

SESSION 2023

**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.

Tournez la page S.V.P.

A

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

Les membranes en chimie : propriétés et utilisations

Ce sujet est constitué d'une introduction suivie de quatre parties indépendantes, de longueurs inégales, relatives à l'utilisation de membranes dans diverses applications de séparation. Il comporte cinq questions pédagogiques (QP3, QP8, QP27, QP60 et QP61). Elles comptent pour 20 % du barème. Les annexes relatives à ces questions sont regroupées en fin de sujet (annexes 1, 2, 3 et 4). L'annexe 5 comprend des données numériques utiles.

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

Les réponses fournies doivent être justifiées.

Contenu du sujet	Page
I Introduction	2
II Synthèses et caractérisations de membranes	2
II.1 Membrane d'acétate de cellulose	2
II.2 Membranes polyamides	6
III Séparation en phase gaz	8
III.1 Distillation de l'éthanol et dosage du distillat	8
III.2 Déshydratation de l'éthanol	10
IV Aspect thermodynamique de l'osmose	13
IV.1 Pression osmotique : cas de l'eau salée	13
IV.2 L'osmose inverse	13
V Membranes biologiques, sources d'inspiration pour les chimistes	13
V.1 Canaux biomimétiques supramoléculaires	13
V.2 Vers une approche de la membrane plasmique des cellules	16
Annexe 1	17
Annexe 2	20
Annexe 3	21
Annexe 4	24
Annexe 5	27

I Introduction

Une membrane est un matériau d'épaisseur en général très faible devant les autres dimensions du système, caractérisé par la présence de pores. La taille des pores ainsi que les interactions intermoléculaires entre les constituants du mélange à séparer déterminent l'utilisation d'une membrane. Les phénomènes mis en jeu relèvent de la diffusion, la convection, l'adsorption et l'osmose.

Les membranes peuvent séparer des gaz, des solutés en phase liquide ou des particules en suspension.

Un grand nombre de procédés coexistent pour répondre aux différentes séparations mises en jeu.

Diamètre des pores (µm)	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	10 ²	10 ³
Masses molaires des particules (g·mol ⁻¹)	< 100	200	20 × 10 ³	> 5 × 10 ⁵				
Type de membrane	osmose inverse	ultrafiltration			filtration conventionnelle			
	nanofiltration			microfiltration				
Type de particules	ions	polymères colloïdes			particules diverses			
	molécules organiques protéines, bactéries							

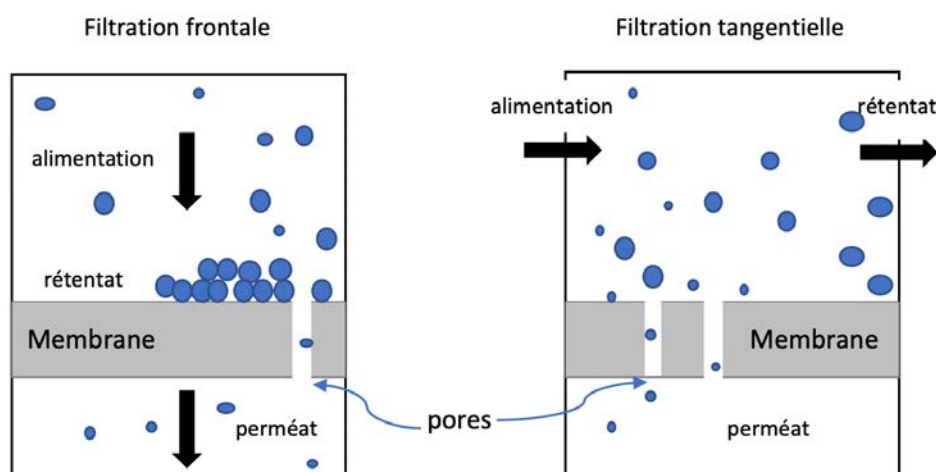


FIGURE 1 – Schématisation des procédés de filtration

Remarque importante : dans ce sujet, à plusieurs reprises, il est question de macromolécules ou chaînes de polymères. On pourra négliger dans tous les cas les atomes ou groupes d'atomes qui constituent les extrémités des chaînes.

II Synthèses et caractérisations de membranes

Q1. Citer un exemple de dispositif de filtration frontale (figure 1) utilisé en travaux pratiques de chimie.

II.1 Membrane d'acétate de cellulose

90% des personnes dialysées en France le sont par la technique d'hémodialyse. Il s'agit d'un procédé d'ultrafiltration entre le sang de la personne et une solution, le dialysat. Cet échange permet de retirer du sang les déchets

produits par l'alimentation, de rééquilibrer la teneur du sang en minéraux tels que le sodium ou le bicarbonate, d'éliminer le surplus d'eau.

Les membranes utilisées sont généralement en acétate de cellulose (figure 2).

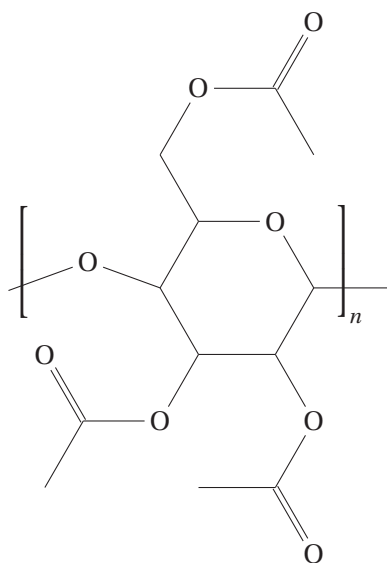


FIGURE 2 – Motif de l'acétate de cellulose.

On peut réaliser avec des élèves une membrane de ce type à partir d'acétate de cellulose commercial, de glycérol qui sert de liant, et de carbonate de calcium (insoluble dans le milieu réactionnel). Le mode opératoire est le suivant :

- Dissoudre 1,0 g d'acétate de cellulose commercial dans 10 g d'acétone (propanone), dans un erlenmeyer de 100 mL équipé d'un réfrigérant à air (la solution devient limpide).
- Ajouter 2,1 g de carbonate de calcium en poudre finement broyée et 0,9 g de glycérol, puis agiter vigoureusement pendant quelques minutes.
- Préparer le support destiné à la réalisation de la membrane : placer quatre épaisseurs de scotch de long des deux extrémités parallèles d'une vitre (l'épaisseur du sillon ainsi délimité sera l'épaisseur de la membrane), rincer la surface de la vitre avec de l'éthanol puis verser la solution sur la vitre et l'étaler le long des bandes de scotch avec une règle métallique.
- Laisser sécher à l'air libre quelques minutes pour laisser l'acétone s'évaporer.
- Remplir deux cuvettes en plastique, l'une d'eau, l'autre d'acide chlorhydrique dont la concentration est d'environ $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Mettre la vitre avec la membrane dans la solution d'acide chlorhydrique et l'immerger complètement pendant 10 minutes environ. On observe un dégagement gazeux. La membrane se détache spontanément de la vitre et remonte en surface du bain. Transférer la membrane dans la cuvette contenant de l'eau et l'y laisser sécher pendant environ 5 minutes. Sortir la membrane délicatement et la placer sur du papier absorbant pour un séchage complet.



FIGURE 3 – Images au microscope électronique d’une membrane en acétate de cellulose. À gauche (3a) avant le passage dans le bain acide; à droite (3b) après le traitement.¹

Q2. Écrire l’équation de la transformation qui a lieu lors du passage dans le bain d’acide chlorhydrique. **Calculer** sa constante thermodynamique et **expliquer** l’intérêt de cette opération (figure 3).

Dans le cadre d’un projet réalisé en classe de terminale STL-SPCL, un groupe d’élèves a réalisé une membrane selon le protocole présenté précédemment et souhaite tester son efficacité. Leurs recherches leur ont permis de sélectionner deux espèces semblables à l’œil nu et de recueillir les informations données en Annexe 1a. Ils ont testé l’efficacité de leur membrane en comparaison d’un filtre papier. Trois extraits de comptes-rendus, proposés en évaluation formative au professeur, sont donnés en Annexe 1b.

QP3. Pour chaque extrait, **indiquer** dans un tableau comme présenté ci-dessous les remarques que vous pourriez porter et **proposer** des pistes de remédiation si nécessaire.

	Remarques	Indications et/ou pistes de remédiation
Extrait 1		
Extrait 2		
Extrait 3		

L’acétate de cellulose peut être préparé de manière assez simple. Le principe est le suivant : dissoudre de la cellulose dans de l’acide acétique pur à reflux puis y ajouter de l’anhydride éthanoïque. Après refroidissement complet, réaliser une hydrolyse et filtrer le polymère.

Q4. Citer une source de cellulose disponible facilement en laboratoire.

Q5. En dehors de l’utilisation des équipements de protection individuelle (lunettes, blouse, gants), **lister** les points de vigilance et de sécurité à respecter de la part du professeur et des élèves pour réaliser une telle expérience en classe.

Q6. Donner le nom en nomenclature officielle de l’acide acétique ainsi que sa formule topologique et celle de l’anhydride éthanoïque.

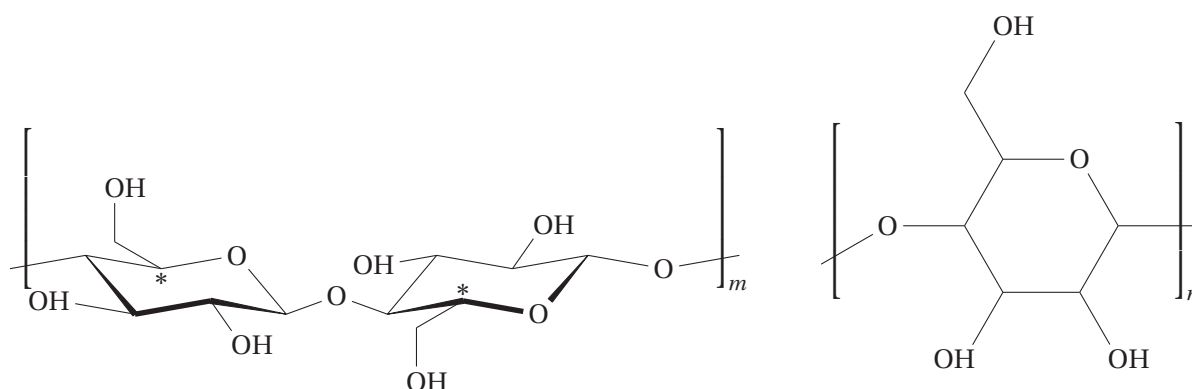


FIGURE 4 – Deux représentations de la cellulose. $M = n \times 162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Adrian Kaiser, Wendelin J. Stark, et Robert N. Grass, « Rapide Production of a Porous Cellulose Acetate Membrane for Water Filtration Using Readily Available Chemicals », *Journal of Chemical Education* 94, n° 4 (11 avril 2017) : 483–87.

