

FLORENCE PORTEU-DE BUCHÈRE

ÉPREUVES ORALES DE CHIMIE

CAPES/AGRÉGATION
PHYSIQUE/CHIMIE

4^e ÉDITION

DUNOD

Conception de maquette de couverture : Hokus Pokus Création

Mise en page : Belle Page

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris 2019

11 Rue Paul Bert, 92240 Malakoff

ISBN 978-2-10-080090-2

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

1	L'épreuve expérimentale de « mise en situation professionnelle »	1
	1. Présentation	1
	1.1 Place des épreuves d'admission au concours	1
	1.2 L'épreuve orale 1 ou MSP : présentation et déroulement	2
	2. Construire une séquence	5
	2.1 Lecture du sujet et du programme	5
	2.2 Plan de la séquence	6
	2.3 La démarche scientifique et le développement des compétences	7
	2.4 Autres activités expérimentales et expériences	9
	3. Se préparer avant le jour de l'oral	9
	3.1 Construire son plan et choisir ses expériences	9
	3.2 S'entraîner à manipuler	10
	3.3 Connaître et appliquer les règles de sécurité	10
	4. Passer l'épreuve	14
	4.1 Les deux heures de préparation qui précèdent l'exposé	14
	4.2 La présentation devant le jury	15
	4.3 L'entretien	17
2	Cinétique et catalyse	18
	1. Concepts théoriques	18
	1.1 La vitesse de réaction et sa mesure	18
	1.2 Facteurs cinétiques	20
	1.3 Détermination expérimentale de la loi de vitesse	21
	1.4 Aspects énergétiques et microscopiques	23
	1.5 La catalyse	26
	2. Description et interprétation de quelques expériences	28
	2.1 Mise en évidence d'une réaction lente : oxydation de l'acide oxalique par le permanganate	28
	2.2 Mise en évidence de l'influence de la concentration en soude sur la cinétique de décoloration du cristal violet	29
	2.3 Mise en évidence qualitative de l'influence de la température sur la vitesse d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate	31

2.4	Suivi temporel de l'oxydation des ions iodure par spectrophotométrie, temps de demi-réaction et vitesse d'apparition	32
2.5	Influence de la catalyse sur la vitesse d'oxydation des ions iodure avec suivi de l'apparition des ions triiodure en présence d'ions thiosulfate	37
2.6	Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle suivie par pH-métrie : influence de la température et énergie d'activation	41
2.7	Exemple d'une catalyse homogène : l'estérification	46
3.	Questions autour des expériences	48
4.	Réponses aux questions	49

3

Aspects thermodynamiques de la transformation chimique 54

1.	Concepts théoriques	55
1.1	La transformation chimique	55
1.2	Premier principe et transferts d'énergie	57
1.3	Second principe et évolution d'un système chimique	59
1.4	Notion d'équilibre chimique	62
1.5	Déplacements d'équilibre	65
2.	Description et interprétation de quelques expériences	67
2.1	Mise en évidence expérimentale de la notion d'équilibre : échange de ligands entre complexes	67
2.2	Influence de la température sur un équilibre d'échange de ligands entre deux complexes	71
2.3	Renversabilité d'une réaction équilibrée : équilibre d'amphotérisation de l'ion hydrogénocarbonate ^{ref (4)}	72
2.4	Efficacité énergétique de deux combustibles	74
2.5	Détermination de l'enthalpie et de l'entropie standard associées à la dissolution du chlorure d'argent	76
2.6	Détermination de la constante de formation du complexe diammineargent (I) par mesure directe (exp. A) ou par exploitation d'un dosage potentiométrique (exp. B)	80
2.7	Étude quantitative de l'influence du pH sur un équilibre de précipitation par suivi pH-métrique de la réaction des ions hydroxyde sur les ions aluminium	84
2.8	Transfert thermique associé à la décomposition du peroxyde d'hydrogène et calorimétrie	87
3.	Questions autour des expériences	91
4.	Réponses aux questions	93

4	Réactions acido-basiques en solution aqueuse	98
	1. Concepts théoriques	99
	1.1 Réaction d'un acide ou d'une base sur l'eau	99
	1.2 Critères d'étude des équilibres acido-basiques dans l'eau	102
	1.3 pH de quelques solutions aqueuses	105
	1.4 Titrages pH-métriques	110
	2. Description et interprétation de quelques expériences	120
	2.1 Mise en évidence de la notion d'acide fort et faible : comparaison des propriétés de l'acide chlorhydrique et éthanoïque	120
	2.2 Titration successive de deux acidités et comparaison des pouvoirs tampon : titrage d'un mélange acide éthanoïque-ammonium par la soude	124
	2.3 Titration simultanée de plusieurs acidités : titrage de l'acide citrique dans une limonade après élimination totale et partielle du dioxyde de carbone	127
	2.4 Titration d'un polyacide, l'acide oxalique par pH-métrie et par conductimétrie	130
	2.5 Détermination du pKa du bleu de bromothymol par spectrophotométrie	133
	2.6 Prévisions des réactions acido-basiques : réaction de l'acide éthanoïque sur l'ammoniac et titrage par conductimétrie	136
	2.7 Préparation et utilisation d'une solution tampon pour la précipitation sélective et pour la séparation des ions manganèse (II) et cuivre (II)	139
	2.8 Utilisation d'une solution tampon pour la redissolution sélective des hydroxydes de fer (III) et zinc (II)	142
	3. Questions autour des expériences	143
	4. Réponses aux questions	145
5	Oxydoréduction	152
	1. Concepts théoriques	153
	1.1 La réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse	153
	1.2 La cellule électrochimique : pile et électrolyse	155
	1.3 Potentiel d'électrode, potentiel redox d'un couple et formule de Nernst	159
	1.4 Prédiction thermodynamique des réactions d'oxydoréduction	161
	1.5 Facteurs influençant le potentiel redox	163
	1.6 Titrages redox	166
	2. Description et interprétation de quelques expériences	170
	2.1 Expériences sur la notion de potentiel	170
	2.2 Étude de la réponse des électrodes d'argent et de cuivre	174
	2.3 Réalisation ^{ref (6)} et utilisation d'une électrode AgCl/Ag	178

2.4	Influence du pH et de la complexation sur le potentiel du couple fer (III)/fer (II)	182
2.5	Dosage potentiométrique du fer (II) par le cérium (IV) en présence de quantités variables d'orthophénanthroline ferreuse	186
2.6	Électrolyse d'une solution d'iodure de potassium : quantités de matière et loi de Faraday	190
2.7	Étude quantitative d'une électrolyse à anode soluble	192
2.8	Étude qualitative de l'accumulateur au plomb	194
3.	Questions autour des expériences	198
4.	Réponses aux questions	200
6	Dosage d'une espèce chimique	205
1.	Concepts théoriques	205
1.1	Dosages par étalonnage	206
1.2	Dosages par titrage	208
1.3	Résultat d'un dosage	211
2.	Description et interprétation de quelques expériences	216
2.1	Dosage d'un sérum physiologique à l'aide d'une cellule conductimétrique simple	216
2.2	Détermination de la quantité de cuivre contenue dans une pièce de monnaie par spectrophotométrie	219
2.3	Titrage de la vitamine C dans un comprimé effervescent par le diiode formé <i>in situ</i> ^{ref (9)}	224
2.4	Titrage des ions calcium et magnésium dans une eau minérale : principe et application	228
2.5	Détermination de la dureté totale, permanente et temporaire d'une eau du robinet	233
2.6	Titrage indirect d'une eau de Javel commerciale	237
2.7	Détermination de la teneur en nitrate d'un engrais par titrage en retour	240
2.8	Détermination de la solubilité du dioxygène dans une eau du robinet (méthode de Winkler)	242
2.9	Identification et dosage des colorants d'un sirop de menthe	246
3.	Questions autour des expériences	249
4.	Réponses aux questions	251
7	Chimie et synthèse inorganique	255
1.	Concepts théoriques	255
1.1	Complexes et réaction de complexation	255
1.2	Équilibre de précipitation/dissolution et solubilité	259

