

SESSION 2026

**AGREGATION
CONCOURS INTERNE
ET CAER**

Section : PHYSIQUE - CHIMIE

**COMPOSITION SUR LA CHIMIE ET LE TRAITEMENT
AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION**

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

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

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

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. Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.

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 interne de l'Agrégation de l'enseignement public :**

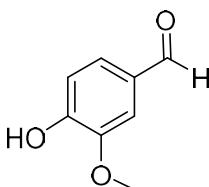
Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAI	1500C	102	0386

► **Concours interne du CAER / Agrégation de l'enseignement privé :**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAH	1500C	102	0386

La vanilline

La vanille est le fruit d'une orchidée dont l'odeur et la saveur sont très appréciées par les consommateurs. L'extrait de vanille obtenu après traitement des gousses de vanille est constitué principalement de vanilline ou 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldehyde :



Représentation topologique de la vanilline

Il existe différentes voies d'obtention de la vanilline : extraction des gousses de vanille (moins de 1 % de la production mondiale), synthèse à partir de guaiacol (85 %), ou bien hémisynthèse à partir de la lignine (15 %).

Ce sujet explorera ces différentes voies de synthèse avant d'étudier comment différencier la vanilline obtenue selon ces procédés.

Des données utiles pour l'ensemble de l'épreuve sont rassemblées à la fin du sujet.

*Les questions sont posées à l'aide d'un ou plusieurs verbes d'action en **gras**. L'évaluation tient compte du respect de chacune des consignes ainsi formulées.*

*Des questions pédagogiques et didactiques reliées aux concepts abordés dans les différentes parties sont insérées dans le corps du texte. Elles sont signalées par l'indication **QP** et représentent environ vingt pour cent du total des points attribués.*

Certaines questions sont repérées par une barre noire dans la marge gauche. Leur résolution demande une prise d'initiative de la part du candidat ou de la candidate. L'évaluation des réponses par le jury porte tout particulièrement sur l'analyse physique des situations étudiées, l'intelligibilité et la clarté de la rédaction et la mise en place d'une démarche raisonnée de résolution.

Contenu du sujet

I.	Extraction de la vanilline des gousses de vanille.....	3
1.	Dosage de la vanilline en solution aqueuse.....	3
2.	Détermination du $\log P_{ow}$ de la vanilline par dosage	4
II.	Synthèse de la vanilline	6
1.	Étude de la voie de synthèse à partir de l'eugénol.....	6
2.	Obtention de la vanilline à partir de la lignine	7
2.a.	Étude de l'oxydation de la lignine par $O_2(g)$	8
2.b.	Étude de l'oxydation de la lignine par le mélange $NaClO$, $NaBr$	10
2.c.	Étude de l'oxydation de la lignine par l'ion peroxodicarbonate.....	12

III. Contrôle de l'authenticité des produits vanillés par étude du profil aromatique.....	13
1. Détermination des teneurs en vanilline et autres constituants.....	13
2. Contrôle de l'authenticité par RMN.....	14
Données numériques.....	16
Données spectroscopiques.....	18
Table des déplacements chimiques δ du proton entre 0 et 11 ppm.....	18
Table de correspondance en spectroscopie infrarouge.....	18
Annexe 1 : Les compétences de la démarche scientifique en première STL-SPCL.....	19
Extraits du programme.....	19
Les compétences de la démarche scientifique.....	19
Analyses physico-chimiques.....	20
Mesures et incertitudes.....	20
Activité expérimentale.....	21
Annexe 2 : Extraits de programme autour de la notion de solvant.....	22
Cycle 4.....	22
Seconde.....	22
Première.....	22
Annexe 3 : Protocole adapté de l'épreuve pratique des ONC 2001.....	24
Protocole de l'étape 1 :.....	24
Données utiles :.....	25
Annexe 4 : Les douze principes de la chimie verte (d'après le site du CEA).....	26
Annexe 5 : Diagramme potentiel-pH de l'élément chlore ($C = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).....	27
Annexe 6 : La loi de Nernst en terminale STL-SPCL.....	28
Extrait de programme.....	28
Activité 1 : Vérification de la loi de Nernst.....	28
Annexe 7 : Activité d'analyse d'erreurs en classe de seconde.....	29

I. Extraction de la vanilline des gousses de vanille

L'extraction des composés odoriférants des gousses de vanille, dont la vanilline, se fait principalement par macération des gousses dans un solvant d'extraction. Afin de connaître les conditions optimales pour réaliser cette extraction, on se propose :

- d'étudier une méthode de dosage de la vanilline en solution aqueuse,
- d'utiliser cette méthode de dosage pour déterminer le coefficient de partage de la vanilline entre l'eau et un solvant organique (ici, l'octan-1-ol).

1. Dosage de la vanilline en solution aqueuse

La concentration de la vanilline en solution aqueuse peut être déterminée par méthode spectroscopique en réalisant une gamme d'étalonnage à partir de solutions contenant de la vanilline dissoute dans de la soude à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'absorbance de ces différentes solutions est mesurée à 345 nm :

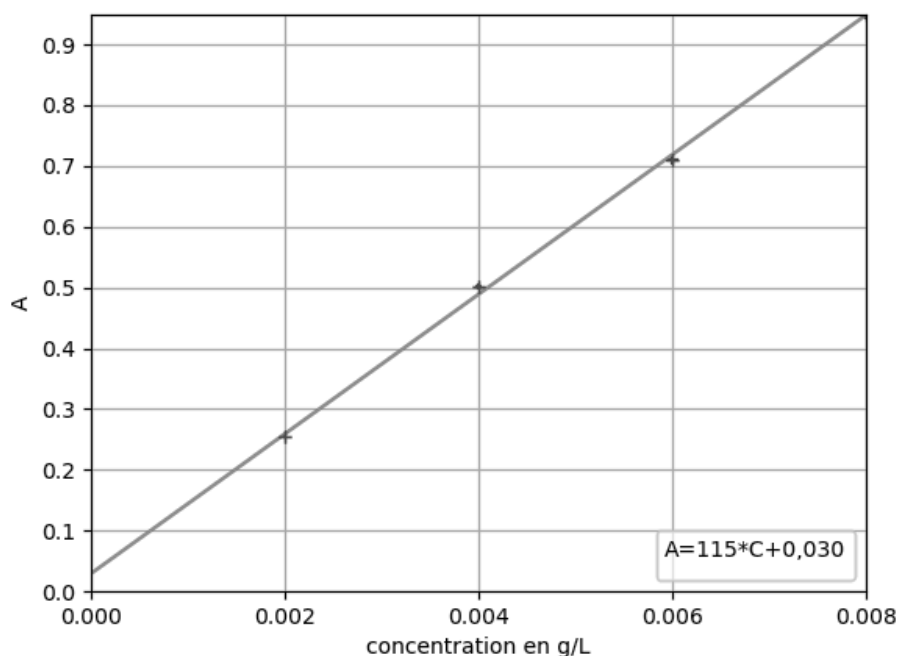


Figure 1. Absorbance d'une solution aqueuse de vanilline à différentes concentrations

La vanilline est un acide faible (noté par la suite AH) de $pK_A = 7,4$.

- Q1. Représenter** la formule topologique de l'ion vanillinate, noté A^- , base conjuguée de la vanilline.
- Q2. Calculer** la valeur du pH d'une solution aqueuse de vanilline à $0,0020 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et **en déduire** la valeur du rapport $\frac{[A^-]}{[AH]}$. **Conclure** quant à la nature de l'espèce majoritaire dans cette solution aqueuse de vanilline.
- Q3. Énoncer** la loi de Beer-Lambert et **rappeler** ses conditions de validité.
- Q4.** À l'aide des spectres UV-visible présentés dans la figure 2, **justifier** l'utilisation de la soude à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ comme solvant pour la mesure d'absorbance.

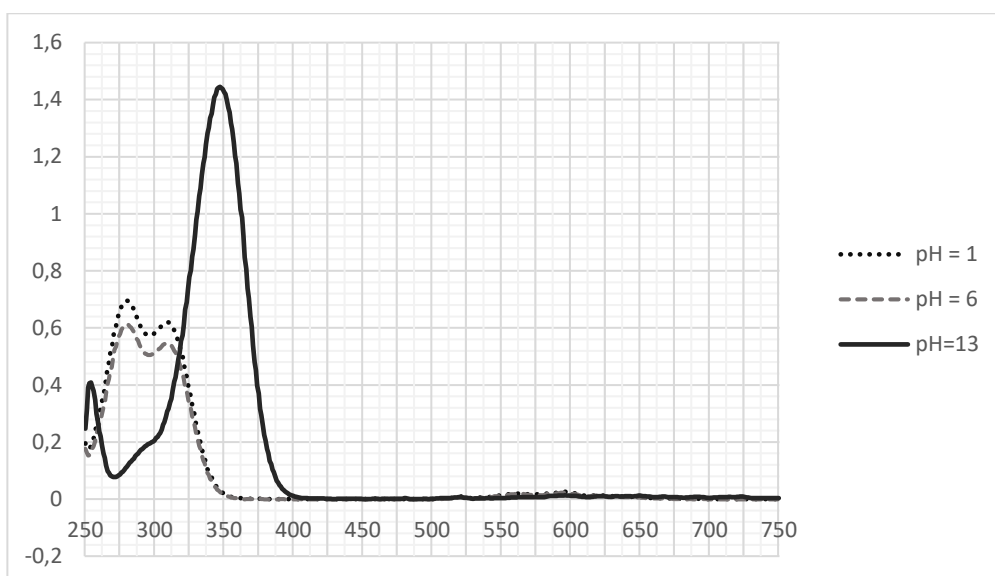


Figure 2. Spectres d'absorbance d'une solution aqueuse de vanilline à $0,012 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à différents pH

On donne en **annexe 1** des extraits du programme de Première STL-SPCL et une activité proposée sur le site « STL-SPCL les collections numériques ».