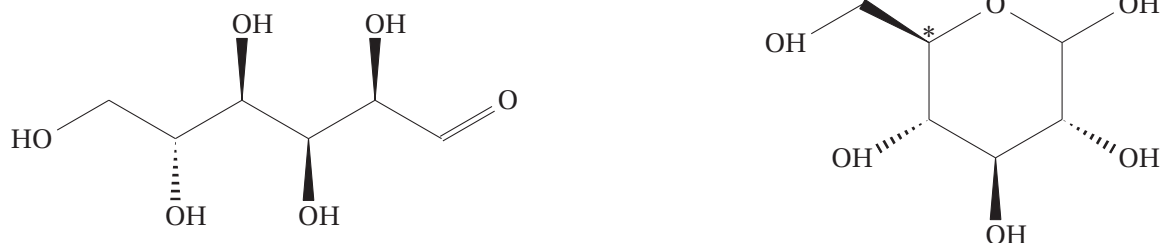
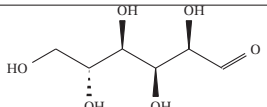


FIGURE 5 – Représentations de deux formes du D(+)-glucose.

Q7. Que signifie la notation « + » dans le nom « D(+)-glucose » ? **Établir** le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone marqué d'un astérisque.

Les représentations du D(+)-glucose de la figure 5 sont utilisables en classe de terminale de la série STL (voir Annexe 2).

QP8. Reproduire et compléter le tableau ci-après qui présente différents types de représentations, utilisées progressivement à partir du cycle 4. **Préciser** la nature et l'intérêt pédagogique ou scientifique de l'information contenue dans chaque type de représentation.

Représentation	D(+)-glucose	Nom du type de représentation	Nature de l'information	Intérêt pédagogique ou scientifique
1	$\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO}$			
2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$			
3		Perspective de Cram		
4				

Q9. Le glucose existe sous une forme linéaire et sous une forme cyclique (figure 5). **Donner** le nom de la réaction qui modélise l'équilibre entre les deux formes et **nommer** la fonction créée dans la forme cyclique.

Transformation de la cellulose en acétate de cellulose

Q10. Donner le nom de la réaction qui modélise cette transformation et **préciser** l'intérêt d'utiliser l'anhydride éthanóique pour cette réaction.

Q11. À partir de 2,5g de cellulose et 12 mL d'anhydride éthanóique, on a obtenu 3,6g d'acétate de cellulose. **Calculer** le rendement de cette synthèse.

Lors de la synthèse de membranes destinées à un usage pratique, la préparation de nanoparticules de CaCO_3 est une étape clé, déterminante pour les caractéristiques de la membrane.

Ces particules peuvent être obtenues par la méthode de pulvérisation à la flamme : une solution très diluée d'un sel de calcium est introduite dans une buse de pulvérisation, dispersée par du dioxygène et la combustion a lieu dans une flamme pré-mélangée méthane-dioxygène.

Q12. Montrer que la réaction de combustion du méthane est exothermique.

Une autre méthode consiste à utiliser un broyeur à billes : deux sels précurseurs sont broyés par des billes d'acier en rotation dans un réacteur lui-même en rotation. L'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme d'énergie mécanique par les chocs avec les billes, ce qui conduit à une pression locale importante et une augmentation de la température (jusque 350°C), paramètres favorables à l'avancement de la réaction².

2. J. Sarghini et al., « One-Step Facile Synthesis of CaCO_3 Nanoparticles via Mechano-Chemical Route », *Powder Technology* 219 (mars 2012) : 72-77.

On peut par exemple mélanger du carbonate de sodium Na_2CO_3 avec du chlorure de calcium CaCl_2 . Après l'opération de broyage, il suffit alors de laver à l'eau le mélange solide final pour récupérer les nanoparticules de CaCO_3 .

Q13. Écrire la réaction qui modélise l'obtention de CaCO_3 . **Montrer que** la réaction est thermodynamiquement favorable sur une grande plage de température, y compris à 298 K. **Expliquer** alors pourquoi il est nécessaire d'apporter de l'énergie (sous forme mécanique dans le broyeur).

Q14. Justifier rapidement pourquoi un simple lavage permet de récupérer le produit.

II.2 Membranes polyamides

Le plus connu des polyamides est sans doute le Nylon 6-6 obtenu par réaction de condensation entre l'acide hexanedioïque (acide adipique) et le 1,6-diaminohexane.

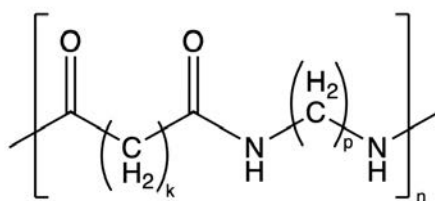


FIGURE 6 – Un polyamide.

Q15. Mettre en évidence et nommer les fonctions présentes dans les réactifs et dans le polymère.

Q16. Indiquer la signification de la mention « 6-6 » dans le nom du polymère. **Donner** les valeurs de k et p correspondantes (figure 6).

Q17. Donner l'équation qui modélise la transformation sur un motif.

Les procédés par nano- ou ultrafiltration présentent l'avantage d'être beaucoup moins coûteux en énergie que les méthodes qui reposent sur des changements d'état (distillation, évaporation), mais l'inconvénient est souvent leur lenteur et le colmatage des membranes.

On envisage ici un procédé de fabrication de membranes nano-films de moins de 10 nm d'épaisseur³. Le principe est de *synthétiser* et *réticuler* le polymère sur un nanoréseau initial, lequel est ensuite dissous afin de créer les pores de la membrane polymère.

Une couche sacrificielle de nanobrins d'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est préparée sur un support d'ultrafiltration. Cette couche de nanobrins est saturée avec une solution aqueuse de diamine MPD (*m*-phénylènediamine ou 1,5-diaminobenzène) puis mise en contact avec une couche d'hexane contenant du TMC (trimesoylchlorure ou chlorure de trimésoyle), ce qui permet la synthèse de nanofilms de polyamide par polymérisation interfaciale. Cette synthèse est schématisée sur la figure 7, reportée après Q18 à Q20 pour une question de mise en page.

Q18. Dans la figure 7, **identifier** à quoi correspondent les points d'interrogation.

Q19. En utilisant une représentation schématique des molécules ne laissant apparaître que les sites réactifs, **donner** le mécanisme de la réaction qui a lieu entre une fonction amine du MPD et une fonction chlorure d'acyle du TMC.

Q20. Interpréter le caractère « sacrificiel » des nanobrins d'hydroxyde de cadmium.

3. S. Karan, Z. Jiang et A.G. Livingston, « Sub-10 Nm Polyamide Nanofilms with Ultrafast Solvent Transport for Molecular Separation », *Science* 348, n° 6241 (19 juin 2015) : 1347-51.

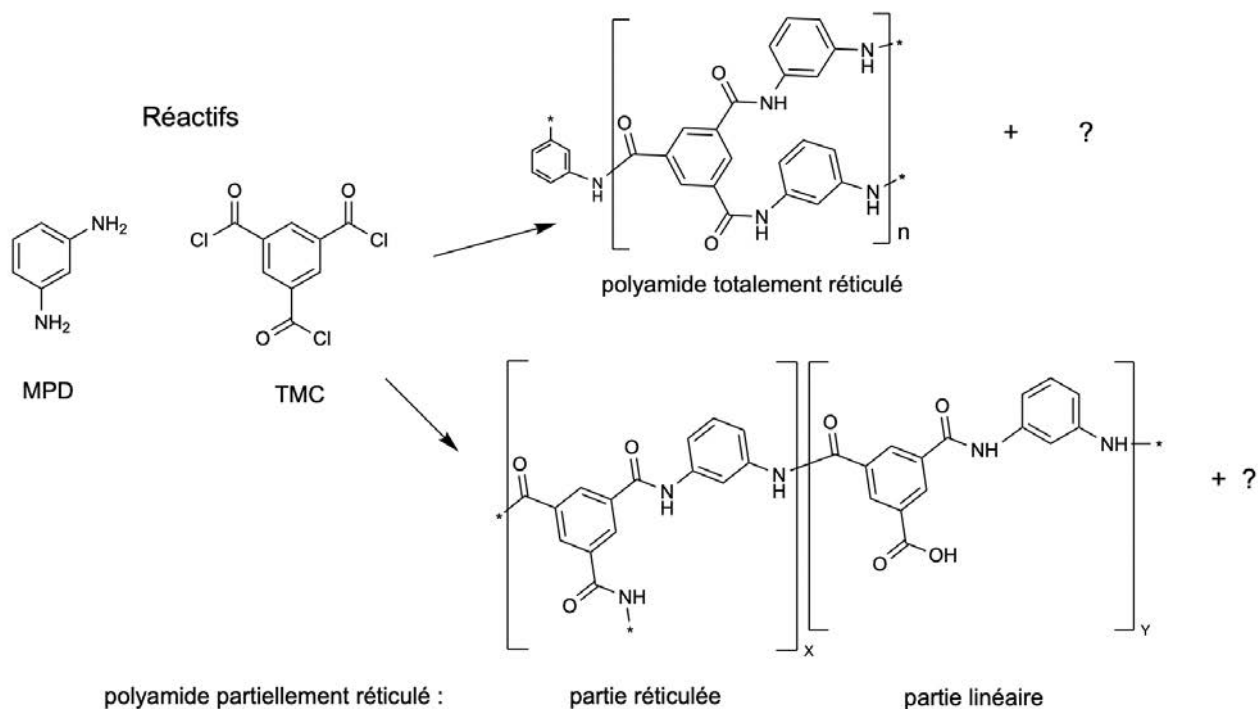


FIGURE 7 – Molécules de MPD et TMC, représentation des polymères totalement ou partiellement réticulés. Les astérisques signifient que la chaîne de polymère se poursuit.

Étude du taux de réticulation des nano-films

À l'issue de la synthèse, une hydrolyse est réalisée. Les chlorures d'acyle qui n'ont pas réagi sont convertis en acides carboxyliques.

Le taux de réticulation est un paramètre important car plus le polymère est réticulé, meilleure est la performance relativement à la faible épaisseur du film. Ce taux est estimé en considérant le nombre d'atomes d'oxygène et celui d'atomes d'azote dans le film polymère. En effet, si le polymère est totalement réticulé, il présente trois fonctions amide par noyau aromatique issu du TMC alors que s'il est linéaire, il n'en présente que deux, ainsi qu'une fonction acide carboxylique.

On note X le nombre de noyaux réticulés, Y celui de noyaux connectés linéairement (figure 7); δ est la fraction de sites réticulés ($\delta = \frac{X}{X+Y}$). Par ailleurs, on note PO le pourcentage atomique en atomes d'oxygène et PN celui en atomes d'azote.