2. Description et interprétation de quelques expériences	261
2.1 Révélation de quelques cations métalliques de transition	261
2.2 Quelques expériences d'oxydation du cuivre. Application à la gravure	264
2.3 Dismutation de l'oxyde de cuivre (I) et dosage des ions cuivre (II)	267
2.4 Expériences sur la solubilité de quelques composés	271
2.5 Aluminium et couche protectrice d'alumine	275
2.6 Combustion du soufre dans le dioxygène	279
2.7 Expériences autour de la synthèse industrielle du zinc : lixiviation acide, cémentation, électrolyse	281
2.8 Expériences sur la corrosion du fer	285
2.9 Influence de la nature des ligands sur la stabilité et les propriétés spectroscopiques des complexes du cuivre (II)	289
2.10 Synthèse, analyse et réactivité photochimique du complexe $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	291
3. Questions autour des expériences	295
4. Réponses aux questions	297
8 Chimie et synthèse organique	302
1. Concepts théoriques	303
1.1 Réactivité et réactions en chimie organique	303
1.2 Les étapes expérimentales en synthèse organique	305
1.3 Optimisation et stratégie en synthèse organique	307
2. Description et interprétation de quelques expériences	309
2.1 Détermination du rendement de l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle par titrage conductimétrique	309
2.2 Obtention rapide d'un savon et propriétés	313
2.3 Substitution nucléophile monomoléculaire : passage du 2-méthylpropan-2-ol au 2-chloro-2-méthylpropane	317
2.4 Purification du benzaldéhyde par extraction liquide-liquide	320
2.5 Oxydation du menthol en menthone par l'eau de Javel ^{ref (11)(12)}	325
2.6 Obtention simplifiée d'un organomagnésien et addition sur une cétone	329
2.7 Conversion d'énergie chimique en énergie lumineuse : oxydation chimiluminescente du luminol	332
3. Questions autour des expériences	334
4. Réponses aux questions	336

9	L'épreuve « d'analyse d'une situation professionnelle »	340
	1. Présentation générale de l'épreuve	340
	1.1 Définition réglementaire de l'épreuve orale 2 (ASP)	340
	1.2 Durée et organisation matérielle	340
	1.3 Constitution du dossier	341
	1.4 Le travail à réaliser	341
	1.5 La présentation	342
	2. Aspect professionnel	343
	2.1 Le nouveau collègue	344
	2.2 Le nouveau lycée	345
	2.3 Enseigner en physique-chimie : la démarche scientifique	347
	2.4 L'évaluation	351
	2.5 L'accompagnement personnalisé et la différenciation	352
	3. Présentation de quelques sujets types	352
	3.1 Sujet 1 : Masse volumique d'un solide en cycle 4 (3 ^e)	352
	3.2 Sujet 2 : Sélectivité en synthèse organique (terminale S)	357
	Fiches pratiques	367
	1. Les solutions tampons	369
	2. Les indicateurs colorés	371
	3. Tracé et utilisation des diagrammes potentiel-pH	376
	4. Électrodes et capteurs électrochimiques	384
	5. Les courbes intensité-potentiel	391
	6. Conductivité des solutions ioniques et conductrimétrie	402
	7. Spectrophotométrie UV-visible et espèces colorées	408
	8. Quelques méthodes de séparation et de purification	416
	9. Quelques méthodes d'identification en chimie	424
	10. La théorie du champ cristallin	438
	11. Corrosion et protection contre la corrosion	442
	Références bibliographiques	447
	Bibliographie complémentaire	447
	Index	448

L'épreuve expérimentale de « mise en situation professionnelle »

Plan

- 1 Présentation
- 2 Construire une séquence
- 3 Se préparer avant le jour de l'oral
- 4 Passer l'épreuve

1 Présentation

1.1 Place des épreuves d'admission au concours

Cet ouvrage est spécifiquement consacré aux deux épreuves orales de chimie du concours du CAPES externe de physique-chimie :

- l'épreuve orale 1 de **mise en situation professionnelle** (abrégiée **MSP**), présentée dans ce chapitre ;
- et l'épreuve orale 2 d'**analyse d'une situation professionnelle** (abrégiée **ASP**), présentée au chapitre 9.

Pour commencer, précisons le déroulement global du concours et la place que prennent les deux types d'épreuves orales dans cet ensemble :

- Les candidats passent d'abord deux épreuves écrites d'admissibilité de 5 heures et de coefficient 1 chacune en physique-chimie (épreuve écrite 1 ou composition, et épreuve écrite 2 ou exploitation d'un dossier documentaire). Ces épreuves se déroulent en général fin mars ou début avril, dans l'académie d'inscription des candidats. Elles fixent, après double correction des copies, la barre d'admissibilité en fonction du nombre de postes à pourvoir à la rentrée suivante (environ deux candidats admissibles par poste à pourvoir). Les résultats d'admissibilité sont en général publiés deux mois après les épreuves écrites.
- S'ils sont admissibles, les candidats passent ensuite deux épreuves orales d'admission de coefficient 2 chacune : MSP en physique et ASP en chimie ou MSP en chimie et

ASP en physique (un tirage au sort détermine la discipline sur laquelle porte chacune des épreuves). Ces épreuves ont lieu fin juin début juillet dans deux lycées lyonnais pour la session 2019). Les résultats d'admission, publiés très rapidement après la fin des épreuves orales, sont établis en fonction des résultats obtenus à l'ensemble des 4 épreuves écrites et orales affectées de leurs coefficients respectifs.

Toutes ces informations (nature des épreuves, coefficients, programmes en vigueur...) pourront être trouvées sur le site du ministère de l'Éducation nationale à l'adresse suivante : <http://www.devenirenseignant.gouv.fr>.

Même si la préparation aux épreuves orales demande une préparation spécifique, il est vivement déconseillé de travailler les épreuves écrites et orales de façon dissociée. En effet, les sujets d'écrit font également référence à des situations d'enseignement sur lesquelles sont basées les épreuves orales. À l'inverse, les épreuves orales exigent la maîtrise des notions disciplinaires abordées dans les épreuves écrites et sont indissociables de la préparation à l'écrit.

1.2 L'épreuve orale 1 ou MSP : présentation et déroulement

Dans le cadre de la refondation de l'école, la formation des enseignants du second degré a récemment été profondément modifiée. Dans ce contexte, mais aussi pour mieux répondre aux exigences des programmes actuels de l'enseignement secondaire, la nature des épreuves du CAPES a également profondément changé depuis la session 2014 du concours.

Ainsi, l'épreuve orale MSP remplace depuis la session 2014, l'ancienne épreuve orale expérimentale. L'épreuve reste une *épreuve expérimentale* mais celle-ci doit être traitée dans le cadre d'une *séquence d'enseignement*.

a) Définition réglementaire de l'épreuve orale 1 (MSP)

Selon l'arrêté 14 du 19 avril 2013 fixant les modalités d'organisation des concours du CAPES, l'épreuve de mise en situation professionnelle est ainsi définie :

Le candidat élabore une séquence pédagogique à caractère expérimental sur un sujet proposé par le jury.

Il met en œuvre des expériences de manière authentique, dans le respect des conditions de sécurité, et en effectue une exploitation pédagogique pour les classes de collège et de lycée. Une au moins de ces expériences doit être quantitative et une au moins doit utiliser les technologies de l'information et de la communication. L'entretien avec le jury lui permet de justifier ses choix didactiques et pédagogiques.

b) Durée

Le candidat dispose de 3 heures de préparation et de 30 minutes maximum de présentation devant le jury. La présentation est suivie d'un entretien de 30 minutes maximum.

c) Liste de sujets possibles

Le rapport du jury spécifie tous les ans la liste des sujets de MSP de la session précédente sur lesquels les candidats peuvent s'appuyer pour se préparer. Attention, la liste des sujets est susceptible d'être modifiée d'une session à l'autre, notamment pour prendre en compte l'évolution des programmes (les sujets d'oraux sont en effet basés sur les programmes de l'année en cours qui peuvent être différents de ceux de l'année précédente). Il est donc impératif de se reporter aux programmes de l'année sur le site Eduscol pour anticiper d'éventuels nouveaux sujets.

À titre indicatif, la liste des sujets de chimie de la session 2018 est reportée ci-dessous. Elle sera forcément modifiée du fait des nouveaux programmes de seconde et première à la rentrée 2019 et de terminale à la rentrée 2020. Il est probable que quelques sujets cycle 4 soient aussi introduits. Enfin, le nombre de sujets peut augmenter.

