans l'eau, en conditions acides.

La spectroscopie de RMN ^1H est une technique d'analyse simple permettant d'évaluer le degré d'acétylation DA d'un chitosane. Le **document 9 de l'annexe C** présente un extrait du spectre RMN ^1H 500 MHz réalisé lors de l'étude d'un polymère de chitine issu d'une réaction de désacétylation.

- Q20.** Expliciter ce que désigne la fréquence « 500 MHz » du spectre RMN ^1H ?
- Q21.** En vous appuyant sur l'exemple de la molécule d'éthanol dont le spectre serait enregistré à l'aide du même spectromètre RMN, expliquer les notions d'intégration d'un signal et de multiplicité spectrale. Préciser la multiplicité spectrale attendue pour le signal de l'atome hydrogène porté par l'atome de carbone numéroté 1 du β -D-glucose (**figure 2**). Préciser la multiplicité spectrale attendue pour le signal de l'atome hydrogène porté par l'atome de carbone numéroté 2 du β -D-glucose (**figure 2**).
- Q22.** Proposer un argument pour expliquer que le signal du groupement méthyle de la partie « glucosamine acétylée » du chitosane analysé est un singulet.

Q23. Déterminer le degré d'acétylation (DA) du chitosane analysé dans le **document 9 de l'annexe C**. Commenter la qualité de cette détermination expérimentale.

C. Des associations fructueuses.

Le chitosane est associé à d'autres substances afin de créer des gels, des films, des billes, etc. aux propriétés nouvelles. Par exemple, des recherches visent à fabriquer des nanoparticules de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ encapsulées dans du chitosane et capables d'extraire le chrome (VI) d'eaux polluées. Ces billes millimétriques de chitosane sont ensuite séparables des eaux à dépolluer par leurs propriétés magnétiques provenant de la maghémite.

Q24. Quelques-uns des résultats d'une équipe de recherche sont fournis dans le **document 10 de l'annexe C**. À partir de ce dernier, déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ associées à la fixation du chrome à la surface des billes de chitosane fabriquées. Commenter le signe de chacune des valeurs obtenues.

Une autre voie explorée concerne les Liquides Ioniques (LI). Ce sont des systèmes ioniques particuliers dont les propriétés physico-chimiques spécifiques pourraient permettre de remplacer les solvants organiques volatils dans de nombreux domaines. En les associant au chitosane, des chercheurs proposent un procédé efficace et réversible pour extraire le dioxyde de carbone d'effluents gazeux afin d'éviter ses conséquences néfastes sur l'environnement. Dans le cadre des projets réalisés par les élèves pendant l'année de Terminale STL, spécialité SPCL, un groupe d'élèves travaille sur les propriétés du chitosane. Ils interrogent alors leur professeur car ils ne comprennent pas une figure issue de leur recherche bibliographique représentant un spectre infrarouge acquis par un spectromètre à Transformation de Fourier et équipé d'un module de Réflexion Totale Atténuée ou ATR, **document 11 de l'annexe C** :

- leur première interrogation concerne l'allure des spectres infrarouges ayant des « bandes qui pointent vers le haut » contrairement aux spectres étudiés en classe qui ont des « bandes qui pointent vers le bas » ;
- leur seconde interrogation concerne le détail du mécanisme réactionnel de fixation du dioxyde de carbone sur le chitosane car celui-ci n'est pas explicité sur la figure.

Q25. Définir la grandeur « Absorbance ».

Q26. Proposer à ce groupe d'élèves une réponse scientifique à chacune de leurs deux interrogations, en précisant notamment l'intérêt analytique d'acquérir le signal infrarouge en absorbance.

Q27. Citer un avantage lié à l'acquisition de spectres infrarouges par Transformation de Fourier.

Fin du sujet

Annexe A : Données générales (issues de "Usuel de chimie générale et minérale", M. Bernard, F. Busnot, ISBN : 2100030507).

- **Numéros atomiques, masses molaires atomiques et électronégativités**

| Élément chimique | H | C | N | O | Na | Cl | Cu |
|-----------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Numéro atomique | 1 | 6 | 7 | 8 | 11 | 17 | 29 |
| Masse molaire atomique (g.mol ⁻¹) | 1,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 | 23,0 | 35,5 | 63,5 |
| Electronégativité (échelle de Pauling) | 2,20 | 2,55 | 3,04 | 3,44 | 0,93 | 3,16 | 1,90 |

- **Constantes fondamentales**

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

- **Grandeurs thermodynamiques (à 298 K)**

- **Énergies de liaison :**

| Liaison | C-H | C-C | C-O | O-H | C=O | O=O | H-H |
|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Énergie de liaison en kJ.mol ⁻¹ | 411,0 | 345,6 | 357,7 | 458,8 | 798,9 | 493,6 | 432,0 |

- **Potentiels standard d'oxydoréduction :**

| Couple d'oxydo-réduction | $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ |
|--------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Potentiel standard en V | 0,00 | 1,23 | 2,05 |

- **Constantes d'acidité de quelques couples acide/base de Brönsted:**

| Couple acide/base | | pK _a (ordre de grandeur) |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{R}-(\text{C}=\text{OH}^+)-\text{NH}_2$ | $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$ | - 0,5 |
| $\text{R}-\text{NH}_3^+$ | $\text{R}-\text{NH}_2$ | 10,7 |
| $\text{R}-\text{NH}-\text{COOH}$ | $\text{R}-\text{NH}-\text{COO}^-$ | 3,9 |
| H_2O | HO^- | 14,0 |
| H_3O^+ | H_2O | 0,0 |

- **Produit de solubilité :**

| | |
|-----------------------------------------------|----------|
| Sel | AgCl (s) |
| Produit de solubilité (à force ionique nulle) | 9,8 |

Annexe B : Quelques informations sur l'électricité en France.