Q5. (QP) Identifier pour chacune des questions 1 à 5 de l'activité la compétence principale qu'il est possible d'évaluer.

Q6. (QP) Reformuler la question 6 de cette activité de manière à renforcer le travail de la compétence valider.

2. Détermination du $\log P_{ow}$ de la vanilline par dosage

Pour caractériser une espèce chimique, il est utile de recenser $\log P_{ow}$ qui correspond au logarithme décimal de P_{ow} , le coefficient de partage de l'espèce entre l'eau et l'octan-1-ol, solvants considérés comme totalement non-miscibles à l'état liquide :

$$P_{ow}(\text{AH}) = \frac{[\text{AH}]_{\text{octanol}}}{[\text{AH}]_{\text{aq}}}$$

Le protocole utilisé pour déterminer le coefficient de partage de la vanilline est le suivant : une masse de 0,183 g de vanilline est dissoute dans un mélange de 20 mL d'octan-1-ol et 50 mL d'eau à 25 °C. Le mélange est soumis à une agitation intense pendant 30 min. Après décantation, un échantillon de 10,0 mL de la phase aqueuse est recueilli et complété à 1,0 L avec de la soude à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q7. Lister la verrerie nécessaire à la réalisation de ce protocole.

La mesure de l'absorbance de la solution obtenue à 345 nm vaut $A = 0,614$.

Q8. Exploiter les données expérimentales et la figure 1 afin de **déterminer** la valeur de $\log P_{ow}$ de la vanilline à 25 °C.

Q9. Interpréter la valeur de $\log P_{ow}$ de la vanilline au regard des interactions intermoléculaires.

En réalité, étant donné les propriétés acido-basiques de la vanilline, il est préférable de discuter du coefficient de distribution D_{ow} , paramètre qui prend en compte le caractère acido-basique de l'espèce.

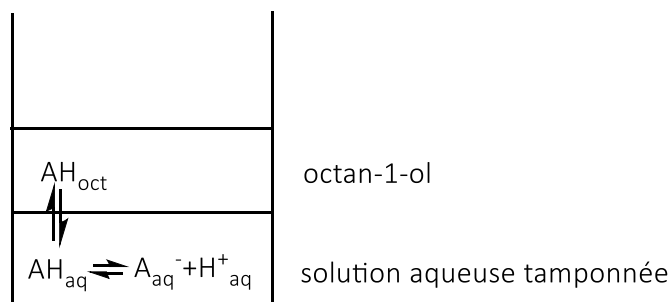


Figure 3. Schéma illustrant l'influence du pH sur l'extraction de la vanilline par une solution aqueuse tamponnée

Q10. Expliquer qualitativement pourquoi le pH de la solution aqueuse est un paramètre qui influence l'équilibre de partage de la vanilline entre l'octan-1-ol et la solution aqueuse.

Le coefficient de distribution D_{ow} a pour expression :

$$D_{ow} = \frac{[AH]_{\text{octanol}}}{[AH]_{\text{aq}} + [A^-]_{\text{aq}}}$$

La figure n°4 suivante représente l'évolution du coefficient de distribution D_{ow} en fonction du pH :

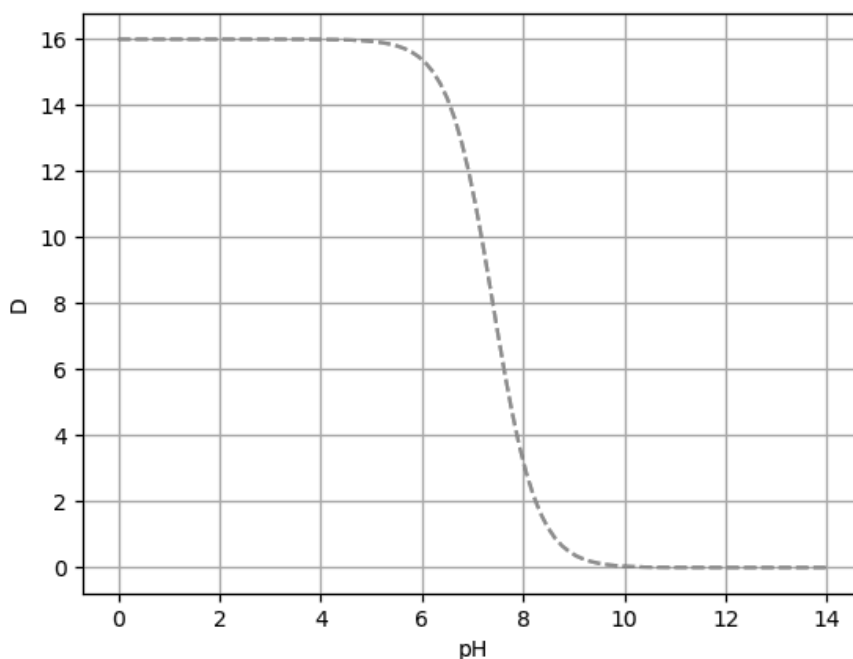


Figure 4. Coefficient de distribution D_{ow} de la vanilline en fonction du pH

Q11. Exprimer D_{ow} en fonction du pH, du pK_A de la vanilline et de P_{ow} .

Q12. Retrouver la valeur de P_{ow} obtenue précédemment et celle du pK_A de la vanilline à partir du graphique obtenu figure 4.

Plusieurs solutions tampons sont disponibles au laboratoire :

Solution tampon 1	Solution tampon 2	Solution tampon 3	Solution tampon 4	Solution tampon 5
Solution équimolaire de HSO_4^- et de SO_4^{2-}	Solution équimolaire de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de CH_3CO_2^-	Solution équimolaire de NH_4^+ et de NH_3	Solution équimolaire de H_2PO_4^- et de HPO_4^{2-}	Solution équimolaire de HPO_4^{2-} et de PO_4^{3-}

Q13. Définir une solution tampon et, à l'aide des données numériques en fin d'énoncé, **choisir** la solution tampon la plus adaptée pour extraire la vanilline dissoute dans l'octan-1-ol.

On donne dans l'**annexe 2** des extraits des programmes de cycle 4, seconde et première spécialité physique-chimie de la voie générale et relatifs à la notion de solvant.

Q14. (QP) Reproduire et compléter le tableau ci-dessous :

Niveau	Vocabulaire clé	Caractéristiques du modèle mobilisé parmi : microscopique / macroscopique / phénoménologique / théorique / quantitatif / prédictif
Cycle 4		
Seconde GT		
Première générale spécialité PC		

II. Synthèse de la vanilline

En 1876, Erlenmeyer propose une synthèse de la vanilline à partir de l'eugénol extrait des clous de girofle, dont les étapes principales sont présentées dans la figure 5.

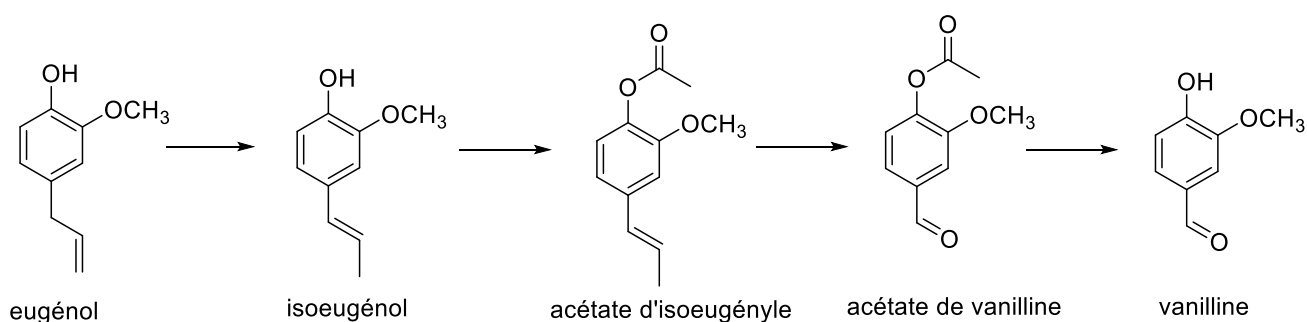
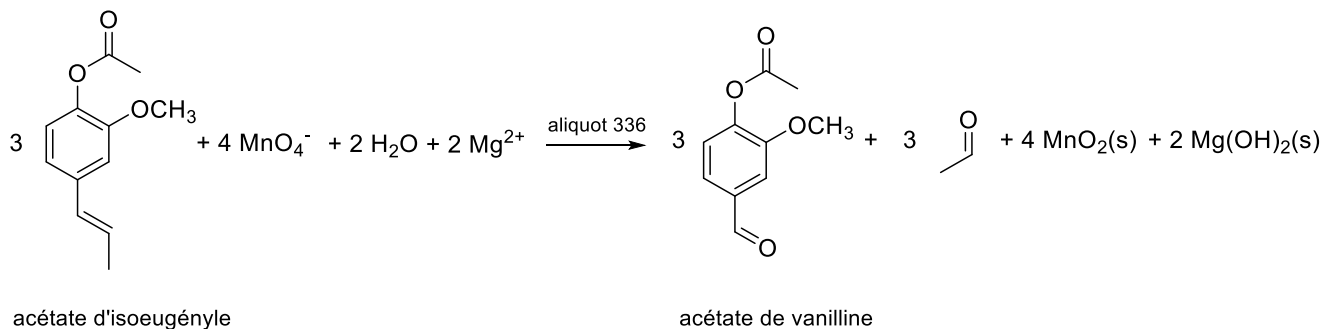


Figure 5. Synthèse de la vanilline à partir de l'eugénol

1. Étude de la voie de synthèse à partir de l'eugénol

En 2001, les Olympiades nationales de chimie (ONC) présentaient en épreuve pratique la mise en œuvre des deux dernières étapes de la synthèse proposée par Erlenmeyer. Un extrait du protocole est présenté en **annexe 3**.