Par sujet est précisé le niveau de la classe concernée, le thème du programme abordé et le sujet de la séquence pédagogique à élaborer sur la partie de programme.

Niveau	Thème	Sujet
Seconde	Santé	Les médicaments.
Seconde	La pratique du sport	Les matériaux et les molécules dans le sport.
1 ^{re} S	Observer	Molécules organiques colorées, indicateurs colorés, liaison covalente, isomérisation Z/E.
1 ^{re} STL-SPCL	Chimie et développement durable	Analyse physico-chimique - Validité et limites des tests et des mesures effectués en chimie.
1 ^{re} STL-SPCL	Chimie et développement durable	Synthèses chimiques : améliorations des cinétiques de synthèse.
1 ^{re} STL-SPL	Chimie et développement durable	Synthèses chimiques : séparation et purification.
1 ^{re} STi2D	Santé	Antiseptiques et désinfectants - Réactions d'oxydo-réduction et transferts d'électrons - Concentration massique et molaire.
T S	Agir	Contrôle de la qualité par dosage : dosage par titrage direct.
T S	Comprendre	Réaction chimique par échange de proton.
T S	Comprendre	Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse.
T S	Agir	Stratégie de la synthèse organique.
T S	Agir	Sélectivité en chimie organique.
T S	Agir	Contrôle de la qualité par dosage : dosage par étalonnage.
T S spécialité	Matériaux	Cycle de vie : corrosion protection.
T S spécialité	L'eau	Eau et environnement.

Niveau	Thème	Sujet
T STL SPCL	Chimie et développement durable	Dosage par titrage
T STL SPCL	Chimie et développement durable	Des synthèses avec de meilleurs rendements.
T STL SPCL	Chimie et développement durable	Capteurs électrochimiques : électrodes – potentiel d'électrode
T STL SPCL	Chimie et développement durable	Capteurs électrochimiques : classement des oxydants et des réducteurs – électrodes spécifiques, dosages par capteurs électrochimiques
T STL SPCL	Chimie et développement durable	Dosage par étalonnage.
T STL SPCL	Chimie et développement durable	Des synthèses forcées.
T STi2D	Transport	Transformation chimique et transfert d'énergie sous forme électrique. Piles, accumulateurs, piles à combustible.
T ST2S	Pôle «Chimie et santé»	Solutions aqueuses d'antiseptiques.

d) Décryptage de l'épreuve

► La séquence pédagogique

Une *séquence pédagogique* est un **ensemble de séances** réalisables avec une classe et traitant une partie bien délimitée d'un programme ; chaque séance a une durée limitée de 1 heure à 2 heures et présente des objectifs propres (activité expérimentale, activité documentaire, cours, évaluation...). Elle prend appui sur le **programme officiel** de la classe concernée et doit respecter les objectifs d'apprentissage qui y sont définis mais peut être construite de façon personnalisée en vertu du respect de la liberté pédagogique de l'enseignant.

Le candidat n'ayant que 3 heures de préparation, la séquence ne peut pas être préparée et présentée dans sa totalité. Il faut se contenter d'en donner la **trame** dont les choix, en phase avec le programme officiel de la classe, devront avoir été réfléchis. Les expériences intégrées dans cette séquence seront (en totalité ou en partie selon leur nombre et le temps imparti à chacune) **développées** et **présentées** au jury. « Développer » signifie préciser les objectifs d'apprentissage, la problématisation, la place, le rôle et le positionnement des expériences (qui peuvent être des *expériences de cours* ou des *expériences réalisées par les élèves*), les tâches dévolues aux élèves, les compétences mises en œuvre dans la partie présentée...

Les séances non expérimentales (étude documentaire, évaluation écrite...) seront succinctement présentées sans que cela prouve le pas sur l'expérimental.

Par exemple, pour une évaluation, préciser ce que l'on va évaluer et comment. Pour une étude documentaire, préciser l'objectif et le type de documents.

► Les expériences

Elles doivent être *authentiques*, c'est-à-dire vraiment réalisées devant le jury.

Au moins une expérience doit être *quantitative* : le candidat effectue alors une ou plusieurs mesures et les exploite ou les confronte à une valeur attendue. Il peut s'agir par exemple d'un dosage, de mesures permettant la validation d'un modèle (loi de Nernst par exemple) ou de la détermination d'un rendement à l'issue d'une synthèse.

Une expérience au moins doit mettre en jeu les *TIC* ou *Technologies pour l'Information et la Communication*, ce qui recouvre les outils d'acquisition de données, de traitement des données (tableurs, logiciels spécifiques), de simulation ou de modélisation ou encore de présentation (utilisation de ressources numériques).

Les expériences seront si possibles intégralement réalisées et exploitées durant la période de préparation. Devant le jury, seule une partie ciblée de l'expérience sera exécutée (voir plus loin).

Chaque expérience, qu'elle soit qualitative ou quantitative, doit être soigneusement interprétée, exploitée sur le plan pédagogique et conduire à une conclusion ou à un résultat en accord avec les objectifs d'apprentissage présentés au début de la séance.

Au cours de la présentation, le candidat devra enfin montrer qu'il maîtrise les différents gestes expérimentaux ainsi que les consignes de sécurité. La qualité globale de la présentation, l'expression orale, la rigueur scientifique et tout ce qui contribue aux qualités du futur enseignant sont évidemment également essentiels.

2 Construire une séquence

Le but de cet ouvrage n'est pas de donner des exemples de séquences clé en main ce qui ne pourrait que desservir le candidat le jour de l'oral. Il est en effet essentiel que le candidat soit à même de construire sa propre séquence, en fonction de ses choix pédagogiques et de ses aptitudes expérimentales. Ce travail personnel lui permettra de mieux s'approprier les sujets et de mieux défendre sa prestation devant le jury. Quelques pistes de travail sont néanmoins présentées ci-après.

2.1 Lecture du sujet et du programme

La séquence est délimitée par l'intitulé du sujet, lui-même délimité par le programme en vigueur pour la classe concernée. Une lecture attentive de ce programme est *indispensable* pour appréhender le sujet.

Ces programmes sont consultables sur place le jour de l'oral (dans le Bulletin officiel (B.O.)) et en ligne sur le portail physique-chimie du site Eduscol (eduscol.education.fr/physique-chimie/), en cliquant sur la rubrique « S'informer » puis sur « Textes officiels ».

Ils sont découpés par thème. Chaque thème comprend une introduction spécifique avec les objectifs de formation, les domaines d'application et un rappel des notions abordées dans les classes précédentes, puis le détail du programme décliné sous forme de tableau

indiquant selon les classes, les **notions et contenus** ou **savoirs** (qui correspondent aux concepts à étudier) et les **compétences/capacités attendues/exigibles** ou encore les **savoir-faire** (connaissances à mobiliser, capacités à mettre en œuvre, dont la maîtrise est exigée en fin d'année scolaire). Des exemples d'activités, notamment expérimentales peuvent également apparaître. À titre d'exemple, une partie de programme relative à loi de Beer-Lambert en 1^{re} générale spécialité physique-chimie se présente ainsi :

Notions et contenu	Capacités exigibles/activités expérimentales support de la formation
A) Détermination de la composition initiale à l'aide de grandeurs physiques	
(...) Absorbance, spectre d'absorption, couleur d'une espèce en solution, loi de Beer-Lambert.	(...) Expliquer ou prévoir la couleur d'une espèce en solution à partir de son spectre UV-visible. Déterminer la concentration d'un soluté à partir de données expérimentales relatives à l'absorbance de solutions de concentrations connues. <i>Proposer et mettre en œuvre un protocole pour réaliser une gamme étalon et déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution par des mesures d'absorbance.</i> <i>Tester les limites d'utilisation du protocole.</i>

Ce programme ne doit pas cependant être lu de façon isolée. Une lecture globale permet en effet de situer la séquence par rapport à la progression de l'ensemble et de juger grossièrement ce qui pourra éventuellement avoir été traité avant (les prérequis) ou ce qui sera repris plus loin, même si selon le principe de liberté pédagogique des enseignants, rien n'oblige à suivre la progression proposée dans le programme (l'essentiel étant que tout soit traité en fin d'année scolaire).