Lorsque de l'énergie est produite ou consommée à puissance constante sur une période donnée, l'énergie totale produite ou consommée est indiquée en kilowattheure (kWh).

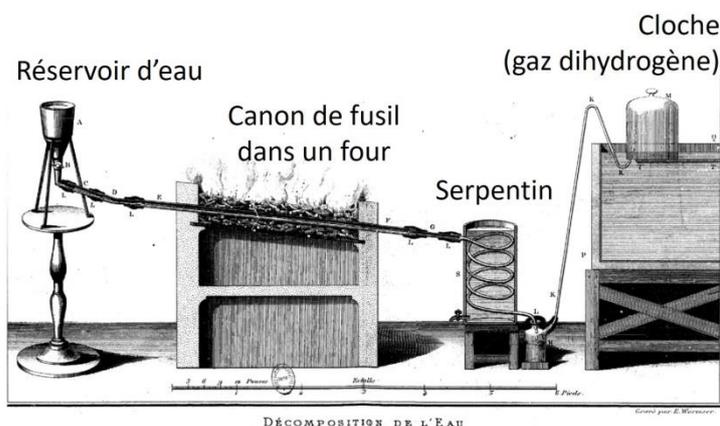
- Conversion d'unité d'énergie électrique : $1 \text{ kWh} = 3,6.10^6 \text{ J}$
- Prix moyen du kWh pour les professionnels : 8 centimes d'euro
- Masse moyenne de dioxyde de carbone rejetée par kWh d'électricité produit : 74 g

Annexe C : Documents d'accompagnement.

Document 1. Expérience de Lavoisier de décomposition de l'eau.

D'après Antoine-Laurent de LAVOISIER, *Œuvres de Lavoisier, Tomes 1, 2 et 5*, édités par J.-B. Dumas, E. Grimaux & F. Fouqué, 1862-1893.

Un réservoir laisse pénétrer goutte à goutte de l'eau dans un canon de fusil en fer chauffé au rouge. Il se forme alors des oxydes de fer solides (FeO , Fe_2O_3 , etc.). On recueille dans une cloche de l'air inflammable (gaz dihydrogène). Les résultats d'une expérience de décomposition de l'eau réalisée par Lavoisier sont donnés dans le tableau suivant.



| | Masse en gramme |
|---------------------------------------------------|-----------------|
| Augmentation de la masse du canon du fusil | 90,773 g |
| Masse du gaz dihydrogène produit par l'expérience | 13,172 g |

Document 2. Activité sur la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau.

Problématique : quelle est la quantité d'énergie électrique consommée lors de la production de dihydrogène par électrolyse ?

À l'aide des documents et du matériel fourni, votre travail consiste à :

- 1) Proposer un protocole permettant de déterminer l'énergie électrique consommée par gramme de dihydrogène produit lors d'une électrolyse effectuée avec le matériel du laboratoire.

Appeler le professeur pour qu'il valide le protocole.

- 2) Réaliser la manipulation et les calculs nécessaires pour répondre à la question posée en gras.

Appeler le professeur afin de présenter vos résultats ou pour obtenir de l'aide en cas de difficulté.

Document a : électrolyse de l'eau.

L'électrolyse est une transformation forcée réalisée à l'aide d'un courant électrique.

Le dihydrogène est produit par une électrolyse de l'eau modélisée par l'équation suivante :
 $2 \text{H}_2\text{O} (\ell) \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans cette électrolyse sont : H^+ / H_2 et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

L'électrolyse est conduite en utilisant, comme bain électrolytique, une solution aqueuse de sulfate de sodium de concentration en quantité de matière égale à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Document b : matériel et produits disponibles.

- Une cuve à électrolyse
- 2 tubes à essais gradués
- 1 générateur
- 1 ampèremètre
- 1 voltmètre
- 1 chronomètre
- Fils électriques
- 1 thermomètre
- 2 béchers de 100 mL
- Solution de sulfate de sodium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- Pissette d'eau distillée
- Gants

Document c : schéma du montage utilisé lors de l'électrolyse.

À réaliser par le candidat sur sa copie.

Document d : quelques relations utiles pour la résolution.

Loi des gaz parfaits

$$P \times V = n \times R \times T$$

P : pression en Pa (on prendra pour valeur de la pression atmosphérique $P_{atm} = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$).

V : volume du gaz en m^3

n : quantité de matière en mol

T : température du gaz en K

R : constante des gaz parfaits

Puissance électrique fournie par un générateur

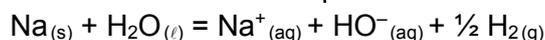
À réaliser par le candidat sur sa copie en précisant l'expression littérale, et en détaillant les unités de chaque grandeur impliquée.

Document 3. Détermination d'un mécanisme réactionnel (énoncé post-bac).