L'étape 1 peut être modélisée par l'équation de réaction suivante, dans laquelle un seul stéréoisomère de l'acétate d'isoeugényle est représenté :



Q15. Représenter l'autre stéréoisomère de l'acétate d'isoeugényle, **attribuer** le descripteur stéréochimique correspondant et **préciser** si l'acétate d'isoeugényle doit être stéréochimiquement pur pour la synthèse.

L'aliquot 336 est un chlorure d'ammonium dont la formule est représentée dans l'**annexe 3**. Il joue le rôle de « catalyseur de transfert de phase ».

Q16. Schématiser le contenu de l'erlenmeyer en précisant la localisation des réactifs et de l'aliquot 336. **Justifier** l'appellation « catalyseur de transfert de phase ».

Q17. Identifier les deux espèces chimiques éliminées lors de la filtration.

Q18. Décrire succinctement les deux dernières opérations « Sécher la phase organique » et « Éliminer le solvant », du protocole expérimental de l'étape 1 donné en **annexe 3**.

Q19. Déterminer le rendement de l'étape 1 de la réaction, décrite ci-dessus.

La pureté du produit obtenu peut être contrôlée par spectroscopie IR.

Q20. Mettre en évidence les bandes caractéristiques notables à rechercher pour s'assurer de la présence de l'acétate de vanilline et de l'absence des produits indésirables (réactifs et sous-produits éventuels).

Q21. (QP) Relever dans le protocole deux aspects qui ne sont pas conformes aux principes de la chimie verte rappelés dans l'**annexe 4**, en précisant lesquels, et **indiquer** pour chacun une amélioration que pourrait proposer un élève de cycle terminal.

2. Obtention de la vanilline à partir de la lignine

La prise de conscience des enjeux environnementaux a conduit au développement de synthèses alternatives de la vanilline, notamment à partir de lignine. En effet, la lignine, un des constituants du bois, a longtemps été considérée comme un déchet de l'industrie papetière alors qu'elle constitue un réservoir important de composés phénoliques.

La synthèse de la vanilline à partir de la lignine constitue donc un exemple idéal de synthèse biosourcée : le produit formé est à haute valeur ajoutée (utilisation dans de nombreuses industries, précurseur de polymères issus de la biomasse) et la source (la lignine) est un déchet industriel dont la production n'entre pas en compétition avec la production agricole alimentaire. Actuellement, 15 % de la vanilline est synthétisée par oxydation de la lignine.

Le processus d'oxydation de la lignine en vanilline a fait l'objet de nombreuses études, notamment cinétiques, pour permettre d'optimiser les conditions opératoires (nature de l'oxydant, présence de catalyseur, température, etc.).

Le schéma de la figure 6 récapitule les différentes étapes du processus d'oxydation de la lignine, qui n'est représenté que partiellement.

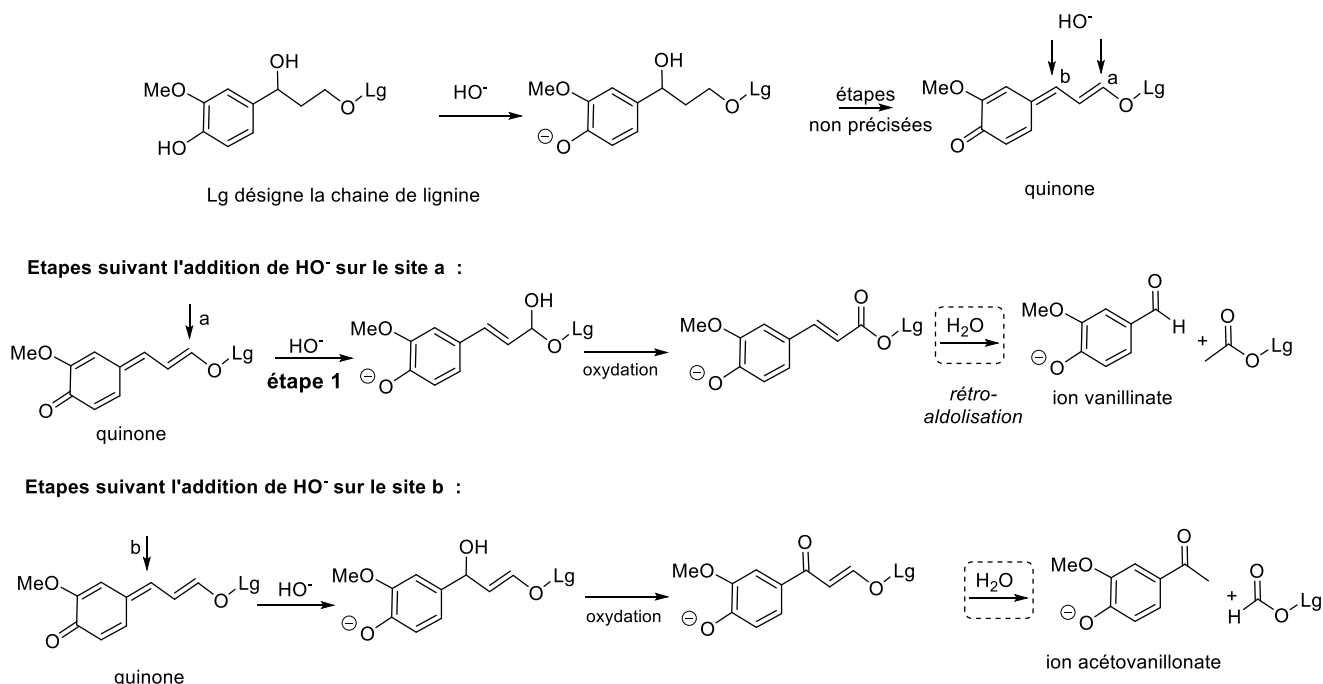


Figure 6. Étapes du processus d'oxydation de la lignine¹

Q22. Justifier, par l'écriture des formules mésomères de l'intermédiaire quinone, que les sites a et b sont des sites électrophiles et **décrire** le mécanisme de l'étape **1** de la figure 6 à l'aide du formalisme des flèches courbes.

Q23. Proposer un mécanisme réactionnel en milieu basique pour l'étape nommée « rétro-aldolisation »

Différents produits peuvent être formés lors de ce processus, dont la vanilline et l'acétovanillone, respectivement acides conjugués de l'ion vanillinate et de l'ion acétovanillionate.

Q24. Dans un but de valorisation des sous-produits, **présenter** une voie de synthèse de la vanilline à partir de l'acétovanillone.

2.a. Étude de l'oxydation de la lignine par $O_2(g)$

Plusieurs oxydants ont été proposés pour réaliser l'oxydation de la lignine et ont donné lieu à de nombreuses publications. Une des méthodes utilisées industriellement consiste à réaliser l'oxydation de la lignine en présence de dioxygène gazeux. La concentration en vanilline en fonction du temps et pour une pression de dioxygène égale à 2,1 bar est représentée dans la figure 7.

¹ D'après C. Cabral Almada, Étude sur la dépolymérisation catalytique de la lignine en milieu oxydant, 2015

Temps (en min)	Concentration en vanilline (mol·L ⁻¹)
0	0
20	9.10 ⁻³
40	1,6.10 ⁻²
60	2,1.10 ⁻²
80	2,4.10 ⁻²
100	2,6.10 ⁻²

La concentration en vanilline à l'état final vaut :

$$[V]_{\infty} = 3,3.10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

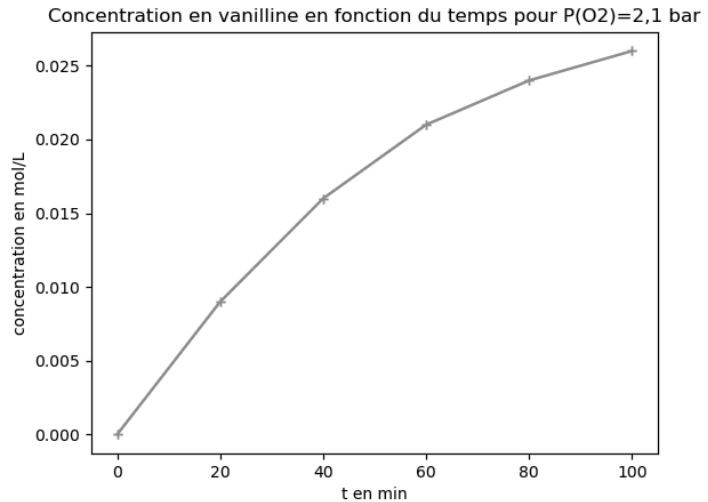


Figure 7. Concentration en vanilline en fonction du temps pour P_{O₂} = 2,1 bar

On modélisera l'oxydation de la lignine par l'équation de réaction suivante :



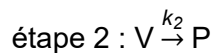
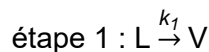
Q25. Établir l'expression suivante dans le cadre d'une modélisation cinétique d'ordre 1 par rapport à L :

$$\ln\left(1 - \frac{[V]_t}{[V]_{\infty}}\right) = -k_1 t$$

Q26. Démontrer qu'à P_{O₂} = 2,1 bar, les résultats expérimentaux donnés dans le tableau sont en accord avec une modélisation cinétique d'ordre 1 par rapport à L.

Q27. Estimer la valeur numérique du temps de demi-réaction d'après la modélisation effectuée et **vérifier** la valeur obtenue à l'aide de la figure 7.

Pour des pressions de dioxygène plus importantes, une dégradation oxydante de la vanilline se déroule à la suite de sa formation, modélisée selon le schéma cinétique suivant :



où L, V, P représentent respectivement la lignine, la vanilline et le produit d'oxydation de la vanilline.

Les deux étapes seront considérées comme des réactions d'ordre 1.

Q28. Établir les équations vérifiées par $\frac{d[L]}{dt}$, $\frac{d[V]}{dt}$ et $\frac{d[P]}{dt}$ en fonction de k_1 , k_2 , [L] et [V].

Les simulations des profils de concentration en fonction du temps, pour différents couples de valeurs de k_1 et k_2 , sont données ci-après, figure 8.

