

# AGREGATION DE SCIENCE PHYSIQUE

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Bat. P. Rivals 3ieme étage  
Contact [jean-louis.clement@univ-amu.fr](mailto:jean-louis.clement@univ-amu.fr)

**Vous trouverez ci-joint quelques suggestions et idées de manipulations de chimie pour illustrer les thèmes abordés par le programme ainsi que des références associées. Cependant cette liste n'est pas exhaustive, il vous appartient d'élaborer votre propre séquence en y incluant les manipulations que vous jugez judicieuses.**

## Chimie et Couleur

### Introduction

La couleur d'un objet résulte de l'interaction entre la matière et la lumière. De tout temps, la coloration des objets a été au centre des préoccupations humaines dans les domaines aussi variés que l'art, l'habillement, l'alimentation, la fabrication d'objets divers de la vie courante, les sciences.....

La couleur est aussi une grandeur (longueur d'onde, intensité, changement de couleur) physique mesurable que chimiste pourra utiliser pour mesurer une quantité de matière (détermination d'une concentration) qui peut, par ailleurs, varier dans le temps (cinétique). La couleur (changement de couleur, coloration) est aussi à la base de nombreux tests biochimiques et biologique.

- ⇒ Avoir en tête le spectre des ondes électromagnétiques des RX aux ondes radio
- ⇒ Connaître le domaine UV et visible en particulier les domaines de longueur d'onde des couleurs
- ⇒ Connaître les définitions de colorants, pigments, mordants....
- ⇒ Savoir qu'il existe des réactions photochimiques (chloration du méthane par ex)
- ⇒ Principe spectrophotométrie (interaction onde matière, appareillage) Loi de Beer Lambert
- ⇒ Influence de la température, du pH
- ⇒ Référence intéressante : Hachette Col. Durupthy 1S option Sciences Exp. livre du professeur, 1994
- ⇒ Programme de 1<sup>er</sup>S Observer => Couleurs et images => Pigments et colorants

APPLICATION : colorants, pigments, dosages spectrophotométriques (molécules et complexes colorés), indicateurs colorés (pHmétrie, oxydo-réduction)

### Références

- ☞ Cf livre du Prof 1994 option Science Exp
- ☞ Mise en évidence absorption lumière par solution colorée : lumière blanche+reseau+solution diluée de  $\text{KMnO}_4$
- ☞ Indigo 400 manips commentées de CO Ellipses 548, Hachette Durupthy 2de, 2000, 302, Hachette 2011 1erS p65, Hachette 2011, 1erS livre du Prof p26
- ☞ Synthèse de colorants azoïques Soudan I : Le Maréchal (Dunod, 2007), p126, Rouge Para Chimie Orga Exp Blanchard-Desce p350 (diviser qté par 10) etc....
- ☞ Spectres d'absorption.  $A = f(\lambda)$  sur une forme du BBT Durupthy Term. p148 ou un colorant alimentaire : tartrazine ou bleu patenté ou érythrosine pour  $\lambda$  entre 350 et 750 nm, Durupthy Term. Spéc, p123
- ☞ Etablissement de la loi de Beer-Lambert Faire une série de mesures avec une solution de  $\text{KMnO}_4$  préparée à différentes concentrations. Tracer  $A = f(\lambda)$  : établir la loi de Beer-Lambert, Durupthy Term. p54 Appliquer au titrage d'un désinfectant (Dakin)
- ☞ Dosages du cuivre II par l'acide éthylènediaminotétracétique (EDTA)  $\lambda = 600\text{nm}$  ou méthode des ajouts dosés, Charlot violet, p211.
- ☞ Dosage des ions fer III du vin blanc ou autre par complexation par  $\text{SCN}^-$  en présence d'acide sulfurique et d'eau oxygénée à 20 %. Mesure de l'absorbance du complexe en spectrophotométrie visible et calcul de la concentration de fer par détermination graphique sur une courbe étalon [absorbance = f(concentration du complexe)] tracée préalablement avec des solutions de titre connu à  $\lambda = 470\text{ nm}$ . Durupthy Term. Spéc, p162
- ☞ Titrage par précipitation:  $\text{Cl}^-$  par méthode de Mohr et Charpentier-Volhard
- ☞ Titrage complexométrique : EDTA et complexes
- ☞ Dosage du bleu de méthylène dans un collyre : tracer une courbe d'étalonnage à partir de solutions de bleu de méthylène de concentrations connues Durupthy Term. Spéc, p160
- ☞ Dosage des colorants d'un sirop de menthe Durupthy Ter Spéc, p160
- ☞ Détermination du pKa du BBT par spectrophotométrie Souil. 1, p97(a-ed) p90(n-ed), 100 Manip, p130
- ☞ Suivi d'une cinétique  $\text{MnO}_4^- (\text{H}^+) + (\text{COOH})_2$  : Durupthy Première S, Livre du Professeur p115, 100 Manip, p207,  $\text{I}^- (\text{H}^+) + \text{H}_2\text{O}_2$  : Souil 1, p186, 2ème édition.
- ☞ Détermination de la stœchiométrie de la complexation : des ions fer(II) par l'orthophénantroline, 100 Manip, p179 ou des ions fer(III) par les ions thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ), 100 Manip, p176
- ☞ Détermination de la constante de formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]_2^+$ , 100 Manip, p176
- ☞ Peinture colorée Hachette 2011, 1erS Livre du Prof p23
- ☞ Séparation pigment épinaud Hachette 2011, 1erS p24
- ☞ BBT à différents pH Hachette 2011, 1erS, livre du Prof p25, Détermination du pKa Souil. 1, p97(a-ed) p90(n-ed), 100 Manip, p130

