

LC 01 : Solutions électrolytiques : mise en solution d'espèces ioniques ou moléculaires (L)

Bibliographie :

- JFLM tome 1
- Duruphty 1^{ère} S
- Microméga 1^{ère} S
- (Tomasino 1^{ère} S)
- (Parisi 1^{ère} S)

Prérequis :

- Quantité de matière, équilibres chimiques, tableaux d'avancement
- Test sur les ions
- Représentation de Lewis
- Forces électrostatique de Coulomb

Plan :

Intro : expérience de conductivité avec l'eau distillée, puis le sucre dissous et le sel dissous.
Définition d'une solution électrolytique.

I) Mise en solution d'un cristal ionique

- 1) Le solide cristallin
- 2) Equation de dissolution → test des ions en solution (Na⁺, Cl⁻)
- 3) Saturation → expérience avec KNO₃

II) Mise en solution d'espèces moléculaires

- 1) Espèce moléculaire
- 2) Exemple avec un gaz : HCl → expérience du « jet d'eau »
- 3) Exemple avec un liquide : H₂SO₄ → première constatation d'exothermicité
- 4) Bilan : certains composés moléculaires donnent des solutions électrolytiques, certains se dissolvent sans donner de solution électrolytique et certains ne se dissolvent presque pas.

III) Mécanisme de la dissolution

- 1) Propriétés du solvant : électronégativité, polarité → expérience de déviation d'un jet d'eau (interaction charge/dipôle).
- 2) Etapes : dissociation, solvatation, dispersion.
- 3) Cas des composés moléculaires : liaison hydrogène, formation d'une liaison covalente entre H₂O et H⁺, explication des différents comportements observés.
- 4) Explication des « effets thermiques »

IV) Concentrations d'une solution électrolytique

- 1) Deux concentrations : molaire en soluté apporté, effective en ions.
- 2) Mesures de concentrations : conductimétrie → expérience Na₂SO₄

LC 02 : Le squelette carboné des hydrocarbures : relation structure-propriétés (nomenclature exclue) (L)

Bibliographie :

- Duruphty 1^{ère} S (Hachette)
- Galiléo 1^{ère} S (Bordas)
- Handbook

Pré-requis :

- Représentation de Lewis
- Etats de la matière
- Notion d'énergie de liaison

Plan :

Introduction sur le lien modèle microscopique/ propriétés macroscopiques, en se limitant pour l'instant à la chimie organique et plus particulièrement aux hydrocarbures.

I) Structure microscopique

- 1) Définitions
- 2) Différentes représentations
- 3) Classification → linéaire/ramifié, saturé/insaturé : test caractéristique des alcènes.

II) Propriétés macroscopiques

- 1) Réactivité spécifique des alcènes → revenir sur le test à l'eau de brome.
- 2) Densité, solubilité → mesure de la masse volumique de l'heptane et du pentane + solubilité pentane/eau, heptane/eau, pentane/heptane (mettre CuSO_4 dans l'eau pour mieux repérer l'interface).
Penser à parler de la différence linéaire/ramifié.
- 3) Température d'ébullition → distillation fractionnée pentane/heptane.
Ne pas parler de VdW mais d'interactions intermoléculaires.
- 4) Combustion des hydrocarbures (en phase gazeuse).

III) Applications industrielles

- 1) Traitement du pétrole (Galiléo)
- 2) Carburants et industrie chimique (Duruphty)
- 3) Polymères → donner des exemples pratiques (textiles, sacs plastiques, etc.)

Ouverture sur le reste de la chimie organique.

LC 03 : Molécules de la santé : acides aminés et peptides (L)

Bibliographie :

- Nathan Term STSS
- Bordas Term STSS
- JFLM tome 2
- BUP 714 (électrolyse)
- BUP 847 (CCM)

Pré-requis :

- Fonctions de base en chimie organique
- Equilibres acido-basique.

Plan :

Introduction historique sur les protéines et les acides aminés.

I) Les acides aminés

- 1) Définitions (acide aminés, alpha, bêta, AA naturels)
- 2) Chiralité, représentation de Fischer (configuration L et D)
- 3) Equilibre acido-basique en milieu aqueux : zwitterion
- 4) Expérience : les acides aminés dans le jus d'orange → électrolyse (BUP 714)

II) Assemblage d'acides aminés

- 1) Enchaînement de deux AA
- 2) Séparation de deux AA → hydrolyse de l'aspartame en milieu acide + CCM (BUP 847)
- 3) Obtention de polypeptides : protection nécessaires d'une des deux fonctions. (manip : polycondensation du nylon, pour illustrer la réaction $\text{COOH} + \text{NH}_2$, mais pas entièrement dans le sujet).

III) Les protéines

- 1) Définition → test caractéristique de l'albumine (biuret)
- 2) Différents niveaux de structuration des protéines
- 3) Rôle biologique des protéines (si temps).

Ouverture sur le rôle biologique de toutes ces protéines, la nécessité de bien s'alimenter (8 AA « essentiels » ne peuvent pas être synthétisés par le corps humain), la difficulté de la synthèse des protéines (à cause des structures tertiaires et quaternaires complexes et difficilement reproductibles en laboratoire).

LC04 : Principes et applications de la spectrophotométrie (L)

Bibliographie :

- JFLM tome 1
- Grécias PC

Prérequis :

- Spectre de la lumière blanche
- Réactions acido-basiques
- Réactions d'oxydoréduction
- Cinétique chimique

Plan :

Intro : Utilisation d'une des propriétés les plus « simples », la couleur d'une solution.

I) Absorption des solutions colorées

- 1) Solutions colorées : démonstration expérimentale avec de la lumière blanche, un prisme, et 2 solutions colorées. (JFLM 10.1), étoile des couleurs, lien entre la couleur de la solution et la longueur d'onde absorbée.
- 2) Définition de l'absorbance, spectre d'absorption (choix de λ_{\max}).

II) Loi de Beer-Lambert

- 1) Constatations expérimentales
 - ➔ dépendance en concentration avec une échelle de teintes
 - ➔ dépendance en longueur de la cuve avec deux béchers de tailles différentes-
- 2) Formulation : définition de l'absorbance, domaine de validité, définition du coefficient d'absorption molaire, dépendances du coefficient en la longueur d'onde.

III) Applications de la spectrophotométrie

- 1) Utilisation du spectrophotomètre : réalisation d'un spectre (on l'a déjà fait juste avant). Insister sur l'importance du blanc. Eventuellement montrer le principe de fonctionnement avec celui qui s'ouvre.
- 2) Application aux dosages : utilisation d'une droite d'étalonnage ou mesure directe.
➔ Mesure du pKa d'un indicateur coloré (JFLM 11.1.2)
- 3) Utilité en cinétique : suivi en « continu » de la concentration sans avoir à faire des titrages successifs, bon outil pour obtenir une dérivée (suffisamment de points).
➔ Introduction de la vitesse instantanée : suivi spectrophotométrique (JFLM 19.2.2).

Ouverture sur la spectroscopie dans d'autres domaines optiques (IR).

LC 05 : Equilibre chimique en solution aqueuse : cas des couples acido-basiques (L)

Bibliographie :

- Tommasino Term S
- JFLM tome 1

Pré-requis :

- Réactions totales
- Tableau d'avancement

Plan :

Introduction sur le fait que jusqu'à présent les réactions que l'on avait étudiées étaient toutes totales.

I) Les couples acido-basiques

- 1) Définitions
- 2) Un outil : définition et mesure du pH

II) Réactions équilibrées

- 1) Un exemple de réaction totale : HCl dans l'eau (JFLM)
- 2) Un exemple de réaction qui n'est pas totale : CH_3COOH dans l'eau (JFLM) : définir le taux d'avancement à ce moment.
- 3) Illustration de la notion d'équilibre : modification du pH par ajout de la forme acide ou basique, la réaction peut se faire dans les deux sens.
- 4) Quotient de réaction et constante de réaction \rightarrow quotient de réaction initial et final pour CH_3COOH et CH_3COO^- mis en solution à différentes concentrations initiales pour montrer l'existence de la constante d'équilibre (tracé du pH en fonction de $\log([\text{A}^-]/[\text{AH}])$ pour remonter quantitativement à K_a).

III) Réactions acido-basiques équilibrées

- 1) Définition de la constante d'acidité d'un couple, domaine de prédominance. \rightarrow mesure de la constante d'acidité par spectrométrie (JFLM).
- 2) Couples acido-basiques de l'eau, force des acides (effet nivelant du solvant \rightarrow le justifier à partir de la constante de réaction entre deux acides de K_a différent).

Ouverture sur la possibilité de déplacer un équilibre réactionnel en jouant sur différents facteurs.