Outre une vision globale de la progression de la classe concernée, une vision globale de l'ensemble des programmes au cours de la scolarité de l'élève permet de juger des prérequis acquis dans les classes antérieures pour une même notion reprise et approfondie au cours des années et de la façon dont l'apprentissage de ces notions et les pratiques d'enseignement qui accompagnent leur mise en place (la démarche scientifique notamment) évoluent.

2.2 Plan de la séquence

Les différents types de séances que l'on peut proposer dans le découpage d'une séquence sont :

- des séances d'*activités expérimentales* en précisant éventuellement leur type : TP, TP avec tâche complexe, démarche d'investigation... ;
- des séances d'*activités documentaires* ;
- des séances de *cours, TP-cours, cours et exercices* ;
- des séances d'*évaluation* en précisant éventuellement : *évaluation des compétences expérimentales* (ECE), *évaluation diagnostique, sommative* ou *formative* (voir le chapitre 9 pour la définition de ces termes).

On peut bien sûr envisager aussi des séances mixtes, par exemple activité documentaire et cours, ou encore cours et préparation de l'activité expérimentale.

Dans ces séances, le candidat choisit les parties expérimentales (activités, expériences de cours, ECE) qu'il souhaite développer et présenter au jury, ce qui constituera l'essentiel de sa présentation, en ayant à l'esprit que *plusieurs* manipulations devront être présentées.

Pour les séances ou parties non développées expérimentalement, seuls quelques points importants apparaîtront dans le plan : thème de l'étude pour les séances documentaires, principales notions traitées pour les séances de cours en précisant si ces notions s'appuient sur une étude expérimentale précédente...

Une proposition de plan de séquence sur le thème précédemment présenté « couleur d'une espèce en solution, loi de Beer-Lambert » en 1^{re} générale, pourrait par exemple être (mais d'autres choix, propres au candidat, sont possibles) :

- **Séance 1** (1 h 30) - Activité expérimentale : espèce colorée et spectre d'absorption, influence de la concentration (spectre d'une solution de permanganate de potassium)
- **Séance 2** (1 h) - Cours (institutionnalisation), absorbance et loi de Beer-Lambert
- **Séance 3** (1 h 30) - Activité de démarche expérimentale : dosage du bleu patenté dans un sirop de menthe (voir par exemple TP proposé § 2.3)
- **Séance 4** (1 h) - Cours, dosage d'une espèce colorée par étalonnage
- **Séance 5** (1 h) - Exercices et évaluation sur le dernier exercice

D'autres exemples de séquences dans les filières technologiques, pourront être consultés sur le site : <http://sciences-physiques-et-chimiques-de-laboratoire.org>

2.3 La démarche scientifique et le développement des compétences

Les activités expérimentales ainsi que les activités de modélisation sont au cœur de la démarche scientifique largement mise en avant en préambule des programmes de physique - chimie (à lire absolument). Ainsi peut-on lire par exemple en préambule au programme de la spécialité physique-chimie en 1^{re} générale : « Le programme de physique-chimie de la classe de première s'inscrit dans la continuité de celui de la classe de seconde, en promouvant la pratique expérimentale et l'activité de modélisation et en proposant une approche concrète et contextualisée des concepts et phénomènes étudiés. La démarche de modélisation y occupe donc une place centrale pour former les élèves à établir un lien entre le « monde » des objets, des expériences, des faits et celui des modèles et des théories. Aussi, l'enseignement proposé s'attache-t-il à poursuivre l'acquisition des principaux éléments constitutifs de cette démarche. »

La pratique de la démarche scientifique permet en outre de travailler les cinq compétences (s'Approprier, Analyser, Réaliser, Valider, Communiquer) qui seront plus spécifiquement explicitées dans la partie relative aux pratiques d'enseignement du chapitre 9. Signalons simplement ici que la mise en activité des élèves via ce type de démarche peut en particulier correspondre aux intitulés des programmes « Pratiquer une démarche expérimentale pour... » ou encore « Proposer et mettre en œuvre un protocole pour... ». À titre d'exemple, pour illustrer la partie de programme de 1^{re} générale présentée § 2.1,

l'activité suivante pourrait être proposée (d'après Physique-chimie TS enseignement spécifique, p. 468, Hachette 2012 ; le protocole sur lequel on peut s'appuyer est présentée exp. 2.9 chap. 6).

Objectifs

Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité.

Revoir la loi de Beer-Lambert

Situation déclenchante et problématisation

Certains sirops de menthe contiennent le colorant alimentaire bleu patenté (E131). La dose journalière admissible (DJA) de ce colorant est de 2,5 mg par kilogramme de masse corporelle. Un enfant de masse corporelle 20 kg boit l'équivalent de 2 mL de sirop de menthe par jour. Est-il en danger ?

Pour répondre à cette question, on propose de doser le colorant E131 dans le sirop de menthe selon une méthode de dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie.

Travail à réaliser

- En utilisant les documents ainsi que le matériel et les solutions mises à votre disposition, proposer un protocole de dosage du bleu patenté dans le sirop (compétences APP et ANA).
- Montrer ce protocole au professeur avant de le réaliser (compétence REA).
- Répondre à la question posée : l'enfant dépasse-t-il la DJA ? (compétences VAL et COM)

Documents (à présenter ou à évoquer)

- Rappels sur la loi de Beer-Lambert ;
- Spectres d'absorption superposés du bleu patenté et du jaune de tartrazine ;
- Nature des colorants présents dans le sirop de menthe mis à disposition ;
- Informations sur la DJA.

L'idée est :

1. de présenter dans la partie « Objectifs » les éléments de programme visés ;
2. de proposer une situation déclenchante relative à un problème de la vie de tous les jours afin de susciter l'intérêt des élèves (contextualisation) ;
3. de laisser les élèves s'approprier le sujet et extraire des documents les informations qui peuvent leur être utiles pour répondre au problème posé ;
4. de ne pas guider les élèves mais au contraire de les laisser proposer leur propre protocole en mobilisant leurs connaissances et en utilisant les documents ;

5. d'éventuellement les aider avec ce qu'on appelle des « coups de pouce » ou des « jokers » (voir chapitre 9) s'ils ne s'en sortent pas seuls, mais ne pas leur donner directement des solutions ;

6. de laisser les élèves répondre à la question initiale, ce qui les conduit à exploiter les résultats mais également à les communiquer à l'écrit ou à l'oral.

Si une part d'autonomie doit systématiquement être laissée aux élèves dans les activités expérimentales de ce type, cela est cependant à adapter en fonction du temps dont on dispose, de l'organisation de la séance et de la nature de l'activité.

2.4 Autres activités expérimentales et expériences

Toutes les expériences proposées dans le cadre d'une séquence ne mettent pas nécessairement en jeu des pratiques de démarches expérimentales, ni toutes les compétences évoquées.

Une expérience peut servir d'ouverture à la séquence, avoir pour rôle d'illustrer un point du cours, faire découvrir un phénomène (on parle alors d'activité expérimentale de découverte), de valider un modèle, d'apprendre à réaliser un geste technique. Le professeur peut aussi choisir de réaliser lui-même une expérience délicate ou mettant en jeu du matériel unique. Mais quel que soit le cas, l'apport de l'expérience par rapport aux objectifs de la séance doit être réfléchi et présenté.

3 Se préparer avant le jour de l'oral

L'épreuve MSP est difficile et ne s'improvise pas le jour de l'oral ; elle requiert de nombreuses qualités qu'il faut être capable de montrer devant le jury, notamment :

- savoir concevoir une séquence d'enseignement et y intégrer des expériences ou des activités expérimentales construites et bien pensées ;
- savoir manipuler correctement, proprement et en respectant les consignes de sécurité usuelles dans un laboratoire de chimie ;
- comprendre ce que l'on fait et être capable de l'expliquer pour le niveau de la classe concernée mais aussi à un niveau supérieur ;
- enfin, être capable d'exploiter les résultats expérimentaux et en tirer les conclusions utiles au bon déroulement du fil conducteur de l'exposé.

Il est vivement conseillé de préparer cette épreuve tout au long de l'année (l'idéal étant de suivre le master MEEF spécifique) et de tenir compte des remarques des sessions précédentes publiées dans le **rapport du jury** sur le site www.devenirenseignant.gouv.fr.