Q21. Exprimer PO et PN en fonction de X et Y .

Q22. Montrer enfin que :

$$\delta = \frac{4PN - 2PO}{PN + PO}$$

Les pourcentages atomiques en azote, oxygène et carbone sont obtenus par différentes techniques : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) fournit une information locale relativement précise d'un site proche de la surface, alors que la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) permet d'avoir une composition moyenne mais associée à une plus grande incertitude.

Ces deux techniques reposent sur l'irradiation par rayons X et la collecte des électrons de cœur dont les énergies sont caractéristiques de l'élément duquel ils proviennent.

Q23. Définir les électrons de cœur des atomes C, O et N.

Q24. Les énergies associées à ces électrons de cœur sont respectivement 285 eV, 532 eV et 400 eV. Commenter les valeurs relatives de ces énergies.

Pour une membrane donnée, les résultats sont les suivants :

- Données XPS : $PN = 12,4\%$; $PO = 14,3\%$ (avec une incertitude supposée négligeable)
- Données EDX : $PN = (11,3 \pm 0,3)\%$; $PO = (12,7 \pm 0,7)\%$ (valeur $\pm$ incertitude-type).

Une simulation de type Monte-Carlo sur les données issues de l'EDX fournit la distribution suivante pour la valeur du rapport δ (figure 8) : $N = 50000$; moyenne = 0,827; écart-type = 0,090.

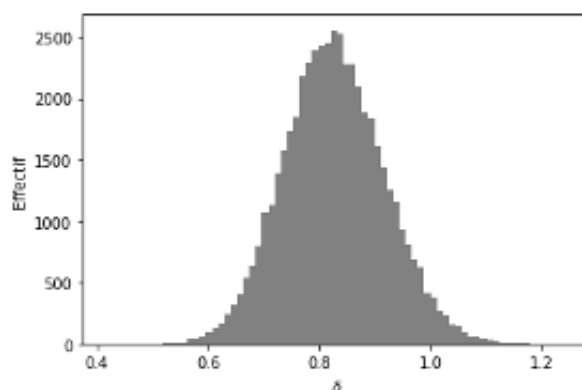


FIGURE 8 – Distribution des valeurs de δ obtenues par simulation Monte-Carlo à partir des données de l'EDX.

Q25. Calculer δ en utilisant les résultats de l'XPS. À l'aide d'un calcul, **conclure** sur la cohérence entre les résultats fournis par les deux techniques.

III Séparation en phase gaz

III.1 Distillation de l'éthanol et dosage du distillat

Dans le domaine agroalimentaire, l'éthanol est en général extrait par distillation fractionnée.

Q26. Donner la formule de Lewis de l'éthanol. Il s'agit d'une molécule polaire. **Représenter** son moment dipolaire.

Afin de réinvestir la notion de transformation chimique étudiée en classe de troisième, on peut proposer aux élèves une fin de séquence sur la fermentation alcoolique lors d'une séance d'activité documentaire, qui sera suivie d'une séance expérimentale.

QP27. Rédiger un questionnaire écrit que vous proposeriez à vos élèves pour cette séance d'activité documentaire, en vous appuyant sur les documents proposés en Annexe 3. Pour chaque question, **présenter** ce questionnaire dans un tableau comme proposé ci-dessous. **Identifier** les notions du programme travaillées et **proposer** des attendus de réponse des élèves.

Question	Notions du programme travaillées	Attendus de réponse
1.		
2.		
3.		
...		

Au lycée, il est possible de réaliser l'extraction de l'éthanol

Pour déterminer le degré d'alcool d'une boisson artisanale réalisée à partir de pain dur, déchet de la cantine scolaire, des élèves ont réalisé le protocole suivant :

- une masse $m_1 = 98,10\text{ g}$ de boisson fermentée est dégazée puis neutralisée par ajout de soude;
- ce mélange est introduit dans le ballon et on procède à la distillation fractionnée;
- la pesée du distillat obtenu donne une masse $m_2 = 5,12\text{ g}$ de distillat.

Q28. Représenter le montage de distillation fractionnée du laboratoire et **nommer** sa pièce de verrerie caractéristique.

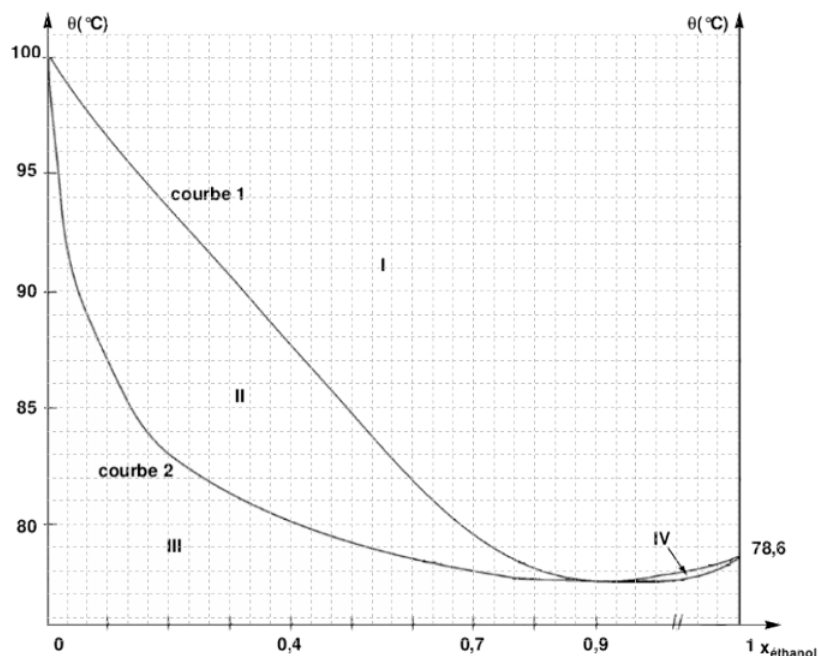


FIGURE 9 – Diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol sous pression atmosphérique. x représente la fraction molaire. On remarquera que l'échelle n'est pas la même sur la totalité de l'axe des abscisses.

Q29. Le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol (figure 9) présente quatre domaines numérotés I, II, III et IV. **Indiquer** la nature du système pour chacun des domaines ainsi que le nom des courbes 1 et 2.

Q30. Donner la température de distillation et la composition du distillat.

Q31. Expliquer pourquoi l'éthanol obtenu n'est pas pur.

Pour déterminer précisément le degré alcoolique de la boisson, on place le distillat (m_2) dans une fiole de volume $V = 500,0\text{ mL}$ complétée par de l'eau distillée puis on procède au dosage de $V_0 = 5,00\text{ mL}$ de cette solution selon le protocole figurant dans l'encadré ci-dessous. La quantité de matière d'éthanol contenue dans le volume V_0 de la prise d'essai est notée n_0 .

Mode opératoire du dosage :

Dans un erlenmeyer, introduire $E = 10,00\text{ mL}$ d'une solution étalon de dichromate de potassium de concentration $C = 0,110\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ainsi que 5 mL d'acide sulfurique concentré.

Une fois le mélange revenu à température ambiante, ajouter la prise d'essai V_0 . Boucher l'erlenmeyer et attendre 15 minutes.

Ajouter 100 mL d'eau distillée, 10 mL d'acide phosphorique H_3PO_4 concentré et 5 gouttes de solution de diphénylaminosulfonate de baryum (indicateur coloré).

Après quelques minutes, doser par une solution de sel de Mohr contenant les ions Fe^{2+} à la concentration $C_1 = 0,340\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'au virage de l'indicateur coloré.

Le volume équivalent obtenu est $V_1 = 7,40 \pm 0,10 \text{ mL}$.

Q32. Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction des couples associés aux potentiels standard d'oxydo-réduction E_1^0 , E_2^0 et E_3^0 de l'Annexe 5 qui sont mis en jeu dans le protocole de dosage et **préciser** pour chacun la variation du nombre d'oxydation des éléments concernés.

Q33. Soit n_1 la quantité de dichromate introduite en excès lors de la réaction entre l'ion dichromate et l'éthanol. **Donner** l'expression de n_1 en fonction de C , E et n_0 .

Q34. Écrire la réaction support du dosage de l'excès d'ions dichromate.

Q35. L'équivalence est repérée par un changement de couleur. En justifiant la réponse, **indiquer** lequel.

Q36. Calculer n_0 . **En déduire** le degré alcoolique (défini comme le pourcentage massique en éthanol) du mélange initial issu de la fermentation.

III.2 Déshydratation de l'éthanol

Pour obtenir l'éthanol absolu, il est nécessaire de déshydrater le mélange eau-éthanol. Un procédé repose sur le principe de pervaporation. La pervaporation est une contraction des termes « perméation » et « évaporation » : il s'agit d'un procédé de filtration tangentielle (figure 1). L'alimentation est un liquide et le « perméat », c'est-à-dire ce qui sort de la membrane, est une vapeur (figure 10). La vapeur est enrichie en composant préférentiellement perméable et sera liquéfiée pour un traitement ultérieur. Le rétentat (c'est-à-dire le liquide retenu à l'intérieur du dispositif) quant à lui, est enrichi en composant ne présentant pas de perméabilité préférentielle. C'est en général le rétentat qui est le produit d'intérêt.

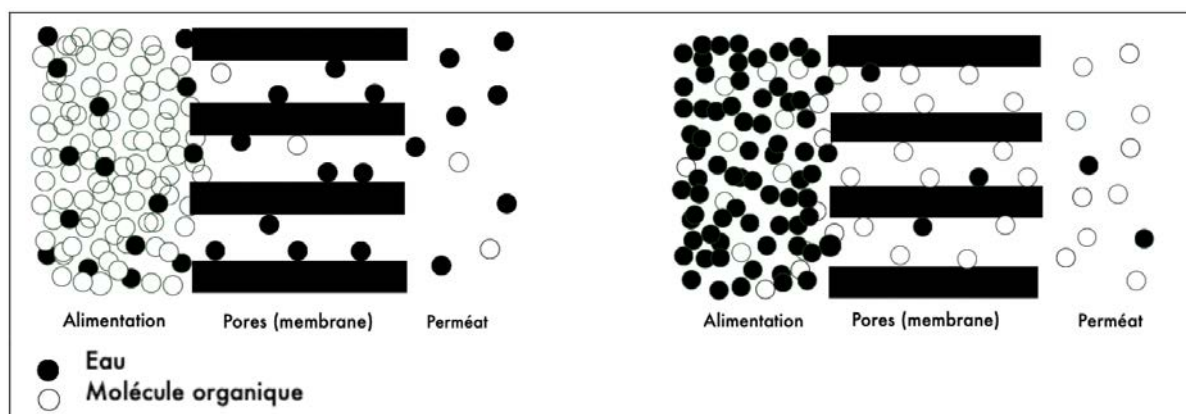


FIGURE 10 – Représentations schématiques du transport d'un mélange eau (en noir) + molécule organique (en blanc) à travers les pores d'une membrane hydrophile (à gauche) ou hydrophobe (à droite).

