

Chimie et environnement

Pour produire et utiliser des quantités importantes de matière, l'industrie chimique s'appuie sur l'évolution des connaissances et des techniques de manière à prendre en compte la préservation de notre environnement.

Ce sujet a pour objet l'étude de biocarburants ainsi que la présentation de solutions respectant quelques principes de la chimie verte exposés en 1998 par P.T. Anastas et J.C. Warner. Il comporte deux parties :

Partie A - Biocarburants à base d'éthanol

Partie B - Produire autrement : quelques principes de chimie verte

Les données nécessaires à la résolution des questions figurent à la fin du sujet.

Partie A - Biocarburants à base d'éthanol

Les essences ordinaires sont constituées d'un mélange complexe d'hydrocarbures à chaîne courte c'est-à-dire possédant moins de douze atomes de carbone. L'éthanol issu de plantes sucrières, a été essentiellement développé comme carburant au Brésil et aux États-Unis. Comme carburant alternatif, il est surtout utilisé en mélange avec de l'essence : l'E10 (10% d'éthanol et 90% d'essence en volume) et marginalement l'E85 (85% d'éthanol et 15% d'essence en volume). Dans les pays européens, l'éthanol est plutôt utilisé sous forme d'ETBE (éthyltertiobutyléther). La France a mis sur le marché les carburants SP95-E10 et E85.

1 Filières de production du bioéthanol

Le document 1 figurant dans l'annexe B, présente des extraits d'une épreuve écrite du baccalauréat STL 2014 comprenant vingt-deux questions au total.

Q1 Élaborer un corrigé et un barème sur six points pour les questions 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 du document 1. Justifier la répartition des points.

Q2 Un élève n'a pas compris pourquoi le distillat ne contenait pas de l'éthanol pur ($x = 0,88$). Proposer une explication que le professeur peut fournir en gardant l'exemple proposé dans le sujet. Indiquer une autre difficulté qu'un élève pourrait rencontrer lors de la résolution de cet exercice.

2 Avantages et inconvénients de l'éthanol

L'éthanol est une molécule présentant un certain nombre d'intérêts pour les biocarburants. Il est biosourcé, a une faible pression de vapeur saturante, un indice d'octane très élevé (qui apporte une grande résistance au cliquetis), une densité proche de celle des essences, etc.

A contrario, l'éthanol présente quelques inconvénients : contenu énergétique plus faible à cause de la présence d'oxygène, miscibilité avec l'eau, possibilité d'oxydation en acide acétique, corrosion accrue des matériaux, etc.

Pour l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, la relation de Clapeyron permet d'évaluer la pente de la courbe de vaporisation en un point de coordonnées (T, P) donné :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}S}{V_m^{gaz} - V_m^{liq}} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(V_m^{gaz} - V_m^{liq})}$$

où V_m désigne le volume molaire du corps pur, $\Delta_{vap}S$ son entropie molaire de vaporisation et $\Delta_{vap}H$ son enthalpie molaire de vaporisation.

Q3 En supposant que le gaz soit parfait, et à partir d'autres hypothèses que l'on précisera, montrer

que l'on peut aboutir à la loi de Rankine , en précisant l'expression du paramètre B :

$$\ln(P) = A - \frac{B}{T}$$

Dans la pratique, les paramètres A et B sont considérés comme ajustables. Pour assurer une bonne représentation, on utilise des formes fonctionnelles empiriques ayant plus de paramètres, par exemple l'équation d'Antoine :

$$\log\left(\frac{P}{P^\bullet}\right) = A - \frac{B}{T + C}$$

où $P^\bullet = 1 \text{ bar}$ et \log représente le logarithme décimal.

Dans le tableau 1, on fournit les paramètres de l'équation d'Antoine pour l'éthanol, l'hexane et l'octane.

	A	B(K)	C(K)	Gamme de température (K)
éthanol	5,372 29	1670,409	-40,191	273 – 351
hexane	4,002 66	1171,53	-48,784	286 – 342
octane	5,2012	1936,281	-20,143	217 – 297

Tableau 1 – Paramètres de l'équation d'Antoine

Q4 Classer l'hexane, l'octane et l'éthanol par ordre de volatilité croissante pour des températures voisines de 20 °C. Conclure quant à l'utilisation de l'éthanol comme carburant.

Q5 Interpréter les différences de température de changement d'état entre l'octane et l'hexane.

Un des inconvénients de l'utilisation de l'éthanol est sa miscibilité avec l'eau.

Q6 Pourquoi l'éthanol est-il miscible avec l'eau ?

Q7 L'utilisation du butan-1-ol à la place de l'éthanol pourrait-elle être, de ce point de vue, un avantage ou un inconvénient ? Justifier.

3 Contenu énergétique

Q8 Proposer une expérience mettant en jeu l'énergie chimique et illustrant la notion de conversion d'énergie dans le programme de cycle 4. Préciser les apprentissages que cette expérience permettrait de construire.

Q9 Écrire l'équation de combustion complète de l'éthanol liquide en considérant que les produits formés sont en phase vapeur.

Q10 Calculer le pouvoir énergétique (PE) de l'éthanol, c'est-à-dire l'énergie dégagée à 298 K par la combustion complète d'un kilogramme de combustible.

Q11 Il est fréquent de lire que l'utilisation du carburant E85 entraîne une surconsommation de carburant. Calculer la surconsommation, exprimée en pourcents, générée par l'utilisation de l'E85 par rapport à un carburant conventionnel.

Pour cette question, faisant appel à une démarche de résolution de problème, vous pourrez vous appuyer sur les données fournies et sur vos connaissances. Le candidat est invité à consigner ses pistes de recherche et à y consacrer un temps suffisant. La qualité de la démarche choisie et son explicitation seront évaluées tout autant que le résultat final.

4 Problèmes de corrosion

Du fait de sa légèreté et de sa résistance à la corrosion, l'aluminium (et ses alliages) est de plus en plus utilisé dans la construction automobile. Par rapport aux carburants conventionnels, l'éthanol pose des problèmes de corrosion à cause de sa conductivité élevée à température ambiante : $1,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ contre 10^{-8} à $10^{-6} \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les carburants conventionnels.

On fournit le diagramme potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau mettant en jeu les espèces $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ et $\text{AlO}_2^{-}(\text{aq})$ (figure 1). L'activité des espèces dissoutes est prise égale à 10^{-6} et on considère que sur une frontière donnée, seules deux espèces prédominent ou existent.