3.1 Construire son plan et choisir ses expériences

Il est important d'effectuer ce travail préalable à partir de la liste des sujets proposés par le jury. Cela pourra être fait en consultant les programmes, les ouvrages des classes concernées (ainsi que les manuels du professeur associés que les éditeurs mettent

en ligne sur leur site), des ouvrages d'un niveau supérieur sinon (classe préparatoire, licence) ainsi que les nombreuses ressources du portail physique-chimie du site Eduscol et des différents sites académiques.

Les protocoles expérimentaux pourront être tirés des ouvrages du secondaire mais également du supérieur en adaptant éventuellement leurs réalisations et leurs exploitations à la séquence (*La bibliothèque à disposition est riche en ouvrages de l'enseignement supérieur qui peuvent constituer d'autres ressources utiles, voire essentielles, pour la conception d'expériences*, précise le rapport du jury 2015). Dans cet esprit, un certain nombre d'expériences exploitables sont présentées dans la suite de cet ouvrage et une liste d'ouvrages sérieux possibles est également donnée dans la partie « Bibliographie complémentaire ». Il est important de prendre l'habitude de travailler avec quelques ouvrages privilégiés pour éviter de « découvrir » un protocole le jour de son oral et, quelles que soient les sources, de s'approprier les expériences, si possible de les tester, les adapter à ce que l'on veut faire, les comprendre et y porter un regard critique.

3.2 S'entraîner à manipuler

Le jury est particulièrement sensible à la **qualité des manipulations**.

La verrerie et le matériel doivent être choisis à bon escient : ainsi lors d'un dosage, la solution à doser devra être prélevée de façon précise (pipette jaugée) mais si de l'eau doit être ajoutée (pour permettre aux électrodes de bien tremper par exemple), celle-ci devra être ajoutée de façon qualitative (éprouvette graduée). Ce point, que les étudiants ont souvent du mal à comprendre pensant qu'il vaut mieux être trop précis que pas assez, est important car cela prouve simplement la maîtrise ou la non-maîtrise des paramètres qui ont une influence sur le résultat du dosage.

Il est absolument indispensable de **savoir parfaitement exécuter les gestes courants en chimie** : pipeter, utiliser une burette, réaliser un montage au reflux ou une distillation, utiliser une ampoule à décanter, effectuer une filtration ou une ccm ou encore utiliser correctement les électrodes... On pourra trouver de bonnes explications de ces techniques courantes en chimie dans les ouvrages du secondaire ou dans les ouvrages de chimie expérimentale (voir la partie « Bibliographie complémentaire » donnée en fin de cet ouvrage), dans la partie fiches pratiques de cet ouvrage ou encore sur certains sites Internet, par exemple : educnet.education.fr/rnchimie/recom/sommaire.htm

3.3 Connaître et appliquer les règles de sécurité










a) Consignes relatives à l'utilisation des produits chimiques

Il est évidemment essentiel de connaître les propriétés et les dangers des produits chimiques pour les manipuler dans de bonnes conditions de sécurité. Pour cela, il faut se reporter systématiquement aux informations portées sur l'étiquette du produit ou sur **la fiche de données de sécurité** en principe mise à disposition dans tous les laboratoires.

Signalons qu'un nouveau système de classification et d'étiquetage européen basé sur le règlement CLP (*Classification Labelling Packaging of substances and mixtures*) est progressivement mis en place depuis 2009. Il est important pour les candidats au concours du CAPES d'avoir quelques notions sur ce nouvel étiquetage dont les règles essentielles sont sommairement présentées ici. Pour plus de détail, se reporter au site de l'INRS : www.inrs.fr/publications/essentiels/CLP.html.

Selon cette classification, chaque substance est associée à une ou plusieurs classes de danger définissant le type de danger (par exemple matière solide inflammable) et, dans chaque classe, à une catégorie indiquant le niveau de gravité du danger (niveaux 1 à 4, 1 représentant le plus grand danger).

À partir de cette classification sont définis le ou les pictogrammes (voir tableau ci-dessous) qui apparaîtront sur l'étiquette. Ces derniers sont associés à une mention d'avertissement : « DANGER » pour les produits les plus dangereux ou « ATTENTION » lorsque le danger est moindre. Des informations supplémentaires sont données par un certain nombre de **mentions de danger** ou phrases H (par exemple « Peut irriter les voies respiratoires ») et de **conseils de prudence** ou phrases P (par exemple « Protéger de l'humidité »).

				
Comburant	Inflammable	Explosif	Toxique (poison)	Corrosif
				
Dangereux pour la santé	Dangereux pour l'environnement	Gaz sous pression	Nocif/irritant	

b) Composés CMR

Une attention particulière doit être portée aux *composés CMR* (*Cancérogènes, Mutagènes, Reprotoxiques*) et notamment à ceux de *catégorie 1* dont les effets sont avérés ou probables sur l'être humain. On trouvera un certain nombre d'informations à ce sujet dans un document suggéré par le jury du CAPES qui pourra être obtenu à partir du portail physique-chimie du site Eduscol en tapant « la sécurité en travaux pratiques de chimie » dans le champ de recherche. Il y est recommandé de remplacer ces substances quand on le peut ou de limiter leurs concentrations, exprimées en % en masse, à 0,1 % (catégorie 1) ou 1 % (catégorie 2).

Parmi les exemples cités, on peut envisager :

- de remplacer l'électrode au calomel saturé (qui contient du mercure) par une électrode de référence AgCl(s)/Ag/KCl saturé ($E = 0,199 \text{ V/ESH}$) ;

- de remplacer la phénolphtaléine par le bleu de thymol dont la zone de virage est très proche (passant du jaune au bleu entre pH 8 et pH 9,6) ;
- d'utiliser une solution de chromate de potassium à 0,1 % au lieu de 5 % dans le dosage de Mohr en introduisant 10 mL au lieu de quelques gouttes (ce qui a été testé pour titrer 10 mL d'une solution d'ions chlorure à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par du nitrate d'argent de même concentration).

c) Étiquetage et manipulation des solutions aqueuses

Les risques encourus dépendent des dangers associés à la substance pure mais aussi de sa concentration. Des seuils de concentrations délimitant la nature des dangers et l'étiquetage correspondant ont ainsi été établis. Ces limites de concentrations (exprimées en % en masse) peuvent être *spécifiques* à la substance considérée ou bien *générales* lorsqu'elles ne sont pas connues et, dans ce dernier cas, on peut se baser sur les seuils de 0,1 % ou 1 % selon la catégorie pour évaluer la limite de dangerosité de la solution. Dans le document cité précédemment, ces seuils sont convertis en concentrations molaires. Voici ce qu'il en ressort par exemple pour quelques solutions aqueuses d'acides ou de bases couramment employées en travaux pratiques de chimie.

Ces informations doivent permettre de manipuler les solutions de façon réfléchie, notamment relativement à la nécessité ou non de porter des gants.

Solution	Limites de concentration	Étiquetage (voir le tableau des pictogrammes)
NaOH	$c \geq 0,36 \text{ mol.L}^{-1}$ (2 %) $0,09 \leq c < 0,36 \text{ mol.L}^{-1}$ $c < 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$	Corrosif Irritant Pas de pictogramme
NH ₃	$c \geq 0,56 \text{ mol.L}^{-1}$ $0,06 \leq c < 0,56 \text{ mol.L}^{-1}$ $c < 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$	Corrosif et dangereux pour l'environnement (et à manipuler sous hotte si $c \geq 3 \text{ mol.L}^{-1}$, 5 %) Dangereux pour l'environnement Pas de pictogramme
HCl	$c \geq 7,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (25 %) $2,9 \leq c < 7,7 \text{ mol.L}^{-1}$ $c < 2,9 \text{ mol.L}^{-1}$	Corrosif Irritant Pas de pictogramme
H ₂ SO ₄	$c \geq 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (15 %) $0,5 \leq c < 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$ $c < 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	Corrosif Irritant Pas de pictogramme
HNO ₃	$c \geq 14 \text{ mol.L}^{-1}$ (65 %) $0,8 \leq c < 14 \text{ mol.L}^{-1}$ $c < 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$	Corrosif et comburant Corrosif Pas de pictogramme
CH ₃ COOH	$c \geq 16 \text{ mol.L}^{-1}$ (90 %) $4,3 \leq c < 16 \text{ mol.L}^{-1}$ $1,7 \leq c < 4,3 \text{ mol.L}^{-1}$ $c < 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$	Corrosif et inflammable Corrosif Irritant Pas de pictogramme

d) Autres conseils de manipulation des produits et solutions

- Utiliser des gros gants pour les composés **corrosifs** et des gants plus fins jetables pour les composés toxiques, dangereux pour la santé ou nocifs.
- Travailler en plus sous hotte lorsqu'il y a un **risque lié à l'inhalation de vapeurs ou de poussières**. Cela concerne en particulier les composés solides, les solvants volatils, les solutions pures ou concentrées en équilibre avec une vapeur telle que NH_3 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 s'il doit être chauffé (libération de SO_3).
- Travailler sous hotte pour la réalisation de manipulations risquant d'entraîner la formation de gaz toxiques (par exemple, la réaction du cuivre sur l'acide nitrique, même en solution diluée, conduit à la formation de monoxyde d'azote) ou risquant d'entraîner des réactions explosives (la vitre de la hotte servant d'écran protecteur).
- Éviter le contact avec une source de chaleur pour les produits **inflammables**.

