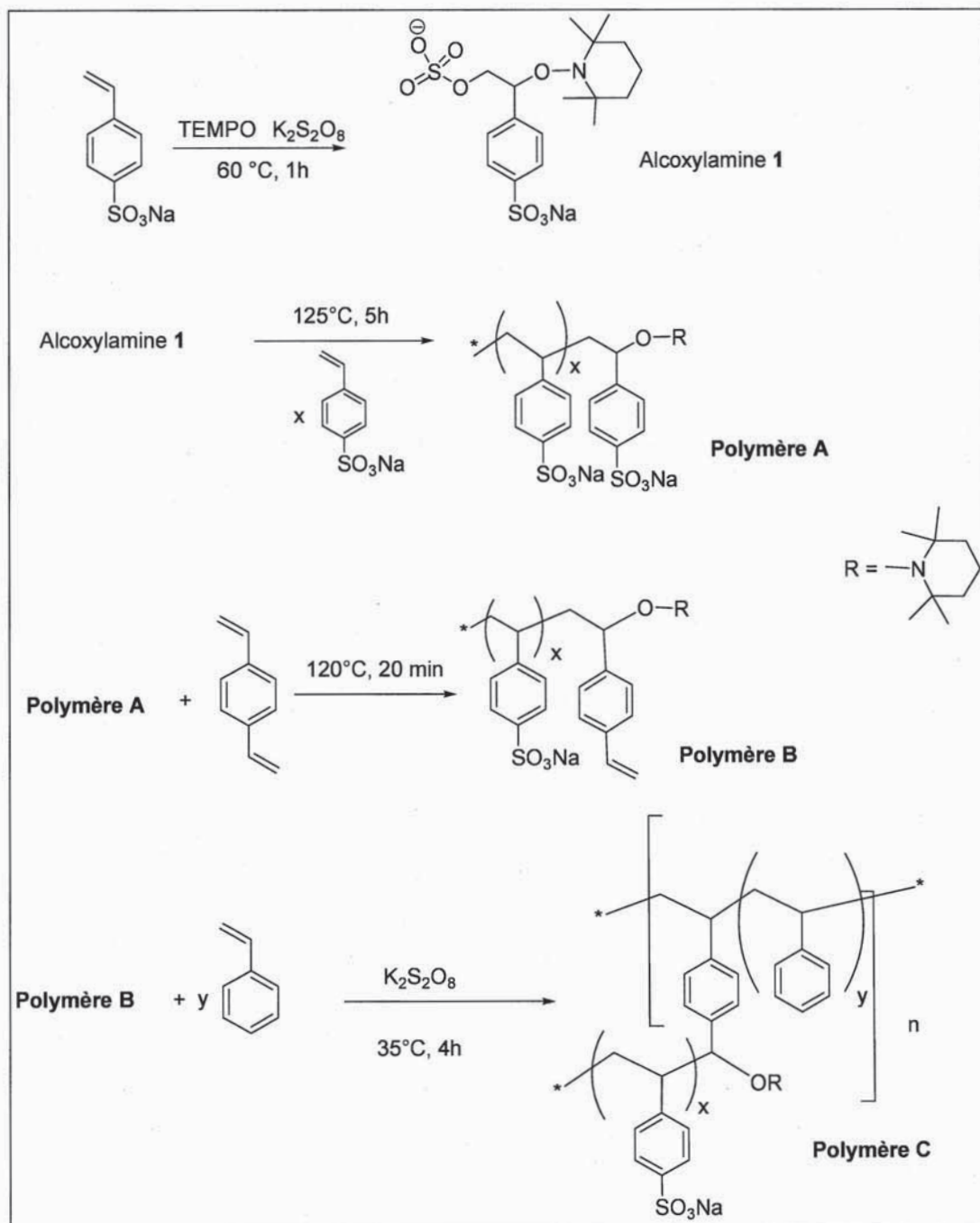


E.II.5 Synthèse du copolymère

La synthèse du copolymère est décrite dans le schéma E ci-dessous :



E.II.5.a Écrire le mécanisme de la formation de l'alcoxyamine 1.

E.II.5.b Dans les trois étapes de polymérisations successives pour obtenir les polymères A, B et C, quelles sont les polymérisations effectuées selon un processus de polymérisation radicalaire vivante ?

E.II.5.c Expliquer pourquoi, dans la dernière étape de polymérisation, il faut ajouter du peroxydisulfate de potassium.

Tournez la page S.V.P.