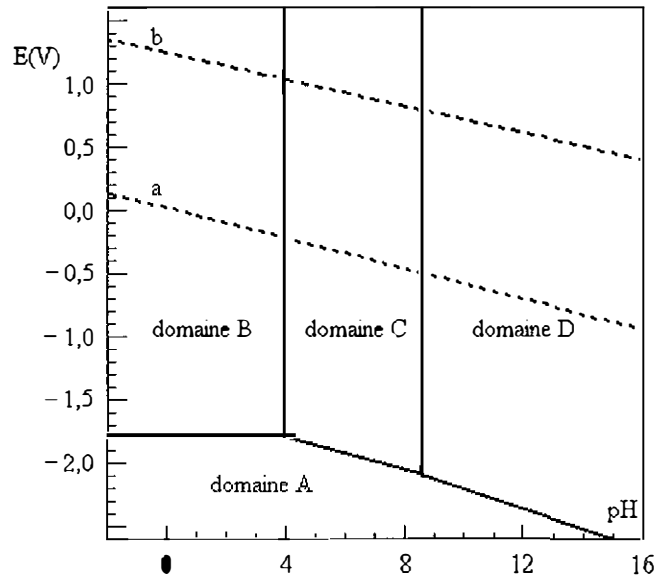


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau. Les droites en pointillés (a et b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau.

Q12 Attribuer, en le justifiant, un domaine du diagramme (A, B, C ou D) à chacune des quatre espèces. Préciser les zones d'immunité, de corrosion et de passivité de l'aluminium.

Q13 Déterminer l'équation de la frontière entre les domaines A et C et écrire l'équation de passivation de l'aluminium en milieu aqueux.

Bien que l'aluminium résiste habituellement bien à la corrosion, on observe dans l'éthanol une sévère corrosion localisée appelée corrosion alcoolique (figure 2).

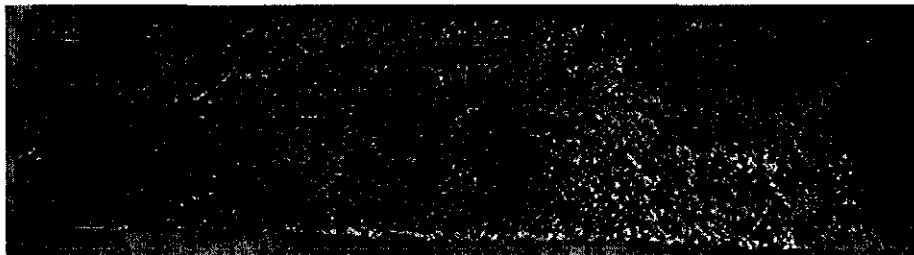


FIGURE 2 – Alliage d'aluminium (6063) exposé dans l'éthanol à 130 °C pendant 24 h.

Le processus général de la corrosion alcoolique est modélisé par l'équation de réaction suivante :



NB : la nature physique de $Al(OEt)_3$ n'est pas bien précisée.

Q14 Écrire les demi-équations modélisant les réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode de la pile de corrosion.

Q15 Schématiser la pile de corrosion. Préciser les différents porteurs de charges ainsi que leur sens de déplacement dans la pile.

Les courbes de polarisation (anodique et cathodique) du système éthanol-alliage 6063 ont été tracées à température ambiante. L'électrode de travail est constituée de l'alliage 6063, l'électrode de référence est une électrode argent/chlorure d'argent et l'électrode auxiliaire est une électrode de platine.

Q16 Schématiser le montage électrique qui a servi à réaliser les courbes de polarisation données figure 3. Quel est le rôle de l'électrode de platine (aussi appelée contre-électrode) ?

Sur l'axe des abscisses de la figure 3 est reportée la valeur absolue de la densité de courant j (en $A \cdot cm^{-2}$ selon une progression logarithmique) tandis qu'en ordonnées, figure le potentiel de l'électrode de travail (en V) mesuré par rapport à l'électrode argent/chlorure d'argent (notée SSE).

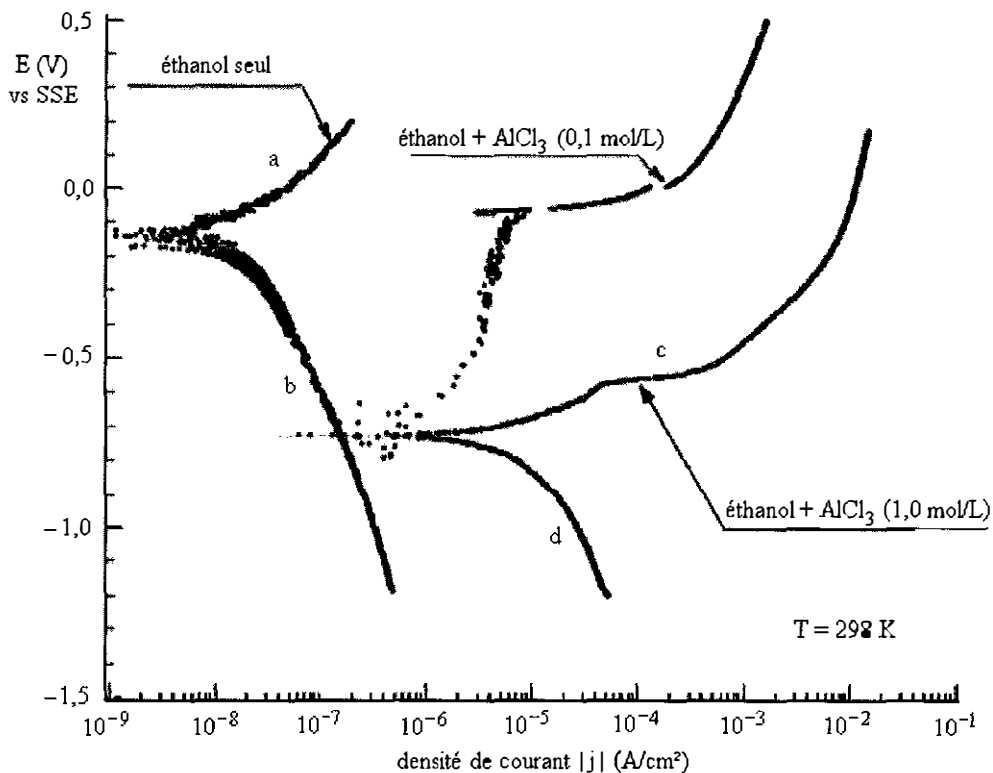


FIGURE 3 – Courbes de polarisation obtenues à 298 K pour des solutions de différente concentration en chlorure d'aluminium.

Q17 Pour chacune des parties de courbes repérées par les lettres a, b, c et d sur la figure 3, indiquer s'il s'agit d'une partie anodique ou cathodique et préciser les couples mis en jeu.

Le potentiel de corrosion E_{corr} est le potentiel mixte d'abandon du métal dans l'électrolyte dans lequel il est immergé c'est-à-dire le potentiel pour lequel la réaction anodique a lieu à la même vitesse que la réaction cathodique.