L'efficacité de la séparation met en jeu plusieurs phénomènes physico-chimiques induits par les caractéristiques essentielles de la membrane. Parmi celles-ci, on peut citer sa nature hydrophile ou hydrophobe ainsi que la taille des pores.

Q37. On extrait l'eau résiduelle du mélange eau-éthanol issu de la distillation par un processus de pervaporation. Pour ce faire, **indiquer** le type de membrane à utiliser (hydrophile ou hydrophobe?). **Justifier** la réponse.

On utilise par exemple des membranes zéolitiques. Les zéolites sont des structures cristallines d'aluminosilicates qui présentent des pores uniformes de taille moléculaire. Les atomes de silicium et d'aluminium sont aux centres de tétraèdres formés par les atomes d'oxygène. Un atome d'oxygène est ainsi lié à deux centres métalliques (figure 11).

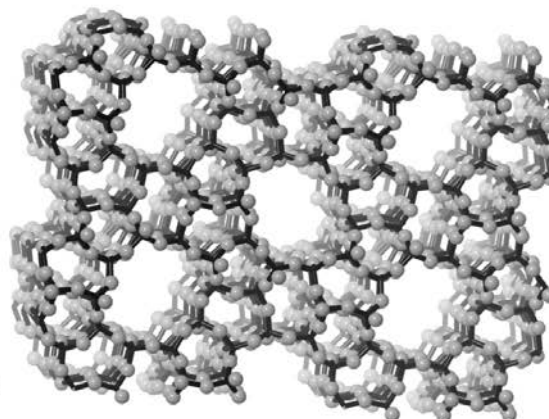
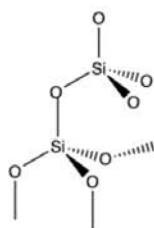
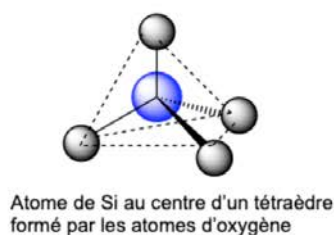


FIGURE 11 – Motifs élémentaires constitutifs d'une zéolite et exemple d'un réseau de tétraèdres permettant de visualiser les pores.

La formule générale d'une zéolite est $M_x\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ où M représente un cation alcalin (Na^+ , K^+).

Si $x = 0$ dans la formule précédente, la zéolite est appelée silicate. Lorsque des atomes Al substituent des atomes Si, le rapport Si/Al diminue, et on constate que la zéolite devient plus hydrophile.

Q38. Donner les configurations électroniques des cations silicium et aluminium dans leur état le plus stable.

Q39. Donner la formule de la silicate et **expliquer** ce qu'implique la substitution d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium du point de vue de la charge. **En déduire** le rôle des cations alcalins libres dans la structure.

Étude du procédé de pervaporation dans la séparation eau-éthanol

On note $\frac{y_{\text{eau}}}{y_a}$ le rapport des fractions molaires en eau et en éthanol (indice « a ») dans le perméat et $\frac{z_{\text{eau}}}{z_a}$ celui

dans le liquide initial. L'efficacité de la séparation est donnée par $\alpha = \frac{\frac{y_{\text{eau}}}{y_a}}{\frac{z_{\text{eau}}}{z_a}}$.

Une membrane composée de mordenite ($x = 1/6$) de $30\mu\text{m}$ d'épaisseur alimentée par un mélange eau-éthanol de composition $z_{\text{eau}} = 10\%$ présente une efficacité de 3000 ($\alpha = 3000$).

Q40. Calculer la fraction molaire de la vapeur en eau (y_{eau}) et **conclure** sur l'intérêt du procédé.

Pour étudier les propriétés (hydrophile ou hydrophobe) d'une membrane, on compare la quantité d'eau (notée q_{eau}) et la quantité d'espèce organique (notée q_{orga}) adsorbées par la membrane. Ces quantités sont exprimées en unité arbitraire.

Dans un premier temps, on s'intéresse au comportement de la membrane au contact d'un corps pur.

Le modèle utilisé est le modèle de Langmuir qui considère l'équilibre (1) entre la phase gaz et la surface sur laquelle peuvent s'adsorber des molécules :

$$A_{\text{gaz}} + S_{\text{libre}} = A_{\text{ads}} \quad (1)$$

où S_{libre} représente les sites libres et A est une molécule.

On adopte une notation de type « entre crochets » sur le modèle des concentrations en solution, pour les sites sur le solide. [S] représente une quantité de sites par unité de surface de membrane exprimée en m^{-2} , $[S] / c^0$ est alors l'activité avec $c^0 = 1 \text{ m}^{-2}$. On définit alors le taux d'occupation des sites à l'équilibre (noté θ) par :

$$\theta = \frac{[A_{\text{ads}}]}{[A_{\text{ads}}] + [S_{\text{libre}}]}$$

Il est cependant difficile d'accéder expérimentalement à ce taux d'occupation. Pour un corps pur, celui-ci peut être estimé en comparant la quantité adsorbée (notée q) dans les conditions de l'expérience, à la quantité maximale pouvant être adsorbée (notée $q^{\max}$). Dans ce cadre, le taux d'occupation est évalué par :

$$\theta = \frac{q}{q^{\max}}$$

Q41. En notant K la constante thermodynamique de l'équilibre (1), et notant P la pression de la phase gaz, **montrer** que :

$$q = q^{\max} \frac{K \frac{P}{P^0}}{1 + K \frac{P}{P^0}}$$

Afin d'étudier ses propriétés d'adsorption⁴, des mesures de q en fonction de P/P^{sat} ont été réalisées avec différents liquides sur une autre zéolite à 298 K. Les résultats avec l'eau et l'éthanol sont reproduits sur la figure 12.

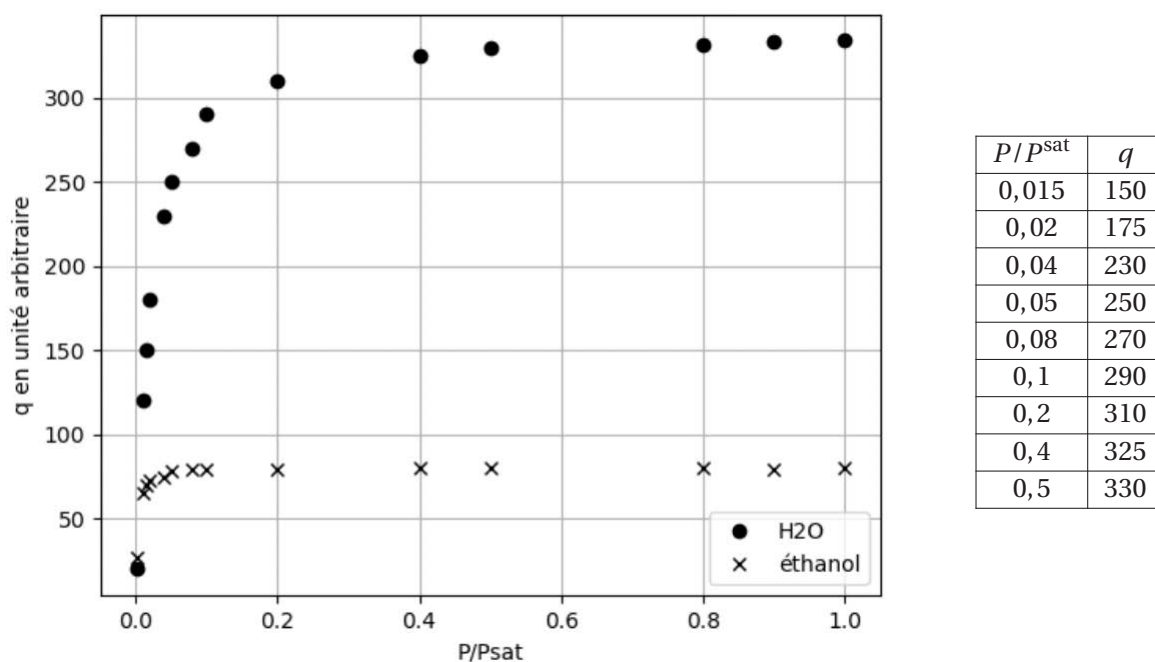


FIGURE 12 – Isothermes d'adsorption pour l'eau et l'éthanol à 298 K et détail de quelques points (cas de l'eau).

L'évaluation de la réponse à la question suivante Q42, repérée par une barre noire dans la marge gauche, porte tout particulièrement sur l'analyse de la situation étudiée, la qualité de la rédaction et la mise en place d'une démarche de résolution.

Q42. Dans le cadre du modèle de Langmuir, **évaluer**, à l'aide d'une construction graphique bien choisie, la valeur de la constante thermodynamique K de l'équilibre d'adsorption (1), dans le cas de l'eau.

Q43. Pour cette zéolite, à cette température, on constate sur la figure 12 que $q_{\text{eau}}^{\max} \approx 4q_{\text{EtOH}}^{\max}$. Lorsque la membrane est utilisée avec un mélange eau-éthanol, les auteurs rapportent dans ce cas une efficacité $\alpha = 6000$. **Proposer** une explication.

4. Ken-ichi Okamoto et al., « Zeolite NaA Membrane : Preparation, Single-Gas Permeation, and Pervaporation and Vapor Permeation of Water/Organic Liquid Mixtures », *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, n° 1 (1 janvier 2001) : 163-75.

IV Aspect thermodynamique de l'osmose

La question de la ressource en eau douce peut être résolue localement par l'utilisation de l'osmose inverse : des membranes en polyamide (PA) étudiées dans la partie II sont utilisées pour permettre le transport de l'eau d'un compartiment à un autre, en rejetant le soluté. Ces procédés de purification de l'eau sont utilisés dans de nombreuses applications.

IV.1 Pression osmotique : cas de l'eau salée

Une membrane perméable aux molécules d'eau mais pas aux ions sépare deux compartiments de salinités différentes. Dans cette modélisation, on considère des solutions de chlorure de sodium de concentration en quantité de matière $c_{(i)} = [\text{Na}^+]_{(i)} = [\text{Cl}^-]_{(i)}$ exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, où (i) représente l'indice du compartiment : $c_{(1)}$ pour le compartiment 1 et $c_{(2)}$ pour le compartiment 2. On pourra considérer que les propriétés physiques de la solution aqueuse sont identiques à celles de l'eau pure. Le phénomène d'osmose se traduit par une dénivellation entre les niveaux de liquide de part et d'autre de la membrane lorsque le système est à l'équilibre. On note $h_{(1)}$ la hauteur de liquide du côté (1) et $h_{(2)}$ celle du côté (2).