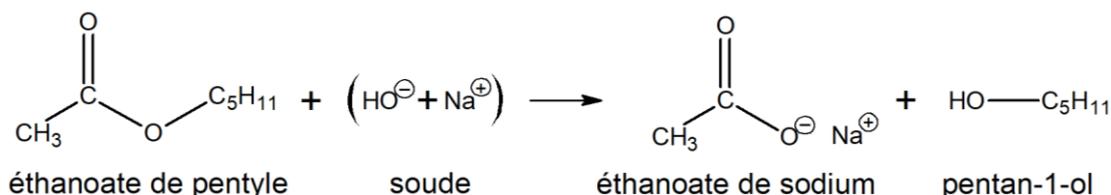
Michael Polanyi est un penseur hongrois qui s'est intéressé à la chimie, la médecine, la physique, la philosophie et l'économie. Il quitte successivement la Hongrie vers 1920, puis l'Allemagne en 1933, et il prend un poste de chimiste à l'Université de Manchester (Angleterre). Dans un article publié en 1934, M. Polanyi et A. Szabó cherchent à déterminer le mécanisme réactionnel le plus plausible lors de l'hydrolyse basique d'un ester.

Protocole expérimental

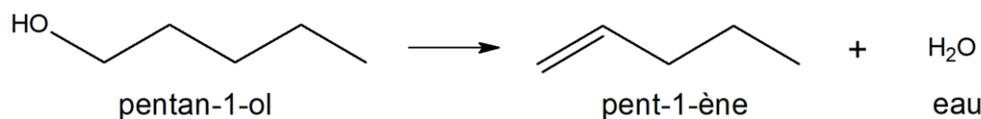
L'éthanoate de pentyle est synthétisé au laboratoire puis mis en réaction avec de l'hydroxyde de sodium enrichie en isotope ^{18}O . Pour obtenir ce dernier réactif, de l'eau enrichie en isotope ^{18}O est fournie par le Professeur G. Hertz de Berlin : dans certaines molécules d'eau, l'isotope naturel le plus abondant (^{16}O) est remplacé par un isotope « lourd » de l'oxygène : ^{18}O . La densité de l'eau enrichie est égale à 1,00033 par rapport à de l'eau ordinaire prise à la même température ce qui représente un écart de densité de 330 ppm (parties par million). Du sodium métallique est ainsi mis en présence de l'eau enrichie en ^{18}O , conduisant à la formation de soude enrichie selon la réaction d'équation :



La solution d'hydroxyde de sodium ainsi obtenue est alors mise en présence d'éthanoate de pentyle. Le mélange est chauffé à 70 °C pendant 2 jours. Des tests ont montré qu'avec ce traitement l'hydrolyse était complète.



L'alcool obtenu est isolé, puis déshydraté par passage à travers de la bauxite à 400 °C. Cette réaction produit du pent-1-ène et de l'eau :



L'eau produite est isolée et purifiée, et sa densité est mesurée à l'aide d'un micropycnomètre construit par M. Polanyi et E.S. Gilfillan. Plusieurs hydrolyses sont effectuées. Certaines, réalisées avec de l'eau ordinaire, servent de témoin. La précision du micropycnomètre est estimée par ses constructeurs à : ± 5 ppm.

Résultats obtenus

| Numéro et date de l'expérience | Eau utilisée lors de l'expérience | Écart de densité de l'eau obtenue lors de la déshydratation de l'alcool, par rapport à l'eau ordinaire (en ppm) |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 19/3 – 24/3 1934 | ordinaire | - 3 |
| 2. 24/3 – 29/3 1934 | enrichie | + 1 |
| 3. 6/4 – 12/4 1934 | enrichie | + 2 |
| 4. 7/4 – 13/4 1934 | ordinaire | - 6 |
| 5. 13/4 – 18/4 1934 | enrichie | + 13 |

Questions

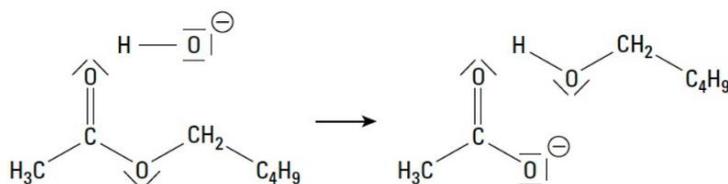
1. Définir la notion d'isotopie.
2. Écrire l'équation d'une réaction permettant de synthétiser l'éthanoate de pentyle.

La bauxite contient une forte teneur en alumine Al_2O_3 . Elle intervient comme un acide de Lewis et peut être modélisée dans les mécanismes réactionnels par l'ion H^+ .

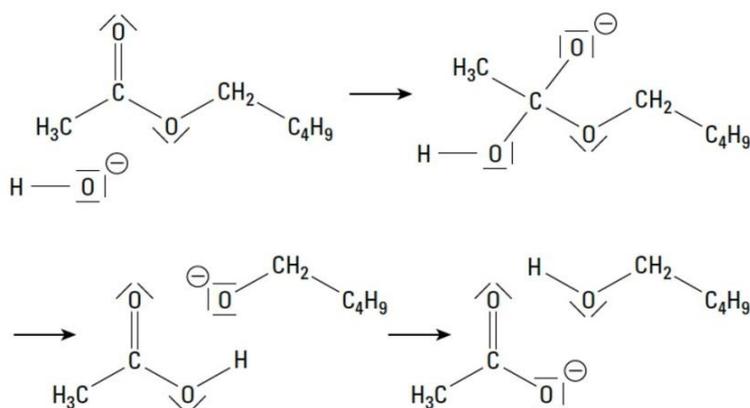
3. Écrire le mécanisme réactionnel de la déshydratation du pentan-1-ol en milieu acide.

On souhaite déterminer lequel des deux mécanismes ci-dessous permet d'interpréter le mieux la réaction d'hydrolyse basique de l'éthanoate de pentyle.