E.II.6 Synthèse du 4-vinylsulfonate de sodium

La synthèse peut être effectuée à partir de l'éthylbenzène en trois étapes selon le schéma F ci-dessous

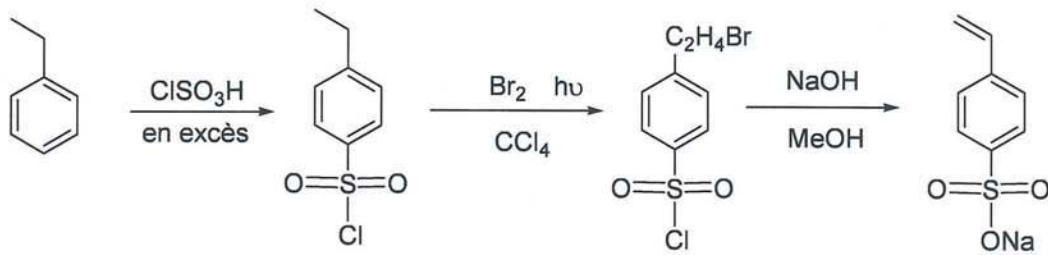


Schéma F

- E.II.5.a Indiquer, pour chaque étape, le type de réaction mis en jeu.
- E.II.5.b Proposer un mécanisme pour la première étape.
- E.II.5.c Pour la deuxième étape, préciser quel sera l'isomère obtenu majoritairement.

F. Un exemple d'accumulateur : la batterie lithium-ion

Une batterie lithium-ion (figure 4) fonctionne sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative en graphite avec insertion de lithium et une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition incorporant des ions lithium tel que Li_xCoO_2 .

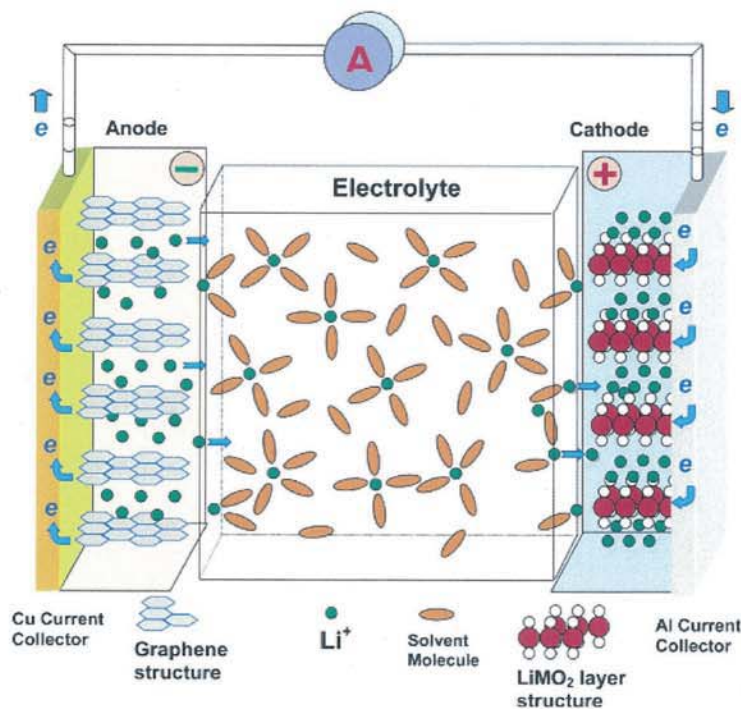


Figure 4 : Batterie au lithium avec des matériaux d'insertion comme électrode (d'après Kang Xu, Chemical Review, 2004, Vol. 104, pp 4303 – 4417)

Dans l'électrode positive, des ions lithium sont insérés dans la phase cristalline de l'oxyde de cobalt (CoO_2), permettant ainsi de compenser la charge lors du processus redox au niveau du cobalt. La structure du matériau est intermédiaire entre les structures LiCoO_2 et CoO_2 .

- F.1 Indiquer le nombre d'oxydation du cobalt pour ces deux valeurs limites.
- F.2 Écrire l'équation de la réaction réversible de charge et décharge pour cette électrode.

F.3 La structure cristalline de LiCoO_2 est décrite comme une structure cubique à faces centrées en anions O^{2-} avec tous les sites octaédriques occupés pour moitié par les cations lithium et l'autre moitié par les ions cobalt. Représenter une maille cubique à faces centrées et indiquer la position de tous les sites octaédriques.

F.4 Calculer le rapport minimal $\rho = \frac{r_+}{r_-}$ entre les rayons des cations et des anions et vérifier la validité de cette condition pour la structure considérée.

Propres et inépuisables, les énergies renouvelables représentent une solution idéale pour les besoins énergétiques de la planète. Cependant, elles constituent un défi scientifique et technologique pour le 21^{ème} siècle, qui mobilise de nombreux chercheurs et ingénieurs. Les travaux sur la conversion photoélectrique pour transformer l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique associent physiciens et chimistes pour le développement de cellules photovoltaïques fiables et performantes. Plusieurs technologies déjà sur le marché sont basées sur les propriétés de semi-conducteur du silicium ou de systèmes hybrides inorganiques – organiques. Cette dernière partie va traiter de l'apport de la chimie pour l'obtention des matériaux nécessaires au développement des cellules photovoltaïques.