On suppose que $\Delta h = h_{(2)} - h_{(1)} > 0$. L'étude est isotherme à la température $T = 298 \text{ K}$.

Q44. Proposer un schéma du dispositif à l'équilibre.

Q45. Exprimer le potentiel chimique de l'eau dans un compartiment (i) en notant x_i^{eau} la fraction molaire de l'eau (Annexe 5).

Q46. Traduire l'équilibre de l'eau de part et d'autre de la membrane en termes de potentiel chimique et **en déduire** que :

$$\rho_{\text{eau}} V_{m,\text{eau}} g \Delta h = RT \ln \left(\frac{x_1^{\text{eau}}}{x_2^{\text{eau}}} \right),$$

où $V_{m,\text{eau}}$ est le volume molaire de l'eau pure et ρ_{eau} sa masse volumique.

Q47. Indiquer quel est le côté le plus concentré en NaCl.

Q48. $x_i^{\text{Na}^+}$ est la fraction molaire en ions Na^+ . **Montrer** que $x_i^{\text{Na}^+} = \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} c_{(i)}$.

Q49. Dans le cas où l'un des côtés contient de l'eau pure, **définir** la pression osmotique Π et **montrer** que :

$$\Pi \approx 2RT c_{(i)}$$

où l'indice i correspond au côté concentré.

Q50. Toujours dans le cas où l'un des côtés contient de l'eau pure, **calculer** la valeur numérique (exprimée en bar) de la pression osmotique ainsi que la valeur numérique de la dénivellation Δh à 298 K pour une eau saumâtre de concentration en masse égale à $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en NaCl.

IV.2 L'osmose inverse

L'osmose inverse consiste à appliquer une pression sur le côté concentré afin d'inverser le mouvement de l'eau. Cette technique est utilisée pour produire de l'eau potable à partir d'eau salée.

Q51. Proposer un second schéma pour expliquer le phénomène.

Q52. Citer au moins deux inconvénients de l'osmose inverse lorsqu'elle est utilisée dans la production d'eau potable.

V Membranes biologiques, sources d'inspiration pour les chimistes

V.1 Canaux biomimétiques supramoléculaires

Pour améliorer le compromis entre la perméabilité et la sélectivité des membranes, une approche biomimétique des aquaporines a été développée. Les aquaporines sont des protéines membranaires permettant le passage de

l'eau au travers des membranes cellulaires, tout en empêchant les ions de pénétrer dans la cellule (figure 13). L'étude de ces canaux à eau a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 2003. Une méthode largement utilisée dans l'approche biomimétique consiste à préparer des systèmes membranaires bicouches, totalement artificiels, par des stratégies d'auto-assemblage.

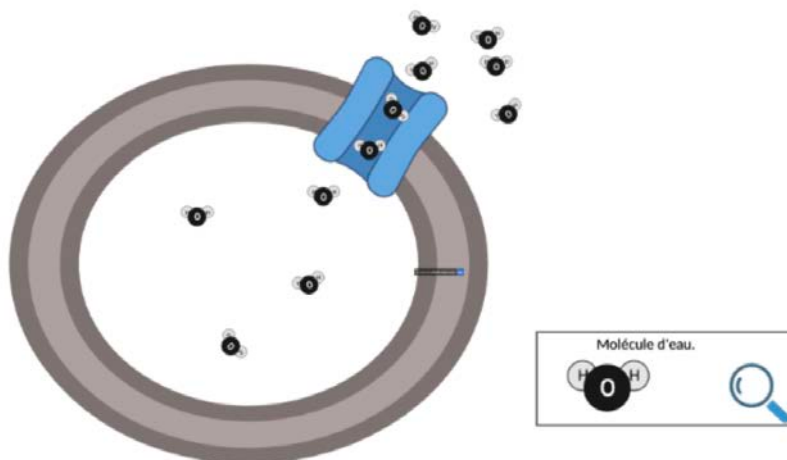


FIGURE 13 – Schématisation d'une aquaporine, protéine permettant le transport de l'eau à travers la membrane cellulaire (image réalisée avec *BioRender.com*).

Les canaux artificiels obtenus reposent sur la formation d'un assemblage de quatre unités imidazole (figure 14), appelé « l-quartet ».

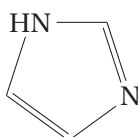


FIGURE 14 – Molécule d'imidazole.

Q53. L'imidazole est une molécule aromatique avec six électrons délocalisés. **Écrire** deux autres formes mésomères limites de la molécule.

L'imidazole possède des propriétés de base et d'acide. En tant qu'acide, la molécule appartient à un couple de $pK_a = 14,4$. En tant que base, elle appartient à un couple de $pK_a = 7$.

Q54. Représenter le diagramme de prédominance (on supposera que le pH de la solution peut être supérieur à 14) avec les trois espèces acido-basiques de l'imidazole clairement représentées.

La figure 15 représente un équilibre entre deux formes nommées (g) et (d) (pour « gauche » et « droite »). AH représente toute espèce protogène présente dans le milieu (l'imidazole par exemple).

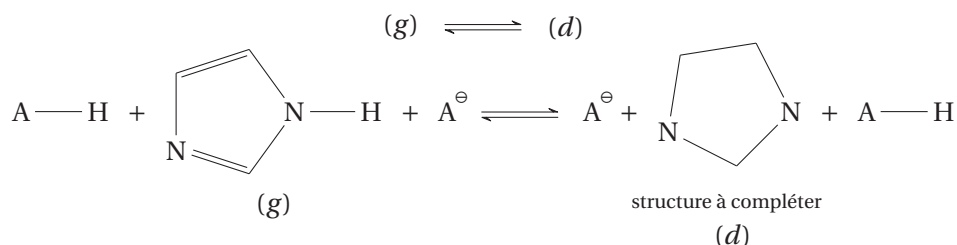


FIGURE 15 – Schéma à reproduire sur la copie et à compléter (Q55).

Q55. Compléter la figure 15 avec, entre autres, les mouvements d'électrons (sens $g \rightarrow d$). **Nommer** le type d'équilibre ainsi formalisé.

Q56. Justifier alors que le spectre RMN ^1H de l'imidazole réalisé dans CDCl_3 ne présente que trois signaux et **préciser** les intégrations relatives. **Expliquer** pourquoi dans D_2O ou CD_3OD , le spectre RMN ^1H ne présente plus que deux pics.

Pour synthétiser les « l-quartet », les chercheurs utilisent par exemple les molécules M1 ou M2 (figure 16)⁵. M1 est obtenue en faisant réagir un équivalent de 1,6-diisocyanatohexane avec deux équivalents d'histamine dans des conditions de synthèse appropriées pour obtenir le solide cristallisé.

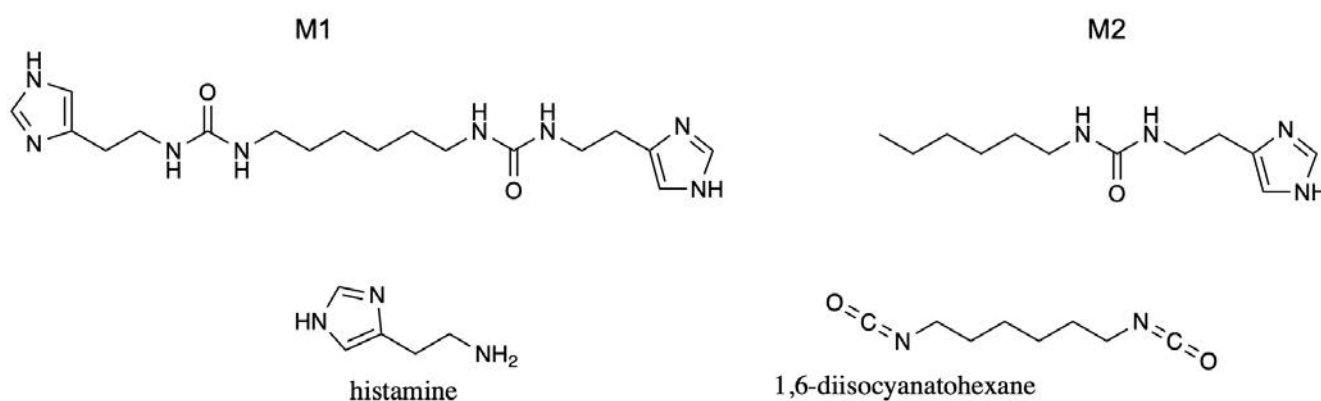


FIGURE 16 – Molécules M1 et M2 ainsi que les réactifs permettant la synthèse de M1.

Q57. Proposer un mécanisme pour la synthèse de M1.

L'étude des composés solides met en évidence une organisation des molécules en couches et de quatre noyaux imidazole entre eux, l'ensemble créant ainsi des canaux biomimétiques supramoléculaires perméables aux protons mais pas aux autres ions.

On étudie ici quelques caractéristiques du solide obtenu à partir de M2 (figures 17 et 18).

5. Yann Le Duc et al., « Imidazole-Quartet Water and Proton Dipolar Channels », *Angewandte Chemie International Edition* 50, n°48 (25 novembre 2011) : 11366-72.

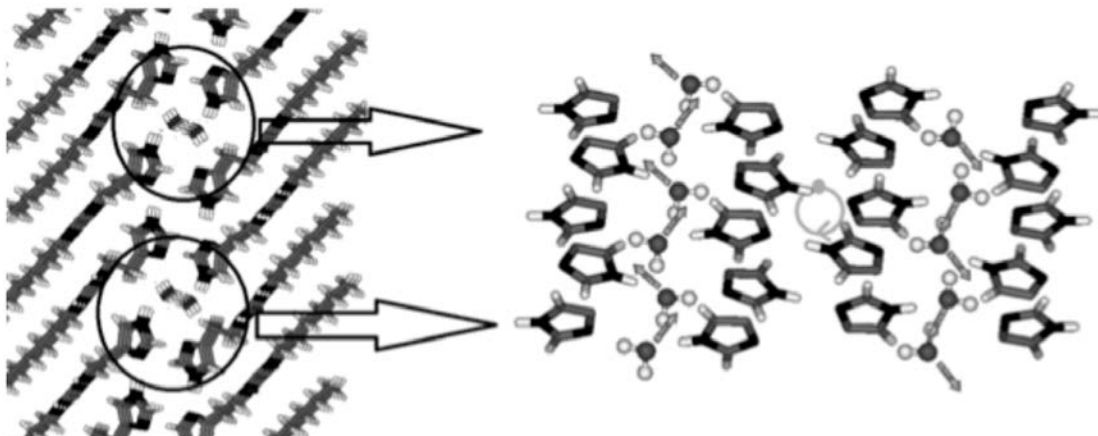


FIGURE 17 – Organisation des molécules pour former les canaux. À droite, le mouvement des molécules d'eau est représenté par des flèches⁵.