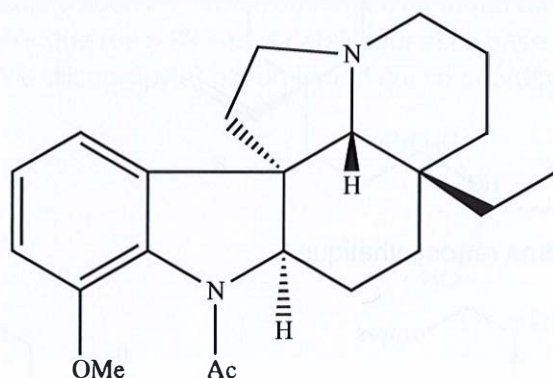
Q18 Déterminer graphiquement le potentiel de corrosion pour les deux expériences « éthanol seul » et « éthanol en présence de chlorure d'aluminium à $1,0 mol \cdot L^{-1}$ ». Les deux valeurs obtenues sont-elles cohérentes ? Justifier.

Partie B - Produire autrement : principes de la chimie verte

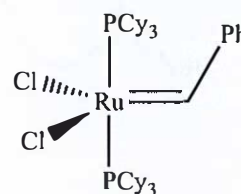
B-1 Notion d'économie d'atomes

Les alcaloïdes indolés et leurs dérivés constituent une classe de molécules ayant des propriétés pharmacologiques importantes et variées. Par exemple, l'aspidospermine **1** a des propriétés antispasmodiques, antipyrétiques (traitement de la fièvre typhoïde) et antiparasitaires.

Les auteurs d'un article paru dans *Organic Letters* en 2003 proposent une synthèse totale et énantiosélective de cette molécule. L'étape clé de cette synthèse réside dans la construction diastéréosélective d'un centre asymétrique quaternaire lors d'une réaction de métathèse par fermeture de cycle (*Ring Metathesis Closing*, RCM) à l'aide du complexe carbène-ruthénium de Grubbs **2** (voir tableau 2).



Formule de l'aspidospermine (-)-**1**
Ac = CH₃CO ; Me = CH₃



Complexe carbène-ruthénium **2**
Cy = C₆H₁₁ ; Ph = C₆H₅

Tableau 2 – *Ring Metathesis Closing*, RCM

Cette étape clé est particulièrement intéressante en chimie verte par rapport à la notion d'économie d'atomes qui stipule que les méthodes de synthèse doivent être conçues de façon à maximiser l'incorporation de toutes les substances utilisées au cours du procédé dans le produit final.

La synthèse de l'article paru dans *Organic Letters* se base sur le schéma rétrosynthétique donné figure 4.

L'aspidospermine (-)-**1** peut être obtenue à partir du lactame **3** préparé à partir du dérivé cyclohexénique **4** lui-même issu du triène **5** par RCM. La partie qui suit se limite à l'étude de l'obtention de **4** à partir de l'alcool diénylique **6**.

5 Formation du triène **5**

La séquence de formation de **5** à partir du réactif **6** est présentée figure 5.

Q19 À quel type de réaction correspond le passage du composé **6** au composé **7**? Proposer un réactif permettant d'effectuer cette transformation.

L'aldéhyde **7** formé a une masse molaire de 420,1 g·mol⁻¹ et sera noté RCHO par la suite. La préparation de **8** se fait selon les deux étapes décrites figure 6.

Q20 Donner le mécanisme de la deuxième étape (2) de ce schéma réactionnel.

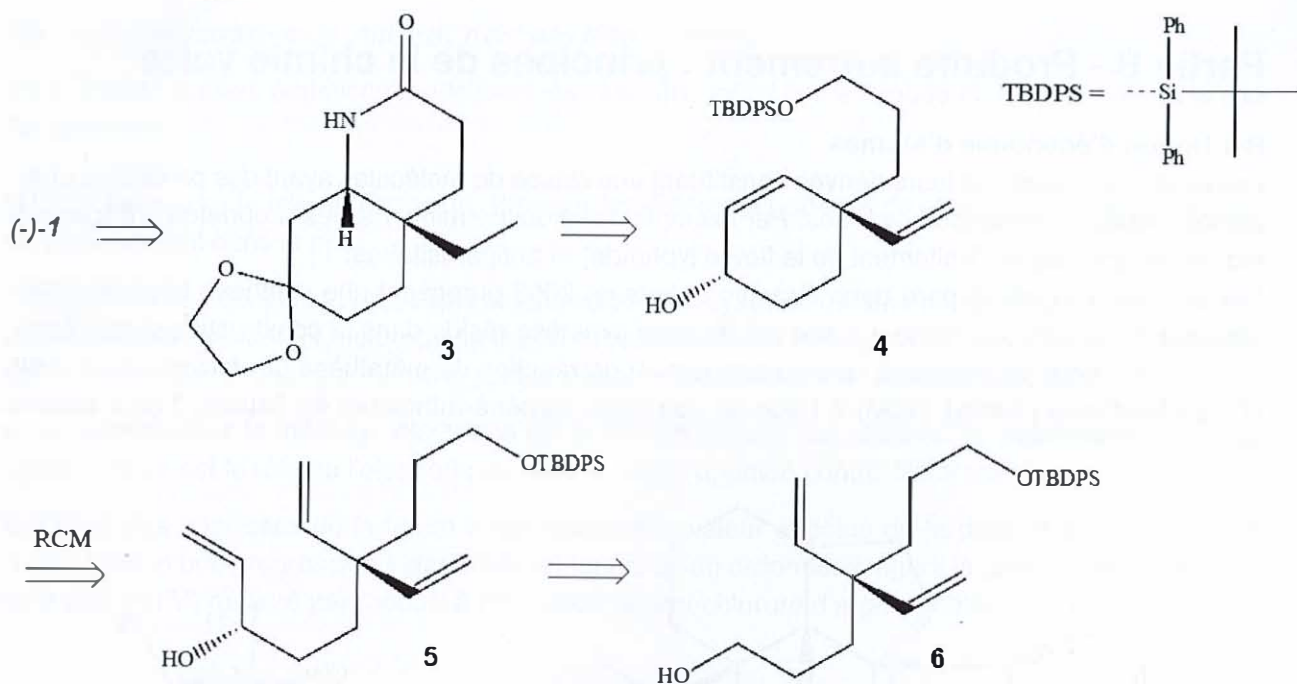


FIGURE 4 – Schéma rétrosynthétique.