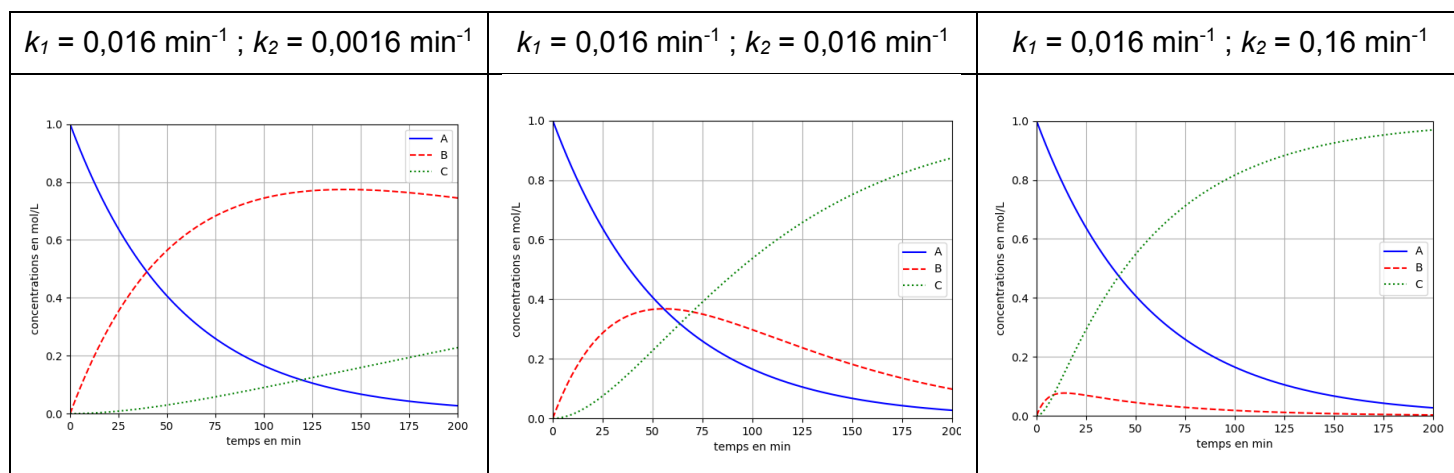


Figure 8. Concentrations en fonction du temps de L, V et P, pour différents couples de valeurs de k_1 et k_2

Q29. Attribuer les courbes (A), (B) et (C) de la figure 8 aux concentrations de L, V et P et **énoncer** un critère sur le rapport k_2/k_1 pour l'optimisation de la synthèse de la vanilline.

La réaction d'oxydation par le dioxygène débute par la formation de l'anion superoxyde O_2^- dont la réactivité peut s'expliquer par la construction du diagramme d'orbitales moléculaires.

Q30. Énoncer les deux critères à respecter pour que deux orbitales puissent interagir.

Q31. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2^- en supposant que l'écart énergétique entre les orbitales 2s et 2p de l'atome d'oxygène est suffisamment grand pour négliger les interactions 2s/2p.

Q32. Schématiser les orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HO).

Q33. Représenter O_2^- selon le formalisme de Lewis et **discuter** de la compatibilité entre la description de la répartition électronique selon le modèle orbitalaire et celui de Lewis.

Q34. Justifier que l'anion superoxyde soit réducteur.

2.b. Étude de l'oxydation de la lignine par le mélange $NaClO$, $NaBr$

Dans un article de Angewandte Chemie, Zirbes et al. dressent un panorama de différentes voies d'oxydation de la lignine² :

² Peroxodicarbonate as a Green Oxidizer for the Selective Degradation of Kraft Lignin into Vanillin, Zirbes et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202219217

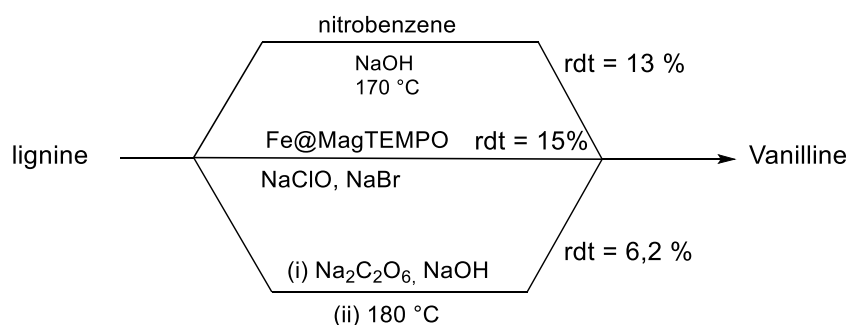


Figure 9. Stratégies d'oxydation de la lignine

La première voie utilise du nitrobenzène dont les pictogrammes associés sont les suivants :



Figure 10. Pictogrammes de sécurité du nitrobenzène

Q35. Indiquer la signification des pictogrammes de sécurité du nitrobenzène et **nommer** le document contenant ce type d'information.

La deuxième voie de synthèse utilise un mélange d'hypochlorite de sodium et de bromure de sodium en présence d'un catalyseur, le Fe@MagTEMPO. Pour identifier l'espèce responsable de l'oxydation de la lignine, on se propose d'étudier la réactivité des ions hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ avec les ions bromure $\text{Br}^-(\text{aq})$ à l'aide des diagrammes *E-pH* du brome et du chlore.

Le tracé du diagramme *E-pH* de l'élément chlore est proposé dans l'**annexe 5**. Les espèces considérées sont $\text{HClO}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}_2(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Par convention, toutes les concentrations des espèces en solution sont égales à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et on se placera à 298 K.

Q36. Identifier les espèces A, B, C et D en justifiant brièvement.

Dans les conditions de pH de l'expérience (prédominance de $\text{ClO}^-(\text{aq})$), le couple à considérer pour l'ion bromure est le couple $\text{BrO}_3^-(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$.

Q37. Tracer la frontière relative à ce couple en conservant les mêmes conventions de tracé que pour l'élément chlore. **Positionner** les domaines de prédominance de $\text{BrO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{Br}^-(\text{aq})$.

Q38. Conclure sur la coexistence de l'ion bromure et de l'ion hypochlorite et **identifier** l'espèce responsable de l'oxydation de la lignine.

On donne en **annexe 6** l'extrait du programme de terminale STL-SPCL relatif à l'oxydo-réduction ainsi que l'énoncé d'une activité proposée aux élèves d'une classe de ce niveau.

Q39. (QP) Identifier dans l'activité quatre questions demandant aux élèves de prendre des initiatives et **expliquer** brièvement pour chacune d'elles, ce qui est attendu de l'élève. **Proposer** pour chacune de ces étapes une aide synthétique pour accompagner les élèves qui en auraient besoin.

Q40. (QP) Proposer et décrire succinctement deux formes de restitution du travail par les élèves autres que la réponse écrite aux questions de l'activité. **Expliquer** leurs avantages pédagogiques.

2.c. Étude de l'oxydation de la lignine par l'ion peroxodicarbonate

L'ion peroxodicarbonate $C_2O_6^{2-}$ peut être obtenu par électrolyse d'une solution de carbonate de sodium à basse température. Les conditions de l'électrolyse sont les suivantes :

« At a maximum current of 3 A, which corresponds to a current density of $955 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the electrolysis of a $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 250 mL Na_2CO_3 solution takes 4 h and 11 min³ ».

Q41. Représenter le schéma de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion peroxodicarbonate $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ (une liaison O-O est présente dans l'édifice $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$). **Écrire** la demi-équation redox associée au couple redox ($\text{C}_2\text{O}_6^{2-} / \text{CO}_3^{2-}$).

Q42. (QP) Rédiger à l'attention d'un élève d'enseignement de spécialité physique-chimie de terminale générale une explication synthétique lui permettant d'élaborer le schéma de Lewis de l'ion carbonate à partir de sa formule brute.

Q43. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel ($i-E$), à 298 K dans les conditions standards, des couples de l'eau et de l'ion CO_3^{2-} en supposant les couples rapides. **Montrer** qu'à température ambiante et sans choix spécifique de l'électrode, l'oxydation de l'ion carbonate n'est pas possible.

On supposera pour la suite que le choix d'une électrode adaptée permet de réaliser l'oxydation de l'ion carbonate en ion peroxodicarbonate.

Q44. Réaliser un schéma de l'électrolyseur et le **légender** en indiquant la nature des électrodes, le sens du courant, les polarités, les demi-équations modélisant les transformations se déroulant à chacune des électrodes (aucun processus redox autre que ceux de l'eau et de l'oxydation de l'ion carbonate ne sera considéré).

Q45. Définir, calculer et commenter le rendement faradique de cette électrolyse en supposant que la transformation des ions carbonate est totale au bout de 4 h 11 min.

Q46. Justifier que l'ion peroxodicarbonate soit qualifié d'oxydant « vert ».

³ Ziogas et al, Peroxodicarbonate: Electrosynthesis and first directions to green industrial applications, Athanassios Ziogas et al, Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 2022

III. Contrôle de l'authenticité des produits vanillés par étude du profil aromatique

L'extrait de vanille est constitué non seulement de vanilline mais également d'autres composés, la complexité du mélange donnant son caractère particulier à l'arôme de vanille par rapport à la vanilline seule.