G.1 Le silicium semi-conducteur.

Les cellules photovoltaïques à base de silicium sont obtenues en créant une jonction P-N entre des semi-conducteurs de type P (déficit d'électrons) et N (excès d'électrons). Sous l'action de la lumière, il y a formation d'une paire électron – trou et l'action du champ électrique créé par la jonction P-N permet une séparation des charges. Le courant électrique résulte de la migration des charges chacune de leur côté.

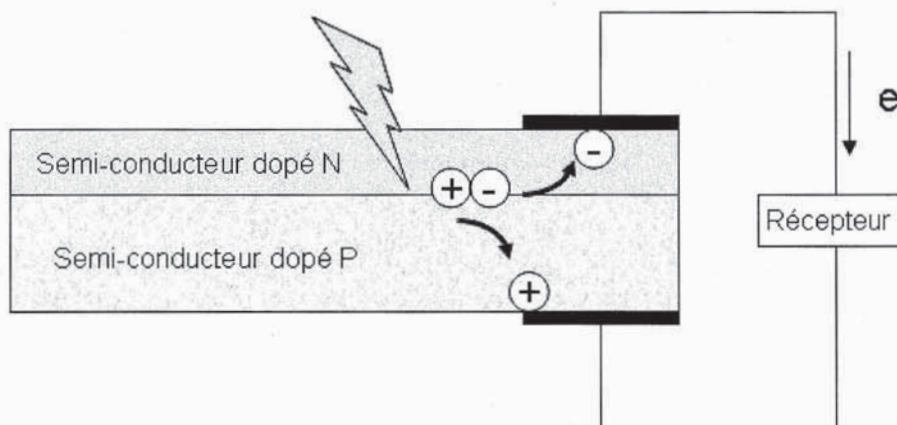


Figure 5 : Illustration schématique du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de silicium.

- G.1.1 Le silicium cristallise dans une structure de type diamant. Décrire cette structure à l'aide d'un schéma.
- G.1.2 Le paramètre de maille a est égal à 543 pm. Calculer la densité du silicium.
- G.1.3 Indiquer à quoi correspondent la bande de valence, la bande de conduction et la bande interdite dans la théorie des bandes pour un semi-conducteur comme le silicium.
- G.1.4 Le silicium peut être dopé P ou N en faisant diffuser du gaz phosphine (PH_3) ou diborane (B_2H_6) dans du silicium fondu. Indiquer à quoi correspond le dopage du silicium et quel type de dopage sera obtenu en fonction du gaz utilisé.
- G.1.6 Préciser à quoi correspond la formation d'une paire électron-trou sous l'action d'un rayon lumineux. Déterminer la valeur limite de la longueur d'onde du rayon lumineux pour que soit créée une paire électron-trou si la bande interdite est de 1,1 eV.

G.II Les cellules de type Grätzel.

Les cellules photovoltaïques inventées par le Prof. Grätzel sont inspirées de la photosynthèse et dissocient l'absorption de la lumière et la séparation des charges. La cellule est composée d'un semi-conducteur à large bande interdite tel que le dioxyde de titane TiO_2 ($\Delta E = 3,2 \text{ eV}$) recouvert d'un colorant organique sous forme d'une couche monomoléculaire et d'un électrolyte contenant des ions iodure. Le colorant absorbe la lumière en donnant un état excité noté S^* et éjecte un électron dans la bande de conduction de TiO_2 en donnant un état S^+ . Les ions iodure sont oxydés par S^+ . Les ions triiodure I_3^- formés migrent vers la cathode où ils sont réduits par les électrons provenant de la photo-anode lorsque la pile débite.

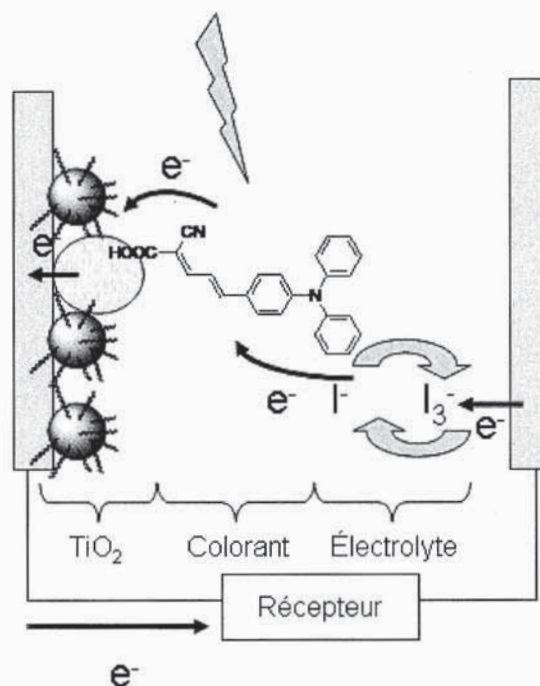


Figure 6 : Illustration schématique du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque de type Grätzel (d'après T. Umeyama et H. Imahori, *Energy & Environmental Science*, 2008, vol.1, pp 120 -133).