Mécanisme 1 :



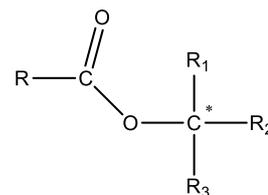
Mécanisme 2 :



4. Recopier sur la copie les deux mécanismes ci-dessus et pour chacun :
 - compléter le mécanisme avec le minimum de flèches courbes ;
 - indiquer la nature de chaque étape réactionnelle parmi les propositions suivantes : addition, élimination, substitution ou réaction acide-base.
5. Déterminer, en justifiant, quel mécanisme est validé par l'étude de Polanyi et Szabó ?

Une revue bibliographique permet de repérer d'autres faits expérimentaux :

- des études cinétiques montrent que la réaction d'hydrolyse basique des esters a un ordre global égal à 2 (ordres partiels : 1 pour l'ester et 1 pour l'ion hydroxyde) ;
- des études stéréochimiques montrent que la réaction d'hydrolyse basique d'esters possédant un atome de carbone asymétrique directement lié à l'atome d'oxygène se fait sans inversion de configuration.



6. Déterminer si les études cinétiques et les études stéréochimiques valident ou invalident le mécanisme proposé à l'issue de l'étude de Polanyi et Szabó.

Document 4. Extrait de la notice pour la rédaction du cahier de laboratoire.
Épreuve de manipulation des Olympiades Nationales de la Chimie

1. Le cahier de laboratoire doit servir de support pour la communication orale lors des appels à l'examineur. Le support écrit doit être synthétique, rédigé ou schématisé de manière lisible et organisé (tout type de support est accepté : schéma, protocole rédigé, succession de mots clefs, etc.).
2. Le cahier de laboratoire doit permettre de présenter succinctement les opérations expérimentales réalisées.
3. Le cahier de laboratoire doit décrire l'ensemble des observations pertinentes et leur interprétation.
4. Le cahier de laboratoire permet de présenter l'intégralité des résultats expérimentaux et le détail des calculs réalisés lors de leur exploitation.
5. Le cahier de laboratoire donne la réponse à la problématique ainsi qu'une conclusion sur les expériences réalisées dans les différentes parties.

Document 5. Titrage des ions nitrate dans une eau.

Protocole :

- Introduire un volume $V_{EAU} = 50,0$ mL d'eau à analyser dans un erlenmeyer.
- Ajouter un volume de 10 mL d'acide sulfurique concentré pour acidifier le mélange.
- Ajouter un volume $V_1 = 50,0$ mL d'une solution aqueuse de sel de Mohr de concentration $C_1 = 2,00$ mmol.L⁻¹. Les ions fer (II) sont en excès.
- Chauffer le mélange au bain-marie pendant 30 min. Cela permet de rendre totale la transformation des ions nitrate de l'eau en monoxyde d'azote NO(g).
- Refroidir le mélange.
- Titrer les ions fer (II) restant par une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration en quantité de matière $C_2 = 3,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.
- Repérer l'équivalence et relever le volume correspondant.

Données :

- Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont les suivants :
 $\text{NO}_3^- \text{(aq)} / \text{NO (g)} ; \text{Fe}^{3+} \text{(aq)} / \text{Fe}^{2+} \text{(aq)} ; \text{MnO}_4^- \text{(aq)} / \text{Mn}^{2+} \text{(aq)}$
- Formule du sel de Mohr solide : $\text{Fe(SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$

| Ions | MnO_4^- | Mn^{2+} | Fe^{2+} | Fe^{3+} | NO_3^- |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Couleur de la solution aqueuse | violette | incolore | vert pâle | jaune pâle | incolore |

Solution de permanganate de potassium



Acide sulfurique concentré



Document 6. Extrait du cahier de laboratoire d'un élève.

① Préparation du mélange :

- $V_{\text{eau}} = 50 \text{ mL}$ - Eau à analyser (éprouvette)
- $V_{\text{acide}} = 10 \text{ mL}$ - Acide sulfurique conc. (pipette jaugée)
- $V_1 = 50 \text{ mL}$
- $C_1 = 2,00 \text{ mmol.L}^{-1}$

} solution de sel de Mohr (éprouvette)



Les ions Fe^{2+} sont en excès.

② Chauffage du mélange

Bain-marie, 30 min.

Transformation $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ totale

③ Titrage des ions fer restant

Début :

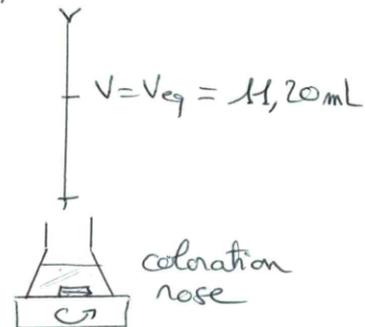


burette
Solution de permanganate
 $C_2 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

erlenmeyer
mélange
barreau aimanté
agitateur magnétique

coloration
fauve pâle

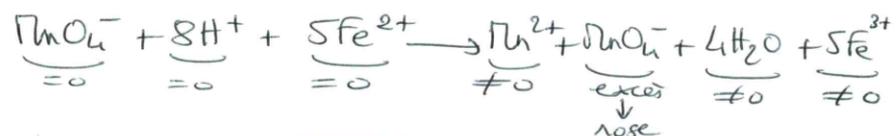
Équivalence :



$V = V_{\text{eq}} = 11,20 \text{ mL}$

coloration
rose

Le repérage de l'équivalence est fait grâce à l'excès de MnO_4^- :



$$V_{\text{eq}} = 11,20 \text{ mL} \Rightarrow \boxed{C = 554,7 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}} \\ = \underline{34,4 \text{ mg/L}}$$

Conclusion : l'eau analysée est polluée par les nitrates car la concentration est supérieure à 1 à 10 mg/L pour une eau naturelle non polluée.