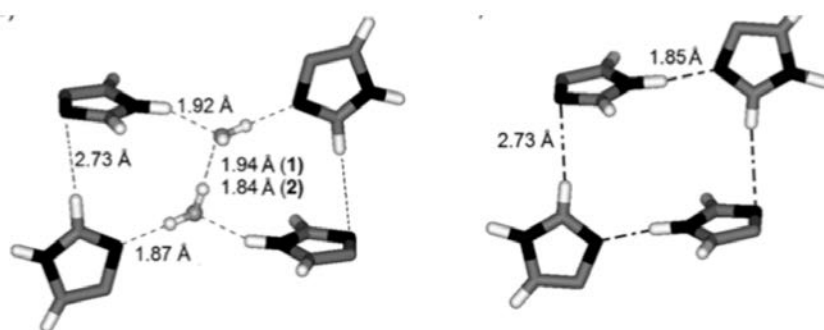


FIGURE 18 – Détail du « l-quartet » en forme ouverte/fermée⁵.

Q58. Identifier les formes « ouverte » et « fermée ». **Interpréter** le terme « canaux biomimétiques » et **justifier** leur non-perméabilité aux ions (Na^+ , ...).

Q59. Nommer le type d'interactions mises en évidence par les pointillés dans la figure 18.

V.2 Vers une approche de la membrane plasmique des cellules

Dans le cadre de l'enseignement scientifique en classe de première de la voie générale du lycée, une activité sur la membrane plasmique est proposée par un enseignant de sciences de la vie et de la Terre, lors de l'étude du thème de la cellule vivante. Cette activité est donnée en Annexe 4.

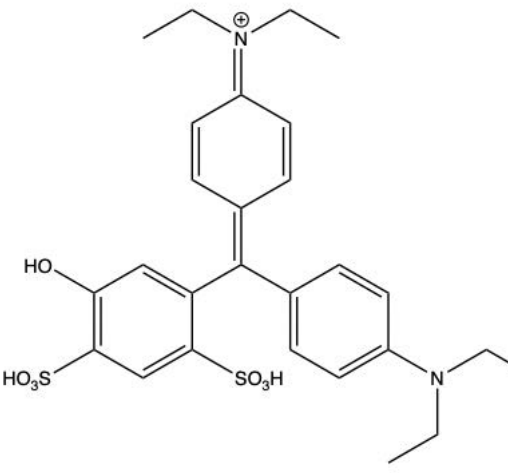
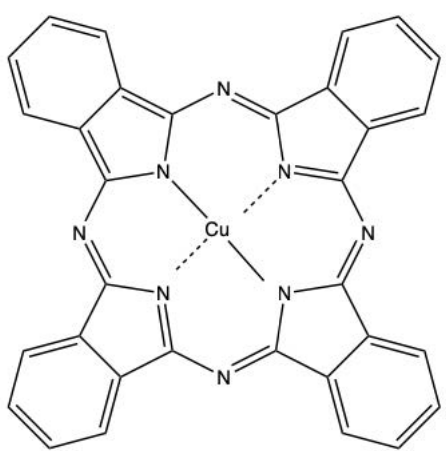
L'objectif est d'apporter un regard disciplinaire de la physique-chimie à cette thématique, dans le cadre d'un travail interdisciplinaire des deux professeurs.

QP60. Lister les notions relevant du champ de la physique-chimie qui permettent l'étude et contribuent à la construction du concept de membrane plasmique (structure, propriétés, dimensions, ...) et à ses fonctions biologiques.

QP61. Sélectionner, parmi les 6 documents proposés en Annexe 4c, les deux documents les plus pertinents en justifiant comment ils vous permettraient de travailler les notions listées dans la question QP60 dans la séance où vous interviendrez.

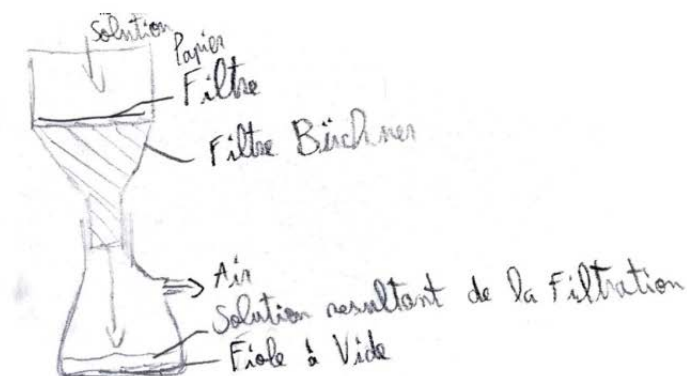
❖
❖ FIN DES QUESTIONS ❖
❖

Annexe 1a Données recueillies sur le Bleu Patenté V et sur le pigment cyan 15-1

Bleu Patenté V	Cyan 15-1
 Le bleu patenté V (ou bleu CI n°5) est un composé chimique (triarylméthane) de couleur bleu foncé. C'est un colorant alimentaire qui a été interdit aux États-Unis et dans plusieurs zones du monde, mais encore autorisé dans l'Union européenne (qui l'a toutefois réévalué en 2013 via l'autorité européenne de sécurité des aliments, laquelle a diminué sa DJA ou dose journalière admissible). Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_paten%C3%A9_V	 Pigment organique bleu (cyan) appartenant à la famille des tétraazatétrabenzoporphyrines (C.I. Pigment Bleu 15 :1 ; C.I. 74160) et utilisé notamment pour les encres d'imprimerie. Cette molécule est obtenue par condensation de 4 molécules de phthalonitrile en présence de cuivre métal à 200°C. <u>Remarque :</u> Teinture et pigment ne sont pas deux mots synonymes. Alors qu'une teinture est véritablement absorbée par le matériau que l'on souhaite colorer, un pigment que l'on applique, reste à la surface. Un pigment est généralement très peu soluble dans la plupart des solvants et forme une suspension. Beaucoup de substances minérales qui sont de piètres teintures se révèlent être d'excellents pigments. Source : https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/Produit/Medicam2.html#Phtalocyanine

Annexe 1b Extraits de comptes-rendus d'élèves

Extrait 1



Filtrage de $S(2)$ avec la membrane, la solution obtenue est identique. Inefficace

Filtrage de $S(1)$ avec la membrane, la solution obtenue est moins colorée, Efficace

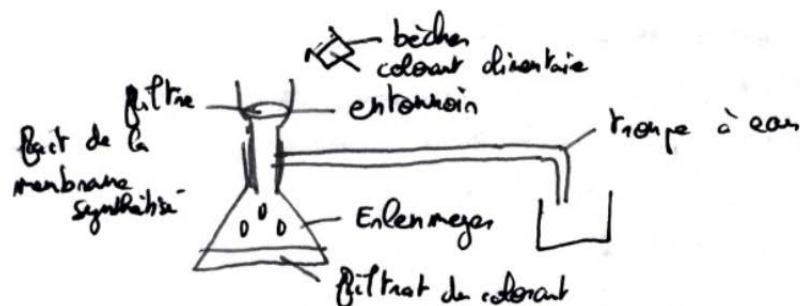
Filtrage de $S(1)$ avec le Papier filtre, la solution obtenue est moins colorée. Efficace

Filtrage de $S(2)$ avec le Papier filtre, la solution obtenue est identique, Inefficace

Pour la Solution (1) à Pigment, la membrane est plus efficace que le papier filtre,

$S(1)$ = Solution à Pigment ; $S(2)$ = Solution à colorant alimentaire

Extrait 2



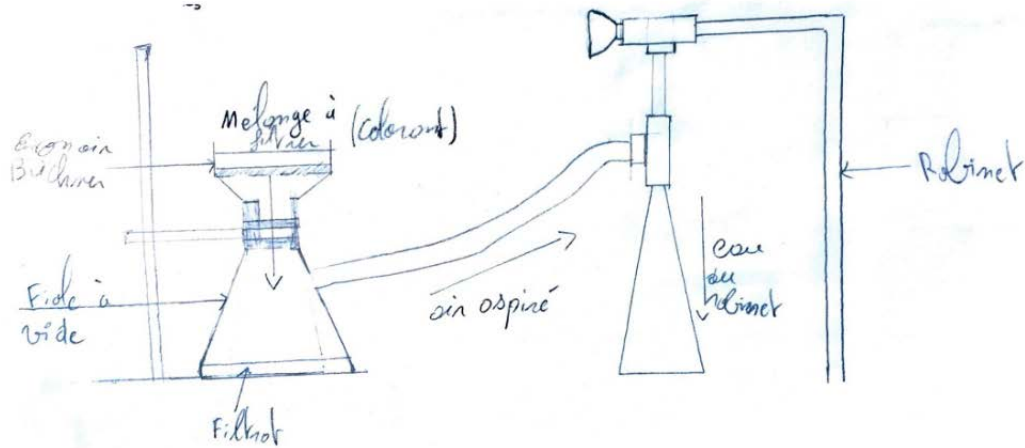
On remarque que lorsque l'on filtre la solution de colorant alimentaire,

la solution passe entièrement dans la fiole à vide mais lorsque l'on filtre

la solution 2 composée d'encre, la membrane filtre la solution

et on aperçoit des petits granules ~~bleu~~ bleu sur la membrane

On remarque que la membrane est plus efficace.



Membrane avec colorant alimentaire :

La solution 2 passe à travers la membrane, elle ne sépare pas la couleur

Membrane avec la solution 1 :

Le liquide passe mais elle sépare la couleur et l'eau : la membrane absorbe.

Filtre avec solution 2 :

Le filtre n'absorbe pas, le liquide pas, la couleur n'a pas été séparée.

Filtre avec solution 1 :

Le filtre absorbe un peu la solution 1, elle sépare les pigments.

Conclusion : La membrane est plus efficace que le filtre Büchner pour séparer le liquide du pigment.