NB : Ne pas oublier de dire que K est une constante qui ne dépend que de la température T (mais ne pas s'étendre sur la dépendance).

LC 06 : Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acido-basique (L)

Bibliographie :

- Microméga Term S
- Parisi 1^{ère} S
- JFLM tome 1

Pré-requis :

- Couples acide/base
- Titrages
- Quantité de matière, tableau d'avancement

Plan :

Introduction sur le fait qu'on aimerait bien avoir un moyen « visuel » de repérer le pH d'une solution → petite expérience avec du BBT.

I) Les indicateurs colorés

- 1) Rappel, couple acide/base, diagramme de prédominance
- 2) Première définition : au moins une des deux formes est « suffisamment » colorée, définir la zone de virage et la teinte sensible sur le diagramme de prédominance (bien dire que c'est une définition expérimentale, qui dépend du capteur utilisé)
- 3) Détermination du pKa d'un indicateur coloré (JFLM) → en profiter pour rappeler Beer-Lambert, introduire le fait que la teinte sensible n'est pas forcément centrée sur le pKa du couple (dépend des coefficients d'absorption molaire des deux formes)

II) Applications aux dosages acido-basiques

- 1) Illustration du principe sur un produit de la vie courante → dosage du vinaigre, dont on connaît la concentration, pour montrer que V_{virage} correspond plutôt bien à V_{eq} attendu (JFLM)
- 2) Explication du changement de couleur lors du dosage : l'indicateur coloré est également dosé, il ne doit donc pas être en trop grande quantité, d'où l'importance de la grande coloration.
- 3) Importance du choix de l'indicateur coloré : le volume équivalent doit être le plus proche possible du volume de virage (définition « expérimentale », prédiction en partie possible grâce au saut de pH du couple à doser par rapport à la teinte sensible de l'indicateur). → manip avec un mauvais et un bon indicateur coloré dans le JFLM (suivre le dosage par pHmétrie pour placer la zone sensible de l'indicateur par rapport au saut de pH observé).

Ouverture sur les indicateurs colorés red-ox, voire de précipitation (JFLM).

LC 07 : Cinétique de réaction (catalyse exclue) (L)

Biblio :

- Microméga TS + logiciel Micromega (pour les animations)
- Durupthy TS
- JFLM tome 1

Prérequis :

- oxydo-réduction
- spectrophotométrie
- quantités de matière, tableaux d'avancement
- facteurs cinétiques

Plan :

Intro : Réactions qui peuvent se faire à des vitesses différentes même si elles sont équilibrées (différence thermo/cinétique). Exemples de la vie quotidienne : débouche WC.

I) Réactions lentes et rapides

- 1) Réaction rapide $\rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{SO}_2$ (Durupthy p.29) : poser le bécher directement sur le rétroprojecteur.
- 2) Réaction lente $\rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{acide oxalique}$ (Durupthy p.42)
- 3) Illustration plus complexe \rightarrow la bouteille bleue (JFLM 19.1.1)
- 4) Facteurs cinétiques qualitatifs : température, concentration.

II) Suivi temporel d'une réaction

- 1) Méthode chimique : dosage intermédiaire par prélèvement + trempe + titrage (l'expliquer, mais ne pas le faire).
- 2) Méthodes physiques : suivi en continu \rightarrow Spectrophotométrie (JFLM 19.2.2) et conductimétrie (pas nécessaire de le faire).
- 3) Vitesses et temps de réactions \rightarrow prendre la courbe obtenue par spectro : illustrer (et calculer) les valeurs suivantes : vitesse moyenne de réaction entre deux temps, vitesse instantanée de réaction, temps de demi-réaction.

III) Etude microscopique des facteurs cinétiques

- 1) Modèle : chocs moléculaires
- 2) Influence des différents facteurs \rightarrow logiciel simulation Microméga.
- 3) (Réactions instantanées : parler du fait qu'entre deux espèces de signes différents, les chocs vont avoir beaucoup plus tendance à être efficace même si le nombre de chocs n'augmente pas)

Conclusion : récapitulatif + ouverture sur les applications de la vie courante et/ou industrielles (contrôle, amorçage, blocage de réaction) + compromis éventuel à trouver entre thermodynamique et cinétique (en particulier quand on joue sur la température).

LC 08 : Catalyse et catalyseur : Applications (L)

Biblio :

- Mesplède TS 2002 (bien pour les applications)
- JFLM tome 1
- Mesplède 100 manip de chimie
- Parisi TS
- Logiciel Micromega TS pour les courbes de cinétique avec et sans catalyseur

Prérequis :

- Cinétique
- Oxydo-réduction
- Esters

Plan :

Intro : On a déjà vu la cinétique, nous allons maintenant étudier un moyen d'accélérer rapidement une réaction : la catalyse.

I) Catalyseur

- 1) Mise en évidence expérimentale → réduction de H_2O_2 dans l'éprouvette qui déborde (JFLM tome 1)
- 2) Définition et propriétés d'un catalyseur
- 3) Sélectivité d'un catalyseur → déshydratation ou déshydrogénation de l'éthanol (Mesplède 100 manip)

II) Catalyse homogène

- 1) Définition
- 2) Influence de la concentration → Dismutation de H_2O_2 avec Fe^{3+} (Parisi)
- 3) Applications : hydrolyse acide d'un ester + synthèse de l'acide éthanoïque

III) Catalyse hétérogène

- 1) Définition
- 2) Influence de la surface de contact → Dismutation de H_2O_2 sur Pt (Parisi)
- 3) Applications : pot catalytique + synthèse de l'ammoniac

IV) Catalyse enzymatique

- 1) Définition → hydrolyse de l'amidon (Mesplède TS)
- 2) Applications : fabrication de la bière

Conclusion : importance industrielle, choix de la catalyse selon ce que l'on cherche à faire (avantages et inconvénients de chaque catalyse).

LC 09 : Estérification et hydrolyse des esters (L)

Biblio :

- JFLM tome 2
- Tommasino TS
- Parisi TS
- Logiciel Micromega TS pour les courbes de cinétique

Prérequis :

- Cinétique
- Equilibres réactionnels
- Titrages acido-basiques
- Bases de chimie organique

Plan :

Intro : On va réinvestir un certain nombre de notions sur une réaction très courante : l'estérification.

I) Estérification

- 1) Présentation théorique
- 2) Présentation expérimentale → ester de poire
- 3) Une réaction équilibrée → estérification acide éthanoïque + éthanol (calcul du rendement et de la constante d'équilibre)

II) Hydrolyse de l'ester

- 1) Présentation
- 2) Réalisation expérimentale → hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle (calcul du rendement et de la constante d'équilibre)

III) Amélioration de l'estérification (la seule utile industriellement)

- 1) Contrôle cinétique : augmentation de la vitesse d'estérification (catalyse + température) → courbes avec le logiciel Micromega
- 2) Contrôle du rendement : mise en excès d'un réactif, élimination d'un produit → Dean-Stark
- 3) Influence du choix des réactifs : chlorure d'acyle à la place de l'acide carboxylique (éventuellement parler des alcools primaires, secondaires et tertiaires)

Conclusion : importance industrielle, fabrication d'arômes ou de parfums.

LC 10 : Saponification des esters : applications (L)

Biblio :

- JFLM tome 2
- Durupthy TS
- Tommasino TS

Prérequis :

- Estérification et hydrolyse acide
- Cinétique
- Réactions acido-basiques

Plan :

Intro : on a déjà étudié l'estérification et l'hydrolyse de l'ester qui sont les deux sens possibles d'une réaction équilibrée, mais il existe également une réaction totale pour séparer un ester en alcool + acide, en se plaçant en milieu basique.

I) Saponification des esters

- 1) Présentation théorique, bien penser à décomposer la saponification en hydrolyse (équilibrée) + réaction acido-basique (totale).
- 2) Présentation expérimentale → saponification de benzoate d'éthyle, calcul du rendement, éventuellement caractérisation du produit au banc Koeffler (Durupthy)
- 3) Une application : dosage de l'aspirine (JFLM, bien expliquer le principe, juste faire le dernier dosage devant le jury).

II) Saponification des corps gras

- 1) Définition d'un savon, présentation des corps gras
- 2) Réalisation expérimentale → saponification de l'huile d'olive, tests pour montrer qu'on a bien formé un savon (JFLM)

III) Propriétés des savons

- 1) Propriétés amphiphiles, formation de micelles, de bulles (mousse).
- 2) Comportement avec la dureté de l'eau (JFLM)

Conclusion : importance industrielle, fabrication de savons, éventuellement une ouverture sur la synthèse malonique (qui utilise la saponification).