Document 7. Extrait de la grille d'évaluation utilisée par le professeur.

| Compétences | Observables | Niveau d'acquisition | | | |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---|---|---|
| | | A | B | C | D |
| Réaliser | <u>Manipulation</u> - Prélever 50 mL d'eau à analyser en utilisant correctement la pipette jaugée. | | | | |
| | <u>Exploitation</u> - Écrire l'équation de la réaction entre Fe^{2+} et NO_3^- | | | | |
| Communiquer | | | | | |

Document 8. Le chitosane pour piéger les métaux lourds.

D'après l'exercice de spécialité du sujet du baccalauréat S de 2015 (centres étrangers).

Les métaux lourds tels que le cuivre, le cobalt ou le nickel peuvent se retrouver dans les eaux usées. Leur présence est dangereuse pour l'homme car ils sont toxiques à faible concentration et s'accumulent dans l'organisme. On cherche des procédés permettant de dépolluer les eaux en métaux lourds. Une piste prometteuse utilise le chitosane, molécule synthétisée à partir de la chitine elle-même extraite des carapaces de crustacés (crevette, crabe, homard...). Le chitosane s'associe aux ions métalliques pour former une nouvelle espèce chimique insoluble dans le milieu, que l'on isole par filtration.

Problème

On dispose de 60 g de carapaces de crevettes. Cette masse de carapaces est-elle suffisante pour ramener 40 mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration initiale égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ aux normes environnementales françaises de pollution des eaux en cuivre ?

Si non, quelle est la masse minimale de carapaces de crevettes nécessaires pour éliminer le cuivre de la solution ?

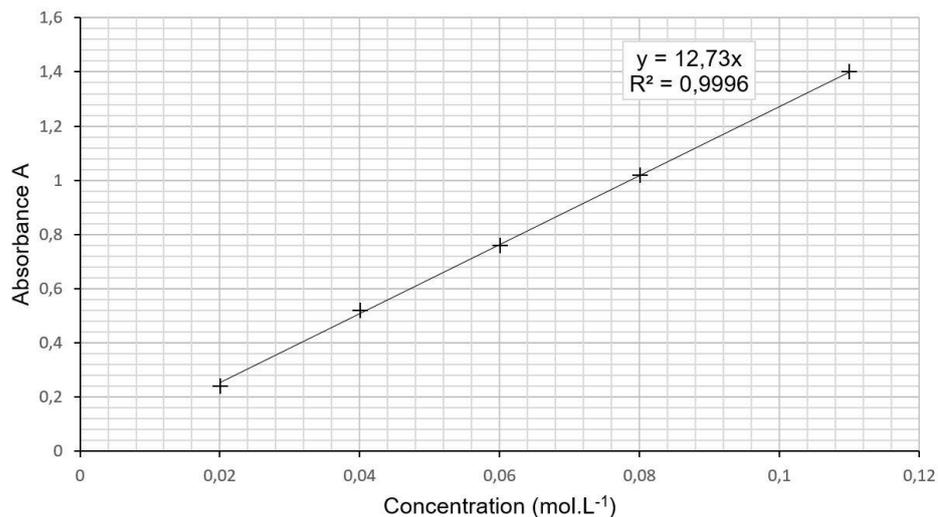
Données : masses molaires

$M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$

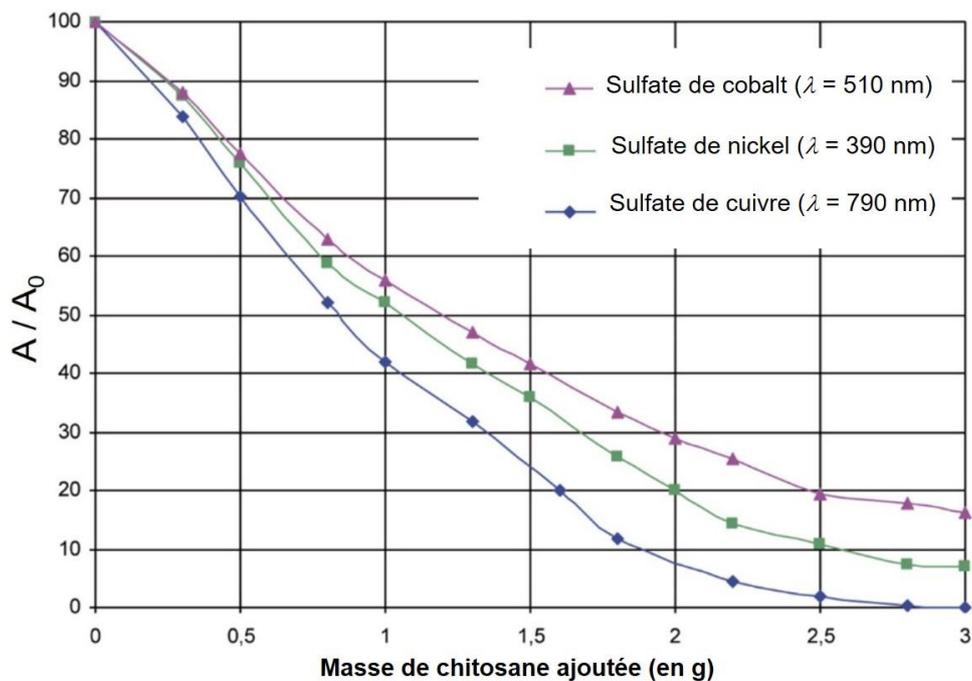
Document a. Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds.