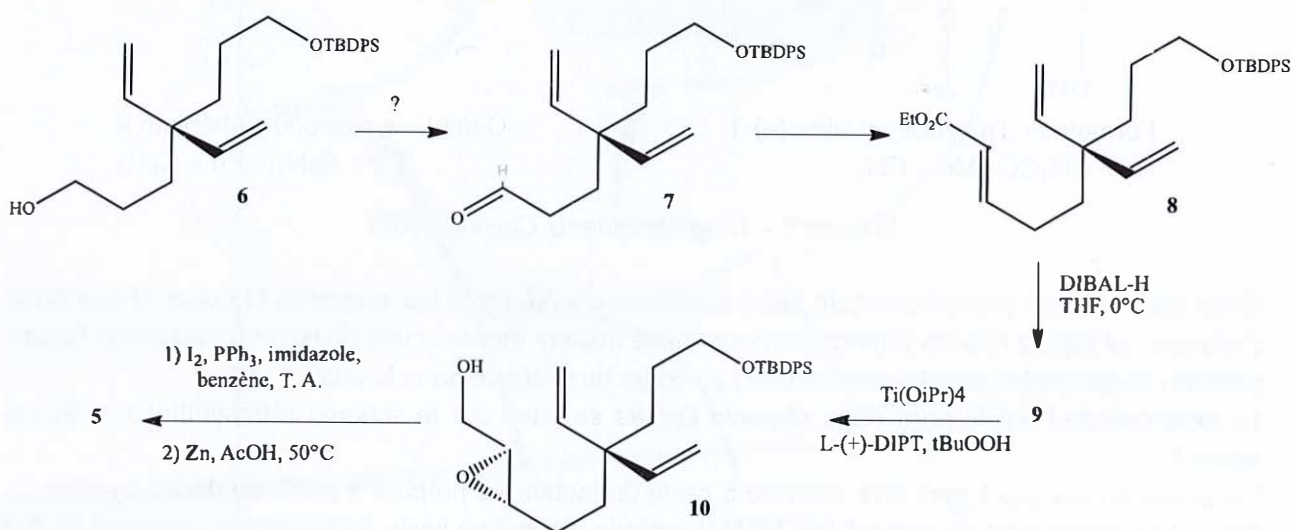


FIGURE 5 – Et = C₂H₅; tBu = C(CH₃)₃

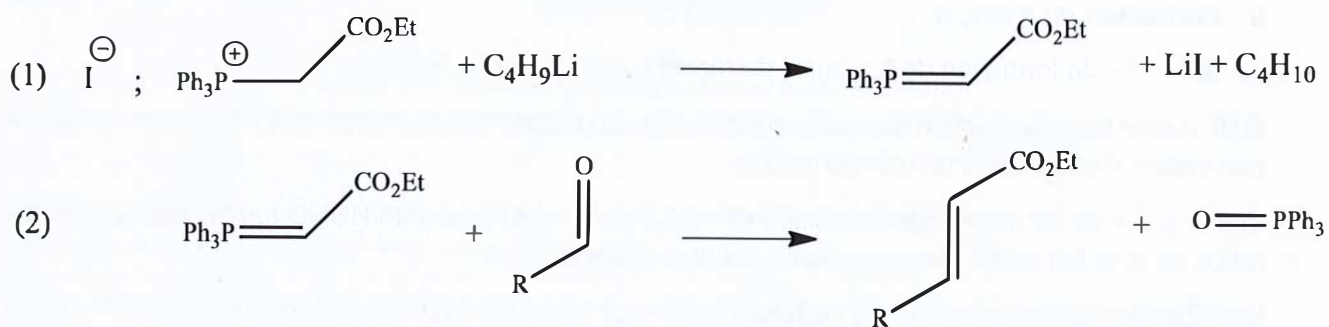


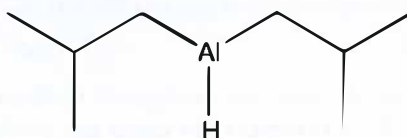
FIGURE 6 – Préparation de 8.

Le pourcentage d'économie d'atomes est calculé en effectuant le rapport de la masse molaire du

produit désiré sur la somme des masses molaires de tous les réactifs pondérées par leur coefficient stœchiométrique.

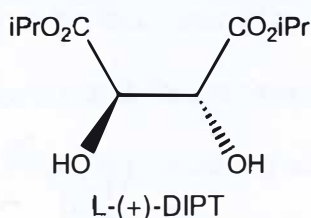
Q21 Calculer le pourcentage d'économie d'atomes de la réaction **7** → **8**.

Le réactif di-isobutylhydrure d'aluminium noté DIBAL-H a pour formule :



Q22 Donner la formule topologique du composé **9** ($C_{29}H_{40}O_2Si$).

Le composé **9** subit une époxydation asymétrique de Katsuki-Sharpless et forme **10** avec un fort excès énantiomérique ($ee > 99\%$). Le catalyseur est à base d'un complexe du titane $Ti(OiPr)_4$ et le L-(+)-DIPT (tartrate de diisopropyle) est un ligand qui se coordine au titane lors de la réaction.



Q23 Citer un autre réactif permettant d'effectuer l'époxydation de **9**.

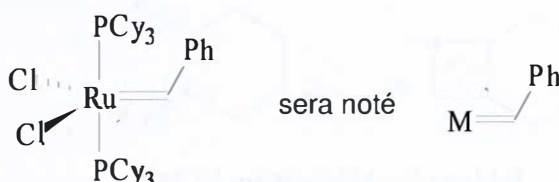
Q24 Quels sont les rôles respectifs du peroxyde de tertio-butyle $tBuOOH$ et du L-(+)-DIPT ?

Q25 Indiquer l'intérêt de l'époxydation asymétrique de Katsuki-Sharpless par rapport à une époxydation classique.

Q26 Expliquer, en une dizaine de lignes maximum, comment un professeur d'une classe de terminale STL-SPCL pourrait utiliser cette synthèse (passage de **6** à **5**, figure 5) pour illustrer la notion de régiosélectivité figurant dans la partie de programme « des synthèses avec de meilleurs rendements ».

6 Formation du composé cyclique **4** par RCM

Pour simplifier, le complexe carbène-ruthénium de Grubbs **2**



La fermeture de cycle par métathèse peut se résumer par le schéma donné figure 7. Un des mécanismes possibles pour la RCM est exposé tableau 3.

Q27 Indiquer le précurseur de catalyseur et le catalyseur de la réaction.

Q28 Compléter l'équation de la transformation **5** → **4** en ne prenant en compte que les produits principaux.

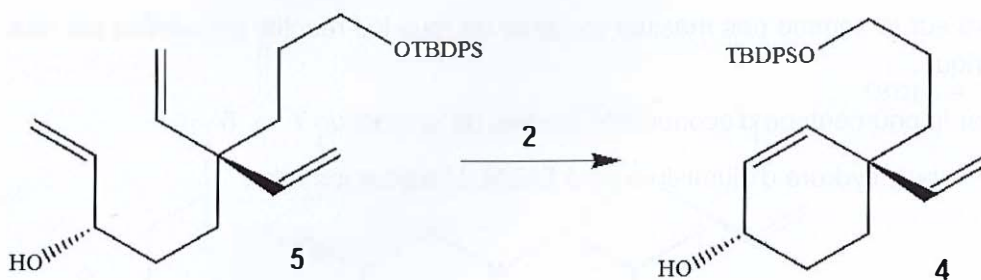
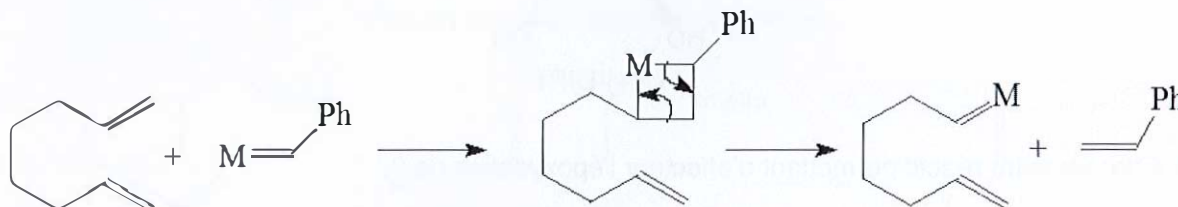


FIGURE 7 – Fermeture de cycle par métathèse

Q29 Sachant que la masse molaire de **5** est de $448,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculer le pourcentage d'économie d'atomes de la métathèse par fermeture de cycle. Comparer avec la valeur trouvée pour la transformation **7** \rightarrow **8** et conclure.