## Stéréochimie

### Références

- ☞ Modèles moléculaires : construire un n-butane et comparer à l'iso-butane (isomérisation plane), construire un carbone asymétrique (chiralité, R et S)
- ☞ Distillation d'un mélange (isomérisation de fonction) éther  $P_{eb}$  36°C, butan-1-ol  $P_{eb} \approx 100^\circ C$
- ☞ Point de fusion (isomérisation ortho, méta, para ie position de fonction) acide orthophtalique et téréphtalique: Ficheux 204, HPrépa MPSI-PTSI 149
- ☞ Distillation d'un mélange (isomérisation de position de fonction): propan-1-ol  $P_{eb}$  97°C, propan-2-ol  $P_{eb}$  82 °C Ficheux 203
- ☞ Ex de  $C_6H_{12}O$  (isomérisation de fonction) : cyclohexanol, hexanal, hexanone (pos 2 ou 3), hex-ène-ol, faire test DNPH,  $Br_2$  dans  $CHCl_3$ , Tollens,  $KMnO_4$  Ficheux 203
- ☞ Butanol I, II et III (isomérisation de position de fonction) : Test de Lucas (☺ : *ordre des réactifs, qte introduite*), Ficheux p 265, Chavanne p 476, ne pas utiliser le Souil, Oxydation  $KMnO_4$  (☺ : *déshydratation des alcools tertiaires si trop acide !*), Helios 2001 1<sup>er</sup> S p381, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S p 218, Durupthy 1994 1<sup>er</sup> S p 245, BUP 2004 vol 98,
- ☞ Di-acides : obtention d'anhydride à partir de l'acide fumarique ou malique (isomérisation cis-trans des alcènes) Ficheux 207, à partir d'acide orthophtalique et téréphtalique (isomérisation, ortho, méta, para des dérivés du benzène) Ficheux 204, HPrépa MPSI-PTSI 149
- ☞ Cyclohexane p/ à hex-1-ène ou hex-2-ène
- ☞ Aldéhyde et cétones  $CH_3CH_2CHO$  p/ à  $CH_3COCH_3$  (isomérisation de fonction) : test de Tollens
- ☞  $CH_3COCH_2CH_2CH_3$  p/ à  $CH_3CH_2COCH_2CH_3$  (isomérisation de position de fonction) : test iodoforme

## Séparation, Purification, Contrôle de Pureté

### Introduction

A la fin d'une synthèse, il est nécessaire de séparer le produit attendu du reste du mélange. Comment traiter ce "mélange réactionnel brut". Si "séparer", c'est déjà purifier, le chimiste organicien distingue néanmoins une étape dite de purification qui élimine les dernières impuretés. La synthèse prendra fin quand le produit sera correctement identifié et sa pureté évaluée, cf LC9

### Références

#### Extraction/Séparation

- ☞ Eugénol (Clou de girofle) Magnard 2<sup>nd</sup> p194, Bordas Col. Galileo 2000 2<sup>nd</sup> p180 (macération  $CH_2Cl_2$ ), Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc p160, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc p132 (séparation acétyl eugénol), Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. p130, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p190 (séparation eugénol-acétyl eugénol).
- ☞ Linonène (orange, citron) Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> p207 (macération  $CH_2Cl_2$ ), Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> p11 (macération cyclohex), Hachette Col. Durupthy 1999 TS p233, Hachette Col. Durupthy 1995 TS p233, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p210.
- ☞ linalol (lavande) Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> p21, Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> p207, Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> p13, Bordas Col. Galileo 2000 2<sup>nd</sup> p178.
- ☞ Colorants sirop de menthe Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. p27, Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. p28, (grenadine), Nathan Col. Tomasino 1995 TSpéc p143, (NB chromatogramme faire tache avec capillaire sur papier, sécher au sèche cheveux puis recommencer dépôt, à faire 3x).
- ☞ Arôme amande amère Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> p20 (faire CCM avec ref), Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. p30 (+CCM).
- ☞ Anétole (anis étoilé) Magnard 2<sup>nd</sup> p194 (macération  $CH_2Cl_2$ ), Nathan Col. Sirius 2004 2<sup>nd</sup> p189, Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. p135, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p214.
- Trimyrstine (noix muscade) Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc p160, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc p142 (macération  $CH_2Cl_2$  + recrist), Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. p132 (macération à chaud + recrist).
- ☞ Caféine (thé) Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> p26, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p212 (soda, thé, café).
- ☞ Vanilline (sucre vanillé) Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> p20 (faire CCM p36).
- ☞ Pigment Pétales roses Nathan Col. Sirius 2004 2<sup>nd</sup> p187.
- ☞ Acide cinnamique (cannelle) Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> p212.
- ☞ Extraction liq/liq  $I_2$  dans sol aqueuse de KI par cyclohexane