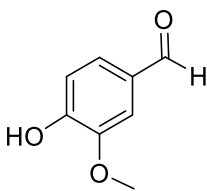
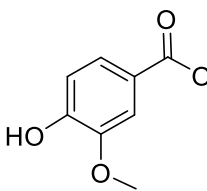
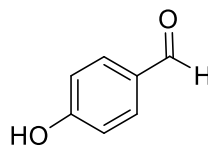
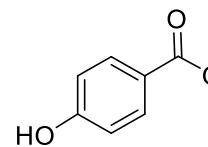
Composé	Vanilline	Acide vanillique	4-hydroxybenzaldehyde	Acide 4-hydroxybenzoïque
Formule				
Teneur (en g pour 100 g d'extrait de vanille)	2,24	0,16	0,11	0,04

Figure 11. Composition d'un extrait de vanille naturelle

Une enquête réalisée par la Direction générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des fraudes (DGCCRF) en 2019 a mis en évidence des pratiques frauduleuses sur le marché de la vanille : de la vanilline de synthèse est ajoutée en proportion importante par rapport à la vanilline provenant des gousses de vanille. Cet ajout de vanilline « synthétique » peut être détecté en étudiant les rapports en teneur des composés cités précédemment mais également en analysant le spectre RMN ^1H de la vanilline présente dans l'échantillon.

1. Détermination des teneurs en vanilline et autres constituants

La chromatographie est l'outil de choix pour identifier et quantifier des espèces présentes dans un mélange. La chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme permet de déterminer la quantité d'un composé dans un mélange. En effet, le détecteur est constitué d'une flamme dans laquelle le composé est dégradé en ions, permettant ainsi l'apparition d'un courant électrique.

Q47. Décrire brièvement le principe général de la chromatographie.

L'intensité du courant électrique, I , mesurée par le détecteur du chromatographe est proportionnelle à la concentration en espèce :

$$I = \beta \cdot C \quad \text{avec } C, \text{ la concentration en espèce.}$$

Le coefficient de réponse β du détecteur dépend de l'espèce considérée. Pour caractériser ce coefficient, plusieurs modèles ont été proposés dont certains prédisent que β est une fonction croissante de la valeur absolue de l'enthalpie standard de combustion.

L'enthalpie standard de combustion d'un composé est définie, dans cette partie, comme l'enthalpie standard de la réaction d'une mole de composé avec du dioxygène gazeux formant CO_2 et H_2O à l'état gazeux.

Q48. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de combustion de l'acide vanillique à l'état solide à l'aide des valeurs d'enthalpie standard de formation tabulées en fin d'énoncé.

Q49. Évaluer l'enthalpie standard de combustion du 4-hydroxybenzaldehyde à l'état solide grâce aux valeurs des enthalpies standard de dissociation tabulées en fin d'énoncé.

L'enthalpie de combustion de la vanilline solide peut être déterminée par des mesures calorimétriques : une masse $m = 1,0$ g de vanilline est placée dans une enceinte fermée en contact avec 200 mL d'eau, initialement à la même température. La vanilline est alors mise à brûler. Après combustion, la température de l'eau s'est élevée de 30 °C.

Q50. Évaluer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de la vanilline solide, en réalisant les approximations nécessaires.

Q51. À partir des valeurs des enthalpies standards des réactions de combustion de ces trois molécules, comparer les coefficients de réponse de ces différentes espèces et **discuter** l'intérêt de la chromatographie en phase gazeuse pour repérer l'ajout de vanilline de synthèse dans de l'extrait de vanille naturelle.

2. Contrôle de l'authenticité par RMN

Les spectres RMN ^1H de la vanilline et de l'acide vanillique sont présentés ci-dessous :

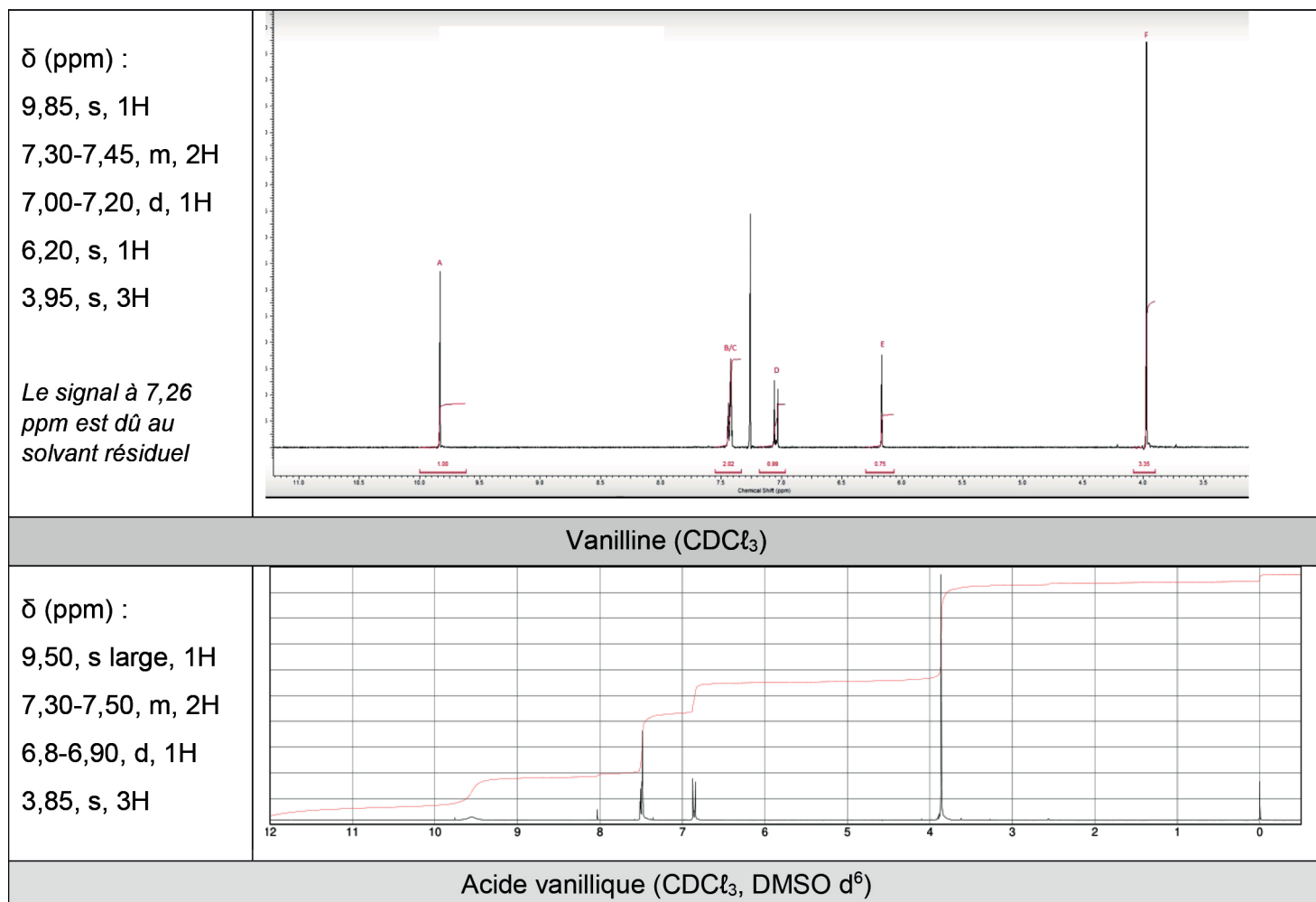


Figure 12. Spectres RMN ^1H (300 MHz) d'une solution de vanilline et d'acide vanillique

Q52. Attribuer les différents signaux du spectre de la vanilline aux noyaux d'hydrogène présents dans sa structure.

Q53. Interpréter le fait que le signal à 6,2 ppm puisse disparaître en présence d'eau lourde D₂O.

Q54. Le rapport massique entre l'acide vanillique et la vanilline peut se calculer à partir du rapport des aires des signaux respectivement à 3,85 ppm pour l'acide vanillique et à 9,85 ppm pour la vanilline. **Justifier** le choix de ces deux signaux et **évaluer** le rapport d'aire moyen attendu.

La RMN ¹H peut être également utilisée pour vérifier l'origine de la vanilline contenue dans un échantillon vanillé. En effet, le rapport atomique entre hydrogène (¹H) et deutérium (²H, noté aussi D) varie en fonction de l'origine de la vanilline, selon qu'elle est obtenue par l'oxydation de la lignine, du guaiacol ou par métabolisme de la plante.

Q55. Proposer une explication à la différence entre les températures d'ébullition de H₂O (100 °C à P = 1,013 bar) et de D₂O (101,3 °C à P = 1,013 bar).

Q56. Expliquer qualitativement pourquoi les transformations chimiques intervenant dans les processus biologiques peuvent induire une évolution de la répartition des atomes d'hydrogène et de deutérium au sein des molécules.

Q57. Justifier succinctement l'emploi de la RMN ¹H quantitative dans le processus d'identification de l'origine de la vanilline.

L'**annexe 7** correspond à une activité de remédiation proposée par un professeur à ses élèves de seconde sur la composition de l'atome. L'enseignant a compilé les erreurs commises par les élèves dans leurs copies et demande à sa classe de les analyser.

Q58. (QP) Rédiger les réponses attendues des élèves pour accomplir la « mission » de l'activité.