LC 11 : Synthèse et dosage d'un composé d'usage pharmaceutique (L)

Biblio :

- Mesplède
- Paracetamol
- Livre des olympiades de chimie

Prérequis :

- Réactions acido-basiques
- Oxydoréduction
- Titrages et dosages

Plan :

Intro : importance du paracétamol comme composé pharmaceutique, dont on peut assez facilement réaliser la synthèse et le dosage en laboratoire, ce qui explique qu'on va s'y intéresser aujourd'hui.

- I) Synthèse du paracétamol
 - 1) Présentation théorique
 - 2) Réalisation expérimentale, penser à faire une recristallisation, et à mesurer un rendement
 - 3) Caractérisation et pureté, CCM, banc Koeffler
- II) Dosage du paracétamol dans un cachet de Doliprane
 - 1) Présentation de la réaction de dosage
 - 2) Réalisation expérimentale
 - 3) Résultats et interprétation

Conclusion : importance industrielle, ouverture sur d'autres composés pharmaceutiques (aspirine, vitamine C, etc.).

LC 12 : Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées (L)

Biblio :

- Tommasino TS
- Hachette 1^{ère} S (nouveau programme)
- JFLM tome 1

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Équilibres réactionnels

Plan :

Intro : importance des piles dans la vie de tous les jours (éventuellement introduction historique sur la pile de Volta, mais s'attendre à des questions sur son fonctionnement).

I) Transfert spontané d'électrons

- 1) Transfert direct d'électrons : mise en évidence expérimentale $\rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ et $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$ et test des ions Zn^{2+} , prédiction à partir de la constante de réaction.
- 2) Transfert indirect d'électrons, réalisation d'une première pile \rightarrow pile Cu/Zn, bien montrer la nécessité du pont salin pour avoir un courant dans le circuit (et donc une tension aux bornes de la résistance).

II) Constitution d'une pile

- 1) Définition de la pile
- 2) Les constituants : deux demi-piles et un pont salin

III) Fonctionnement de la pile électrochimique

- 1) Réactions aux électrodes
- 2) Mouvement des porteurs de charge (et donc polarité des électrodes), vérification expérimentale.
- 3) Schéma conventionnel
- 4) Caractéristique de la pile : $U = E - rI$ (où r est la résistance interne de la pile)
- 5) Durée de vie d'une pile, calcul à partir des nombres de moles initiaux, à intensité débitée constante (éventuellement l'énergie stockée dans la pile)

IV) Piles usuelles

- 1) Piles salines
- 2) Piles alcalines
- 3) Piles au lithium
- 4) Piles à combustible

Conclusion : ouverture sur l'opération inverse : l'électrolyse, les piles rechargeables et les accumulateurs.

LC 13 : Électrolyse et accumulateurs, mise en jeu de transformations chimiques forcées (L)

Biblio :

- JFLM 1 et 2
- Livres de TS
- Durupthy 1^{ère} S

Prérequis :

- Piles, transformations spontanées
- Oxydoréduction

Plan :

Intro : on a vu des réactions d'oxydoréduction spontanées, et les piles, on va maintenant s'intéresser aux réactions inverses, qui devront être forcées, et leurs applications.

I) Principe de l'électrolyse

- 1) Mise en évidence d'une réaction forcée → électrolyse de HCl (JFLM 1), bien caractériser les produits, bien montrer dans quel sens vont les électrons, bien dire qu'on a Q qui s'éloigne de K.
- 2) Définition de l'électrolyse, bien revenir sur le sens de déplacement des charges, qui est l'anode, qui est la cathode (faire un schéma), nécessité d'une membrane perméable aux ions (ou d'avoir les deux électrodes dans la même solution)
- 3) Application : fabrication de soude et de dichlore, obtention de métaux à partir d'ions.

II) Renversabilité de la conversion électrochimique

- 1) Rappeler brièvement le fonctionnement d'une pile, insister sur la durée de vie finie.
- 2) Utilisation d'un accumulateur au plomb (JFLM 1), expliquer le principe de fonctionnement, insister sur le fait qu'il y a une réversibilité, l'accumulateur alterne des phases de charge et de décharge (parler des batterie de voitures), faire le calcul du rendement.
- 3) Création d'un accumulateur au plomb : explication de la première charge.

III) Caractéristiques et applications

- 1) Notion de tension de seuil, la mettre en évidence en traçant un diagramme U/I pour l'accumulateur utilisé précédemment.
- 2) Purification du cuivre par électrolyse → JFLM 2
- 3) Dépôts électrolytiques : dépôt d'une couche protectrice (contre la corrosion), galvanoplastie (formation d'un objet en métal à partir d'un moule sur lequel on le fait se déposer).

Conclusion : ouverture sur l'intérêt de l'électrolyse dans l'industrie, et en particulier pour avoir des batteries rechargeables qui sont a priori moins polluantes que des batteries jetables.

LC 14 : Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires et ménagers (L)

Biblio :

- JFLM 1 et 2
- Cachau (Destop)

Prérequis :

- Réactions acido-basiques
- Oxydoréduction
- Titrages colorimétriques pH-métriques et conductimétriques

Plan :

Intro : on a vu un certain nombre de composés chimiques et de méthodes de caractérisation ou de dosage, nous allons les appliquer à l'étude de produits de la vie courante.

I) Liquides alimentaires acides

- 1) L'acide éthanoïque dans le vinaigre → papier pH + dosage colorimétrique
- 2) L'acide phosphorique dans le Coca-Cola[®] → mise en évidence avec des ions Ag⁺, puis dosage pH-métrique, bien discuter la poly-acidité (rappel : diagramme de prédominance)
- 3) La vitamine C dans le jus de citron → mise en évidence par CCM (adapter le protocole du JFLM 2 avec la vanilline au jus de citron, rajouter de l'acide éthanoïque à l'éluant si ça ne fonctionne pas bien) + dosage en retour par oxydoréduction (pas de dosage direct à cause de l'acide citrique).
- 4) Faire une transition en parlant des récepteurs du goût, du fait que la plupart des produits que l'on mange sont acides (on peut donner des exemples basiques, le blanc d'œuf, par exemple), en revanche de nombreux produits ménagers sont basiques.

II) Les détergents basiques

- 1) Principe d'action du Destop[®] → saponification des corps gras dans les canalisations + pH du Destop.
- 2) Dosage conductimétrique du Destop, teneur en soude du Destop, ne pas oublier de discuter l'effet de présence d'ammoniac sur le dosage.

Conclusion : ouverture sur les normes de sécurité, par exemple ne pas mettre de l'eau de javel dans un milieu acide (production de dichlore), éventuellement parler du pH du sang qui est un milieu tamponné, et du fait qu'il n'est pas bon de manger trop acide.

LC 15 : Contrôle de qualité des produits de la vie courante (L)

Biblio :

- JFLM 1 et 2
- Cachau redox (Javel) ou BUP 775
- Micromega TS Spé

Prérequis :

- Réactions acido-basiques
- Oxydoréduction
- Titrages colorimétriques et pH-métriques

Plan :

Intro : on va mettre en application un certain nombre de méthodes chimiques vues en cours pour faire du contrôle de qualité des produits de la vie courante. Pour cela on peut utiliser des méthodes qualitatives (tests de présence) ou quantitatives (dosages).

I) Tests qualitatifs d'espèces en solutions

- 1) Les ions nitrate dans l'eau minérale, notion de sensibilité d'un test (donne une fourchette de concentration). → JFLM 1 (apparemment ça ne marche pas bien)
- 2) Les ions présents dans le sérum physiologique, tests caractéristiques (Na^+ , Cl^-) → JFLM 1

II) Tests quantitatifs : contrôle de quantité d'une espèce chimique

- 1) Dosage direct des ions Cl^- dans le sérum physiologique par méthode de Mohr → JFLM 1, insister sur l'importance d'avoir une concentration précise d'ions dans le sérum physiologique pour les usages médicaux.
- 2) Dosage en retour de la quantité de principe actif dans un cachet d'aspirine → JFLM 2, bien expliquer le protocole (justifier qu'à pH équivalent on est encore dans le domaine de prédominance de la forme basique de la molécule).
- 3) Dosage des ions fer 2^+ dans le vin, par spectrophotométrie, risque de casse ferrique → JFLM 1 + BUP 775 (pour les explications sur la casse ferrique).
(on peut éventuellement faire le vieillissement de l'eau de javel à la place, qui est dans le Cachau, il y a moins de risques de questions dessus, mais c'est à nouveau un dosage dont on repère l'équivalence par un changement de couleur).

Conclusion : ouverture sur l'intérêt de la chimie pour l'établissement et le respect de toutes les normes sanitaires.