### Chromatographie

- ☞ Colorant alimentaires Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> p34, Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> p26, Bordas Col. Galileo 2000 2<sup>nd</sup> p188, Hachette Col. Durupthy 1999 TS p234, Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. p26, Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. p120 (test différents éluants).
- ☞ Colorant sirop de menthe (chromatogramme sur colonne  $SiO_2$  faire suivre identification spectro visible), Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc p166, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc p135, Nathan Col. Tomasino 1995 TSpéc p143.
- ☞ Huiles essentielles et autres Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> p27 (orange macération cf 11), Nathan Col. Sirius 2004 2<sup>nd</sup> p203 (anis étoilé), Hachette Col. Durupthy 1999 TS p233, Hachette Col. Durupthy 1995 TS p242 (limonène), Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> p45 (lavande), Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> p35 (vanilline), Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. p121 (paprika).
- ☞ Pigment Epinard Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc p172, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc p139, Hatier Micromega 2002 TSpéc p110.
- ☞ Aspartam Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc p167, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc p134, Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. p122.

↳ Chromatographie des composés que vous avez préparés

### Purification

- ↳ Sublimation du naphthalène ou autre Souil 1, p11(a-ed)
- ↳ Recristallisation de tout produit susceptible de l'être que vous avez préparé, urée dans l'eau
- ↳ Distillation de produits liquides ie esters

### Caractérisation

- ↳ Changement d'état : point de fusion, point d'ébullition, point de sublimation
- ↳ Spectrométrie UV, IR, RMN
- ↳ Chromatographie :  $R_f$  en CCM à comparé avec témoin
- ↳ Indice de réfraction
- ↳ Addition de 2,4-dinitrophénylhydrazine. Formation de dinitrophénylhydrazones précipitées de point de fusion caractéristique Souil 1, p52 (a-ed) p24 et p48 (n-ed) - Durupty / livre du prof. 1<sup>ère</sup> S, p75.

## Matériaux Polymères

### Introduction

Les matériaux polymères font partie intégrante de notre vie et interviennent dans tous les domaines de l'économie..., tissus, objets divers et variés. Ils sont majoritairement issus du pétrole mais peu à peu les plastiques biosourcés même s'ils n'atteignent pas encore la technicité des plastiques pétrochimiques dans le cas d'applications techniques, font leur apparition.

⇒ Connaître les définitions : *polymérisation en chaine* (cationique, anionique, radicalaire), *polymérisation par stade* (polycondensation, polyaddition), *tacticité*, *plastiques biosourcés*, *biodégradabilité* ....

### Références

- ↳ Résine glyptal. Souil 1, 72 (a-ed). Durupty / livre du prof. 1<sup>ère</sup> S, 85
- ↳ Polystyrène 100 Manip de chimie (Bréal 2002), Antonik Tome 1 (Ellipses, 1996), p125, PS cationique Ficheux p251, Mesplede/Saluzzo a-ed p176, PS radicalaire Ficheux p251, Durupty 2005 1<sup>er</sup> S p201, Souil p82
- ↳ Synthèse d'un polyamide, le nylon-6,6 ou 6-10 Souil 1 (a-ed.) p83, Ficheux p252, Mesplede/Saluzzo a-ed p157, RILSAN chauffage de l'acide 11-amino undécanoïque
- ↳ Dé-polymérisation d'acrylate suivi d'une polymérisation (recyclage)

## Stratégie en Synthèse Organique

### Introduction

Un des buts fondamentaux de la chimie est la synthèse de molécules organiques possédant des caractéristiques physico-chimiques variées. Le chimiste, par une succession d'étapes, est capable de créer ou reproduire ces molécules. Il y a différentes étapes lorsqu'on effectue une synthèse organique et le chimiste est toujours (surtout en industrie) à la recherche du meilleur compromis entre, rendement, pureté du produit, coût des matières premières, coût de la mise en œuvre, coût du recyclage etc. Il prêtera attention au choix des réactifs et leurs quantités, au choix du solvant, au choix d'un catalyseur, au choix des paramètres expérimentaux, au choix du montage, à la sécurité et au coût de la synthèse ainsi qu'à l'impact sur l'environnement

Mise en œuvre, Documentation : Quel réactif pour l'expérience ? Le réactif sera t-il compatible avec les autres fonctions de la molécule ? => recherches bibliographiques (bases de données bibliographique, articles, livres et revues spécialisés) Recherche de matériels adéquats = dans quelles conditions l'expérience doit-elle être conduite, atmosphère inerte ?, solvant anhydre ? => Rédaction d'un protocole expérimental qui rend compte des réactifs nécessaires (quantités, solvant), du montage, des différentes opérations à mener (chauffer, refroidir, ajout goutte à goutte etc.) et des consignes de sécurité à prendre en compte.