- G.II.1 Indiquer très brièvement à quoi correspond la photosynthèse effectuée par les plantes. Écrire l'équation de la réaction généralement admise.
- G.II.2 Décomposer chacune des étapes décrites dans la figure 8 en écrivant les équations des différentes réactions redox qui interviennent.
- G.II.3 Approche théorique de la synthèse des colorants

Des dérivés de la triphénylamine (schéma G) qui comportent une partie linéaire conjuguée ont été récemment utilisés comme colorant dans des cellules de type Grätzel.

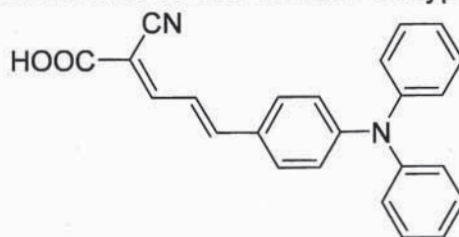


Schéma G : dérivé de la triphénylamine utilisé comme colorant dans des cellules de type Grätzel.

Pour que le système fonctionne il faut que les énergies des niveaux HO et BV du colorant soient respectivement plus bas que le niveau imposé par le couple I_3^- / I^- et plus élevé que le niveau de Fermi de TiO_2 . Les niveaux de la HO et BV pour la partie linéaire conjuguée peuvent être prédits par une approche théorique telle que la théorie de Hückel.

- G.II.3.a Donner la définition d'un système conjugué linéaire.
- G.II.3.b Indiquer à quoi correspondent les niveaux HO et BV.
- G.II.3.c Préciser les approximations faites dans la méthode de Hückel.
- G.II.3.d Pour un polyène linéaire à n atomes de carbone, les énergies des orbitales moléculaires sont données dans le modèle de Hückel par la relation :

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos\left[\frac{p\pi}{n+1}\right]$$

α et β sont respectivement les intégrales coulombienne et d'échange ; p est un entier compris entre 1 et n.

Déterminer les énergies de la HO et la BV pour le buta-1,3-diène et l'hexa-1,3,5-triène et comparer les écarts énergétiques pour ces deux molécules.

- G.II.3.e Grâce au résultat précédent, indiquer comment varie la couleur d'un système conjugué de plus en plus étendu.
- G.II.3.f Expliquer comment varie le potentiel d'oxydation du couple S^+/S d'un système conjugué si le niveau de la HO de S augmente. Que peut-il se passer vis-à-vis de la cellule de Grätzel si le système conjugué est trop long ?
- G.II.3.f Pour moduler les niveaux de la HO et BV des groupes donneurs (D) ou accepteurs (A) d'électrons peuvent être ajoutés. Préciser quels effets vont avoir respectivement les groupements D et A sur les niveaux de la HO et BV.
- G.II.3.g Dans la structure considérée (schéma G) quelles sont les fonctions qui jouent le rôle de donneur et d'accepteur d'électrons vis-à-vis de la partie polyène ?

G.II.4 Synthèse d'un dérivé de la triphénylamine.

L'ester méthylique du composé acide cible est obtenu en trois étapes à partir de la triphénylamine comme indiqué sur le schéma H ci-dessous.