LC 16 : Colorants et pigments : extraction, synthèse, identifications (L)

Biblio :

- La chimie des couleurs et des odeurs
- Sirius TS Spé + Daumarie
- Livre 1^{ère} S nouveau programme
- Mesplède chimie analytique
- JFLM 1 et 2

Prérequis :

- Représentation des molécules
- Spectrophotométrie
- Oxydoréduction et couples acide-base

Plan :

Intro : présence d'énormément d'objets colorés, on va s'intéresser à des molécules qui sont responsables des couleurs, les colorants et les pigments.

I) Molécules colorées, définitions.

- 1) Couleur et absorption, rappel sur l'étoile des couleurs.
- 2) Les molécules colorées sont souvent des molécules très conjuguées (donner quelques exemples), définitions (chromogène, chromophore, etc.)
- 3) Matière colorante, distinction entre colorant et pigment

II) Extraction et identification de substances colorées

- 1) Les pigments contenus dans les épinards → Daumarie + Sirius TS, extraction sur colonne d'alumine, identification du carotène et de la chlorophylle par CCM.
- 2) Les colorants du sirop de menthe → Mesplède, identification par spectrophotométrie (faire le spectre de l'espèce bleu, de l'espèce jaune, du sirop de menthe, et tenter de faire une combinaison linéaire des 2 premiers avec l'onglet « calcul » pour retrouver le troisième).

III) Synthèse et utilisation de substances colorées

- 1) Colorants textiles, bleu d'indigo → JFLM 2
- 2) Les indicateurs colorés (manips si temps), parler du chou rouge qui est un indicateur coloré naturel (éventuellement le faire), dire qu'on est capable d'en synthétiser (phénolphthaléine, JFLM 2)

Conclusion : ouverture sur la recherche de molécules colorées résistantes et non-toxiques (et sur la grande utilisation des colorants dans la vie de tous les jours).

LC 17 : Arômes et conservateurs : extraction, synthèse et dosage. (L)

Biblio :

- Tommasino TS
- Microméga TS
- Galiléo TS
- JFLM 2

Prérequis :

- Esters
- Titrages
- Oxydoréduction et couples acide-base
- CCM et montages classiques de chimie organique

Plan :

Intro : on va s'intéresser à deux types de molécules qui sont utilisées dans la production alimentaire, les arômes d'une part, qui permettent de donner du goût ou de reproduire de façon synthétique le goût d'un produit, et les conservateurs qui évitent la dégradation des produits frais.

I) Conservateurs

- 1) Définition : conservateur et antioxydant, numérotation européenne.
- 2) Un exemple de synthèse : l'acide benzoïque par oxydation de l'alcool benzylique (Microméga TS)
- 3) Un exemple de dosage : l'acide ascorbique dans le jus de citron, dosage en retour (JFLM). Illustrer l'effet antioxydant en versant sur un morceau de pomme fraîchement coupé (laisser un quartier non arrosé à côté, comme témoin).

II) Arômes

- 1) Définition, les différents types d'arômes (naturels, identiques aux naturels, artificiels), numérotation européenne. → CCM de la vanilline et de l'éthylvanilline pour illustrer les différents types d'arômes (JFLM)
- 2) Un exemple d'extraction : extraction du limonène à partir de la peau d'orange (Microméga TS).
- 3) Un exemple de synthèse : l'ester de poire, arôme tutti-frutti (JFLM).

Conclusion : revenir sur les morceaux de pomme qui n'ont pas « noirci » s'ils ont été arrosés de jus de citron. Ouvrir sur l'utilisation des arômes dans l'industrie ou la cuisine (on peut les identifier, chercher à les reproduire, ou à synthétiser une molécule proche).

LC 18 : Dosages directs et indirects. (L)

Biblio :

- Tommasino TS
- JFLM 1 et 2
- Cachau Acide-Base

Prérequis :

- Oxydoréduction et couples acide-base
- Conductimétrie
- Réactions de précipitation
- Estérification et saponification

Plan :

Intro : on a souvent besoin de déterminer des quantités de matière, que ça soit pour le contrôle de qualité de produits ou pour l'identification de solution de concentration inconnues, nous avons déjà vu des méthodes « physique » (pesée, spectroscopie, conductivité) pour remonter à des concentrations, et l'utilisation de courbes d'étalonnages, nous allons étudier aujourd'hui des méthodes de titrage pour remonter à des concentrations.

I) Réactions de titrage

- 1) Définition : titrage (détermination d'une quantité de matière à l'aide d'une réaction chimique avec une solution de concentration connue), solution titrée, solution titrante.
- 2) Qualités requises pour une réaction de titrage : quantitative, rapide, unique, équivalence repérable.
- 3) Différents types de réactions titrantes et de méthode de repérage de l'équivalence : titrage direct ou indirect (en excès ou en retour) et suivi pH-métrique, colorimétrique, conductimétrique.

II) Dosages directs

- 1) Dosage de l'acide éthanoïque dans le vinaigre (JFLM 1), suivi pH-métrique et colorimétrique.
- 2) Dosage de Mohr (précipitation AgCl), suivi colorimétrique (JFLM 1)

III) Dosages indirects

- 1) Dosage en retour : dosage de l'eau de Javel par iodométrie (JFLM 1)
- 2) Dosage en excès : dosage de l'aspirine après saponification, suivi conductimétrique (adapté de JFLM 2 et Cachau).

Conclusion : récapituler, dire qu'on a des méthodes très courantes en chimie, et que selon les espèces que l'on va vouloir doser, on va devoir envisager des dosages plus ou moins compliqués pour déterminer la quantité de matière.

LC 19 : Etude expérimentale du caractère évolutif des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique. (CP).

Biblio :

- HPrépa PCSI
- Tec et Doc PCSI
- JFLM 1 et 2
- Cachau red-ox

Prérequis :

- Oxydoréduction et couples acide-base
- Configurations électroniques

Plan :

Intro : rapidement historique sur la construction de la classification par Mendeleïev où les éléments sont rangés par masse molaire, en regroupant en colonnes les éléments ayant des propriétés similaires, et surtout en laissant des cases vides pour des éléments non encore découverts mais dont il prédisait l'existence et certaines des propriétés.

- I) La classification périodique moderne
 - 1) Construction : classement des éléments par nombre de charge croissant.
 - 2) Définitions : colonne (même configuration électronique de valence), ligne (période), blocs.

- II) Mise en évidence de similarités et de variations des propriétés dans la classification
 - 1) Notion de famille d'éléments, similarité des propriétés : Na et Mg dans l'eau, Cl⁻, Br⁻, I⁻ avec de l'argent. Bien dire qu'ils ont la même configuration de valence.
 - 2) Évolution au sein d'une ligne : mettre Fe et Cu dans de l'eau, pas de réaction (contrairement à ce qu'il se passait avec Mg), mettre Fe et Cu dans une solution de HCl dilué, seul Fe réagit → évolution du caractère réducteur.
 - 3) Évolution des propriétés dans une colonne : redissolution (ou pas) de AgCl, AgBr et AgI (avec ajout de NH₃ et thiosulfate).

- III) Interprétation des observations : électronégativité et règle de l'octet
 - 1) Rayon atomique, évolution, première interprétation pour la redissolution des AgX.
 - 2) Définition de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique, évolutions dans la classification, définitions de l'électronégativité → évolution du caractère réducteur, et de la dissolution des AgX (plus électronégatif => moins polarisable => moins d'interactions entre molécules). **Manip** : état physique et caractère oxydant des X₂ (les uns sur les autres) + évoquer l'acidité des HX.
 - 3) Règle de l'octet, (expliquer l'absence de réactivité des gaz nobles), éventuellement une dernière illustration sur la formation des oxydes : Na₂O (ionique basique) et SO₂ (covalent acide).

Conclusion : récapituler sur les points important (couche de valence, octet), ouvrir sur une étude plus poussée des configurations électroniques.

LC 20 : Illustrations expérimentales des relations structure-propriétés des molécules (CP).

Biblio :

- Tec et Doc PCSI et PC/PC*
- JFLM 2

Prérequis :

- Représentation de Lewis
- VSEPR
- Stéréochimie

Plan :

Intro : nous avons vu une grande diversité des structures (électroniques, géométriques) des molécules, nous allons nous intéresser aux liens entre ces structures et les propriétés des espèces chimiques.

I) La structure électronique

- 1) Représentation de Lewis, règle du duet et de l'octet, molécules insaturées, exemple de la relativité des alcènes avec les dihalogène (test à l'eau de brome avec le pentane et le pentène).
- 2) Orbitales moléculaires, paramagnétisme de O_2 (comparé à N_2), expérience avec l'azote et l'oxygène liquide versés sur l'électroaimant.