Réaction : Les réactifs réagissent entre eux pour former un ou plusieurs produits dont celui attendu.

Séparations : produit brut Le résultat d'une synthèse est souvent le mélange de plusieurs produits (réactifs, produits, sous produits, catalyseur, solvant etc.). Il existe différentes techniques (lavage, extraction (liq/liq, liq/sol), magnétisme, centrifugation, décantation, précipitation, filtration) qui permettent de séparer le produit attendu.

Purifications : produit pur Chromatographies, Distillation, Cristallisation/Recristallisation, Sublimation.

Caractérisation, Identification : Bien que l'on puisse suivre lors du déroulement de l'expérience, la formation du produit attendu, au terme du processus de préparation, il est nécessaire de vérifier la présence et la pureté de l'espèce formée. On utilise pour cela les propriétés physiques ou chimiques du composé :  $P_f$ ,  $P_{eb}$ , Spectrométries

(RMN, IR, Masse, UV/Vis, RX), Chromatographies, Analyse élémentaire, tests divers de caractérisation de fonctions (dont adduits, sels), Indice de Réfraction, Polarimétrie

- ⇒ Prendre connaissance du concept de Chimie Verte, d'économie d'atome (EA), du facteur environnemental
- ⇒ Connaitre les définitions de : catalyseur, sélectivité (chimio, régio etc....)
- ⇒ Connaitre les programmes des lycées
- ⇒ Connaitre les protections usuelles des fonctions organiques courantes
- ⇒ Techniques de séparation, purification, identification (Leçon 5)
- ⇒ Optimisation de protocole : extraction liq/liq

## Références

- ☞ Préparation du paracétamol = sélectivité Magnard 2<sup>nd</sup> p213, Hachette Col. Durupthy 1995 TS p315, Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc p174, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc p146, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p145, 100 manip.de chimie (Bréal 2002), p145.
- ☞ Acétate de linalyle, Acétyl Eugénol ou aspirine = choix du réactif (pourquoi ne pas faire une estérification classique) Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> p48, Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> p207, Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> p43, Nathan Col. Sirius 2004 2<sup>nd</sup> p216, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p92. (eugénol → acétyl eugénol avec Ac<sub>2</sub>O) Magnard 2<sup>nd</sup> p210.
- ☞ Exemple type de stratégie : préparation de peptides (difficile à mettre en œuvre en leçon)
- ☞ Préparation d'un composé de la famille des coumarines : 3-carbéthoxycoumarine Hachette livre du Prof 2012, 7-hydroxy-4-méthylcoumarine : Résorcinol 20 mmol, Acétylacétate d'éthyle 20 mmol, Acide paratoluènesulfonique 1 mmol, Ethanol à 70% en volume 100 mL, **Mode opératoire** : Préparer un bain-marie d'eau dans un bécher de 250 mL (60-70°C). Dans un erlenmeyer de 50 mL, introduire les quantités indiquées de résorcinol, d'acétylacétate d'éthyle, d'APTS et le barreau aimanté. Bien mélanger avec la baguette de verre. Adapter le réfrigérant à air. Placer l'erlenmeyer dans le bain-marie et maintenir sous agitation magnétique pdt 10 min à une température voisine de 60°C. Une fois la réaction achevée, laisser refroidir à l'air libre l'erlenmeyer contenant le milieu réactionnel. Lorsque le milieu réactionnel est à température ambiante, y ajouter progressivement 15 mL d'eau distillée. Refroidir pour achever la cristallisation. Réaliser une filtration sous pression réduite afin de collecter le solide sur le filtre. Rincer le solide à l'aide de 3 × 5 mL d'eau froide. Essorer les cristaux. Déterminer la température de fusion des cristaux bruts ainsi que leur masse. Réaliser une chromatographie sur couche mince du produit brut obtenu (éluant : heptane/acétate d'éthyle 1/1). Recrystalliser le produit brut dans un mélange eau-éthanol (proportion d'éthanol : 70% en volume) (*une très faible quantité de solvant doit être utilisée*).
- ☞ Toutes synthèses de molécules organiques : esters à odeur, conservateur, savon, polymères, médicaments, colorants.....

## Synthèse Organique : Caractérisation par Spectroscopie

### Introduction

La spectroscopie repose sur l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière.