Q30 Un chimiste français s'est illustré par ses travaux sur la métathèse en recevant le prix Nobel de chimie en 2005 avec deux chercheurs américains. Quel est le nom de ce chimiste ?

Amorçage :



Cycle catalytique :

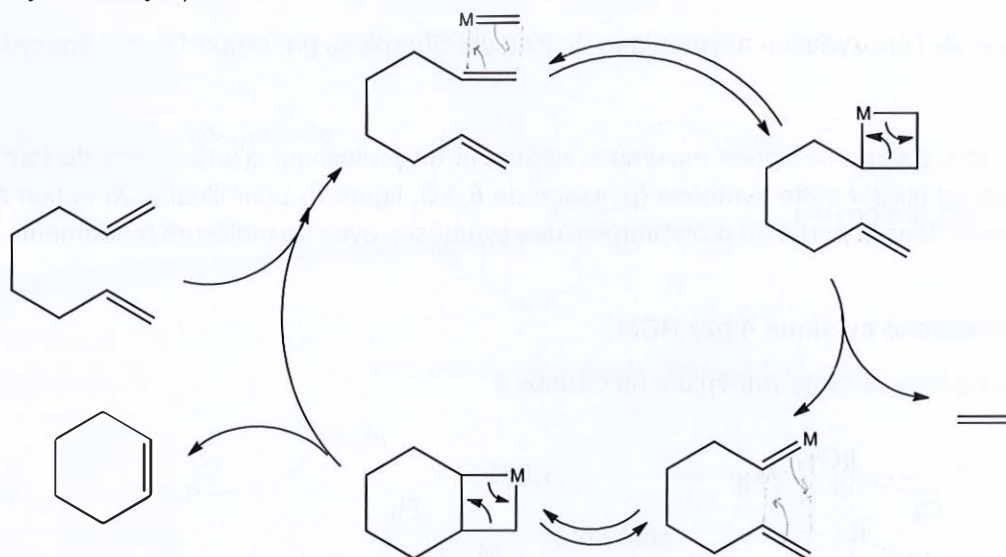


Tableau 3 – Mécanisme RCM

B-2 Les polymères de l'acide lactique

Les biopolymères regroupent, suivant les définitions du CEN (Comité Européen de Normalisation), à la fois les macromolécules biobasées, les macromolécules biodégradables et les macromolécules biocompatibles.

Le poly(acide lactique), PLA en abrégé, présente un double intérêt en chimie verte :

- l'acide lactique peut être généré grâce à des ressources renouvelables ;

— le PLA est entièrement biodégradable.

De nombreuses applications en médecine sont déjà développées (fils de suture, prothèses, stents, ...) et la recherche s'oriente également vers l'utilisation du PLA en remplacement des plastiques traditionnels. Sur ce thème, le sujet exposé dans le document 2 de l'annexe B est proposé à des élèves de terminale S en devoir surveillé. Il est inspiré d'un sujet de baccalauréat intitulé « Acide lactique et médecine animale » (Liban 2013). Ce document est suivi du document réponse qui est un extrait d'une copie d'élève de TS.

Q31 Corriger la copie présentée dans le document réponse (à rendre avec la copie).

Q32 En analysant la copie d'élève, préciser les compétences exigibles du programme de terminale S qui ne sont pas acquises par l'élève.

Q33 Proposer une activité de remédiation adaptées à la copie considérée. Cette activité sera détaillée en cinq lignes maximum et l'une d'entre elle mobilisera l'outil numérique.

La synthèse du PLA à partir d'acide (DL)-lactique est réalisée en classe avec les élèves de terminale S suivant l'enseignement de spécialité.

Q34 Donner la signification des notations L et D. Qu'est-ce que l'acide (DL)-lactique ?

Q35 Lequel des deux acides (acide (L)-lactique ou acide (D)-lactique) est de configuration *S* ? Justifier la réponse.

L'acide lactique de configuration *S* a un pouvoir rotatoire spécifique de $+3,8 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ à $25 \text{ } ^\circ\text{C}$. Un échantillon de concentration $c = 1500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ est analysé dans un polarimètre de Laurent à l'aide d'une cuve de longueur 20 cm : une déviation de $+10,5 \text{ } ^\circ$ est mesurée.

Q36 Quelle est la pureté optique de l'échantillon ? Sachant que l'excès énantiomérique noté « *ee* » s'exprime selon $ee = (x_S - x_R)$, en déduire la valeur de la fraction molaire x_S de l'acide lactique *S* dans l'échantillon.

Q37 Écrire l'équation de la réaction de polymérisation mettant en jeu *n* molécules d'acide lactique. Quelle est la masse molaire d'un motif constitutif du polymère ? À quelle grande famille de polymères le PLA appartient-il ?

Données

Constantes physiques :

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

constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Acides et bases :

produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$

Oxydo-réduction :

Potentiel standard à 25 °C et à pH = 0 : $E^\circ(\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Al}_{(\text{s})}) = -1,67 \text{ V}$;

Constante d'équilibre (à 298 K) : $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{HO}_{(\text{aq})}^- = (1/2) \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} + (3/2) \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ $K = 10^{36,3}$

Numéros atomiques et masses molaires :

élément	H	Li	C	N	O	Si	P	S	I
Z	1	3	6	7	8	14	15	16	53
M (g·mol ⁻¹)	1,0	6,9	12,0	14,0	16,0	28,1	31,0	32,1	126,9

Données relatives à quelques liquides (sous une pression de 1 bar) :

	densité	masse molaire (g·mol ⁻¹)	température d'ébullition
éthanol	0,79	46,1	78,5 °C
octane	0,70	114,2	126 °C
hexane	0,66	86,2	69 °C

Masse volumique de l'eau : $1,0 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Données thermodynamiques (à 298 K) :

Les enthalpies standard de formation sont supposées indépendantes de la température.

espèce	CO _{2(g)}	H ₂ O _(g)	C ₂ H ₆ O _(liq)	C _(g)	H _(g)	O _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-393,51	-241,83	-277,69	716,7	218,0	0