✦ FIN DES QUESTIONS ✦



Données numériques

Grandeurs usuelles

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

Valeur approchée du rapport $\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}}$ à 298 K : $\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V}$

Constantes d'acidité à 25 °C

Couples acide/base	pK _A
H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄ ⁻	2,0
H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	7,1
HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	12,1

Couples acide/base	pK _A
H ₂ SO ₄ / HSO ₄ ⁻	- 3,0
HSO ₄ ⁻ / SO ₄ ²⁻	2,1

Couples acide/base	pK _A
CH ₃ CO ₂ H / CH ₃ CO ₂ ⁻	4,8
vanilline / ion vanillinate	7,4
NH ₄ ⁺ / NH ₃	9,2

Potentiels standards à 25 °C

oxydant	réducteur	Potentiel standard (en V)
O ₂ (g)	H ₂ O(l)	1,23
H ⁺ (aq)	H ₂ (g)	0,00
BrO ₃ ⁻ (aq)	Br ⁻ (aq)	1,50
C ₂ O ₆ ²⁻ (aq)	CO ₃ ²⁻ (aq)	estimé à 3,0

Masse molaire de la vanilline

$$M_V = 152,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Énergies des orbitales atomiques de valence de l'atome d'oxygène (Z = 8)

E _{2s} (eV)	- 32,4
E _{2p} (eV)	- 15,9

Capacité thermique de l'eau liquide à P° = 1 bar

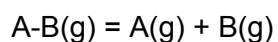
$$C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Enthalpies standard de formation à 298 K

Composé	O ₂ (g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)	Acide vanillique(s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	0	-242	-394	-749

Enthalpies standard de dissociation à 298 K

L'enthalpie standard de dissociation $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ d'une liaison A-B est l'enthalpie standard associée à la transformation :



Liaison	C-H	C-C	C=C	C=C aromatique	O=O	C-O	C=O	O-H	H-H
$\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	415	350	615	505	495	351	727	462	435

Enthalpie de sublimation à 298 K du 4-hydroxybenzaldehyde

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Données spectroscopiques

Table des déplacements chimiques δ du proton entre 0 et 11 ppm⁴

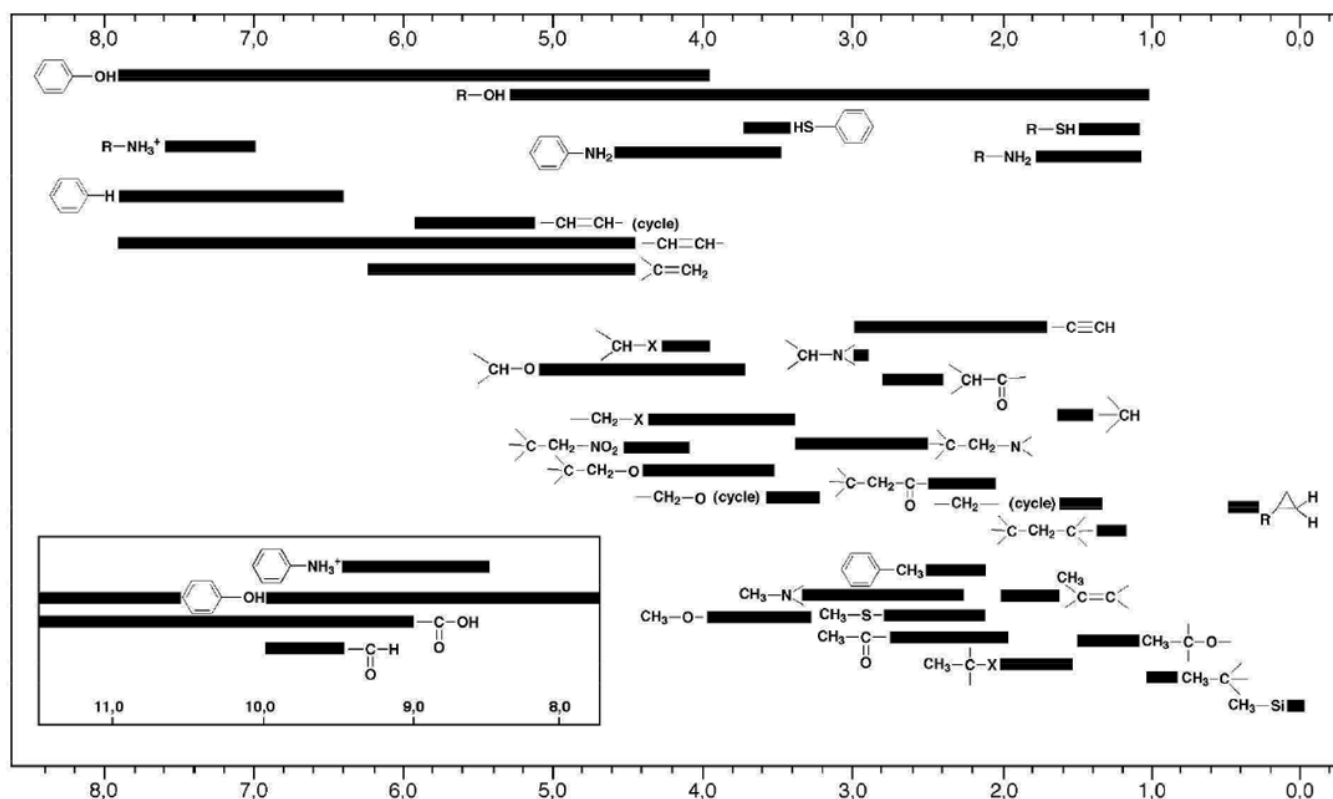


Table de correspondance en spectroscopie infrarouge

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
O-H alcool	3200-3650
N-H amine	3300-3500
C-H	2800-3300
C _{tri} -H aldéhyde	2700-2900
O-H acide carboxylique	2500-3200
C=O ester	1735-1750
C=O aldéhyde et cétone	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison
C=O acide carboxylique	1700-1725
C=C	1620-1690
C=C aromatique	1450-1600
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	1070-1150
C _{tet} -OH (alcools)	1010-1200
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	1050-1300

⁴ Source : <https://chimactiv.agroparistech.fr/fr>

Annexe 1 : Les compétences de la démarche scientifique en première STL-SPCL

4.1 Extraits du programme

Les compétences de la démarche scientifique

Les compétences retenues pour caractériser la démarche scientifique visent à structurer la formation et l'évaluation des élèves. L'ordre de leur présentation ne préjuge en rien de celui dans lequel les compétences seront mobilisées par l'élève dans le cadre d'activités. Quelques exemples de capacités associées précisent les contours de chaque compétence, l'ensemble n'ayant pas vocation à constituer un cadre rigide.

Compétences	Quelques exemples de capacités associées
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> - Énoncer une problématique. - Rechercher et organiser l'information en lien avec la problématique étudiée. - Représenter la situation par un schéma.
Analyser/ Raisonnement	<ul style="list-style-type: none"> - Formuler des hypothèses. - Proposer une stratégie de résolution. - Planifier des tâches. - Évaluer des ordres de grandeur. - Choisir un modèle ou des lois pertinentes. - Choisir, élaborer, justifier un protocole. - Faire des prévisions à l'aide d'un modèle. - Procéder à des analogies.
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> - Mettre en œuvre les étapes d'une démarche. - Utiliser un modèle. - Effectuer des procédures courantes (calculs, représentations, collectes de données etc.). - Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité.
Valider	<ul style="list-style-type: none"> - Faire preuve d'esprit critique, procéder à des tests de vraisemblance. - Identifier des sources d'erreur, estimer une incertitude, comparer à une valeur de référence. - Confronter un modèle à des résultats expérimentaux. - Proposer d'éventuelles améliorations de la démarche ou du modèle.
Communiquer	<p>À l'écrit comme à l'oral :</p> <ul style="list-style-type: none"> - présenter une démarche de manière argumentée, synthétique et cohérente ; utiliser un vocabulaire adapté et choisir des modes de représentation appropriés ; - échanger entre pairs.

Le niveau de maîtrise de ces compétences dépend de l'autonomie et de l'initiative requises dans les activités proposées aux élèves sur les notions et capacités exigibles du programme.

Analyses physico-chimiques

<p>Dosages par étalonnage spectrophotométrique.</p>	<p>- Connaître et utiliser la loi de Beer-Lambert et ses limites.</p> <p>Capacité expérimentale : concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'étalonnage.</p> <p>Capacité numérique : tracer et exploiter une courbe d'étalonnage à l'aide d'un tableur.</p>
---	---

Mesures et incertitudes

[...] En complément du programme de la classe de seconde générale et technologique, les programmes des enseignements de spécialité de la classe de première STL introduisent l'identification des sources d'erreurs ainsi que les notions de justesse et fidélité d'une mesure. L'approche statistique et l'évaluation de l'incertitude associée (type A) sont complétées par l'introduction de la notion de répétabilité. L'évaluation de type B d'une incertitude-type est abordée dans le cas d'une mesure effectuée avec un instrument de mesure dont les caractéristiques sont données.

La différence entre le résultat d'une mesure et la valeur de référence, si elle existe, est appréciée en l'évaluant en nombre d'incertitudes-types

Notions et contenu	Capacités exigibles
<p>Sources d'erreurs.</p> <p>Variabilité de la mesure d'une grandeur physique.</p> <p>Justesse et fidélité.</p> <p>Dispersion des mesures, incertitude-type sur une série de mesures.</p> <p>Incertitude-type sur une mesure unique.</p> <p>Expression du résultat.</p> <p>Valeur de référence.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier les principales sources d'erreurs lors d'une mesure. - Exploiter des séries de mesures indépendantes (histogramme, moyenne et écart-type) pour comparer plusieurs méthodes de mesure d'une grandeur physique, en termes de justesse et de fidélité. - Procéder à une évaluation de type A d'une incertitude-type. - Procéder à une évaluation de type B d'une incertitude-type pour une source d'erreur en exploitant une relation fournie et/ou les notices constructeurs. - Exprimer un résultat de mesure avec le nombre de chiffres significatifs adaptés et l'incertitude-type associée. - Discuter de la validité d'un résultat en comparant la différence entre le résultat d'une mesure et la valeur de référence d'une part et l'incertitude-type d'autre part. <p>Capacités numériques :</p> <p>À l'aide d'un tableur ou d'un programme informatique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - traiter des données expérimentales ; - représenter les histogrammes associés à des séries de mesures.

4.2 Activité expérimentale⁵

ACTIVITÉ 2 : L'eau de Dakin


Fiches liées à cette séquence :

- ▶ Fiche de synthèse Séquence 5
- ▶ Fiche méthode Spectrophotométrie

L'eau de Dakin est un liquide antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. Sa couleur rose est due aux ions permanganate présents en solution aqueuse.

On se propose de vérifier la teneur en permanganate de potassium figurant sur l'étiquette du flacon.