Connaitre les principes généraux des spectroscopies RMN, IR, UV/Vis

Connaitre le principe des appareillages correspondants

Connaitre les définitions de chromophore, effets hypsochrome et bathochrome

### Références

- ⇒ Mise en évidence absorption lumière par solution colorée : lumière blanche+reseau+solution diluée de KMnO<sub>4</sub>
- ⇒ Spectre d'absorption d'un colorant
- ⇒ Etablissement relation de B-L
- ⇒ Interprétation de spectre RMN et IR

## Relation Structure Réactivité en Chimie Organique

### Référence

- ☞ Mesure de caractéristiques physiques de quelques isomères de fonctions, de position de fonction..... comparaison Peb diéthyléther et butan-1-ol, IR les butanols, xylènes, crésols..... point de fusion acide maléique et acide fumarique Ficheux p207, acide orthophtalique (benzène-1,2-dicarboxylique) et téréphtalique (benzène-1,4-dicarboxylique) HPrépa MPSI-PTSI 149, solubilité.....
- ☞ Effet sur la lumière polarisée d'une solution sucrée
- ☞ Odeur du R ou du S limonène
- ☞ Réactivité des alcools (butanols I, II, III) Test de Lucas (☉ : *ordre des réactifs, qte introduite*), Ficheux p 265, Chavanne p 476, ne pas utiliser le Souil, Oxydation KMnO<sub>4</sub> (☉ : *déshydratation des alcools tertiaires si trop acide !*), Helios 2001 1<sup>er</sup> S p381, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S p218, Durupthy 1994 1<sup>er</sup> S p245, BUP 2004 vol 98
- ☞ Réactivité des di-acides Obtention d'un anhydride orthophtalique et téréphtalique Ficheux 204, fumarique et maléique Ficheux 207
- ☞ Isomérisation cis-trans maléique vers fumarique Ficheux 207
- ☞ Addition Br<sub>2</sub> sur *trans*-styldène (illustration mécanisme) Blanchard Desce p87 l'emploi de tribromure de pyridinium remplace l'utilisation de Br<sub>2</sub>
- ☞ Addition H<sub>2</sub>O (illustration règles Markovnikov) sur hexène (Peb et IR), Blanchard Desce p90, sur amylène (IR) Ficheux p229
- ☞ Polyaddition du styrène cationique Ficheux 251, Mesplede/Saluzo a-ed 176, Blanchard Desce p95, radicalaire (initiée par un peroxyde) Ficheux p251, Blanchard Desce p104, Souil p82, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S p201

- ↪ Expérience du jet d'eau
- ↪ H<sub>2</sub>O/cyclohexane
- ↪ Basicité des amines

## Molécules de la Santé

### Références

- ↪ Aspirine Synthèse : Hachette Col. Durupthy 1995 TS p314, Souil 1 71, La CO au lycée 92, Industrielle : cf Hachette Col. Durupthy 1995 TS p294, Caractérisation UV : Hachette Col. Durupthy 2002 TS p305, Hachette Col. Durupthy 1995 TS p314, Dosage direct : Hachette Col. Durupthy 1995 TS p333, Hachette Col. Durupthy 1999 TS p325 Helios 2002 TS p205, Souil 1 p68, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p72, Dosage indirect : Durupthy 1995 TS p334, Durupthy 1999 TS p325-326, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p73
- Paracétamol Magnard 2<sup>nd</sup> p213, Hachette Col. Durupthy 1995 TS p315, Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc p174, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc p146, Mesplède-Saluzo anc. Ed. p145
- ↪ Formulation de l'aspirine Hachette Col. Durupthy 1995 TS p323-335, Hachette Col. Durupthy 1999 TS p316-320, ↪ Caractérisation excipient Belin Collection Parisi 2002 TSpec p204.
- ↪ Solubilité, caractérisation dégagement asp. effervescente, titrage Hatier 2002 TSpec 146, Nathan Collec. Tomasino 2002 TSpec 206, Effervescente, pH Durupthy 2002 TSpec p220, Hatier Micromega 2002 TSpéc p146