Enthalpies moyennes de dissociation de liaison :

liaison	C-H	C-C	H-H
$\Delta_{diss} H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	415	345	436

Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $716,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Enthalpie standard de vaporisation de l'octane : $41,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Enthalpie standard de vaporisation de l'hexane : $31,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Annexe A Extraits du bulletin officiel de l'Éducation Nationale

Extrait du bulletin officiel **cycle 4** Physique-Chimie

Connaissances et compétences associées	Exemples de situations, d'activités et d'outils pour l'élève
Identifier les sources, les transferts, les conversions et les formes d'énergie Utiliser la conservation de l'énergie	
Identifier les différentes formes d'énergie. <ul style="list-style-type: none"> • Cinétique (relation $E_c = \frac{1}{2}mv^2$), potentielle (dépendant de la position), thermique, électrique, chimique, nucléaire, lumineuse. Identifier les sources, les transferts et les conversions d'énergie. Établir un bilan énergétique pour un système simple. <ul style="list-style-type: none"> • Sources. • Transferts. • Conversion d'un type d'énergie en un autre. • Unités d'énergie. Utiliser la relation reliant puissance, et énergie et durée. <ul style="list-style-type: none"> • Notion de puissance. 	Les supports d'enseignement gagnent à relever de systèmes ou de situations de la vie courante. Les activités proposées permettent de souligner que toutes les formes d'énergie ne sont pas équivalentes ni également utilisables. Ce thème permet d'aborder un vocabulaire scientifique visant à clarifier les termes souvent rencontrés dans la vie courante : chaleur, production, pertes, consommation, gaspillage, économie d'énergie, énergies renouvelables.

Extraits du bulletin officiel de **terminale S**

Analyse spectrale

Notions et contenus	Compétences exigibles
Spectres UV-visible. Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques.	Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée. Exploiter des spectres UV-visible.
Spectres IR. Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques. Mise en évidence de la liaison hydrogène.	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.
Spectres RMN du proton. Identification de molécules organiques à l'aide : <ul style="list-style-type: none"> • du déplacement chimique ; • de l'intégration ; • de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets. 	Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels. Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins. Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

Structure et transformation de la matière

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Représentation spatiale des molécules Chiralité : définition, approche historique.</p> <p>Représentation de Cram.</p> <p>Carbone asymétrique. Chiralité des acides α-aminés.</p> <p>Énantiomérie, mélange racémique, diastéréoisomé- rie (Z/E, deux atomes de carbone asymétriques).</p> <p>Conformation : rotation autour d'une liaison simple ; conformation la plus stable.</p> <p>Formule topologique des molécules organiques.</p> <p>Propriétés biologiques et stéréoisomé- rie.</p>	<p>Reconnaître des espèces chirales à partir de leur représen- tation.</p> <p>Utiliser la représentation de Cram.</p> <p>Identifier les atomes de carbone asymétrique d'une molé- cule donnée.</p> <p>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 évi- dence des propriétés différentes de diastéréoisomères.</i></p> <p><i>Visualiser, à partir d'un modèle moléculaire ou d'un logi- ciel de simulation, les différentes conformations d'une mo- lécule.</i></p> <p>Utiliser la représentation topologique des molécules orga- niques.</p> <p>Extraire et exploiter des informations sur : <ul style="list-style-type: none"> • les propriétés biologiques de stéréoisomères, • les conformations de molécules biologiques, pour mettre en évidence l'importance de la stéréoisomé- rie dans la nature. </p>
<p>Transformation en chimie organique</p> <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 accep- teur de doublet d'électrons. • Interaction entre des sites donneurs et accep- teurs de doublet d'électrons ; représenta- tion du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel. 	<p>Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide. Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique orga- nique 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, addi- tion, élimination) à partir de l'examen de la nature des ré- actifs et des produits.</p> <p>Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'élec- tronégativité (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 ac- cepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.</p>

Temps, mouvement et évolution

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse.</p> <p>Réactions lentes, rapides ; durée d'une réaction chimique.</p> <p>Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps.</p> <p>Temps de demi-réaction.</p> <p>Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.</p>	<p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.</i></p> <p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence quelques paramètres influençant l'évolution temporelle d'une réaction chimique : concentration, température, solvant.</i></p> <p>Déterminer un temps de demi-réaction.</p> <p><i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour mettre en évidence le rôle d'un catalyseur.</i></p> <p>Extraire et exploiter des informations sur la catalyse, notamment en milieu biologique et dans le domaine industriel, pour en dégager l'intérêt.</p>

Agir

Défis du XXI^{ème} siècle

En quoi la science permet-elle de répondre aux défis rencontrés par l'Homme dans sa volonté de développement tout en préservant la planète ?

Économiser les ressources et respecter l'environnement

Notions et contenus	Compétences exigibles
<p>Enjeux énergétiques</p> <p>Nouvelles chaînes énergétiques.</p> <p>Économies d'énergie.</p>	<p>Extraire et exploiter des informations sur des réalisations ou des projets scientifiques répondant à des problématiques énergétiques contemporaines.</p> <p>Faire un bilan énergétique dans les domaines de l'habitat ou du transport.</p> <p>Argumenter sur des solutions permettant de réaliser des économies d'énergie.</p>
<p>Apport de la chimie au respect de l'environnement</p> <p>Chimie durable :</p> <ul style="list-style-type: none"> ● économie d'atomes ; ● limitation des déchets ; ● agro ressources ; ● chimie douce ; ● choix des solvants ; ● recyclage. 	<p>Extraire et exploiter des informations en lien avec :</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 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.

Extrait du bulletin officiel de la classe de **première STL-SPCL** : enseignement de spécialité

En classe de première et de terminale, le module Chimie et développement durable se propose de faire acquérir aux élèves les éléments de compréhension théorique et la capacité à mettre en oeuvre les techniques utilisées dans **les synthèses et les analyses chimiques** tout en insistant sur l'évolution nécessaire des techniques pour répondre aux besoins de la société. Les notions et les lois classiquement étudiées en thermodynamique, en cinétique, en chimie organique, en chimie générale sont introduites ici pour résoudre des problématiques sociétales ou environnementales et pour répondre à des objectifs d'optimisation en termes de rendement, de fiabilité, de sécurité, de seuil, d'impact environnemental et de coût ; elles seront mises en perspective avec les innovations actuelles visant à faire évoluer les procédés pour les rendre plus sûrs, plus efficaces et de plus petite taille.

L'amélioration des **méthodes de synthèse** est capitale dans la recherche et le développement de procédés plus respectueux de l'environnement, visant à prévenir et à éliminer les déchets à la source. Fondées sur des économies d'atomes, des économies d'énergie consommée et une diminution des rejets, les différentes pistes explorées vont vers l'utilisation de produits de substitution et de solvants moins nocifs, de modes d'activation et de catalyses plus efficaces et la mise au point de formulations éco-compatibles. Les biotechnologies, avec notamment les biocatalyseurs, sont aussi au coeur de ces recherches car elles permettent d'accéder à de nombreux substrats spécifiques par les régio, stéréo et énantio-sélectivités des réactions enzymatiques, d'obtenir des conditions opératoires plus douces et des bilans écologiques plus favorables.