e) Autres consignes générales de sécurité en chimie

La plupart du temps les consignes de manipulation sont une question de bon sens ! Cependant l'expérience prouve qu'il n'est pas inutile de rappeler quelques conseils élémentaires relatifs à la sécurité mais aussi à la qualité de la présentation :

- Porter **constamment** des lunettes ou des surlunettes de protection (et éviter le port de lentilles de contact en raison notamment des dangers liés aux vapeurs) ainsi qu'une blouse en coton fermée ;
- **La paillasse doit être ordonnée et peu encombrée** de façon à limiter la casse et le renversement de solutions. C'est la première chose qu'un jury remarquera et cela lui donnera une première bonne impression d'ensemble ;
- Toujours pour des questions de sécurité mais aussi dans le souci de faire des mesures soignées, **tous les montages devront être parfaitement stables** : ballons fixés sur des supports, électrodes attachées... ;
- Pour **éviter de souiller les solutions**, prévoir un bécher destiné au prélèvement et contenant une quantité de solution tout juste supérieure à celle dont on a besoin afin de maîtriser les déchets ;
- **Étiqueter** au maximum les béchers pour s'y retrouver mais aussi pour les préparateurs qui auront à ranger la paillasse ;
- **Prévoir un bécher poubelle** ;
- **Ne jamais pipeter à la bouche** (même de l'eau) ;
- **Reboucher** tout flacon après usage ;
- **Ne pas utiliser** de gants en latex jetables si l'on doit manipuler une flamme ;
- Ne jamais diriger un tube à essais susceptible d'émettre des projections vers une personne.

f) Conclusion, avant de démarrer une expérience

Si les règles générales de sécurité dans un laboratoire sont connues, il faut rester vigilant à chaque nouvelle expérience mise en place. Il est indispensable de commencer par une

lecture critique du mode opératoire afin de prévoir les risques liés à cette expérience et éventuellement adapter le mode opératoire en conséquence.

4 Passer l'épreuve

4.1 Les deux heures de préparation qui précèdent l'exposé

a) Organisation matérielle

Après avoir reçu son sujet, le candidat commence par préparer son plan dans une salle banalisée avec accès à la bibliothèque où seront disponibles des manuels du secondaire et du supérieur ainsi que les programmes des classes de collège et de lycée. Il est ensuite accompagné dans la salle de TP où se déroulera son épreuve devant le jury. Il peut y apporter les ouvrages empruntés.

Outre le matériel de chimie, la salle est équipée :

- d'un ordinateur portable sur lequel sont installées des ressources pédagogiques (animations, ressources pour la filière STL...). Signalons que le jury ne diffuse actuellement pas de liste de ces ressources ;
- du matériel audiovisuel (vidéoprojecteur, caméra flexible).

Durant la préparation, le candidat pourra faire appel à un technicien pour obtenir du matériel, des solutions ainsi que les notices d'utilisation des appareils.

Il pourra à tout moment retourner à la bibliothèque.

Les gants et lunettes de sécurité sont fournis mais le candidat doit apporter sa propre blouse.

Les documents personnels, notes, calculatrices et ordinateurs sont interdits. Des calculatrices type Casio Collège sont fournies.

b) La préparation des expériences

Il vaut mieux commencer par réaliser les expériences les plus longues et celles qui demandent une exploitation. Il est cependant préférable de pouvoir tester **toutes** les expériences, même les plus évidentes a priori, afin d'éviter toute improvisation devant le jury. C'est aussi le meilleur moyen pour se rendre compte que rien n'a été oublié et qu'ainsi matériel et solutions seront prêts pour l'exposé.

On peut enfin conseiller selon le type d'expérience :

- Pour une expérience nécessitant le tracé d'une courbe et son exploitation, par exemple un suivi pH-métrique au cours d'un titrage :
 - de vérifier si possible la cohérence des résultats dès les premières mesures afin d'avoir le temps de recommencer en cas de problème ;
 - soit de tracer la courbe sur papier millimétré soit de l'imprimer et/ou de la sauvegarder si elle est réalisée sur un ordinateur afin de pouvoir l'utiliser lors de l'exposé sachant qu'il ne sera pas possible de la refaire intégralement devant le jury (voir § 4.2 c) ;

- de réorganiser la paillasse et le matériel en vue de la réaliser (en partie) devant le jury (par exemple pour un dosage, remplir la burette en protégeant éventuellement de l'entrée d'air avec un papier Parafilm, prévoir la solution à doser en prévoyant de la pipeter devant le jury, prévoir une éprouvette avec de l'eau s'il faut en ajouter ou les autres réactifs nécessaires disposés dans des coupelles ou des béchers étiquetés).
- Pour une expérience nécessitant le tracé d'une courbe que le candidat souhaite refaire intégralement devant le jury (un spectre UV-visible par exemple), il vaut mieux aussi toujours penser à sauvegarder celle faite durant la préparation afin de pouvoir s'y rattacher en cas de problème lors de la présentation.
- Pour une synthèse longue suivie d'étapes de purification ou d'analyse, on peut :
 - si le temps et le matériel le permettent, lancer deux synthèses, en terminer une durant la préparation et poursuivre l'autre devant le jury ;
 - sinon, lancer la synthèse en préparation et la reprendre devant le jury, au moment des étapes de purification par exemple, avec les risques cependant que comporte le fait de ne pas avoir testé ces étapes.

4.2 La présentation devant le jury

Durant son exposé devant le jury, le candidat doit **illustrer le thème du sujet** tout **en manipulant** et **en expliquant** ce qu'il fait et/ou ce que feraient les élèves. Il doit également **exploiter** les résultats et en **tirer des conclusions** relativement aux objectifs de la séance.

a) L'introduction

L'introduction permet au candidat de présenter le sujet, le plan de sa séquence, les éventuels prérequis. Elle doit rester courte (quelques minutes tout au plus). Il faut donc absolument éviter de se lancer dans de longues justifications...

b) La présentation des expériences

La pédagogie de la présentation est également fondamentale : l'épreuve doit permettre au jury d'appréhender aussi bien les aptitudes du candidat à communiquer et expliquer que ses aptitudes à présenter une manipulation de façon claire, suffisamment démonstrative et bien visible pour l'auditoire.

Il est donc important de soigner le visuel à chaque fois que cela est possible.