| métal | Fe | Cu | Ni | Zn | Cd | Pb | Al | Sn | Cr | Hg | Normes |
|----------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|------|------------------|
| Concentration (mg/L) | 5 | 2 | 5 | 5 | 0,2 | 1 | 5 | 2 | 3 | 0,05 | Union Européenne |
| | 5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,2 | 0,5 | 5 | 2 | 0,5 | 0,05 | France |

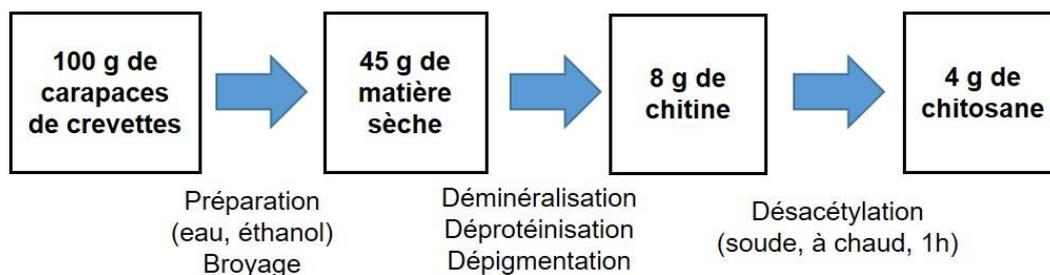
Document b.
Évolution de l'absorbance à 790 nm de solutions aqueuses de sulfate de cuivre en fonction de la quantité de matière en sulfate de cuivre.



Document c. Évolution du rapport d'absorbance A/A_0 (donné en %) en fonction de la masse de chitosane ajoutée pour 40,0 mL de solution aqueuse à la concentration initiale $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'absorbance de la solution initiale a pour valeur $A_0 = 1,26$. Les lignes tracées permettent uniquement de mieux apprécier l'évolution de la grandeur portée suivie.



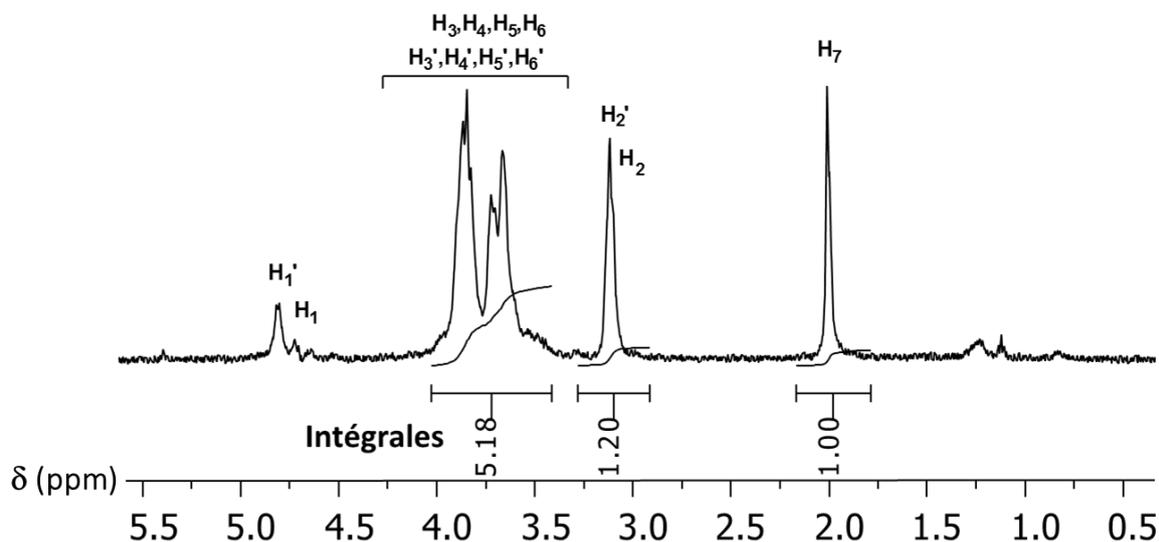
Document d. Synthèse du chitosane.



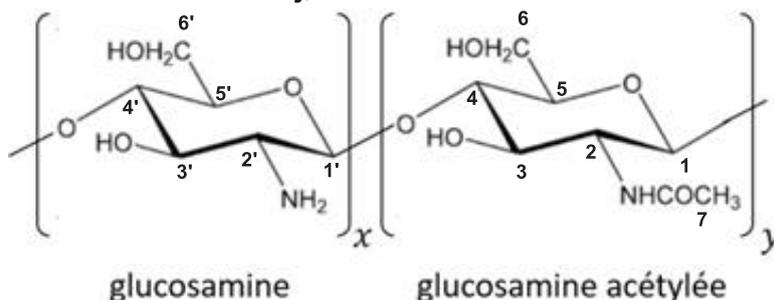
Document 9. Spectre RMN ¹H et degré d'acétylation (DA).

D'après Perez-Alvarez L. *et al.*, *J. Chem. Educ.*, (2018), 95, 1022-1028.