Synthèses chimiques

Notions et contenus	Capacités
<p>Synthèses organiques. Relation structure - réactivité en chimie organique Réactivité des :</p> <ul style="list-style-type: none"> ● alcools (oxydation, élimination, substitution) ; ● aldéhydes et cétones (aldolisation, crotonisation, réduction) ; ● acides et dérivés (estérification, hydrolyse) ; ● composés aromatiques (substitution). <p>Réaction d'addition, élimination, substitution, oxydation, réduction, acide-base.</p> <p>Sites nucléophiles et électrophiles.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Réaliser l'oxydation d'un alcool dans le cadre d'une synthèse. - Reconnaître les réactions d'aldolisation, de crotonisation, d'estérification et d'hydrolyse. - Réaliser une synthèse mettant en oeuvre une aldolisation, une réduction de cétone, une réaction de substitution électrophile aromatique. - Déterminer, à l'aide d'un tableau d'avancement, le réactif limitant dans une réaction de synthèse et en déduire le rendement de la synthèse. - Distinguer les différents types de réaction parmi les additions, éliminations, substitutions, oxydations, réductions et acide-base. - Identifier les sites électrophiles ou nucléophiles des différents réactifs.

Extrait du bulletin officiel de la classe de **terminale STL-SPCL** : enseignement de spécialité

Des synthèses avec de meilleurs rendements

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Transformation spontanée et évolution d'un système vers un état d'équilibre.</p> <p>Augmentation du rendement de la synthèse d'un produit :</p> <ul style="list-style-type: none"> ● pour une réaction de synthèse donnée par : <ul style="list-style-type: none"> — élimination d'un produit, — ajout d'un excès de réactif, — modification de la température, ● par changement d'un des réactifs, ● par limitation des réactions concurrentes : <ul style="list-style-type: none"> — chimiosélectivité, — régiosélectivité, — stéréosélectivité. 	<ul style="list-style-type: none"> - Justifier le caractère spontané d'une transformation en comparant le quotient de réaction Q_r et la constante d'équilibre K. - Déterminer un rendement de synthèse. - Inventorier les paramètres qui permettent d'améliorer le rendement d'une synthèse. - Reconnaître, entre deux protocoles, le paramètre qui a été modifié et justifier son rôle sur l'évolution du rendement. - Proposer et mettre en oeuvre un protocole pour illustrer une amélioration du rendement d'une synthèse. - Comparer des protocoles de synthèse et choisir le plus performant (rendement, coût, respect de l'environnement).

Annexe B Documents à caractère pédagogique

Document 1 : extraits d'une épreuve écrite du baccalauréat STL-SPCL

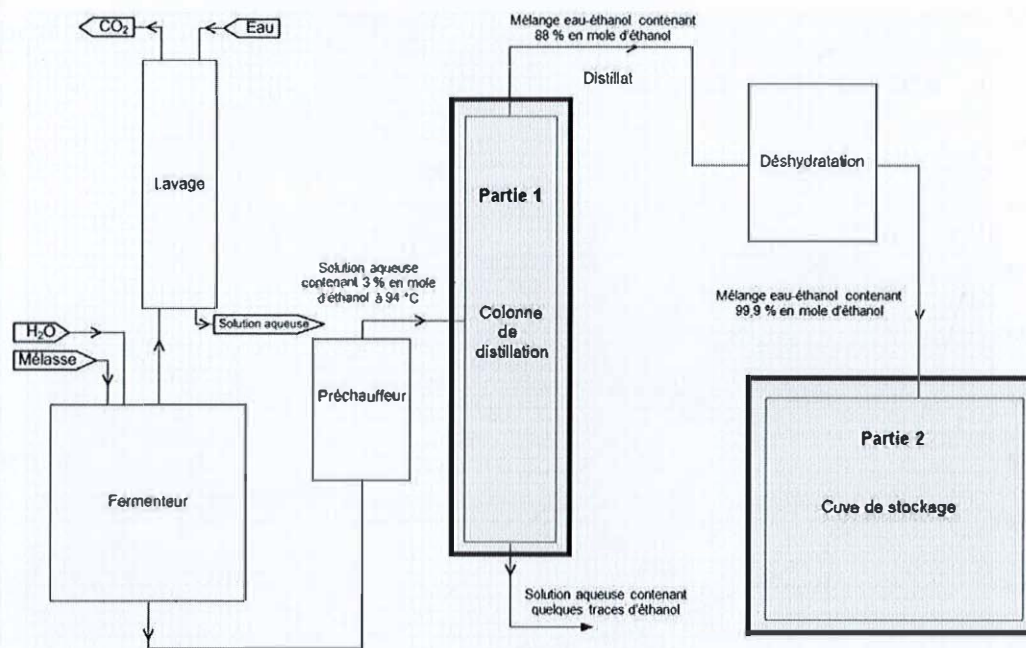


FIGURE 1 – Descriptif de l'installation.

Partie 1 : Étude de la colonne de distillation – Document 1 et document réponse en annexe à rendre avec la copie

La solution d'éthanol est séparée par un procédé de distillation. Il permet de récupérer en tête de colonne un mélange très enrichi en éthanol.

A. Étude du diagramme d'équilibre du mélange eau-éthanol

On considère dans cette partie que l'on distille une solution constituée uniquement d'eau et d'éthanol. À l'entrée de la colonne de distillation, la solution a une fraction molaire en éthanol $x = 0,03$. On obtient en sortie de tête de colonne une solution aqueuse de fraction molaire en éthanol $x = 0,88$.

1.1. Préciser, sur le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur, document réponse en annexe à rendre avec la copie, où se situent la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.