- Faire en sorte que le résultat d'une expérience soit visible en sortant par exemple les tubes à essais de leur portoir et en les montrant à l'auditoire ;
- Tourner les cadrans des afficheurs numériques vers le jury ;
- Utiliser à bon escient les nouveaux moyens mis à la disposition des candidats : *vidéo-projecteur* pour projeter et exploiter une courbe tracée sur un tableur et *caméra flexible* pour projeter une expérience ou un document.

c) Reprendre quelques points

Pour un titrage pH-métrique par exemple, dont la courbe a été réalisée en préparation, il n'est pas possible de recommencer la totalité des mesures. Les candidats sont donc invités à reproduire l'expérience dans les mêmes conditions mais à ne reprendre que quelques points devant le jury. Ces points pourront ensuite être reportés sur la courbe faite en préparation. Signalons que si la courbe est tracée à l'aide d'un tableur, il vaut mieux superposer une nouvelle courbe avec ces quelques points (dans une couleur différente) plutôt que d'insérer ces nouveaux points dans la courbe faite en préparation. En effet, même si l'expérience est reproduite dans les mêmes conditions, elle n'est jamais exactement identique (volume d'eau ajouté légèrement différent, variation de la température...) et l'exploitation (à faire bien entendu sur la courbe complète) en serait faussée. Pour un ensemble de mesures reportées dans un tableur pendant la préparation (par exemple des mesures d'absorbances pour l'établissement d'une droite d'étalonnage), le candidat peut reporter la dernière mesure faite devant le jury pour compléter la série. D'une façon générale, le jury attend au moins une mesure « en direct » pendant l'exposé.

d) L'exploitation

Toutes les expériences quantitatives doivent conduire à une exploitation menée à son terme : déterminer une concentration lors d'un dosage, identifier un produit à l'issue d'une synthèse... Cette exploitation doit être faite devant le jury mais ne doit pas pour autant conduire à de trop longs développements théoriques au tableau.

Toutes les expériences qualitatives doivent aussi conduire, en rapport avec le sujet, à une notion ou à un résultat, même si celui-ci n'est pas chiffré.

Une attention particulière doit enfin être portée, du fait de leur importance dans les programmes du secondaire, aux nombres de chiffres significatifs et aux calculs d'incertitude (voir § 1.3 chap. 6).

e) La gestion du temps

La gestion du temps est essentielle. Le jury prévient en général les candidats lorsqu'il ne leur reste qu'une ou deux minutes pour conclure, ce qui peut s'avérer dramatique si toutes les expériences n'ont pas encore été présentées...

Il faut donc prévoir un nombre raisonnable d'expériences permettant leur présentation et leur exploitation (tout en évitant une présentation expérimentale trop pauvre) et surveiller sa montre pour éventuellement s'adapter en cours d'exposé.

f) Que faire si une expérience ne marche pas ?

Il n'est pas rare que les candidats soient confrontés à une manipulation qui ne fonctionne pas et l'expérience montre qu'ils en sont en général déstabilisés. Même s'il est évidemment plus facile de présenter quelque chose qui marche conformément à ce qu'on attend, le jury ne pénalise pas les candidats en cas de difficultés de ce genre dès l'instant où ces derniers **réagissent avec méthode** et ne remettent pas systématiquement en cause le matériel ou les solutions préparées par d'autres. « Bien réagir » peut consister à :

- chercher point par point des causes au problème, par exemple en vérifiant la saturation d'une électrode au calomel saturée si une mesure de ddp est instable, en vérifiant les branchements, en vérifiant qu'une solution de nitrate d'argent est limpide, en recommençant le mélange initial... ;
- enfin, si ces différentes tentatives restent un échec, en concluant tout de même sur l'expérience et en exploitant ce qui a été fait en préparation.

4.3 L'entretien

Au cours de l'entretien, le jury pose un certain nombre de questions aux candidats dans le but, le plus souvent, de préciser ou d'approfondir différents points abordés durant l'exposé. Les questions posées sont :

- soit relatives à la séquence et à la pédagogie ;
- soit relatives aux connaissances disciplinaires.

Dans le premier cas, il peut par exemple s'agir de justifier les choix de séances, de proposer un type d'évaluation, de prolonger une activité, de déterminer les compétences mises en jeu ou encore des questions du type : « Comment expliqueriez-vous à un élève... » ?

Pour les connaissances disciplinaires, les questions peuvent être d'un niveau supérieur à celui des classes de collège et de lycée. Les questions sont le plus souvent directement liées aux expériences présentées. Le jury reviendra en particulier sur les erreurs commises par le candidat ou sur toutes les imprécisions. C'est donc là l'occasion pour le candidat de se rattraper en rectifiant ses erreurs ou en complétant ses explications. En contre-partie, ne pas être capable de revenir sur ses erreurs peut être lourdement sanctionné, en particulier lorsque cela concerne la maîtrise des notions du secondaire. Bien des questions classiques tournant autour de ce qui a été présenté sont aussi posées. Il faut donc être capable d'apporter des réponses et des explications sur tout ce qui se rapporte aux expériences réalisées, au matériel, aux produits (expliquer la mesure du pH, dire pourquoi une solution de chlorure de fer (III) est acidifiée ou pourquoi une solution de sulfate de cuivre est bleue...).

Il n'est évidemment pas possible de prévoir toutes les questions possibles mais il est utile de prendre l'habitude en cours d'année de se poser des questions et de s'entraîner à y répondre, de préférence en public. L'entretien est en effet une étape particulièrement redoutée des candidats d'autant qu'à ce stade de l'épreuve, le stress et la fatigue se font souvent ressentir.

Signalons enfin que depuis 2016, tous les concours de recrutement des enseignants devront interroger les candidats sur les questions relatives à la laïcité et à la citoyenneté. De nombreux renseignements et conseils pourront être consultés sur ce point sur les sites Eduscol et devenirenseignant.gouv.fr.

Cinétique et catalyse

Plan

- 1 Concepts théoriques
- 2 Description et interprétation de quelques expériences
- 3 Questions autour des expériences
- 4 Réponses aux questions

Lien avec le secondaire (d'après les programmes en vigueur en 2019-20) :

La cinétique est introduite dans la spécialité PC en 1^{re} STL : suivi temporel d'une réaction, vitesses d'apparition d'un produit et de disparition d'un réactif, temps de demi-réaction, mise en évidence des facteurs cinétiques (température, concentrations, différents types de catalyse).

En terminale (**ATTENTION : programmes modifiés en 2020-2021**), la cinétique est traitée en TS (suivi temporel d'une synthèse organique par ccm, facteurs cinétiques, temps de demi-réaction et catalyse) et l'aspect microscopique en TSTL-SPCL (profils réactionnels, énergie d'activation).

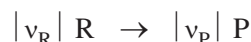
1 Concepts théoriques

1.1 La vitesse de réaction et sa mesure

Certaines réactions chimiques sont dites *instantanées*, c'est-à-dire rapides à l'échelle d'observation humaine. D'autres réactions sont dites *lentes* si leur évolution est au contraire perceptible à l'échelle humaine. Enfin, on classe parmi les réactions *infinitement lentes*, des réactions qui ne se produisent pas en absence d'une amorce ou d'un catalyseur. La vitesse de réaction permet de quantifier ces perceptions.

a) Expressions de la vitesse

Pour une réaction générale du type :



à $t = 0$: n_0 0 moles

à t : $n_0 - |v_R| \xi$ $|v_P| \xi$ où ξ est l'avancement de la réaction au temps t

les différentes expressions de la vitesse sont :

	vitesse	vitesse volumique
La vitesse d'apparition du produit P	$v_p = \frac{dn_p}{dt} \geq 0$	$v_p = \frac{dn_p}{dt} \cdot \frac{1}{V} = \frac{d[P]}{dt}$
La vitesse de disparition du réactif R	$v_R = -\frac{dn_R}{dt} \geq 0$	$v_R = -\frac{dn_R}{dt} \cdot \frac{1}{V} = -\frac{d[R]}{dt}$
La vitesse de la réaction ou vitesse absolue	$v = \frac{d\xi}{dt}$ $v = -\frac{1}{ v_R } \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{ v_p } \frac{dn_p}{dt}$	$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ $v = -\frac{1}{ v_R } \cdot \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{ v_p } \cdot \frac{d[P]}{dt}$
Unités	en mol · s ⁻¹	mol · L ⁻¹ s ⁻¹

Par exemple, pour la réaction : $2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}$, la vitesse volumique de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[I^-]}{2dt} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = +\frac{d[I_2]}{dt} = +\frac{d[SO_4^{2-}]}{2dt}$$

la vitesse volumique de disparition de I^- est : $v_{I^-} = -\frac{d[I^-]}{dt}$

b) Détermination expérimentale de la vitesse

Étudier expérimentalement la cinétique d'une réaction, suppose que l'on peut suivre l'évolution des concentrations des réactifs ou des produits en fonction du temps. Le suivi des concentrations peut avoir lieu par différentes méthodes physiques (spectrophotométrie UV-visible, pH-métrie...) ou chimiques (dosages) qui dépendent des espèces mises en jeu (voir partie expérimentale).