II) La structure géométrique des molécules

- 1) VSEPR, moment dipolaire, différence de solubilité entre CO_2 (apolaire) et SO_2 (polaire) dans l'eau (polaire), on peut éventuellement le mesurer pour CO_2 (JFLM).
- 2) Stéréochimie, chiralité et pouvoir rotatoire, vérification de la loi de Biot avec du glucose dissous dans de l'eau.
- 3) Stéréochimie : diastéréoisomères et énantiomères, points de fusion différents de l'acide fumarique et de l'acide maléique, odeur différente entre le limonène + et le limonène - (qui ont le même point de fusion).

III) Interactions inter et intra moléculaires.

- 1) La liaison hydrogène intramoléculaire (revenir sur les températures de fusion de l'acide fumarique et l'acide maléique, et expliquer les différences de pKa).
- 2) La liaison hydrogène intermoléculaire, interaction avec le solvant, chromatographie (JFLM).
- 3) Interactions de Van der Waals, masse volumique et température d'ébullition des alcanes (différence entre le pentane et l'heptane).
- 4) Interactions spécifiques : molécules amphiphiles, expérience du savon dans le récipient d'eau avec du poivre saupoudré.

Conclusion : ouvrir sur les méthodes d'analyses RMN qui permettent de remonter à la structure à partir de spectres de résonances.

LC 21 : Cristaux ioniques, du modèle à la réalité (CP).

Biblio :

- Tec et Doc PCSI et PC/PC*
- HPrépa PC/PC*
- JFLM 2

Prérequis :

- Définitions de cristallographie : mailles, sites interstitiels, compacité, coordinance.

Plan :

Intro : nous avons déjà vu les cristaux métalliques, cependant il existe également d'autres cristaux qui ont des propriétés très différentes, les cristaux ioniques, comme le sel de table par exemple.

I) Le cristal ionique et ses propriétés

- 1) Existence des cristaux ioniques, on peut facilement mettre les ions dissous en évidence, ça ne prouve pas leur existence dans le solide, mais des techniques de diffraction (rayons X ou RMN) permettent de tracer les densités de charges.
- 2) La liaison ionique, principes de construction des cristaux ioniques.
- 3) Propriétés macroscopiques des cristaux : température de fusion élevée, mauvaise conductivité électrique et thermique, fragilité.

II) Exemples de structures de cristaux ioniques

- 1) CsCl
- 2) NaCl → faire la mesure de pycnométrie pour remonter au paramètre de maille de NaCl (NaCl n'est pas soluble dans le cyclohexane).
- 3) ZnS blende
- 4) CaF₂
- 5) Résumé des structures privilégiées en fonction du rapport des rayons des ions.

III) Les limites du modèle du cristal ionique

- 1) Ionicité de liaison : les ions ne sont pas parfaitement séparés, il existe une « infinité » d'intermédiaires entre la liaison covalente et la liaison purement ionique, en fonction de la différence d'électronégativité des deux éléments.
→ Solubilité des AgX, si la liaison était purement ionique, l'interaction serait d'autant plus forte que X est petit, ce n'est pas le cas.
- 2) Les défauts → présentation du petit cadre avec les billes où les défauts apparaissent clairement, insister sur le fait qu'il y a des effets de bords, que la périodicité est brisée (Schotsky et Frenkel).

Conclusion : ouvrir sur les cristaux covalents et moléculaires, voire même les verres.

LC 22 : Métaux et alliages : structures (CP).

Biblio :

- Tec et Doc, HPrépa, Précis Bréal PC/PC*
- Métallurgie, Dunod
- JFLM 2

Prérequis :

- Atomistique

Plan :

Intro : introduction sur le fait que les métaux et les alliages sont omniprésents et très utilisés industriellement.

I) Les métaux et leurs propriétés

- 1) La liaison métallique, raison des propriétés « macroscopiques » des métaux, et explication intuitive de leur position dans la classification périodique.
- 2) Propriétés macroscopiques : bonne conductivité thermique et électrique, déformabilité, brillance.

II) La modélisation en cristal métallique

- 1) Le modèle (présenter les défauts avec les billes), ne pas s'attarder sur les définitions de maille, réseau, motif.
- 2) Les différentes structures cristallines : CFC, HC, CC, bien faire les calculs de coordinance, compacité et rayon métallique. Présenter les empilements de sphères dures avec les boules de polystyrène.
- 3) Un exemple de transition allotropique : recalescence du fer.

III) Les alliages

- 1) Intérêt des alliages : résistance à la corrosion, meilleures propriétés mécaniques, meilleure coulabilité (rend l'exploitation industrielle plus facile).
- 2) Les alliages par insertion, dans les sites octaédriques ou tétraédriques.
- 3) Les alliages par substitution.

Conclusion : ouvrir sur les cristaux covalents, moléculaires et ioniques.

LC 23 : Enthalpie de réaction : mesures et applications (CP).

Biblio :

- Tec et Doc PCSI
- HPrépa PCSI
- JFLM 1
- Atkins (pour la respiration)

Prérequis :

- Thermodynamique
- Réactions red-ox et acido-basiques.

Plan :

Intro : on a déjà remarqué que certaines réactions étaient exo ou endothermiques, on va utiliser les concepts développés en thermochimie pour étudier l'enthalpie de réaction qui liée à la chaleur dissipée, et s'en servir pour différentes applications.

I) Enthalpie de réaction

- 1) Bref rappel théorique $dH = Q = CdT + \Delta_r H d\zeta$, hypothèses (C indépendant de T et $\Delta_r H$ indépendant de ζ), lien entre le signe de l'enthalpie de réaction et l'exothermicité.
- 2) Principe de la mesure, $Q = 0$, vase de Dewar, mesure de la masse équivalente en eau.
- 3) Une mesure d'enthalpie de réaction : cas d'une réaction acido-basique, dosage d'une base forte par un acide fort (JFLM).

II) Applications

- 1) Combustion, mesure de l'enthalpie de réaction pour une lampe à alcool, estimation du rendement, lien entre l'enthalpie de réaction et les énergies de liaison, faire un ordre de grandeur avec la combustion du glucose pour voir combien une personne devrait manger de sucre par jour pour avoir un apport en énergie suffisant.
- 2) Température de flamme, bien dire que c'est en général une approximation et que la flamme est rarement exactement à la température prévue.
- 3) Rendement d'une pile, échauffement dû à l'entropie, mesure de l'enthalpie de réaction et de l'enthalpie libre de réaction pour une réaction d'oxydo-réduction (pile Daniels, Zn et Cu^{2+}).
- 4) Si temps : mesure d'une enthalpie de changement d'état, une chaleur latente (faire celle de l'eau), ces grandeurs sont importantes et permettent d'expliquer en particulier à quoi sert la transpiration.

Conclusion : conclure sur l'aspect très transversal de la notion d'enthalpie de réaction qui a de nombreuses applications allant de la biologie à l'industrie.

LC 24 : Illustrations expérimentales et applications des réactions de complexation (CP).

Biblio :

- Grécias PCSI
- JFLM 1 et 2
- Daumarie
- Mesplède, chimie générale et analytique

Prérequis :

- Complexation
- Titrages

Plan :

Intro : on a déjà étudié la théorie des réactions de complexation, nous allons maintenant mettre ces concepts en pratique et les appliquer à quelques exemples.

I) Étude de réactions de complexation

- 1) Une réaction de complexation « unique » → détermination du nombre de ligands et de la constante de formation d'un complexe entre le Fe^{3+} et les ions cyanures (JFLM 1 pour la manip, Daumarie pour une exploitation plus « calculatoire » et moins « avec les mains »), introduire la notion de diagramme de prédominance.
- 2) Complexes successifs, illustration → complexes de Ni^{2+} et NH_3 (JFLM 1), bien faire le diagramme de prédominance.
- 3) Complexation compétitive → ions fer et EDTA (Mesplède), tracer le diagramme de prédominance.

II) Applications

- 1) Dosages par complexation → détermination de la concentration en calcium et en magnésium dans une eau minérale (JFLM 1), bien insister sur le rôle du tampon pour que l'EDTA soit dans sa forme complexante (attention, pour le dosage des ions calcium seul, il faut apparemment utiliser le Patton-Reeder comme indicateur coloré et plus le NET).
- 2) Traitement d'ions sélectifs → dosage de l'oxyde de cuivre recouvrant une pièce de monnaie (JFLM 2), bien interpréter la manipulation comme étant une méthode pour faire passer un ion métallique d'une phase aqueuse à une phase organique, en formant un complexe dont le ligand est plus soluble dans l'une des phases que dans l'autre, parler des applications pour la séparation des lanthanides radioactifs (tracer un diagramme de prédominance en pL avec des constantes d'équilibre différentes pour $\text{M}_1\text{L}(\text{aq})/\text{M}_1\text{L}(\text{org})$ et $\text{M}_2\text{L}(\text{aq})/\text{M}_2\text{L}(\text{org})$ pour montrer qu'on peut ainsi séparer M_1 et M_2).