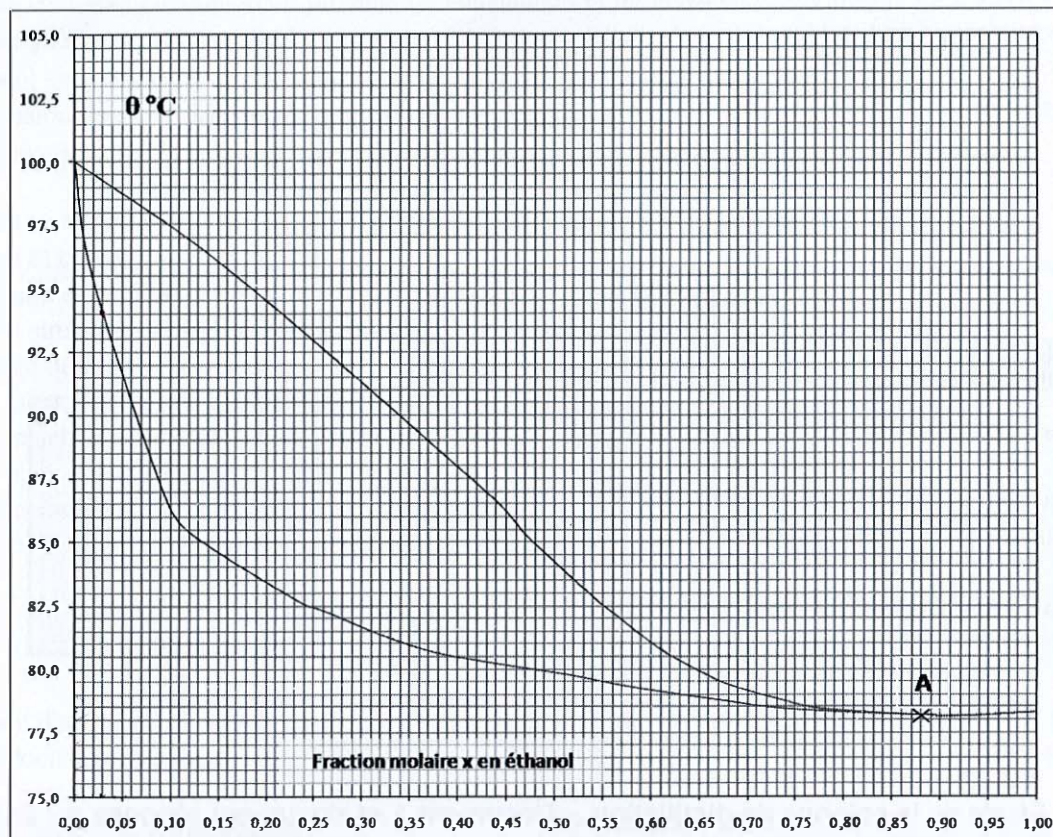
1.2. Déterminer la température d'ébullition et la composition des vapeurs formées par le mélange à l'entrée de la colonne. Justifier graphiquement sur le document réponse en annexe.

1.3. Quel est le nom donné au mélange correspondant au point A sur le document réponse en annexe ?

1.4. Déterminer la température des vapeurs en tête de colonne.

...

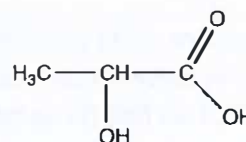
Document réponse : PARTIE 1-A
DIAGRAMME ISOBARE D'ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR
DU SYSTÈME EAU-ÉTHANOL
 P=1,013 bar



Document 2 : énoncé du devoir surveillé

1. L'acide lactique

La formule semi-développée de l'acide lactique est la suivante :



1.1. Étude de la molécule d'acide lactique

- 1.1.1. Donner la formule topologique de cet acide et le nommer.
- 1.1.2. Entourer sur la représentation précédente les groupes caractéristiques présents dans la molécule et les nommer.
- 1.1.3. Justifier la chiralité de la molécule d'acide lactique et représenter ses stéréoisomères. Préciser le type de stéréoisomérisation.

1.2. Analyse spectroscopique

- 1.2.1. Parmi les spectres IR proposés dans le document ci-après, choisir en justifiant celui correspondant à l'acide lactique.
- 1.2.2. Prévoir, en justifiant la réponse, le nombre de signaux présents dans le spectre RMN de l'acide lactique ainsi que leur multiplicité.

2. Polymérisation de l'acide lactique

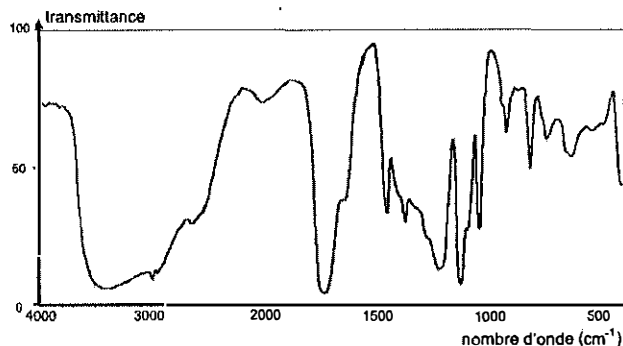
Une molécule d'acide lactique peut, dans certaines conditions, réagir avec une autre molécule d'acide lactique pour former une molécule de chaîne plus longue, à six atomes de carbone. À son tour cette

Donnée : bandes d'absorption en spectroscopie IR

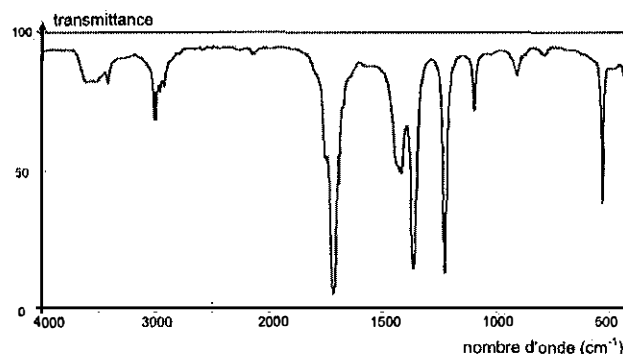
Liaison	C-C	C=O	O-H (acide carboxylique)	C-H	O-H (alcool)
nombre d'onde (cm ⁻¹)	1000 - 1250	1700 - 1800	2500 - 3200	2800 - 3000	3200 - 3700

Document : spectres IR

Spectre IR n°1



Spectre IR n°2



dernière peut réagir avec une autre molécule d'acide lactique pour donner une molécule encore plus longue et ainsi de suite. On obtient ainsi une molécule de polymère constituée d'un très grand nombre d'atomes de carbone, appelée acide polylactique, reproduisant régulièrement le même motif d'atomes. L'acide polylactique est un polymère biodégradable : l'action de l'eau peut le détruire en régénérant l'acide lactique.

2.1. La polymérisation de l'acide lactique est-elle lente ou rapide ? Justifier.

2.2. Citer un paramètre influençant l'évolution temporelle de cette réaction chimique.

2.3. Proposer un protocole permettant de vérifier que l'acide sulfurique est un catalyseur de cette réaction.

2.4. Le mécanisme simplifié de la réaction de polymérisation est proposé sur l'annexe à rendre avec la copie.

2.4.1. Représenter les flèches courbes rendant compte du mécanisme des étapes a, b, d et e.

2.4.2. Pour chacune des étapes a, b, d et e, indiquer la catégorie de la réaction.

Protocole de synthèse de l'acide polylactique

- Introduire environ 10 mL d'acide lactique pur dans un bécher.
- Ajouter délicatement quelques gouttes d'acide sulfurique à l'aide de gants et de lunettes de protection.
- Chauffer à 110 °C en agitant régulièrement.
- Au bout d'environ trente minutes, laisser refroidir le mélange qui se solidifie mais reste transparent : il s'agit de l'acide polylactique.

D'après <http://www.ac-nancy-metz.fr/>

Annexe à rendre avec la copie :