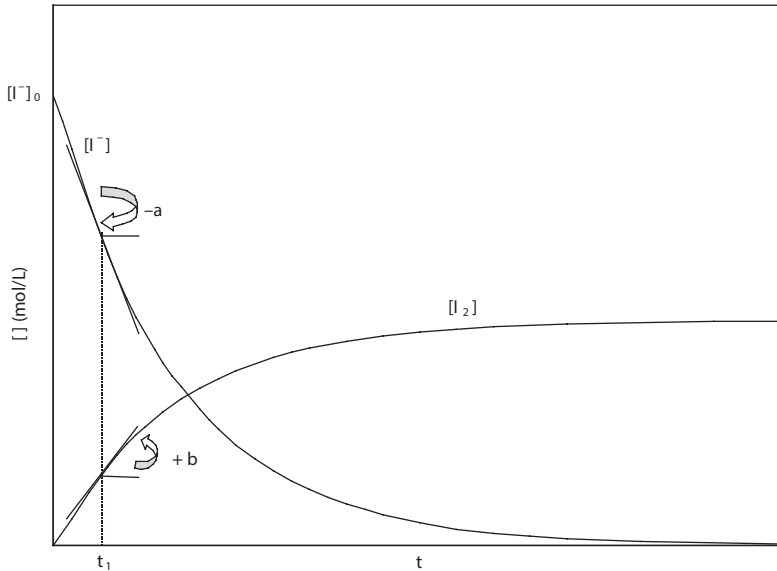
Pour la réaction précédente, les profils des concentrations en I^- et en I_2 en fonction du temps ont par exemple l'allure donnée par la figure page suivante.

Ces courbes expérimentales permettent d'accéder aux **vitesse volumiques instantanées** (c'est-à-dire à une date t donnée) de **disparition d'un réactif** ou d'**apparition d'un produit**. Elles sont respectivement exprimées par :

$$v_R = -\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_t \text{ pour un réactif, } v_P = +\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_t \text{ pour un produit,}$$

et sont mesurées par la **pente** (en valeur absolue) **de la tangente** à la courbe $[R] = f(t)$ ou $[P] = f(t)$ **au temps considéré**.

Dans le secondaire, on les définit comme étant le nombre dérivé en un point de la courbe d'évolution, ce qui permet de faire le lien avec l'enseignement de mathématiques.



Ainsi, à la date t_1 (voir figure) :

- la vitesse volumique de disparition de Γ est : $(v_{\Gamma^-})_{t_1} = -\left(\frac{d[\Gamma^-]}{dt}\right)_{t_1} = -a = |a|$
- la vitesse volumique d'apparition de I_2 est : $(v_{I_2})_{t_1} = \left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{t_1} = b$
- la vitesse volumique de la réaction est : $v_{t_1} = -\frac{1}{2}\left(\frac{d[\Gamma^-]}{dt}\right)_{t_1} = \left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{t_1} = \frac{|a|}{2} = b$

À NOTER

On peut également calculer la *vitesse volumique moyenne* de disparition d'un réactif

$$R \text{ entre deux dates } t_1 \text{ et } t_2 \text{ selon : } v_{R,\text{moy}} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{[R]_{t_1} - [R]_{t_2}}{t_2 - t_1}.$$

1.2 Facteurs cinétiques

Les paramètres qui influent sur la vitesse de réaction sont les *facteurs cinétiques*.

a) La concentration en réactifs

La vitesse augmente le plus souvent avec la concentration des réactifs.

Pour s'en rendre compte, on étudie la **loi de vitesse** qui donne la relation entre la vitesse et les concentrations en réactifs et/ou produits.

Ordre d'une réaction ;

Certaines réactions dites *simples*, admettent une loi de vitesse de la forme :

$$v = k[R_1]^{\alpha_1} [R_2]^{\alpha_2} \dots$$

- $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ sont les **ordres partiels** respectivement par rapport aux réactifs $R_1, R_2 \dots$

Ces ordres partiels prennent le plus souvent les valeurs 0, 1 ou 2 mais sont parfois demi-entiers ou même négatifs. Ils sont a priori différents des coefficients stœchiométriques $\nu_1, \nu_2 \dots$ de la réaction.

- k est la **constante de vitesse** (dont les unités dépendent de valeur de α).

- L'**ordre global** est : $\alpha = \sum_i \alpha_i$.

b) La température

La vitesse augmente le plus souvent avec la température, ce qui est quantifié par la **relation expérimentale d'Arrhenius** :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

- E_a (en $J \cdot mol^{-1}$) est l'**énergie d'activation**. Elle représente la barrière d'énergie à franchir pour passer des réactifs aux produits.
- A est le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence.

L'énergie d'activation E_a peut être déterminée graphiquement, après avoir déterminé la constante de vitesse pour différentes températures, en traçant :

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$-\frac{E_a}{R}$ étant le coefficient directeur de la droite obtenue (voir exp. 2.6).

c) Autres facteurs cinétiques

La pression lorsque la réaction met en jeu des gaz, le solvant qui peut agir sur la hauteur de la barrière d'activation ou encore l'état de division d'un réactif solide qui joue sur la surface de contact entre les réactifs, sont également des facteurs cinétiques importants.

1.3 Détermination expérimentale de la loi de vitesse**a) La dégénérescence d'ordre**

Soit une loi de vitesse du type : $v = k[R_1]^{\alpha_1} [R_2]^{\alpha_2}$.

Pour déterminer un ordre partiel α_1 , on *dégénère l'ordre en utilisant un grand excès de R_2* (tel que : $[R_2]_{t=0} \gg [R_1]_{t=0}$) afin que sa concentration reste quasiment constante au cours du temps. Ainsi on peut écrire : $[R_2]_t \approx [R_2]_{t=0}$.

La vitesse s'écrit alors : $v = k[R_1]_t^{\alpha_1}[R_2]_0^{\alpha_2} \approx k'[R_1]_t^{\alpha_1}$ avec $k' = k[R_2]_{t=0}^{\alpha_2}$
 où k' est la **constante de vitesse apparente** et α_1 le **pseudo-ordre global**.

REMARQUE La dégénérescence d'ordre est couramment utilisée expérimentalement. Il convient de faire remarquer que si l'approximation $[R_1]_t \approx [R_1]_{t=0}$ est valable en début d'expérience, elle ne l'est plus au bout d'un moment, ce qui peut justifier des écarts à la linéarité dans les méthodes de détermination de l'ordre détaillées ci-dessous.

b) La méthode d'intégration

Soit une réaction dans laquelle intervient le réactif R avec un coefficient stœchiométrique ν_R (les autres réactifs éventuels étant mis en excès de façon à travailler dans des conditions de dégénérescence d'ordre) et soit α son ordre partiel.

On peut écrire : $v = -\frac{1}{|\nu_R|} \cdot \frac{d[R]}{dt}$ et $v = k[R]^\alpha$.

On en déduit : $\frac{d[R]}{[R]^\alpha} = -k|\nu_R|dt$.

Cette équation est ensuite intégrée entre le temps $t = 0$ et le temps t , pour différentes valeurs supposées de α , ce qui conduit aux résultats suivants :

- Si $\alpha = 0$: $[R] = [R]_0 - k|\nu_R|t \Rightarrow [R] = f(t) = \text{droite de pente } -k|\nu_R|$
- Si $\alpha = 1$: $\ln [R] = \ln [R]_0 - k|\nu_R|t \Rightarrow \ln[R] = f(t) = \text{droite de pente } -k|\nu_R|$
- Si $\alpha = 2$: $\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_0} + k|\nu_R|t \Rightarrow \frac{1}{[R]} = f(t) = \text{droite de pente } +k|\nu_R|$

c) La méthode des temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** est le temps au bout duquel la moitié du réactif R a été consommée, soit tel que : $[R]_{t_{1/2}} = [R]_0/2$. On peut aussi le définir comme étant la durée de transformation pour laquelle l'avancement x est égal à la moitié de l'avancement maximal x_{\max} , ce qui est évidemment équivalent.

En utilisant les expressions données plus haut, on obtient :

Ordre	$\alpha = 0$	$\alpha = 1$	$\alpha = 2$
$t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2 \nu_R k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ \nu_R k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ \nu_R k[R]_0}$

On remarquera que $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en réactif pour un ordre 1, ce qui constitue un moyen simple de vérifier cet ordre.