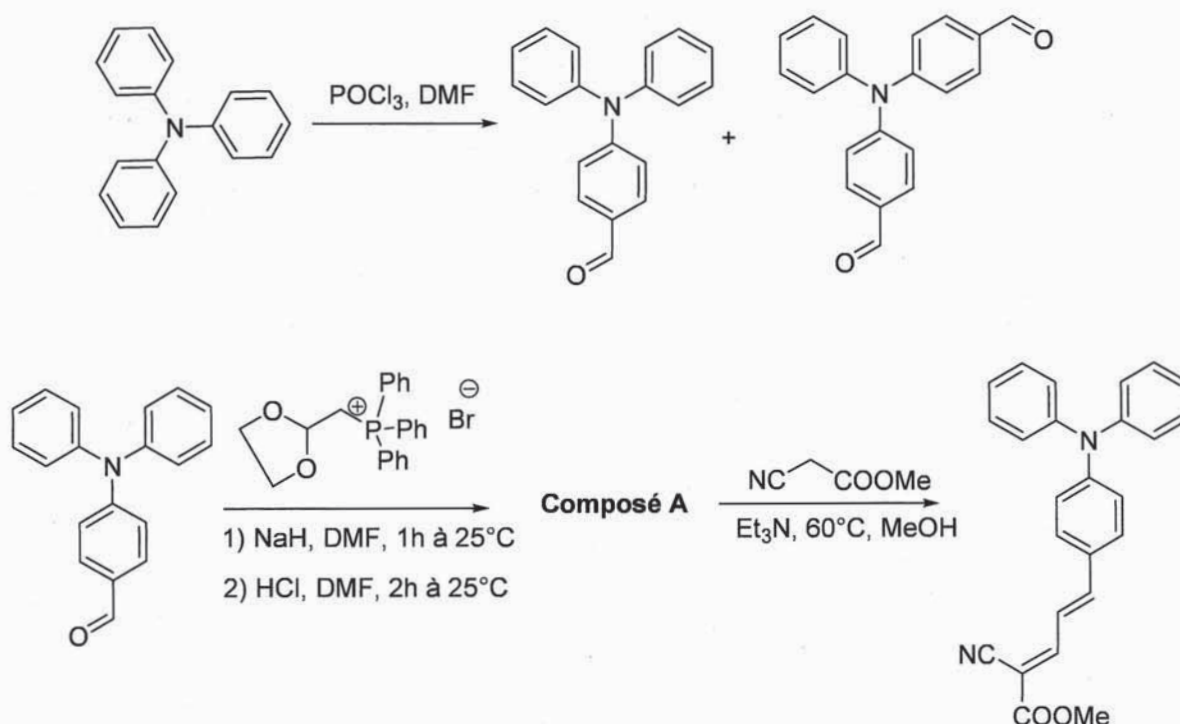


Schéma H : synthèse du dérivé étendu de la triphénylamine

G.II.4.a La première étape est une réaction de Vilsmeier-Haack conduisant à un mélange de deux produits qui sont séparés par une chromatographie sur colonne avec du gel de silice comme phase stationnaire et un mélange d'acétate d'éthyle et de cyclohexane comme éluant. Une étude par chromatographie sur couche mince (CCM) montre qu'en utilisant un mélange de 10 mL de cyclohexane avec 2 mL d'acétate d'éthyle, les rapports frontaux (R_f) des deux composés sont respectivement 0,7 et 0,3 pour le mono et dialdéhyde.

G.II.4.a.1 Proposer un protocole détaillé permettant de réaliser une CCM. Cette CCM doit permettre de comparer le produit récupéré à l'issue d'une synthèse au même produit acheté dans le commerce. On expliquera soigneusement :

- la préparation de la cuve,
- la préparation de la plaque,
- l'élution,
- la révélation,
- la mesure des rapports frontaux.

G.II.4.a.2 Faire un schéma de la plaque CCM obtenu lors de l'expérience décrite ci-dessus.

G.II.4.b La synthèse du composé **A** se déroule en deux parties effectuées successivement dans le même réacteur comme décrit ci-dessous.

Un tricol maintenu sous diazote contenant une suspension d'hydrure de sodium NaH (250 mg, 0,01 mol) dans 5 mL de DMF (diméthylformamide, solvant) est refroidie à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A l'aide d'une ampoule de coulée isobare, le sel de phosphonium (4,3 g, 0,01 mol) dissous dans 15 mL de DMF est additionné goutte ; le dégagement gazeux doit être contrôlé. Après l'addition, on laisse le mélange revenir à température ambiante et l'agitation est maintenue 15 min. Le triphénylamine monoaldéhyde (2,7 g, 0,01 mol) dissous dans 20 mL de DMF est additionné avec un goutte à goutte assez rapide et l'agitation est maintenue pendant une heure à température ambiante. On ajoute alors prudemment 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis à nouveau 30 mL de la solution acide ; le mélange est maintenu 2 h sous agitation à température ambiante. Le composé organique extrait avec de l'éther diéthylique est lavé avec une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium puis deux fois à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé pour donner un solide jaune qui est recristallisé dans l'éthanol.

G.II.4.b.1 Parmi les compétences exigibles du programme de spécialité de la classe de terminale S, on trouve :

- réaliser les opérations suivantes : lavage d'une phase organique, séchage d'une phase organique liquide, extraction liquide-liquide, séchage d'un solide, recristallisation.
- Appliquer les consignes de sécurité.
- Justifier les opérations d'un protocole à partir de données physico-chimiques (température de changement d'état, solubilité, pH, densité).

Illustrer ces différentes notions en décrivant avec un langage adapté à une classe de terminale les opérations citées dans les deux dernières phrases du protocole ci-dessus.

G.II.4.b.2 Donner la structure du réactif obtenu par addition d'hydrure de sodium sur le sel de phosphonium.

G.II.4.b.3 Indiquer la nature du dégagement gazeux.

G.II.4.b.4 Préciser le nom de la réaction effectuée.

G.II.4.b.5 Donner la formule semi-développée du composé **A**.