Annexe 2

Annexe 2a Extrait du programme de l'enseignement de spécialité physique-chimie en classe de première

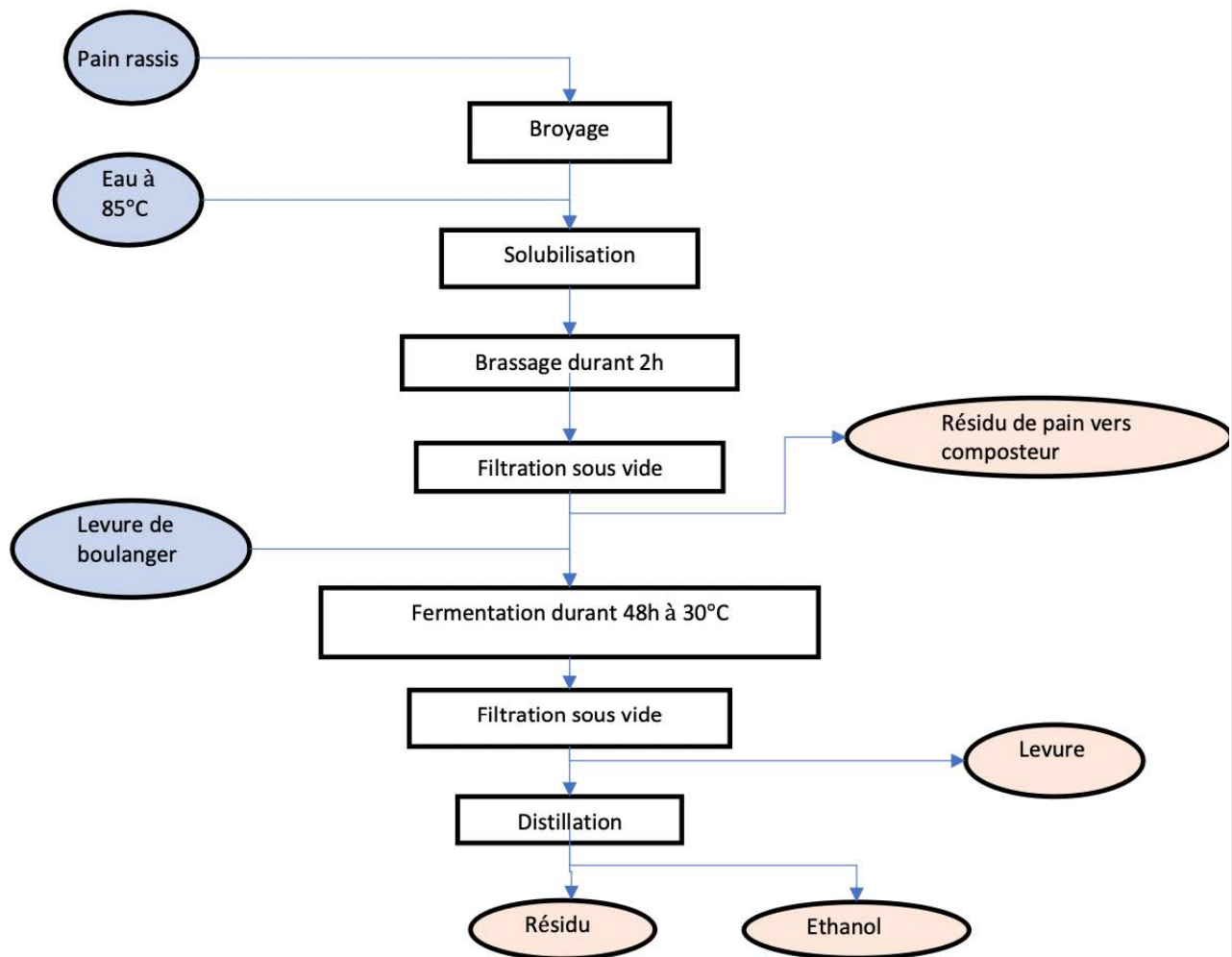
Notions et contenus	Capacités exigibles
Formules brutes et semi-développées. Squelettes carbonés saturés, groupes caractéristiques et familles fonctionnelles.	Identifier, à partir d'une formule semi-développée, les groupes caractéristiques associés aux familles de composés : alcool, aldéhyde, cétone et acide carboxylique.

Annexe 2b Extrait du programme de physique-chimie-mathématiques (PCM) en classe de terminale STL

Notions et contenus	Capacités exigibles
Représentations spatiales. Chiralité. Diastéréoisomérisation, énantiomérisation. Règles de Cahn, Ingold, Prelog (CIP). Configuration absolue <i>R</i> et <i>S</i> . Isomérisation <i>Z</i> et <i>E</i> .	— Représenter une molécule en perspective de Cram avec plusieurs atomes de carbone asymétriques. — Définir une molécule chirale. — Représenter des énantiomères ou des diastéréoisomères. — Déterminer la configuration absolue d'un atome de carbone asymétrique. — Identifier des couples d'énantiomères et des diastéréoisomères. — Extraire et exploiter des informations sur les propriétés biologiques de stéréoisomères.

Annexe 3

Annexe 3a Procédé schématique de fabrication d'une boisson alcoolique à base de pain



La solubilisation : cette étape permet de solubiliser l'amidon contenu dans la mie de pain. L'amidon est insoluble dans l'eau froide et commence à se solubiliser vers 60°C.

Le brassage : cette étape permet la transformation de l'amidon en sucres moins complexes comme le glucose, assimilables par les levures. Cette transformation s'appelle l'hydrolyse.

Levures et fermentation alcoolique

En absence de dioxygène, les levures réalisent un ensemble de réactions chimiques appelé fermentation alcoolique. Ces réactions consomment du glucose (issu de l'amidon du pain) et produisent entre autres de l'éthanol, du dioxyde de carbone et de l'énergie utilisable par la cellule.

Action de la salive sur le pain

Dans la salive, on trouve entre autres de l'amylase salivaire. Cette dernière joue un rôle essentiel dans la dégradation de l'amidon. L'amylase coupe les liaisons entre les molécules de glucose. L'action de l'amylase sur la molécule d'amidon prend quelques minutes. Une fois libéré, le glucose atteint les papilles gustatives qui sont alors stimulées et induisent la sensation du goût sucré. On peut faire sur la mie de pain un test à l'eau iodée (on dépose une goutte d'eau iodée sur la mie de pain). La coloration bleue provoquée par l'eau iodée (de couleur jaune) prouve la présence d'amidon. Il est possible de compléter par une observation de l'amidon au microscope optique (x 100).

Le pain et le développement durable

Le pain représente un peu plus de 9 milliards d'unités par an. Il peut être intéressant de faire la différence entre l'émission de carbone lors de la fabrication du pain (transformation, transition et changement d'état) et l'émission de carbone (voire même l'absence d'émission). Le bilan carbone d'une baguette de 140 g a pour équivalent une ampoule de 60 watt allumée pendant 27 heures consécutives.

Source : <https://www.fondation-lamap.org/fr/page/15956/6-arriere-plan-scientifique>

Annexe 3c Extraits du programme des cycles 3 et 4

Connaissances et compétences associées	Exemples de situations, d'activités et de ressources pour l'élève
CYCLE 3 Décrire les états et la constitution de la matière à l'échelle macroscopique	
Mettre en œuvre un protocole de séparation de constituants d'un mélange. — Réaliser des mélanges peut provoquer des transformations de la matière (dissolution, réaction). — La matière qui nous entoure (à l'état solide, liquide ou gazeux) résulte souvent de l'association de différents constituants.	Observer de façon qualitative des effets résultant d'actions à distance (aimants, électricité statique). Utiliser la loupe et le microscope pour l'observation de structures géométriques de cristaux naturels, d'organisation du vivant à différentes échelles comme des vaisseaux conducteurs (plantes et animaux), des tissus différents (fruit, graine...) ou encore observer des cellules animales ou végétales. Le domaine du tri et du recyclage des matériaux est un support d'activité à privilégier. La question de la toxicité de certaines substances pour les milieux naturels peut être abordée. Séparer des constituants par décantation, filtration, évaporation.
CYCLE 4 Décrire et expliquer des transformations chimiques	
Mettre en œuvre des tests caractéristiques d'espèces chimiques à partir d'une banque fournie. Identifier expérimentalement une transformation chimique. Distinguer transformation chimique et mélange, transformation chimique et transformation physique. Interpréter une transformation chimique comme une redistribution des atomes. Utiliser une équation de réaction chimique fournie pour décrire une transformation chimique observée. — Notion de molécules, atomes, ions. — Conservation de la masse lors d'une transformation chimique. Associer leurs symboles aux éléments à l'aide de la classification périodique. Interpréter une formule chimique en termes atomiques. — Dioxygène, dihydrogène, diazote, eau, dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote.	Cette partie prendra appui sur des activités expérimentales mettant en œuvre différents types de transformations chimiques : combustions, réactions acide-base, réactions acides-métaux. Utilisation du tableau périodique pour retrouver, à partir du nom de l'élément, le symbole et le numéro atomique et réciproquement.

Annexe 4

Annexe 4a Extrait du programme d'enseignement scientifique de la classe de première

1.3- Une structure complexe : la cellule vivante	
Dans le monde, la matière s'organise en structure d'ordre supérieur à l'échelle moléculaire. Un exemple est ici proposé : la structure cellulaire.	
Savoirs	Savoir-faire
La découverte de l'unité cellulaire est liée à l'invention du microscope. L'observation de structures semblables dans de très nombreux organismes a conduit à énoncer le concept général de cellule et à construire la théorie cellulaire. Plus récemment, l'invention du microscope électronique a permis l'exploration de l'intérieur de la cellule et la compréhension du lien entre échelle moléculaire et cellulaire.	Analyser et interpréter des documents historiques relatifs à la théorie cellulaire. Situer les ordres de grandeur : atome, molécule, organe, cellule, organisme.
La cellule est un espace séparé de l'extérieur par une membrane plasmique. Cette membrane est constituée d'une bicouche lipidique et de protéines. La structure membranaire est stabilisée par le caractère hydrophile ou lipophile de certaines parties des molécules constitutives.	Relier l'échelle de la cellule et celle de la molécule (exemple de la membrane plasmique). Schématiser la membrane plasmique à partir de molécules dont les parties hydrophile/lipophile sont identifiées.

Annexe 4b Support d'une activité dans le cadre de l'enseignement scientifique en classe de première, réalisée par un professeur de SVT

La membrane plasmique

Objectif : Identifier et mettre en œuvre une démarche scientifique

Observer, mesurer, quantifier, calculer, imaginer, modéliser

Comme l'énonce la théorie cellulaire, tous les êtres vivants sont constitués de cellules. Les cellules sont isolées les unes des autres et du milieu extérieur par leur membrane plasmique.

Comment est structurée la membrane plasmique des cellules ?

Légende :

Phospholipides

Protéines :

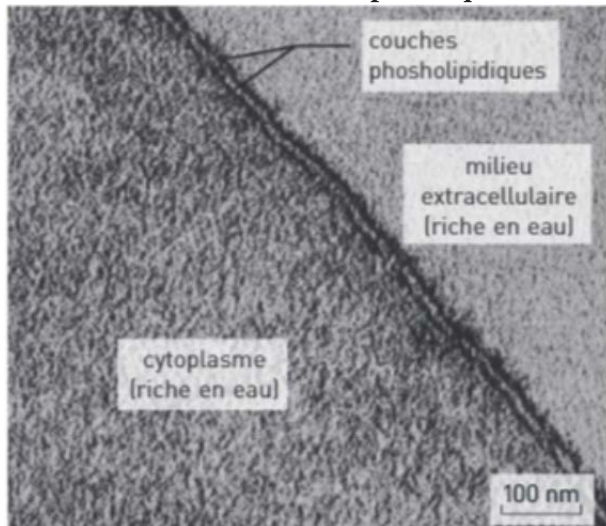


À l'aide de l'ensemble des informations à votre disposition, réaliser un modèle de la membrane plasmique montrant ses principales caractéristiques.