Conclusion : ouverture sur les applications des complexes en biologie, notamment le fait que le cyanure ou le monoxyde de carbone soient toxiques car ils forment des complexes avec l'hémoglobine qui sert à complexer l'oxygène et à le transporter dans tout l'organisme.

LC 25 : Illustrations expérimentales et applications des réactions de précipitation (CP).

Biblio :

- Grécias PCSI
- JFLM 1 et 2
- Mesplède, chimie générale et analytique (pour des tests caractéristiques)

Prérequis :

- Réactions de précipitation
- Titrages

Plan :

Intro : on a déjà étudié de façon théorique la solubilité d'un solide et la précipitation d'espèces mises en solution, nous allons maintenant l'illustrer expérimentalement et l'appliquer à quelques exemples.

I) Étude de réactions de précipitation

- 1) Une réaction de précipitation \rightarrow AgCl, définir le K_s , la solubilité (insister sur le fait qu'elle dépend de la température), éventuellement avoir fait en préparation le suivi par potentiométrie pour trouver la valeur numérique du K_s (mais pas indispensable).
- 2) Une première application : tests caractéristiques (en prendre quelques uns sur les eaux minérales).
- 3) Effets d'ions communs \rightarrow les halogènes et Ag^+ , compétition entre complexation et précipitation.

II) Applications aux dosages

- 1) Un dosage colorimétrique \rightarrow dosage de Mohr, bien l'expliquer en faisant un diagramme d'existence en pAg pour montrer que l'indicateur coloré précipite lorsque tout (ou presque) le Cl^- a été dosé.
- 2) Un dosage conductimétrique \rightarrow dosage des ions sulfates dans une eau minérale (adapté du JFLM, il suffit de faire un suivi conductimétrique en plus).

III) Autres applications

- 1) Précipitation sélective d'ions \rightarrow dosage des ions calcium et magnésium dans une eau minérale (expliquer le principe, ne pas faire la première partie du dosage, juste faire celle où on ne dose que les ions calcium).
- 2) Recristallisation : expliquer le principe (on a parlé au début de la dépendance de la solubilité avec la température, on s'en ressert ici).

Conclusion : ouverture sur les applications à la métallurgie du zinc (élimination de certains ions qui précipitent à pH plus faible que Zn^{2+}) et au retraitement des eaux usées (floculation).

LC 26 : Principe et illustrations des dosages potentiométriques (CP).

Biblio :

- Grécias PCSI
- JFLM 1 et 2
- Daumarie

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Réaction acide-base et de précipitation/complexation
- Titrages

Plan :

Intro : on a étudié les réactions d'oxydoréduction, on a déjà vu des applications que sont les piles, on va maintenant s'intéresser à leur utilisation pour réaliser des dosages et remonter à des constantes thermodynamiques.

I) Rappel sur les réactions d'oxydoréduction.

- 1) Formule de Nernst.
- 2) Mesure d'une différence de potentiel, nécessité d'une électrode de référence (on prendra l'ECS dans la suite).
- 3) Qualités requises pour un bon dosage : réaction rapide, quantitative, unique, et dont l'équivalence est repérable, rappeler le lien entre la constante de réaction et la différence de potentiel standard de deux couples redox.

II) Applications aux dosages

- 1) Un premier dosage par une réaction d'oxydoréduction → dosage par cérimétrie des ions Fe^{2+} , nécessité de se placer en milieu acide pour éviter les précipitations, mesure des potentiels standards des couples mis en jeu (attention, on ne retrouve pas les valeurs tabulées car il y a de la complexation avec les ions sulfate).
- 2) Utilisation de la potentiométrie pour suivre une réaction de précipitation → argentimétrie, nécessité d'une garde pour l'électrode au calomel saturé, mesure du potentiel standard du couple redox et de la constante de solubilité.
- 3) Utilisation de la potentiométrie pour suivre une réaction de complexation → formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (Daumarie), permet de remonter à la stœchiométrie du complexe (attention, il n'y a pas qu'un unique complexe en réalité, du coup on ne trouvera sûrement pas exactement le résultat attendu).

Conclusion : ouverture sur le fonctionnement du pH-mètre.

LC 27 : Cinétique homogène : étude expérimentale (CP).

Biblio :

- Grécias PCSI
- Mesplède
- Daumarie
- Éventuellement JFLM 1

Prérequis :

- Cinétique
- Spectrophotométrie et conductimétrie

Plan :

Intro : on a étudié de façon théorique la cinétique chimique, les vitesses de réaction, et les réactions qui admettent un ordre, nous allons aujourd'hui nous intéresser à la détermination expérimentale des propriétés cinétiques d'une réaction.

I) Rappel de cinétique

- 1) Vitesse de réaction.
- 2) Ordres de réaction.
- 3) Loi d'Arrhenius (n'est valable que pour les réactions qui ont un ordre), elle implique qu'on doit travailler à T constant (sauf quand on veut la vérifier).

II) Méthodes de mesures cinétiques : constantes de vitesses et ordres

- 1) Méthodes chimiques : prélèvement + trempe (pas très pratique, on ne le fera pas).
- 2) Méthodes physiques : spectrophotométrie ou conductimétrie en général.
- 3) Un premier exemple : réaction d'oxydation des ions iodures par le peroxydisulfate (Mesplède), tracer la courbe de formation de I_3^- , montrer la vitesse instantanée, calculer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfate (méthode différentielle par exemple), bien insister sur le fait qu'on a fait ici une dégénérescence de l'ordre car I^- est en large excès, calcul de la vitesse de réaction.
- 4) Autres méthodes pour déterminer un ordre : méthode intégrale, méthode des vitesses initiales, méthode du temps de demi-réaction.
- 5) Détermination de l'ordre en I^- , en changeant la concentration initiale en ion iodure d'un facteur numérique, on change d'autant la vitesse de réaction que l'on trouve, ce la confirme un ordre 1 pour les ions iodures.

III) Méthodes de mesures cinétiques : influences de paramètres extérieurs

- 1) Hydrolyse du tert-butyle chlorure (Mesplède et Daumarie), suivi conductimétrique (attention, il faut brancher le conductimètre à synchronie et lui dire de ne pas changer de calibre !), le faire à différentes températures ou avec différents solvants pour regarder l'influence sur k (dans tous les cas c'est très long).

Conclusion : ouverture sur les mécanismes réactionnels qui permettent d'expliquer les ordres que l'on observe dans les lois de vitesse.

LC 28 : Mécanismes réactionnels en cinétique homogène : illustrations (CP).

Biblio :

- HPrépa PCSI
- Grécias PCSI
- Daumarie
- Blanchard

Prérequis :

- Cinétique
- Conductimétrie

Plan :

Intro : on a étudié de façon théorique et expérimentale les lois de vitesse des réactions chimiques, et pour ceux qui ont des souvenirs de terminale, un modèle de collisions entre molécules avait été évoqué (façon très approximative), nous allons maintenant élaborer une théorie microscopique compatible avec les observations expérimentales.

I) Les actes élémentaires

- 1) Définitions, on va prendre comme exemple une S_N2 (sans la nommer ainsi)
- 2) Modèle des collisions, loi de Van't Hoff, chocs efficaces (nécessité d'une certaine géométrie, et d'une énergie suffisante).
- 3) Une approche de l'état de transition (complexe activé), représentation du profil réactionnel définition du chemin réactionnel et des coordonnées réactionnelles, interprétation de l'énergie d'activation, lien avec la loi d'Arrhenius (NB : l'énergie d'activation dépend du sens dans lequel la réaction se fait).

II) Étude d'un mécanisme réactionnel : hydrolyse du chlorure de tertio-butyle

- 1) Présentation de la réaction et du suivi expérimental (conductimétrie).
- 2) Décomposition en acte élémentaires « probables » (on propose le mécanisme, on verra ensuite s'il est cohérent avec les observations expérimentales), tracé du profil réactionnel correspondant.
- 3) Calcul de la loi de vitesse : hypothèses utiles \rightarrow AEQS et AECD, on obtient alors la loi de vitesse (Blanchard), en rajoutant la dégénérescence de l'ordre, on tombe sur une réaction d'ordre 1.
- 4) Confrontation aux résultats expérimentaux : on trouve bien ce qui est attendu.
- 5) Influence du solvant : en changeant le pouvoir dissociant du solvant on augmente ou réduit la constante de réaction (on facilite ou rend plus difficile la formation de l'état de transition).