Fin du sujet

NE RIEN ÉCRIRE DANS CE CADRE

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

Académie : _____ Session : _____

Concours : _____

Spécialité/option : _____ Repère de l'épreuve : _____

Intitulé de l'épreuve : _____

NOM : _____

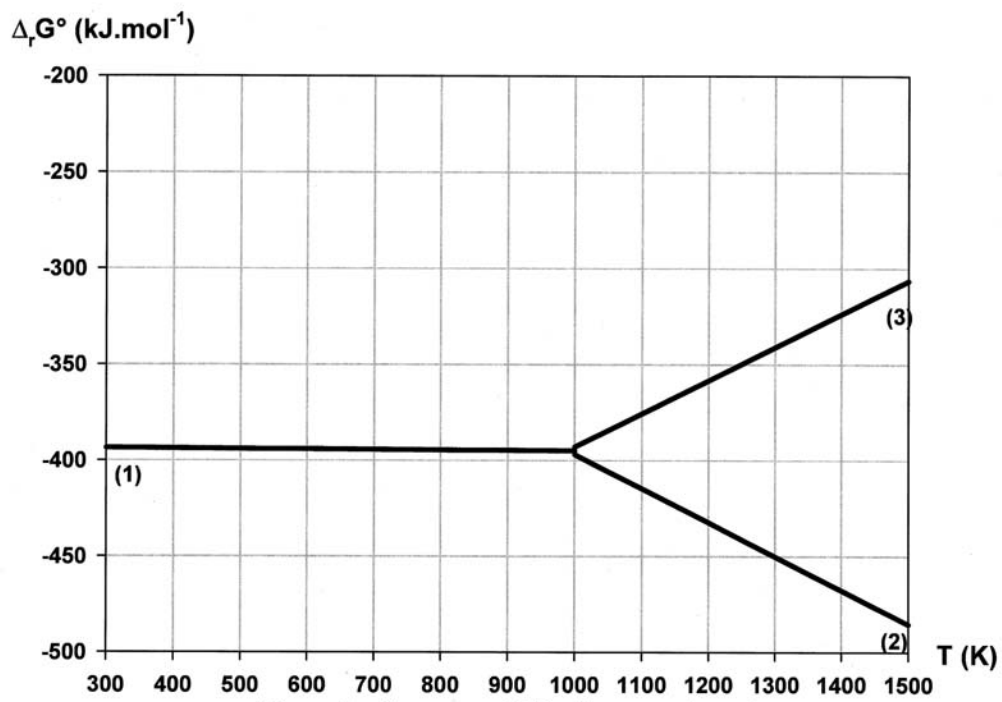
(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms : _____ N° du candidat

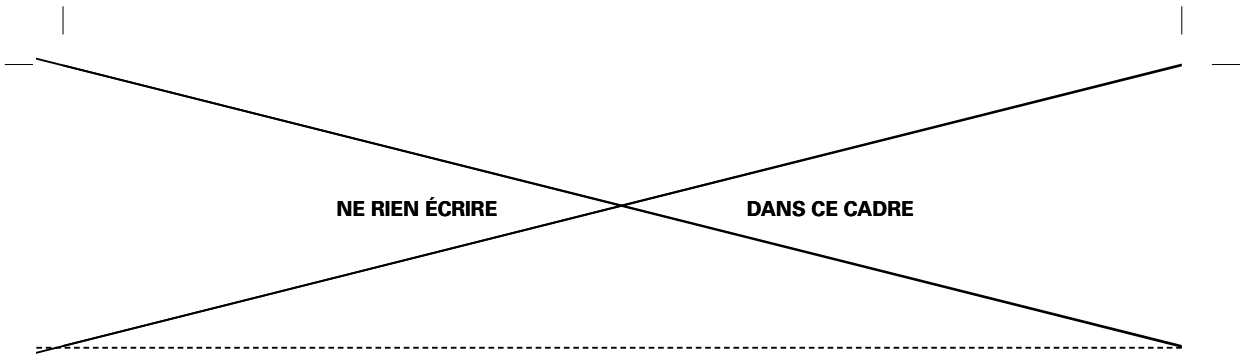
(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

EAI PHC 2

Annexe à rendre avec la copie



©



Extrait du programme de chimie de la classe de 1^{ère} S**III - L'énergie au quotidien: La cohésion de la matière et les aspects énergétiques de ses transformations**

(Durée indicative: 4h de cours, 1 ou 2 TP)

Objectifs

Les parties précédentes du programme ont conduit l'élève à réaliser que des transformations chimiques impliquent des changements dans la structure de la matière. L'objectif de cette dernière partie est de mettre en relation l'aspect énergétique de ces transformations avec la cohésion de la matière et de comparer les ordres de grandeur des énergies de cohésion de deux types d'assemblages de la matière: les associations d'atomes dans les molécules isolées (gaz) et les assemblages de molécules dans les liquides ou les solides moléculaires.