### Pour info

- a) l'aspirine simple : il s'agit d'aspirine moléculaire mélangée à un excipient (aspirine Bayer, aspirine du Rhône, aspirine Monot). Son principal inconvénient réside dans le fait que ce composé moléculaire est peu soluble dans l'eau et possède des propriétés acides : les grains d'aspirine séjournent longtemps au niveau de la paroi de l'estomac avant d'être dissous et absorbés. Le risque de détérioration de la muqueuse stomacale est important chez certaines personnes ou en cas d'utilisation intense (ulcères).
- b) l'aspirine vitaminée (Aspirine vitamine C Oberlin) : l'intérêt est l'association avec une vitamine précise; ici l'action de la vitamine C est intéressante en cas de fièvre.
- c) les sels solubles d'aspirine exemples (Catalgine (acétylsalicylate de sodium), Aspégic (acétylasalicylate de lysine)) : le médicament est soluble dans l'eau et l'ingestion est facilitée. Dans l'estomac, dont le pH est très acide, les ions acétylsalicylate réagissent avec les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> pour redonner de l'aspirine moléculaire qui précipite mais ce précipité est obtenu sous forme de grains microscopiques plus rapidement assimilables.
- d) l'aspirine tamponnée effervescente exemple (Aspirine UPSA) : l'aspirine est mélangée à un sel (l'hydrogénocarbonate de sodium (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>)) composée de la base faible HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui réagit sur les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (formés par l'aspirine lors de la dissolution) en provoquant un dégagement de dioxyde de carbone (effervescence). De ce fait la solution ingérée est nettement moins acide qu'une solution simple d'aspirine. De plus le milieu présente un pouvoir tampon qui réduit le pH de l'estomac à une valeur voisine de 3 à 4 pendant environ une demi-heure (temps pendant lequel une partie de l'aspirine est absorbée), de plus l'effervescence limite les contacts avec la paroi stomacale.
- e) l'aspirine retard (aspirine pH8 des laboratoires 3M) : il s'agit de comprimés dragéifiés enrobés d'un produit gastrorésistant : ils traversent ainsi l'estomac (dont le pH est très acide) sans être absorbés. L'enrobage est détruit par les enzymes de l'intestin (dans lequel le pH est voisin de 8 donc légèrement basique), Cette formule retarde l'absorption et elle ne convient pas lorsqu'on veut une action rapide du médicament ; elle est donc limitée aux traitements de fond des affections chroniques.<sup>1</sup>

## Structures et Propriétés des Molécules du Vivant

### Introduction

#### Sucres

- ⇒ Connaître les définitions : oses, cétooses, aldoses, pentoses, hexoses, anomères, mutarotation, pouvoir rotatoire, carbone asymétrique, homopolymère, hétéropolymère
- ⇒ Connaître la représentation de Fischer

#### Lipides

- ⇒ Connaître les définitions : acides gras, glycérides, phospholipides, membrane cellulaire

#### Protéines

- ⇒ Connaître la liaison peptidique, les définitions de peptides, protéines, les structures primaire, secondaire et tertiaire des protéines

#### ADN

- ⇒ Connaître les définitions : nucléotides, nucléosides, bases azotées, ribose, desoxyribose

### Références

- ↪ Test liqueur de Fehling ou Tollens (aldoses)
- ↪ Test de Molish
- ↪ Digestion de l'empois d'amidon 5% par l'amylase salivaire (salive ou comprimé de Maxylase 1 cp dans 200 mL d'eau distillée (37°C))
- ↪ Test au Lugol (eau iodée) sur divers sucres et/ou polysaccharides
- ↪ Test de Selliwanoff (cétooses)

<sup>1</sup> De <http://www2.ac-lyon.fr/etab/lycees/lyc-42/camus/physique/aspirine.html>

↪ Test à l'eau de Brome

↪ Test au Biuret

↪ Exemple du lait entier qui contient protéines, lipides et sucre extraire les lipides par de l'éther (test de la tache), faire précipiter les protéines, filtrer (test Biuret), petit lait (Test Fehling)

↪ Saponification

↪ Transestérification : Biodiésel 30 mL d'huile, 0.3g de KOH 15 mL de MeOH

↪ Hydrolyse acide de l'amidon Empois d'amidon à 5 g.L-1 - Acide chlorhydrique à 1 M.L-1 - Solution de soude à 1%- Eau iodée.- Pipette 5 ml avec poire , pipettes de 1 ml - Liqueur de Fehling A et B - Epruvettes graduées de 50 ml - Tubes à essai. - Bain-marie bouillant - erlenmeyer de 100 ml - bécher avec glace -Dans 1 erlenmeyer de 100 ml , verser 50 ml d'empois d'amidon et ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique .Bien mélanger.Faire un prélèvement de 3 ml avec la pipette et sur le premier tube faire la réaction à l'eau iodée . Porter l'erlenmeyer au bain -marie bouillant.Toutes les trois minutes, prélever 3 ml de l'hydrolysate , refroidir le tube en le plongeant dans un récipient contenant de la glace , effectuer la réaction à l'eau iodée(l'eau iodée se décolore à chaud ).On obtient ainsi une série de teintes: violet, rouge violacé, rouge acajou, brun clair, jaune qui indique que l'hydrolyse est progressive. La molécule de polysaccharide est rompue en fragments de poids moléculaires décroissants : les dextrines (amylodextrine, violet; érythro-dextrine, rouge acajou ...).La teinte jaune finale est due à l'eau iodée .A ce stade l'hydrolyse est terminée et l'on peut mettre en évidence la présence d'un ose réducteur (glucose) par le test à la liqueur de fehling. Pour cela il faut au préalable neutraliser l'acide chlorhydrique présent en ajoutant quelques gouttes de solution de soude .