Vous représenterez votre modèle sous la forme d'un schéma soigné, en utilisant les légendes ci-contre.

Annexe 4c Documents associés à l'activité, numérotés de 1 à 6

1- Observation d'une membrane plasmique au microscope électronique à transmission (MET)



La membrane plasmique qui délimite la cellule est constituée de trois différents « feuillets » visibles au microscope électronique : deux parties de nature **hydrophile** (foncées) et une partie **lipophile** (claire).

Mais même les microscopes les plus puissants **ne nous permettent pas de visualiser les différentes molécules constitutives** de ces différents feuillets membranaires.

Bordas, 1ère ES, 2019, p59

2- Analyse chimique de la membrane de différentes cellules

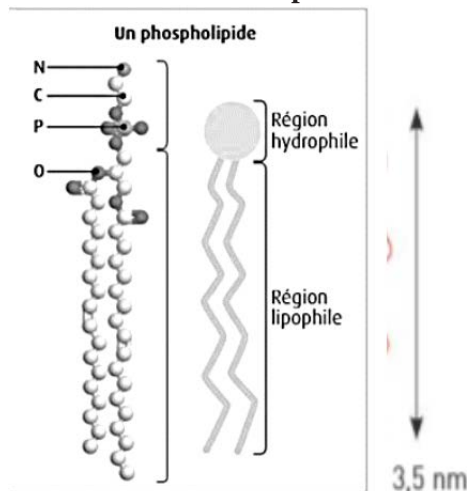
Composition → ↓ Membrane	Protéines (%)	Lipides (%)
Membranes plasmiques :		
globule rouge humain	49	43
cellule de foie de souris	46	54
amibe	54	42
cellule pancréatique	60	40
bactérie	75	25
Mitochondrie	76	24
Chloroplaste d'épinards	70	30

La composition des membranes cellulaires peut être connue en séparant les différents constituants des cellules et en procédant à leur analyse chimique. C'est de cette manière que l'on a pu déterminer qu'elles sont formées de phospholipides et de protéines.

L'analyse chimique ne nous dit cependant rien de la façon dont ces molécules sont disposées.

Lelivrescolaire, 1ère ES, 2019, p48

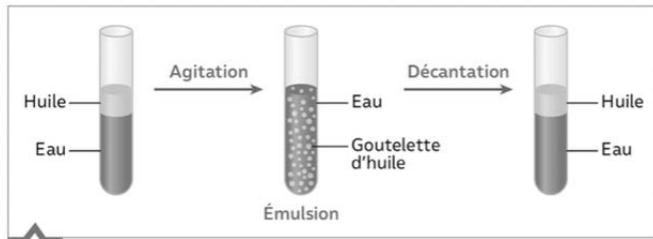
3 - Modèle moléculaire d'un lipide membranaire : le phospholipide



La partie hydrophobe (ou lipophile) évite le contact avec l'eau, au contraire de la partie hydrophile. Une région hydrophile d'une molécule s'associe préférentiellement avec une partie hydrophile d'une autre molécule. Inversement, une région lipophile d'une molécule s'associe préférentiellement avec une région lipophile d'une autre molécule. Ces associations se font par des liaisons faibles.

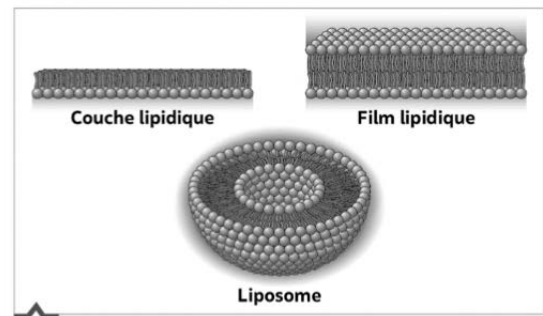
Belin, 1ère ES, 2019, p56

4 - Comportement des lipides vis-à-vis de l'eau



d. Résultat d'un mélange de substances lipophile (huile) et hydrophile (eau)

Nathan, 1ère ES, 2019, p73

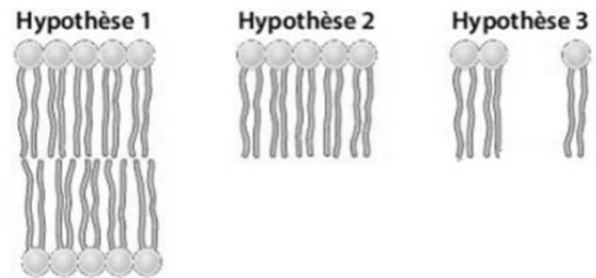


g. Différents agencements stables des lipides dans un milieu aqueux
Ces structures sont souples et déformables.

5 - Les hypothèses de 1924 sur l'organisation de la membrane

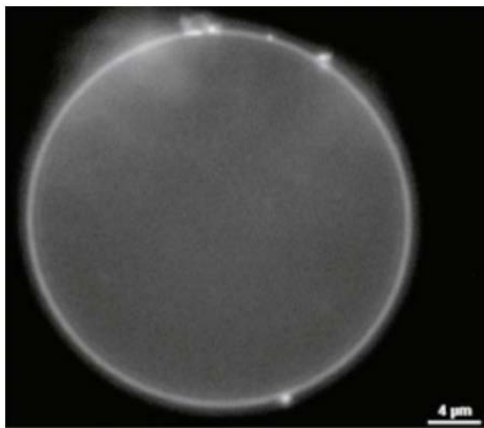
Les biologistes ont été obligés d'imaginer la structure des membranes cellulaires en étudiant leur comportement. Ils réalisent alors des modèles qui reproduisent au mieux la réalité.

Au début des années 1920, tous les biologistes s'accordent pour dire que la membrane plasmique est principalement composée de lipides. Mais l'organisation de ces lipides les uns par rapport aux autres fait débat. Trois grandes hypothèses sont discutées. En 1924, deux biologistes néerlandais, E. Gorter et F. Grendel, s'intéressent à cette question.



Didier, 1ère ES, 2019, p49

6 - L'apport des observations au MET



D'après Belin, 1ère ES, 2019, p57

Au milieu du XXe siècle, les observations de microscopie électronique à transmission précisent les modèles précédents. En 1972, Singer et Nicholson ont l'idée de comparer la surface de vésicules lipidiques artificielles avec celles de véritables cellules. Grâce à leurs observations, ils proposent un nouveau modèle dans lequel les protéines sont dispersées et insérées dans la membrane plasmique. Certaines traverseraient la membrane, tandis que d'autres y seraient incluses, d'un côté ou l'autre de la membrane.

Doc : un liposome. En 1965, on extrait des lipides membranaires puis on les place en milieu aqueux tout en agitant le milieu. On observe qu'ils s'organisent en structures appelées liposomes : ces vésicules sont délimitées par une membrane, comme l'est la cellule par la membrane plasmique.

Annexe 5 Données pour le problème

Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K	$P^{\text{sat}} = 32 \text{ hPa}$
Pression standard	$P^0 = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires des éléments des premières périodes du tableau périodique

H 1,0																	He 4,0
Li 6,9	Be 9,0											B 10,8	C 12,0	N 14,0	O 16,0	F 19,0	Ne 20,2
Na 23,0	Mg 24,3											Al 27,0	Si 28,1	P 31,0	S 32,1	Cl 35,5	Ar 39,9
K 39,1	Ca 40,1	Sc 45,0	Ti 47,9	V 50,9	Cr 52,0	Mn 54,9	Fe 55,8	Co 58,9	Ni 58,7	Cu 63,5	Zn 65,4	Ga 69,7	Ge 72,6	As 74,9	Se 79,0	Br 79,9	Kr 83,8

Constantes thermodynamiques à 298 K

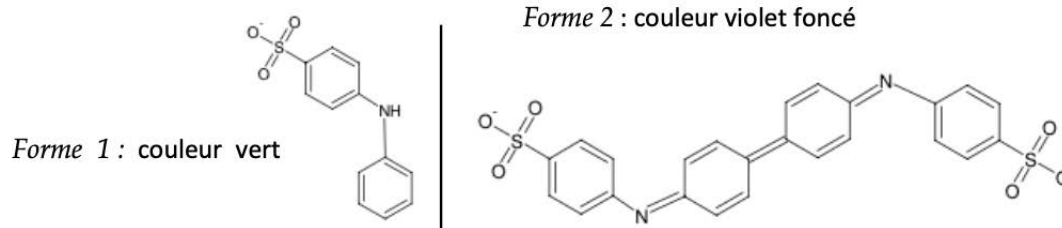
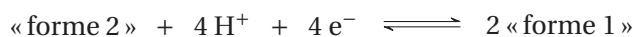
Produits de solubilité	$\text{CaCO}_3 : pK_{S1} = 8,3$	$\text{Cd(OH)}_2 : pK_{S2} = 14,1$
Constantes d'acidité	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{HCO}_3^- : pK_{A1} = 6,4$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} : pK_{A2} = 10,3$
Produit ionique de l'eau	$K_e = 10^{-14}$	

Grandeurs standard à 298 K (enthalpie standard de formation, entropie molaire standard, énergie réticulaire des sels)

Composé	$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\text{ret}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,9	188,7	
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5	213,8	
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	188,8	
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-285,8	70,0	
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1130,8	138,8	2016
$\text{CaCl}_2(\text{s})$	-795,8	104,6	2267
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207,5	90	2812
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411,1	72,1	787

Potentils standard d'oxydo-réduction en solution aqueuse à 298 K

$\text{RCOOH}/\text{RCH}_2\text{OH}$	$E_1^0 \approx 0,2 \text{ V}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$E_2^0 = 1,33 \text{ V}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu sulfurique	$E_3^0 = 0,68 \text{ V}$
Ox/Red du diphénylaminésulfonate	$E_4^0 = 0,85 \text{ V}$



Molécules organiques

Composé	éthanol	acide éthanoïque	anhydride éthanoïque
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	46	60	102
densité d	0,79	1,05	1,08
Pictogrammes			

Différentes expressions du potentiel chimique du corps pur

$$\mu(P, T) = \mu^0(T) + V_m(P - P^0) \quad \text{pour une phase condensée}$$

$$\mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{pour un gaz parfait}$$

avec $\mu^0(T) = \mu^0(T_0) - S_m^0(T - T_0)$.

Expression du potentiel chimique dans un mélange idéal en solution

$$\mu(x, T, P) = \mu^0(T) + V_m(P - P^0) + RT \ln(x)$$