III) Différents types de mécanismes.

- 1) Réactions par stades.
- 2) Réactions en chaîne.

Conclusion : ouverture sur l'explication du rôle de la catalyse et la chimie organique.

LC 29 : Illustrations expérimentales et applications des déplacements d'équilibre (CP).

Biblio :

- HPrépa PC
- Grécias PC
- JFLM 1 et 2
- BUP 879

Prérequis :

- Loi de Le Châtelier
- Estérification et saponification

Plan :

Intro : on a déjà étudié les réactions totales et les réactions équilibrées, ces dernières tendent vers un équilibre thermodynamique caractérisé par une constante qui ne dépend que de la température, nous allons nous intéresser aujourd'hui aux déplacements d'équilibre.

- I) Influence de la température et de la pression sur l'équilibre
 - 1) Influence de la température, loi de Le Chatelier, une augmentation de la température favorise un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique, écrire la dépendance de K avec la température. → exemple de l'équilibre NO_2 avec N_2O_4 (attention, ici on n'est pas à P fixé, et bien montrer que ça n'est pas juste cinétique, que c'est renversable si on refroidit). Application à la recristallisation (en général la dissolution est endothermique) → expérience de la pluie d'or (ou juste chauffer une eau saturée en sel). Bien différencier déplacement et rupture d'équilibre (quand le solide est entièrement dissout).
 - 2) Influence de la pression à T fixée, loi de Le Chatelier, une augmentation de pression favorise une consommation des espèces gazeuses, écrire la constante de réaction en fonction des pressions partielles (qu'on traduit en terme de $x_i P_{\text{tot}}$) → expérience avec NO_2 dans la seringue. Application à l'évaporateur rotatif (ici on maintient le système hors d'équilibre).
- II) Ajout ou retrait d'un composant
 - 1) Ajout d'un composé inactif dans le cas d'une réaction mettant en jeu des gaz, exemple de NH_3 (il ne se passe rien si toutes les espèces sont en solutions).
 - 2) Ajout ou retrait d'un composé actif, déplacement d'équilibre « simple », application à l'estérification, extraction de l'eau à l'aide d'un Dean-Stark. Application à la saponification, on consomme l'un des produits par une réaction rapide et totale pour déplacer l'équilibre (ne pas la faire).
 - 3) Équilibres compétitifs, exemple des ions halogénures avec l'argent, et redissolution par ajout de NH_3 ou de thiosulfate.

Conclusion : ouverture sur l'utilisation de la variance pour prédire combien de paramètres intensifs vont être pertinents pour caractériser un état d'équilibre.

LC 30 : Mélanges binaires : équilibres liquide-vapeur ; applications (liquides non miscibles exclus) (CP).

Biblio :

- Grécias PC
- Mesplède (distillation avec azéotrope)
- Durupthy 1^{ère} S (distillation fractionnée)
- Galiléo 1^{ère} S

Prérequis :

- Variance (règle de Gibbs)
- Thermodynamique (corps pur)

Plan :

Intro : on a déjà étudié les propriétés de changement d'état d'un corps pur, qu'en est-il lorsque l'on a un mélange ? Un corps bout-il après l'autre ? Que se passe-t-il ma bonne dame ?

I) Description d'un mélange binaire

- 1) Définitions : mélange binaire, titre molaire, titre massique.
- 2) Calcul de variance : donner la formule, nombre de paramètres pour le cas d'un équilibre liquide-vapeur avec un mélange de 2 constituants, choix des deux paramètres P et T.

II) Mélanges idéaux

- 1) Définition du mélange idéal (enthalpie de mélange nulle).
- 2) Diagramme isotherme, calcul de la courbe d'ébullition à partir de la loi de Raoult (donne la fraction molaire dans la phase liquide en fonction de P) et de la courbe de rosée à partir de la loi de Dalton (donne la fraction molaire dans la phase vapeur en fonction de P), interprétations des deux courbes.
- 3) Lecture du diagramme, propriétés : théorème de l'horizontale et théorème des moments chimiques.
- 4) Diagrammes isobares, obtenus expérimentalement grâce aux courbes d'analyse thermique (expliquer le principe).
- 5) Applications : distillation simple et distillation fractionnée (la faire pour le mélange heptane/pentane, vérifier les indices de réfraction des deux produits obtenus).

III) Écarts à l'idéalité

- 1) Causes : les mélanges ne sont pas idéaux, on est dans un cas limite entre les lois de Raoult (mélange idéal) et Henry (infiniment dilué).
- 2) Existence d'azéotropes, conséquences pour la distillation (ex : acide nitrique).
- 3) Application au raffinage du pétrole (Galiléo + « chimie industrielle » Perrin).

Conclusion : ouverture sur les diagrammes binaires pour les équilibres solides/liquides.

LC 31 : Lecture et illustration des diagrammes d'Ellingham. Applications à la pyrométallurgie (CP).

Biblio :

- Grécias PC
- Hprépa Chimie des matériaux inorganiques
- Métallurgie Dunod
- JFLM 2

Prérequis :

- Thermochimie (variance et affinité chimique)
- Oxydoréduction

Plan :

Intro : la thermodynamique chimique permet de prévoir si une réaction est possible ou non, nous avons déjà construit les diagrammes d'Ellingham dans le cas des métaux et des oxydes, nous allons maintenant les utiliser pour prédire les réactions favorisées et l'appliquer à la pyrométallurgie

I) Lecture des diagrammes

- 1) Rappel : l'approximation d'Ellingham
- 2) Propriétés des diagrammes (à illustrer sur des exemples) : continuité de l'enthalpie libre de réaction lors des changements d'état (supposés réversibles), rupture de pente au changement d'état, segments parallèles aux basses températures, signe de la pente et lien avec le nombre de composants sous forme gazeuse.
- 3) Domaines d'existence (dans le cas des oxydes et des métaux sous phase condensée) → expérience de corrosion du fer par O₂, et domaines de prédominance (dans le cas des gaz), exemple du carbone (mentionner au passage la dismutation).

II) Applications : la pyrométallurgie

- 1) Principe de lecture de la superposition de deux diagrammes, quel oxydant va réagir avec quel réducteur. Cas de deux solides en phase condensée, cas d'un composant en phase gaz → exemple de CuO et C, le faire en vrai, et cas où il existe une température d'inversion.
- 2) Principe de la pyrométallurgie (d'un oxyde extrait du minerai, récupérer le métal), mentionner les autres métallurgies, donner quelques chiffres industriels → aluminothermie (JFLM 2) on récupère du fer à partir de l'oxyde (attention à l'émission d'UV pendant que Mg est en combustion).
- 3) Exemple de la pyrométallurgie du zinc : les différentes étapes, illustration sur le diagramme d'Ellingham du zinc (superposé avec celui de C).

Conclusion : ouverture sur les l'hydrométallurgie.

LC 32 : Hydrométallurgie (CP).

Biblio :

- Grécias PC
- Hprépa PC
- Métallurgie Dunod
- BUP 770, 790 et 857

Prérequis :

- Pyrométallurgie
- Oxydoréduction
- Électrolyse, diagramme I/E

Plan :

Intro : rappeler le but et le principe de la métallurgie, mentionner la pyrométallurgie, dire que l'hydrométallurgie est un procédé plus récent qui sert principalement au retraitement des métaux, donner les 3 étapes « mise en solution », « purification », « électrolyse », on va s'intéresser ici au cas du zinc, mais on peut facilement généraliser.

I) Mise en solution

- 1) Étapes préliminaires : broyage, flottation, grillage, on récupère la calcine.
- 2) Passer des oxydes aux ions : lixiviation, détailler la lixiviation neutre et la lixiviation acide (qui se fait sur le résidu de la lixiviation neutre).
- 3) Généralisation à d'autres minerais.

II) Purification

- 1) Précipitation des hydroxydes, choix du pH pour ne pas faire précipiter Zn, les ions Fe II doivent être oxydés en ions Fe III, et seuls les éléments dont le pH de précipitation est plus faible que celui de Zn sont éliminés.
- 2) Cas particulier du fer III dont le précipité est difficilement filtrable, procédé à la jarosite (mentionner celui à la goëthite).
- 3) Cémentation : élimination des autres ions métalliques en solution par ajout d'un réducteur : Zn lui-même.
- 4) Généralisation à d'autres minerais.

III) Électrolyse

- 1) Liste des réactions possibles à l'anode et à la cathode, choix des électrodes : Al (cathode) et Pb (anode).
- 2) Réalisation expérimentale.
- 3) Rendement industriel.