↪ Hydrolyse acide du saccharose Solution de saccharose à 1 % - Acide chlorhydrique à 1 M.L-1- Solution de soude à 1%- Liqueur de Fehling A et B - Pipette de 5 ml et pipettes de 1 ml - Bain-marie bouillant - tubes à essais - Dans un tube à essai, verser à la pipette 5 ml de solution de saccharose et 0,25 ml d'acide chlorhydrique.Chauffer à ébullition une ou deux minutes. Refroidir et neutraliser avec quelques gouttes de soude à 1%.Ajouter 1ml de chacune des solutions A et B de liqueur de Fehling et porter à ébullition. Il y a réduction : la molécule de saccharose a été hydrolysée en un mélange équimoléculaire de glucose et de fructose, ces deux oses étant réducteurs .

↪ Hydrolyse acide de la cellulose Coton hydrophile ou papier filtre- Acide sulfurique concentré- Eau distillée -Solution de soude à 30 % - Liqueur de Fehling A et B- 2 erlenmeyers de 100 ml- Tubes à essai- Pipettes de 5 ml et pipettes de 1 ml - Phénolphthaléine - Bain-marie - bécher avec glace -Réactif de Séliwanoff-Réactif pour osazones. Verser dans un petit erlenmeyer 5ml d'acide sulfurique concentré et ajouter 0,3 g de coton hydrophile (ou de papier filtre), attendre la dissolution totale de celui-ci puis verser la solution dans un deuxième erlenmeyer contenant 15 ml d'eau distillée (toujours verser l'acide sur l'eau ). Chauffer au bain-marie bouillant pendant 10 à 15 mn. Refroidir avec de la glace et jouter 1 à 2 gouttes de phénolphthaléine. Neutraliser avec la solution de soude jusqu'à apparition d'une teinte rose. Prélever 3 ml de l'hydrolysate neutralisé et faire un test à la liqueur de Fehling en ajoutant 1 ml de solution A et 1 ml de solution B , porter au bain-marie ; il y a réduction de la liqueur de Fehling. Pour caractériser le sucre réducteur formé on peut faire le test de Séliwanoff et le caractériser aussi par son osazone.

### Optimisation d'un processus de synthèse industrielle

#### Introduction

Le chimiste est à la recherche du meilleur compromis pour préparer un composé. Sur quels paramètres peut-il agir pour améliorer le rendement, le coût, la pureté, etc.

#### Références

- ⇒ Paramètres = pression, température, stœchiométrie, utilisation de catalyseur etc. (équilibre  $\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ )
- ⇒ Plan d'expérience
- ⇒ Prendre en compte l'enjeu environnemental : Développer et adopter des procédés et des équipements qui permettent de limiter drastiquement l'impact des activités économiques sur l'environnement

### Chimie et développement durable

#### Références

- ↪ Biodiésel 30 mL d'huile, 0.3g de KOH 15 mL de MeOH
- ↪ Bioplastique à partir d'amidon 2.5g d'amidon, 2 mL de glycerol, colorant, 3 mL HCl 0,1M, 3 mL NaOH 0,1M, eau distillée
- ↪ Recyclage PMMA : Dépolymerisation-Polymerisation

### Chimie Créatrice

Squelette carboné, polymères, groupes caractéristiques, d'un groupe à l'autre, application aux alcools.

#### Isomérisation

Modèles moléculaires : construire un n-butane et comparer à l'iso-butane (isomérisation plane) ; construire un carbone asymétrique (chiralité, R et S).

#### Isomérisation : Caractéristiques physiques de qq isomères :

- ↪ Distillation d'un mélange (isomérisation de fonction) : éther  $P_{eb} 36^\circ\text{C}$ , butan-1-ol  $P_{eb} \approx 100^\circ\text{C}$
- ↪ Point de fusion (isomérisation ortho, méta, para ie position de fonction) : acide orthophtalique et téréphtalique: Ficheux 204, HPrépa MPSI-PTSI 149
- ↪ Distillation d'un mélange (isomérisation de position de fonction): propan-1-ol  $P_{eb} 97^\circ\text{C}$ , propan-2-ol  $P_{eb} 82^\circ\text{C}$  Ficheux 203

**Isomérisation : Réactivité de qqs isomères**

- ↪ Ex de  $C_6H_{12}O$  (isomérisation de fonction) : cyclohexanol, hexanal, hexanone (pos 2 ou 3), hex-ène-ol, faire test DNPH,  $Br_2$  dans  $CHCl_3$ , Tollens,  $KMnO_4$  Ficheux 203
- ↪ Butanol I, II et III (isomérisation de position de fonction) : Test de Lucas (⊗ : *ordre des réactifs, qte introduite*), Ficheux p 265, Chavanne p 476, ne pas utiliser le Souil, Oxydation  $KMnO_4$  (⊗ : *déshydratation des alcools tertiaires si trop acide !*), Helios 2001 1<sup>er</sup> S p381, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S p 218, Durupthy 1994 1<sup>er</sup> S p 245, BUP 2004 vol 98,
- ↪ Di-acides : obtention d'anhydride à partir de l'acide fumarique ou malique (isomérisation cis-trans des alcènes) Ficheux 207, à partir d'acide orthophthalique et téréphtalique (isomérisation, ortho, méta, para des dérivés du benzène) Ficheux 204, HPrépa MPSI-PTSI 149
- ↪ Cyclohexane p/ à hex-1-ène ou hex-2-ène
- ↪ Aldéhyde et cétones  $CH_3CH_2CHO$  p/ à  $CH_3COCH_3$  (isomérisation de fonction) : test de Tollens
- ↪  $CH_3COCH_2CH_2CH_3$  p/ à  $CH_3CH_2COCH_2CH_3$  (isomérisation de position de fonction) : test iodoforme