DOCUMENT 1 : Etiquette d'un flacon d'eau de Dakin



SOLUTE DE DAKIN STABILISE COOPER

COMPOSITION

Principes actifs
Hypochlorite de sodium0,500 g de chlore actif pour 100 mL

Principes non actifs
Permanganate de Potassium0,0010g pour 100 mL
Dihydrogénophosphate de sodium dihydratéExcipient
Eau purifiée.....Excipient

INDICATIONS THERAPEUTIQUES :
Antiseptique local préconisé dans l'antiseptie de la peau, des muqueuses et des plaies. Usage externe.

MODE D'EMPLOI
Posologie habituelle : en application cutanée sans dilution, soit en lavages, en bains locaux ou en irrigation, soit en compresses imbibées ou en pansements humides.
Les flacons doivent être conservés fermés dans des endroits frais et à l'abri de la lumière.
Une fois ouvert, la stabilité du soluté est réduite à deux mois.

1. A partir d'une solution mère S_0 de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) à la concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, préparer une échelle de teintes constituée de 5 solutions S_i de concentration molaire C_i .

N° fiole	1	2	3	4	5
$C_i (\times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00

2. Tracer le spectre de l'absorbance A_5 de la solution S_5 en fonction de la longueur d'onde λ . Quelle information peut-on déduire de ce résultat expérimental ?
3. Mesurer l'absorbance A_i de chacune des solutions de concentration C_i dans les conditions expérimentales déduites de la question 2.
4. Tracer la courbe $A_i = f(C_i)$
5. Déterminer la concentration molaire en ions permanganate dans la solution commerciale de Dakin.
6. Comparer ce résultat expérimental avec les données fournies sur l'étiquette du flacon puis conclure.

⁵ Source : STL-SPCL les collections numériques (<https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/>)

Annexe 2 : Extraits de programme autour de la notion de solvant

5.1 Cycle 4

Décrire la constitution et les états de la matière	
Concevoir et réaliser des expériences pour caractériser des mélanges. Estimer expérimentalement une valeur de solubilité dans l'eau. - Solubilité. - Miscibilité. - Composition de l'air	Ces études sont l'occasion d'aborder la dissolution de gaz (notamment celle du CO ₂) dans l'eau au regard de problématiques liées à la santé et l'environnement. Ces études peuvent prendre appui ou illustrer les différentes méthodes de traitement des eaux (dépollution, purification, désalinisation...). Elles permettent de sensibiliser les élèves au traitement des solutions avant rejet.

Remarque : les termes solution et solvant sont absents du programme

5.2 Seconde

A) Description et caractérisation de la matière à l'échelle macroscopique	
Les solutions aqueuses, un exemple de mélange. Solvant, soluté. Concentration en masse, concentration maximale d'un soluté.	Identifier le soluté et le solvant à partir de la composition ou du mode opératoire de préparation d'une solution. Distinguer la masse volumique d'un échantillon et la concentration en masse d'un soluté au sein d'une solution. Déterminer la valeur de la concentration en masse d'un soluté à partir du mode opératoire de préparation d'une solution par dissolution ou par dilution. <i>Mesurer des masses pour étudier la variabilité du volume mesuré par une pièce de verrerie ; choisir et utiliser la verrerie adaptée pour préparer une solution par dissolution ou par dilution.</i>

Remarque : les activités expérimentales support de la formation sont indiquées en italique.

5.3 Première

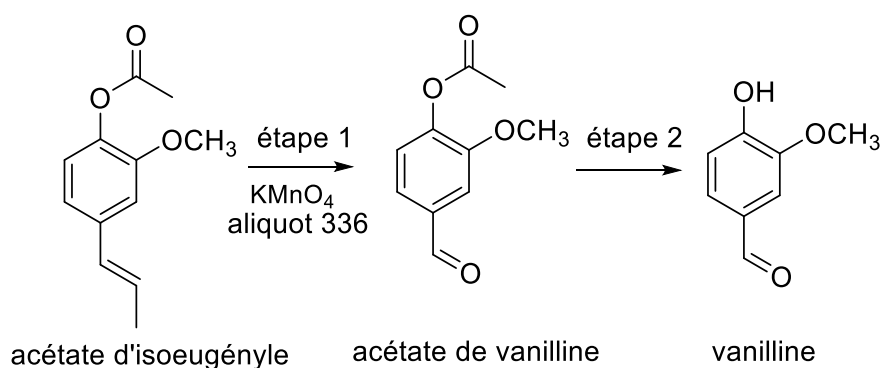
B) De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques	
Cohésion dans un solide. Modélisation par des interactions entre ions, entre entités polaires, entre entités apolaires et/ou par pont hydrogène.	Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.
Dissolution des solides ioniques dans l'eau. Équation de réaction de dissolution.	Expliquer la capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et à solvater les ions. Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau par une équation de réaction, en utilisant les notations (s) et (aq). Calculer la concentration des ions dans la solution obtenue.

<p>Extraction par un solvant. Solubilité dans un solvant. Miscibilité de deux liquides.</p>	<p>Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités.</p> <p><i>Comparer la solubilité d'une espèce solide dans différents solvants (purs ou en mélange).</i></p> <p>Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide à partir des valeurs de solubilités de l'espèce chimique dans les deux solvants.</p> <p><i>Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.</i></p>
---	--

Remarque : les activités expérimentales support de la formation sont indiquées en italique.

Annexe 3 : Protocole adapté de l'épreuve pratique des ONC 2001

Le schéma de la manipulation est le suivant (un seul isomère de l'acétate d'isoeugényle est représenté) :



Protocole de l'étape 1 :

Dans un erlenmeyer, introduire quantitativement

- Une masse $m_1 = 3,8$ g de permanganate de potassium KMnO_4
- Une masse $m_2 = 3,8$ g de sulfate de magnésium hydraté ($\text{MgSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$)
- Un volume $V_1 = 0,1$ L d'eau distillée
- Un volume $V_2 = 0,1$ L de dichlorométhane CH_2Cl_2
- À l'aide d'une pipette jetable, introduire 6 gouttes d'aliquot 336.

Sous agitation magnétique, introduire progressivement et quantitativement une masse $m_3 = 2,0$ g d'acétate d'isoeugényle et en fin d'addition, rincer les parois de l'erlenmeyer avec environ 5 mL d'eau et 5 mL de dichlorométhane. Maintenir l'agitation magnétique pendant 15 min.

Observer l'évolution du contenu de l'erlenmeyer.

Sous pression réduite, filtrer le contenu de l'erlenmeyer (attention, la filtration peut être lente).

Rincer avec 25 mL de dichlorométhane.

Au contenu de la fiole à vide, ajouter goutte à goutte une solution d'hydrogénosulfite de sodium à 10 % en masse jusqu'à disparition de la couleur brune. Transvaser le contenu de la fiole dans une ampoule à décanter.

Identifier les deux couches et noter leur position. Recueillir la majeure partie de la phase organique dans un erlenmeyer de 500 mL sec et laisser la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter.

Extraire le contenu de la phase aqueuse par 20 mL de dichlorométhane. Noter la position des deux couches et les identifier.

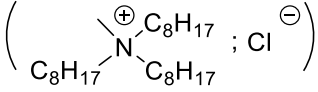
Rassembler les phases organiques.

Sécher la phase organique.

Éliminer le solvant.

La masse obtenue de solide vaut $m = 1,5$ g.

Données utiles :

Nom	M (g·mol ⁻¹)	d à 25°C	Températures de changement d'état	Solubilités
Acétate d'isoeugényle C ₁₂ H ₁₄ O ₃	206		$T_{\text{fus}} = 80$ °C	Soluble dans le dichlorométhane, l'acétone. Insoluble dans l'eau
Acétate de vanilline C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194		$T_{\text{fus}} = 78$ °C	Soluble dans le dichlorométhane, l'acétone, l'éthanol. Peu soluble dans l'eau
Permanganate de potassium KMnO ₄	158			Soluble dans l'eau Insoluble dans le dichlorométhane
Éthanal	44			Soluble dans l'eau Peu soluble dans le dichlorométhane
Dioxyde de manganèse MnO ₂	87			Insoluble dans l'eau et dans le dichlorométhane
Sulfate de magnésium heptahydraté MgSO ₄ , 7 H ₂ O	246			Soluble dans l'eau Insoluble dans le dichlorométhane
Hydroxyde de magnésium Mg(OH) ₂	58			Insoluble dans l'eau et dans le dichlorométhane
Aliquot 336 C ₂₅ H ₅₄ ClN 	404			Soluble dans l'eau, le dichlorométhane et l'acétone
Acétone C ₃ H ₆ O	58	0,78	$T_{\text{eb}} = 56$ °C	Miscible à l'eau en toutes proportions
Ethanol C ₂ H ₆ O		0,79	$T_{\text{eb}} = 78$ °C	Miscible à l'eau en toutes proportions
Dichlorométhane CH ₂ Cl ₂	85	1,4	$T_{\text{eb}} = 40$ °C	Non miscible à l'eau

Annexe 4 : Les douze principes de la chimie verte (d'après le site du CEA)

Prévenir la pollution à la source : c'est imaginer un procédé chimique qui évite la production de futurs résidus qui deviendront des déchets.

Economiser la matière première : l'économie d'atomes, c'est être capable, au sein d'une même matière première, de récupérer toutes les molécules utilisables pour diverses applications dans l'énergie, la cosmétique, l'agro-alimentaire. Il faut pour cela des outils de séparation très puissants.

Travailler dans des conditions plus sûres : c'est envisageable grâce à l'utilisation de conditions opératoires douces (température ambiante, faible pression...) et l'utilisation préférentielle de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.

Concevoir des produits chimiques moins toxiques : il faut mettre au point de nouvelles molécules à la fois plus efficaces et non toxiques. L'innocuité est évaluée par des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.

Utiliser des solvants non toxiques : c'est rechercher des alternatives aux solvants organiques toxiques et polluants, tels que le benzène, le chloroforme, le dichlorométhane, le trichloréthylène, produits chimiques de sinistre réputation.

Economiser de l'énergie : c'est limiter les dépenses énergétiques et mettre au point de nouveaux matériaux efficaces pour le stockage de l'énergie. C'est aussi rechercher de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone pour générer de faibles émissions de gaz à effet de serre.