Cette partie fournit aussi l'occasion de développer chez les élèves une véritable culture scientifique. Les élèves sont mis en situation de questionnement et de recherche au sujet de quelques grands problèmes liés aux choix énergétiques quotidiens, collectifs ou individuels et à leurs conséquences sur l'environnement. C'est l'occasion de renforcer l'éducation des élèves à la sécurité et à l'évaluation des risques.

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	CONNAISSANCES ET SAVOIR-FAIRE EXIGIBLES
<p><i>Observation d'effets thermiques associés à des transformations chimiques (mettant en jeu des réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction, de dissolution ou de combustion) et à des changements d'état.</i></p> <p><i>Comparaison des ordres de grandeur de l'énergie libérée au cours d'une réaction de combustion et de l'énergie transférée au cours d'une réaction de vaporisation.</i></p> <p>Applications dans la vie quotidienne des effets thermiques associés à différentes transformations.</p> <p>Activités documentaires liées aux combustions par exemple dans les moteurs à explosion et les centrales thermiques à flamme (rejets, sécurité, etc.)[*].</p>	<p>1 - La cohésion de la matière La molécule: assemblage d'atomes; énergie de liaison d'une liaison AB, notée D_{AB}. Les assemblages de molécules: le solide et le liquide comparés au gaz (ordre de grandeur des distances entre les molécules; de l'ordre au désordre); énergie de cohésion.</p> <p>2 - Les transformations de la matière: aspects énergétiques et effets thermiques associés Transformations chimiques. Changements d'état. Utiliser les énergies de liaison pour estimer l'ordre de grandeur de l'énergie transférée au cours d'une réaction mettant en jeu des espèces chimiques à l'état gazeux.</p> <p>3 - Quelques applications au quotidien des effets thermiques Transports et chauffage: enjeux et conséquences sur l'environnement.</p>	<p>Être capable de donner une définition de l'énergie de liaison.</p> <p>Savoir que l'énergie de cohésion de solides ou de liquides composés de molécules est un ordre de grandeur plus faible qu'une énergie de liaison.</p>

^{*} Activités pouvant donner lieu à l'utilisation des technologies de l'information et de la communication

Commentaires

Les énergies de cohésion des assemblages considérés sont évaluées au travers des énergies échangées lors de la dissociation d'une mole d'assemblage.

Dans une molécule AB l'énergie de cohésion, qui s'identifie ici à l'énergie de liaison, est définie comme l'énergie à apporter pour dissocier une mole de AB (g) en une mole de A (g) et une mole de B (g), selon la réaction: $AB(g) \rightarrow A(g) + B(g)$.

Dans un liquide ou un solide (molécules M) l'énergie de cohésion est définie comme l'énergie à apporter pour dissocier une mole de M (s) ou une mole de M (l) en une mole de M (g) selon la réaction: $M(s) \rightarrow M(g)$, ou $M(l) \rightarrow M(g)$.

Dans ce contexte les énergies de cohésion s'expriment en $J \cdot mol^{-1}$.

Dans cette partie il ne s'agit pas de développer une description approfondie des trois états physiques de la matière ou une approche structurales des interactions moléculaires. L'enseignant dégage les caractéristiques communes ou distinctes des trois états physiques de la matière selon des critères de distance (évaluée par rapport au diamètre moléculaire) et des critères d'ordre. Des modèles moléculaires ou des simulations informatiques peuvent être proposés pour illustrer la notion d'ordre.

Comme en classe de seconde, l'enseignant veille à bien faire la distinction entre la transformation d'un système (qui va d'un état initial à un état final) et le processus qui est associé à cette transformation: à une transformation chimique est associée une réaction chimique; à un changement d'état est associée la réaction correspondante de vaporisation, de fusion, etc.

Compte tenu de leur importance dans la vie quotidienne, les réactions de combustion sont choisies pour illustrer les aspects énergétiques des transformations; les réactions de combustion sont ici envisagées sous l'angle thermique (l'enseignant n'insiste pas sur le fait qu'elles font partie des réactions d'oxydoréduction). Seules les réactions de combustion d'espèces chimiques à l'état gazeux peuvent donner lieu à quelques applications numériques (les valeurs des énergies de liaison trouvées dans les tables usuelles sont le plus souvent des énergies moyennes de liaison).

De nombreuses activités peuvent être proposées par l'enseignant concernant les applications des effets thermiques dans la vie quotidienne. Le choix de ces activités est réalisé selon les possibilités locales (visites d'usine, de centrales, de centres de traitement des déchets, etc.) et les ressources existantes (vidéo, cédéroms, etc.). Il n'y a pas de connaissances et savoir-faire exigibles, l'objectif étant une formation à la citoyenneté, et non une accumulation supplémentaire de savoirs.