Conclusion : Schéma récapitulatif de toutes les étapes et mise en regard des deux types de métallurgies qui ont été présentées selon ce que l'on veut faire.

NB : Bien faire les manips décrites dans le BUP au fur et à mesure qu'on les présente, et donner des chiffres industriels tout au long de la leçon.

LC 33 : Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CP).

Biblio :

- Grécias PC
- Hprépa PC
- JFLM 1
- BUP 770

Prérequis :

- Oxydoréduction, tracé des diagrammes E-pH
- Piles

Plan :

Intro : on a déjà étudié comment construire les diagrammes E-pH qui permettent de compiler de connaître les zones d'existence ou de prédominance d'espèces chimiques en fonction du potentiel et du pH d'une solution, nous allons voir quelques applications de ces diagrammes.

I) Rappel : lecture du diagramme

- 1) Exemple du diagramme potentiel pH du cuivre, zones d'existence et de prédominance.
- 2) Dismutation du cuivre I en milieu basique → mettre Cu et Cu^{2+} dans un bécher, passer en milieu basique, chauffer, la solution se décolore et on forme Cu_2O , laisser refroidir, repasser en milieu acide, on reforme Cu^{2+} et Cu.
- 3) Un mot sur l'eau de Javel, ClO^- et Cl^- se dismutent en Cl_2 en milieu acide !

II) Prévision de réactions : superposition de deux diagrammes

- 1) Corrosion uniforme, superposition d'un diagramme E-pH d'un métal avec celui de l'eau (cas du cuivre et du zinc).
- 2) Réactions qui vont avoir lieu, superposition des diagrammes du cuivre et du zinc, prévision de la réaction à l'origine du fonctionnement de la pile Daniels (faire les manips tube à essai pour montrer la réaction d'oxydoréduction).

III) Utilisation des diagrammes pour le dosage ou la récupération d'espèces

- 1) Expliquer le principe du dosage de l'eau de Javel par iodométrie (on forme d'abord IO_3^- , puis on acidifie pour former I_2 qu'on dose par le thiosulfate).
- 2) Dosage de O_2 dissout dans de l'eau → méthode de Winkler, bien expliquer ce que l'on fait, c'est plus subtil, on passe en milieu basique, puis on revient ensuite en milieu acide (la faire).
- 3) Si temps : principe de l'hydrométallurgie (tout s'explique avec les diagrammes E-pH sauf l'électrolyse finale).

Conclusion : ouverture sur les effets cinétiques (qui apparaissent par exemple dans l'électrolyse, ou dans le principe de l'anode sacrificielle) qui nécessitent les courbes intensité potentiel pour être expliqués.

LC 34 : Applications des courbes intensité-potentiel (CP)

Biblio :

- Sarrazin Oxydoréduction
- Tec et Doc
- BUP 770
- JFLM 1 et 2
- Cachau Oxydoréduction

Prérequis :

- Théorie des courbes intensité-potentiel
- Oxydoréduction
- Bases d'hydrométallurgie

Plan :

Intro : on a introduit un nouvel outil « cinétique » pour caractériser les réactions d'oxydoréduction, on va maintenant utiliser cet outil pour différentes applications chimiques.

- I) Rappel sur la construction des courbes intensité-potentiel
 - 1) Tracé d'une courbe intensité potentiel pour le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Cachau), bien discuter le rôle de la concentration de l'espèce sur le courant maximal que l'on peut obtenir (rôle limitant de la diffusion), parler des applications industrielles notamment pour l'électrolyse (par exemple pour obtenir du zinc il y a une tension optimale à fixer pour avoir le meilleur rendement pour le plus bas coût).
- II) Application à l'électrolyse
 - 1) Electrolyse d'une solution de Na^+/Cl^- , bien illustrer la notion de mur du solvant, application industrielle à la fabrication de soude.
 - 2) Purification du cuivre par électrolyse, bien montrer que thermodynamiquement il ne se passe rien, mais qu'avec l'aide des courbes intensité potentiel on voit que l'on récupère du cuivre pur et également des ions métalliques « indésirables » en solution qui peuvent être récupérés.
- III) Rôle de l'électrode et surtensions
 - 1) Principe de l'anode sacrificielle (réalisation expérimentale) et explication à l'aide des courbes intensités potentielles.
 - 2) Revenir sur l'électrolyse de NaCl avec une électrode de mercure (ne pas le faire, juste expliquer le principe).

Conclusion : revenir sur le fait que les courbes I-E ne sont pas en contradiction avec la thermodynamique mais qu'elles permettent de prévoir des choses en plus. Néanmoins elles ne prévoient pas tout (notamment pas les chutes ohmiques lors de l'utilisation d'une pile).

LC 35 : Corrosion humide et protection des métaux contre la corrosion (CP).

Biblio :

- Grécias PC
- Sarrazin
- JFLM 1 et 2
- BUP 790

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Diagrammes E-pH et I-E

Plan :

Intro : la corrosion est un phénomène courant, on a tous déjà vu des objets rouillés (grille, voiture), car restés longtemps dehors, c'est de plus un sujet avec d'énormes enjeux industriels, nous allons l'étudier d'un point de vue chimique et voir quelles méthodes peuvent être mises en œuvre pour lutter contre elle.

I) La corrosion humide

- 1) Définitions (mentionner la corrosion sèche, à laquelle on ne s'intéresse pas ici).
- 2) Les différents facteurs de corrosion humide.
- 3) Deux types de corrosion : corrosion uniforme et corrosion différentielle.

II) La corrosion uniforme et des méthodes chimiques de protection

- 1) Thermodynamique de la corrosion : diagramme E-pH superposé avec celui de l'eau, définition des zones d'immunité, de passivation et de corrosion.
- 2) Exemple de passivation → passivation du fer (JFLM 1), bien montrer que dès que la couche passivante est rayée ou qu'un bout de fer non passivé est en contact avec la solution, la corrosion reprend (donner les conditions pour qu'un oxyde puisse former un revêtement passivant).
- 3) Protection anodique et cathodique : imposer un courant pour forcer le métal à être dans un domaine d'immunité.
- 4) Cinétique de la corrosion et principe de l'anode sacrificielle → manipulation de l'anode sacrificielle (JFLM1), expliquer à l'aide des courbes intensité potentiel, faire le petit calcul avec l'anode sacrificielle sur les bateaux.

III) Corrosion différentielle et revêtements de protection

- 1) Corrosion à cause d'inhomogénéités → exemple d'inhomogénéité de concentration et d'inhomogénéité de surface (clous dans les gel d'agar agar).
- 2) Principe des revêtements de protection : revêtement physique (ne doit pas être rayé), revêtement chimique : deux cas : cas d'un métal plus oxydable (Zn) et cas d'un métal moins oxydable (Cr) mais qui va former une couche passivante.

Conclusion : conclusion sur des données industrielles (40% de la production de zinc au monde sert à protéger du fer), et comparer les différentes méthodes de protection.

LC 37 : Conformations et configurations, illustrations expérimentales (CP).

Biblio :

- HPrépa PCSI
- Gréncias PCSI
- JFLM 2

Prérequis :

- Représentations des molécules
- Liaison hydrogène

Plan :

Intro : on a vu les différentes façons de représenter une molécule à partir de sa formule chimique brute, une constatation immédiate, est qu'une même formule chimique, mais même une même formule semi-développée peut correspondre à plusieurs arrangements spatiaux, ce que nous allons étudier aujourd'hui.

I) Conformations

- 1) Définition.
- 2) Exemple de l'éthane (le montrer en modèle moléculaire), représentation des conformations limites (il existe une infinité d'intermédiaires), tracé énergétique pour trouver les conformations privilégiées à T ambiant.
- 3) Exemple de l'heptane, faire la même chose.

II) Configuration.

- 1) Définition, présenter le cas des configurations R et S pour un carbone asymétrique et Z et E pour une molécule avec une double liaison C=C.
- 2) Chiralité : définition, règle pour savoir si une molécule peut ou non être chirale, polarisation rotatoire (exemple du D-glucose).
- 3) Diastéréoisomères et énantiomères : définitions.
- 4) Propriétés physiques et chimiques de deux énantiomères : point de fusion de l'acide tartrique L et D, odeur du limonène + et - (ou du carvone + et -).
- 5) Propriétés physiques et chimiques de deux diastéréoisomères : exemple de l'acide fumarique et de l'acide maléique, point de fusion, différence d'acidité, différence de migration sur une CCM.
- 6) Si temps : méthode de séparation d'un mélange racémique.

Conclusion : ouverture sur la biologie ou la configuration des molécules a une importance cruciale (protéines, enzymes, tout ça).