Extrait du spectre RMN ¹H 500 MHz d'un échantillon de chitosane dissous dans un mélange D₂O/CD₃COOD à 20°C:



Pour l'attribution des signaux sur le spectre ci-dessus on note H_j le(s) atome(s) d'hydrogène lié(s) à l'atome de carbone numéroté j, selon la numérotation ci-dessous :

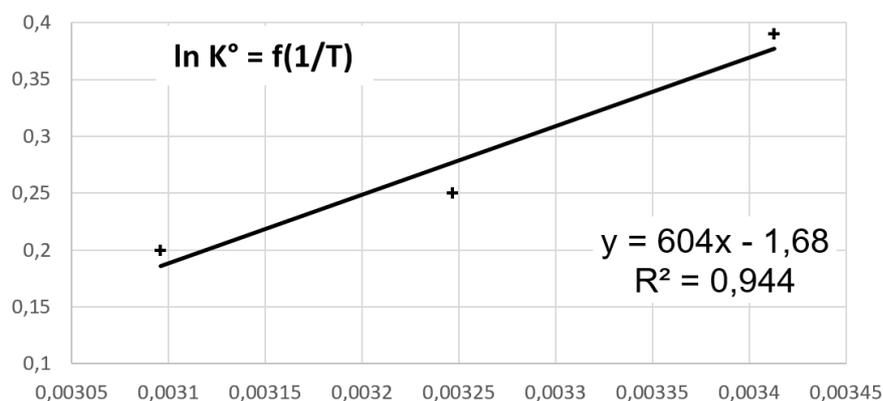


Document 10. Des billes magnétiques de chitosane.

D'après Jiang *et al.*, *J. Chem. Eng. Data.*, (2013), 58, 3142-3149.

Étude de la constante K° de l'équilibre de fixation du chrome (VI) à la surface des billes.

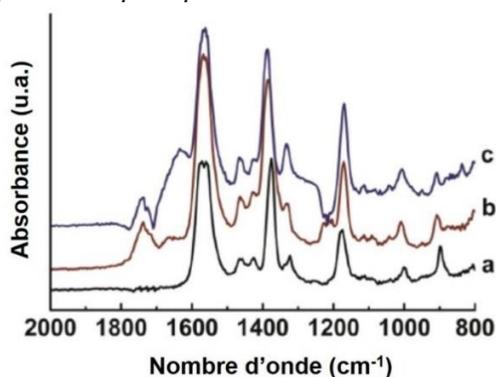
Evolution du logarithme népérien de K° en fonction de l'inverse de la température T (en Kelvin)



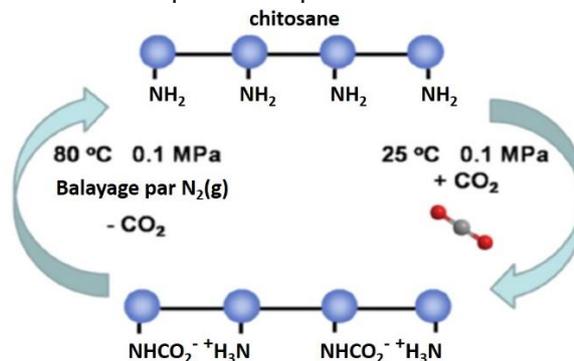
Document 11. Un piège réversible à dioxyde de carbone.

Extrait de Sun X. *et al.*, *Energy Fuels*, (2015), 29, 1923-1930.

A. Spectres IR du Liquide Ionique [Bmim]OAc (acétate de 1-butyl-3-méthylimidazolium) pur (courbe a), et du [Bmim]OAc contenant 9,0 % en masse de chitosane avant (courbe b) et après (courbe c) la capture de dioxyde de carbone à la température ambiante. L'échelle pour l'absorbance est la même pour chaque spectre.



B. Proposition de mécanisme pour la capture et la libération réversible de CO₂ par le chitosane associé au Liquide Ionique.



Annexe D : Extraits du programme d'Enseignement de sciences physiques et chimiques en laboratoire de la série sciences et technologies de laboratoire – classe terminale (BOEN spécial n°8 du 13 octobre 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.

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.

Profils réactionnels.

Analyses qualitative et structurale Notions et contenus

Analyse qualitative : tests de reconnaissance, témoin.
Analyse structurale : spectroscopie UV-visible, IR, RMN.

- 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.

Capacités exigibles

- À l'aide de tables de données, de spectres ou de logiciels :
- Proposer un protocole d'analyse qualitative pour valider une hypothèse émise sur la présence d'une espèce chimique.
 - Exploiter des spectres UV-visible pour caractériser une espèce chimique et choisir une longueur d'onde d'analyse quantitative.
 - Identifier des groupes fonctionnels par analyse d'un spectre IR.
- Relier un spectre de RMN à une molécule donnée.