Utiliser des ressources renouvelables : c'est préférable à l'utilisation de ressources fossiles. La biomasse, qui représente l'ensemble de la matière organique qui compose les plantes, les arbres, les déchets animaux, agricoles ou urbains, peut judicieusement servir de matière première renouvelable. Dans le même esprit, ce concept peut être étendu à l'utilisation d'énergies renouvelables.

Réduire l'utilisation de molécules intermédiaires : c'est préférer (lorsque c'est possible) mettre en œuvre des réactions directes. En effet, les étapes intermédiaires consomment des produits chimiques qui vont, fatalement devenir des déchets.

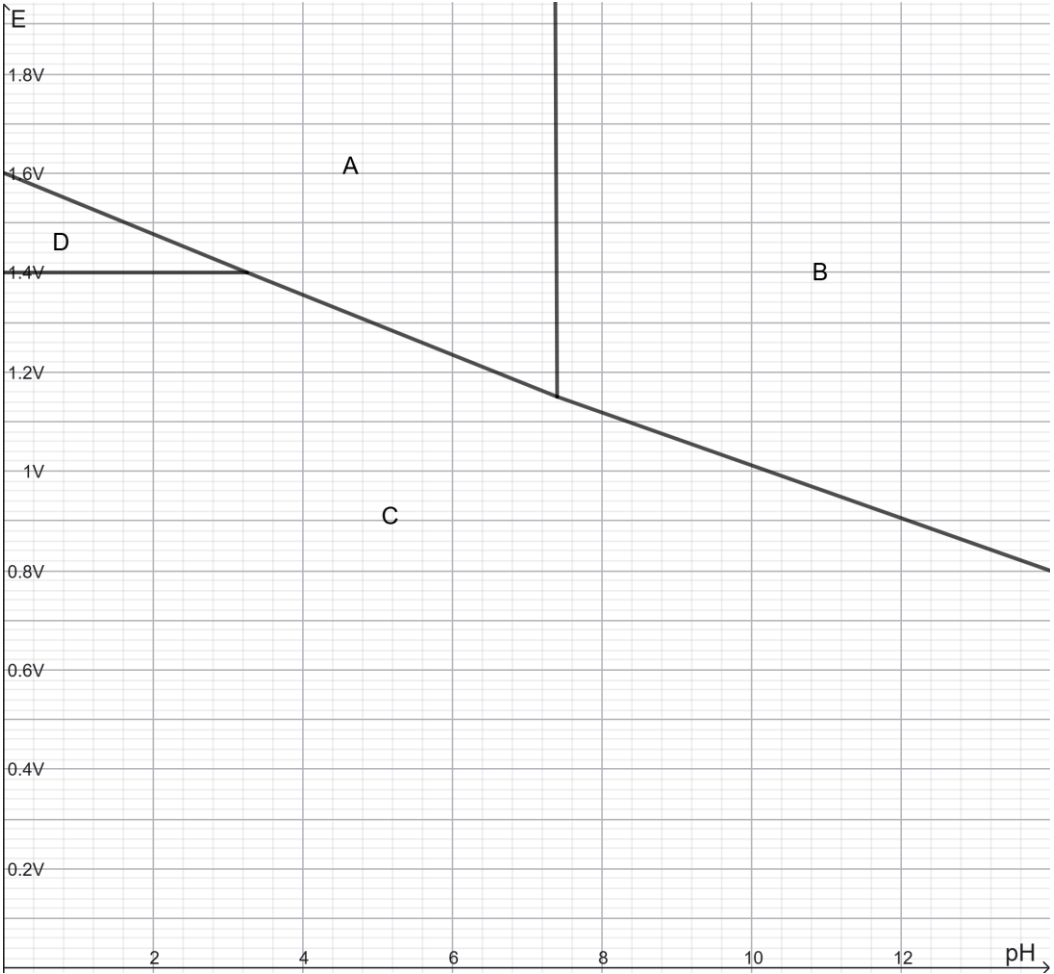
Préférer les procédés catalytiques aux procédés classiques : un catalyseur est une substance rajoutée à une solution chimique et qui rend possible une réaction chimique. Il accélère la vitesse de réaction en abaissant l'énergie nécessaire à apporter pour que deux molécules réagissent entre elles. Le catalyseur sort inchangé du processus chimique, il est donc recyclable.

Concevoir un produit chimique en vue de sa dégradation finale : un produit chimique finira irrémédiablement par devenir un déchet. Lorsque cela est possible, il vaut mieux le concevoir avec l'idée que tout ou partie du déchet qu'il va devenir peut être recyclé. Il doit de plus être conçu de manière à ce que sa dégradation future, naturelle ou accélérée, ne conduise pas à la création de sous-produits dangereux.

Analyser en temps réel les produits chimiques et leur empreinte dans l'environnement : c'est prévenir la pollution, en contrôlant le suivi direct des réactions chimiques. Il faut être capable de détecter et de quantifier la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques, même à l'état de traces.

Développer une chimie fondamentalement plus sûre : c'est choisir judicieusement les matières premières chimiques pour prévenir les accidents, explosions, incendies et les émissions de composés dangereux. La forme du produit chimique est en outre importante : une molécule gazeuse diffuse plus dans l'environnement que la même molécule sous forme solide...

Annexe 5 : Diagramme potentiel-pH de l'élément chlore ($C = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)



Annexe 6 : La loi de Nernst en terminale STL-SPCL

Extrait de programme

Oxydo-réduction	
Réaction d'oxydo-réduction. Tests d'identification. Électrode de référence : électrode standard à hydrogène (ESH). Potentiel, potentiel standard. Relation de Nernst. Quotient de réaction, constante d'équilibre. Blocage cinétique. Titrages redox directs et indirects.	- Écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en milieu acide ou basique. - Connaître les tests d'identification des aldéhydes (liqueur de Fehling et miroir d'argent). - Définir l'électrode standard à hydrogène comme une demi-pile de référence permettant de déterminer le potentiel d'un couple redox correspondant à une autre demi-pile. - Déterminer le potentiel d'un couple donné en utilisant la relation de Nernst, la composition du système étant donnée. - Prévoir l'influence des concentrations sur la valeur du potentiel d'un couple. - Calculer une constante d'équilibre à partir des potentiels standard.

Activité : Vérification de la loi de Nernst⁶

Objectif : Vérifier la relation entre le potentiel d'un couple redox et la concentration des ions intervenant dans sa demi-équation électronique.

Nous choisissons de travailler avec le couple $\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}$.

DOCUMENT : Matériel et produits à disposition

- Bêchers de 100 mL
- Fioles jaugées de 100,0 mL
- Pipettes jaugées de 10,0 mL + propipette
- Potentiomètre + câbles
- Électrode d'argent
- Électrode de platine
- Solution de nitrate d'argent à 10^{-1} mol/L

Donnée : $E^\circ_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V}$

1. Rédiger un protocole expérimental permettant de retrouver la relation mathématique existant entre la concentration et le potentiel du couple $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$.
2. Après concertation avec le professeur et le reste de la classe, réaliser les manipulations et mesures.
3. Noter vos mesures dans un tableau.
4. Tracer, à l'aide d'un logiciel de traitement des données, le graphe $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = f(\log [\text{Ag}^+])$.
5. Modéliser la courbe obtenue.
6. Imprimer la courbe et la modélisation.
7. Déduire de la modélisation le potentiel standard du couple Ag^+/Ag : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$.
8. Montrer que la loi de Nernst est vérifiée.

⁶ Source : STL-SPCL les collections numériques (<https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/>)

Annexe 7 : Activité d'analyse d'erreurs en classe de seconde

	Analyse d'erreurs
	Evaluation des connaissances

Mission

Votre mission : pour chaque question de l'évaluation, repérer la ou les erreurs dans la copie et expliquer en quoi ce sont des erreurs. Proposer les réponses correctes ou pistes d'amélioration. La réponse pourra prendre la forme d'un tableau.

Déroulement du travail :

Travailler en groupe de 4 : analyser la copie

Lors de la mise en commun, chaque groupe désignera un porte-parole chargé de présenter une erreur analysée à la classe.

Énoncé de l'évaluation

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène et constitue 25,7 % de sa masse. En revanche, il n'est présent qu'en relativement faible quantité dans la matière constituant le vivant.

L'écriture conventionnelle de son noyau est la suivante : ${}_{14}^{28}\text{Si}$

Données :

Masse d'un nucléon : $m_{\text{nucléon}} = 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg ;

Rayon de l'atome : $r_{\text{atome}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ m ;

Rayon du noyau : $r_{\text{noyau}} = 3,6 \cdot 10^{-15}$ m.

Questions :

1. Donner la composition du noyau de l'atome de silicium.
2. Calculer la masse d'un atome de silicium.
3. Comparer l'ordre de grandeur des rayons de l'atome de silicium et de son noyau.
4. Écrire la configuration électronique de l'atome de silicium.

Copie d'élève support de l'activité

1. La composition du noyau de l'atome est 28 protons et 14 électrons.

2. La masse d'un atome est égale à la somme de la masse de ses nucléons :

$$m_{\text{atome}} = A \times m_{\text{nucléon}}$$

Pour le silicium, il y a 28 nucléons, donc $m_{\text{atome}} = 28 \times 1,67 \cdot 10^{-27} = 46,76 \cdot 10^{-27}$.

La masse d'un atome de silicium est de $4,676 \cdot 10^{-28}$.

3. Pour calculer l'ordre de grandeur des rayons de l'atome de silicium, on fait

$$\frac{r_{\text{noyau}}}{r_{\text{atome}}} = \frac{3,6 \cdot 10^{-15}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 3,27 \cdot 10^{-5} \text{ m.}$$

L'atome est alors $3,27 \cdot 10^{-5}$ fois plus grand que son noyau.

4. La configuration électronique du silicium s'écrit $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^4$.