Tableau 1 : température d'ébullition (sous 1,01 bar) et indice d'octane de quelques composés

Composé	Température d'ébullition	Indice d'octane RON
Butane	- 0,4 °C	95
Pentane	36 °C	62
2-méthylbutane	28 °C	92
2,2-diméthylpropane	50 °C	80
Hexane	69 °C	25
2-méthylpentane	60 °C	73
2,2-diméthylbutane	49 °C	92
Heptane	98 °C	0
2-méthylhexane	90 °C	42
2,2-diméthylpentane	79 °C	93
2,2,3-triméthylbutane	81 °C	112
Octane	125 °C	< 0
2-méthylheptane	118 °C	22
2,2-diméthylhexane	107 °C	72
2,2,3-triméthylpentane	110 °C	108
2,2,4-triméthylpentane	99 °C	100
Nonane	151 °C	< 0
Benzène	80 °C	110
Toluène	110 °C	120
1,4-diméthylbenzène	138 °C	116
1,3,5-triméthylbenzène	165 °C	111
Ethylbenzène	136 °C	107
Ethanol	78 °C	125
Alcool tertiobutylique	83 °C	110
ETBE	73 °C	120

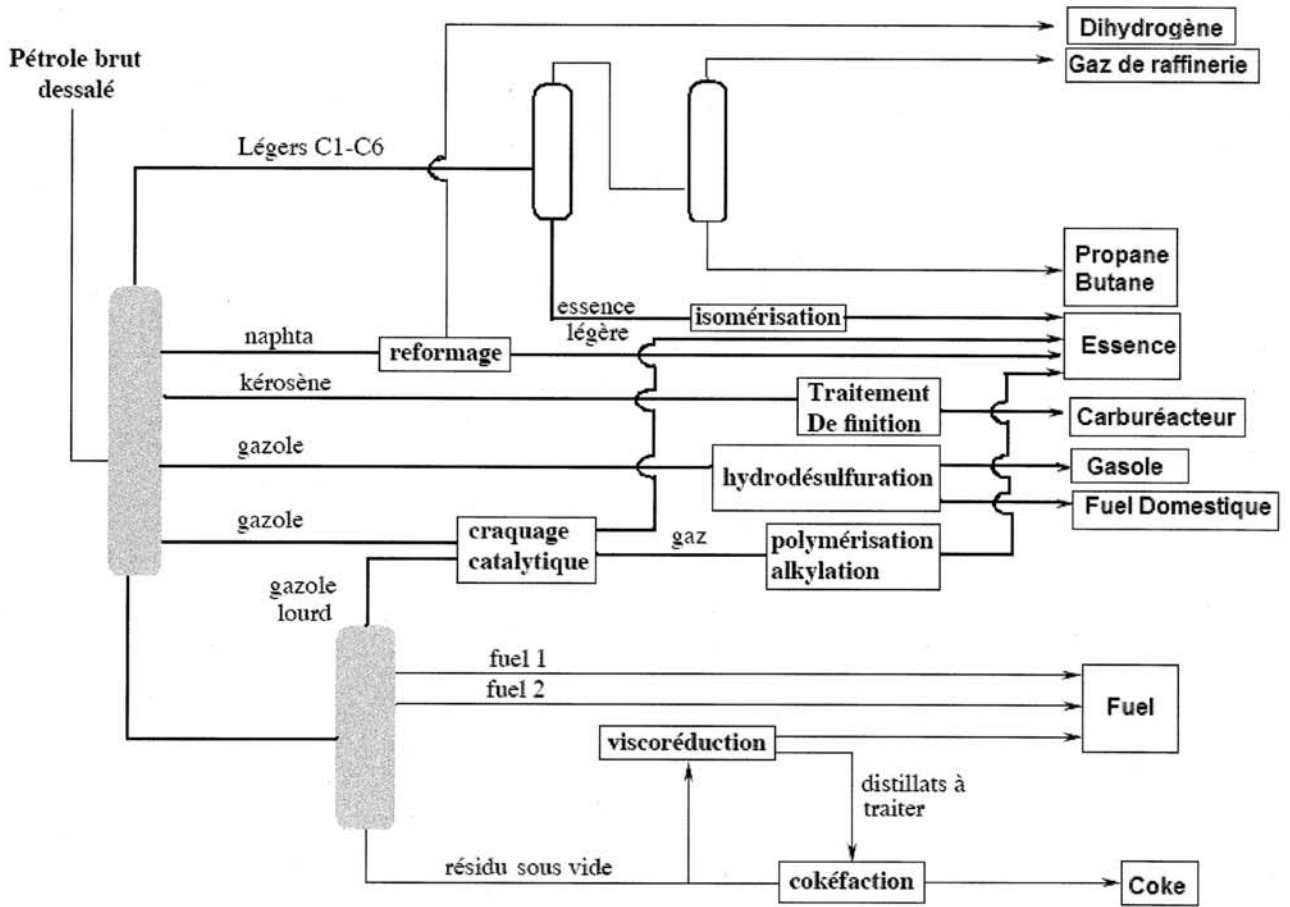


Figure 2 : schéma général du raffinage