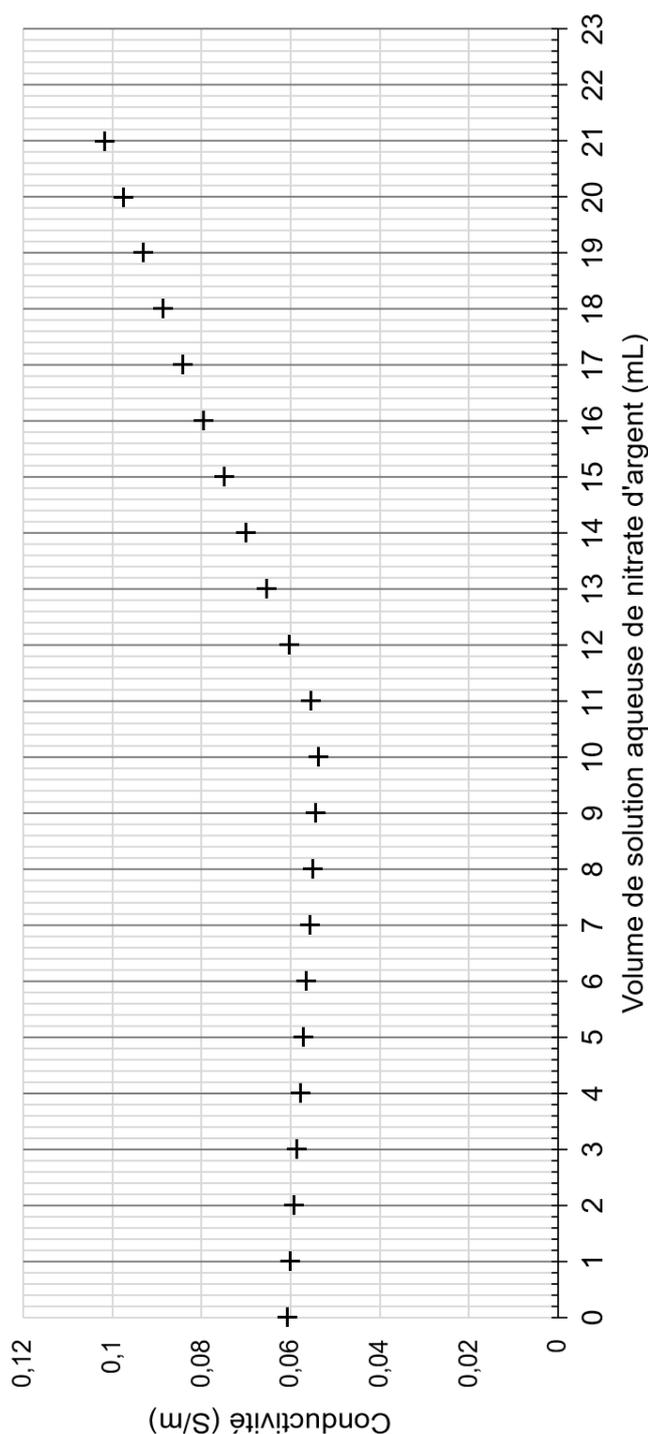
NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Annexe E : Documents-réponse à rendre avec la copie

Documents-réponse - À RENDRE AVEC LA COPIE

Document A. Dosage des ions chlorure de l'eau de mer

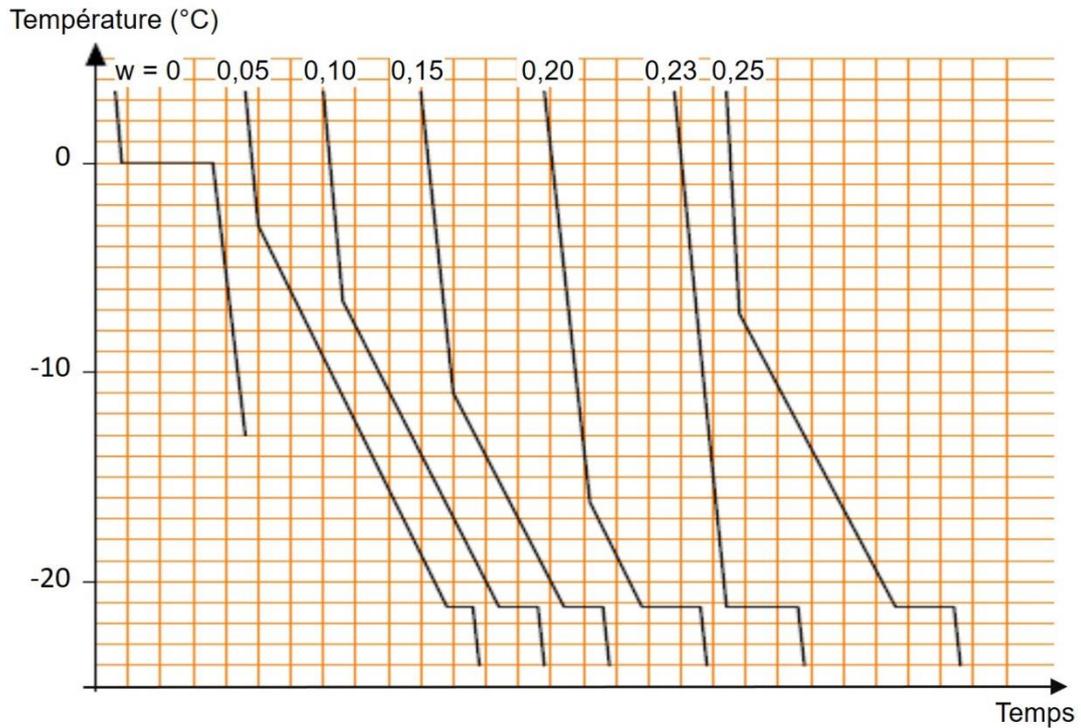
Un volume de 10 mL d'une solution d'eau de mer, préalablement diluée 10 fois, est dosée par une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration en quantité de matière égale à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par conductimétrie. Avant de commencer le dosage, 100 mL l'eau distillée sont ajoutés dans le bécher de manière afin d'assurer l'immersion de la sonde du conductimètre. Le graphe représentant la conductivité de la solution en fonction du volume de nitrate d'argent versé est tracé ci-dessous.



Documents-réponse - À RENDRE AVEC LA COPIE

Document B. Courbes d'analyse thermique d'un mélange eau – sel

Les proportions sont des fractions massiques en chlorure de sodium, notées w . Le sel (chlorure de sodium) et la glace sont totalement non-miscibles à l'état solide.



Document C. Diagramme binaire