**Alcane**

- ↪ Pyrolyse et/ou combustion de composés organiques Durupthy 2001 1<sup>er</sup> S 167, cf aussi combustion totale ols
- ↪ Distillation fractionnée d'un mélange d'alcane Durupthy 2001 1<sup>er</sup> S 183

**Modification du squelette carboné**

- ↪ Synthèse d'un polymère PS cationique : Ficheux 251, Mesplede/Saluzzo a-ed 176, PS radicalaire : Ficheux 251, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S 201, Souil 82, Nylon 6-10(6) : Ficheux 252, Mesplede/Saluzzo a-ed 157
- ↪ Craquage catalytique paraffine Durupthy 2001 1<sup>er</sup> S 196
- ↪ Halogénéation Alcane Bromation : Souil 1 28, Blanchard-Desce 79

**Alcène**

- ↪ Caractérisation alcène (ne pas oublier aussi la caractérisation composés oxygénés), test du di-brome : Durupthy 2001 1<sup>er</sup> S 185, Blanchard-Desce 121
- ↪ Oxydation ménagées alcène (formation diols), Enseigner la CO au lycée 62, Ficheux 231, test diols : 230
- ↪ Hydratation alcène cf ols
- ↪ Réactivité des vinyliques synthèse d'un polymère (PS) cationique : Ficheux 251, Mesplede/Saluzzo a-ed 176, radicalaire : Ficheux 251, Souil 82, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S 201

**Alcool : Identification**

- ↪ Oxydation  $KMnO_4$  : détermination classe (⊗ : *déshydratation des alcools tertiaires si trop acide !*), Helios 2001 1<sup>er</sup> S p381, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S p 218, Durupthy 1994 1<sup>er</sup> S p 245, BUP 2004 vol 98
- ↪ Caractérisation des pds formés : 2,4 DNPH, Tollens, Fehling, Schiff, combinaison bisulfite (*connaître composition des sol.*) cf refs détermination classe, Mesplede/Saluzzo a-ed p 97 : Synthèse adduit et mesure pf, comb disul : Souil 51
- ↪ Test de Lucas (⊗ : *ordre des réactifs, qte introduite*), Ficheux p 265, Chavanne p 476, ne pas utiliser le Souil

**Alcool : Formation**

- ↪ Fermentation alcoolique
- ↪ Hydratation alcène hydratation 1-hexène : Blanchard Desce 90, hydratation cyclohexène : Enseigner la CO au lycée 60, Ficheux 229
- ↪ Substitution halogénure solvolysé  $tBuCl$  : Blanchard-Desce 167, Durupthy 2001 1<sup>er</sup> S 230

**Alcool : Réactivité**

- ↪ Acidité H (RO-H) ⇒ Réaction avec Na métallique (⊗ *manip dangereuse! ne pas peser 12 kg (!) de sodium pour n'en utiliser qu'un quart de pois chiche !! Tout le matériel (pince, couteau, papier filtre, etc...) en contact avec le métal sera plongé dans un béccher rempli d'éthanol. Vérifier la présence d'un extincteur!*), Souil 1 46, Mesplede/Saluzzo a-ed p 88. ⇒ Réaction avec  $NaNH_2$  Mesplede/Saluzzo a-ed p 88.
- ↪ Caractère nucléophile (R-OH) ⇒ Réaction estérification (toutes synthèses d'ester à partir  $RCOOH$ ,  $RCOCl$ ,  $RCOOCOR$ , ester à odeur par ex. Mesplede/Saluzzo a-ed 123)
- ↪ Caractère électrophile (C-OH) (passage d'une fonction à une autre!) ⇒ Test de Lucas ou autres  $S_N$  (hors programme ? cf M. Clemente), calcul rdt, Sub Nucléo  $tBuOH$  : Chavanne 507, Durupthy 2001 1<sup>er</sup> S 234, Sub Nuclé 1-Méthylcyclohexanol : Mesplede/Saluzzo a-ed 84

**Alcool : Oxydation**

- ↪  $KMnO_4$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ , Eau de Javel, (passage d'une fonction à une autre!) ⇒ Oxydation/calcul de rdt (utilisation  $Cr_2O_7^{2-}$ ???) oxydation alcool benzylique en benzaldéhyde ou acide benzoïque : Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S 223, oxydation cyclohexanol par javel : Durupthy 2001 1<sup>er</sup> S 224, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S 231.
- ↪  $O_2$ , catalysée par Cu (Lampe ss flamme) (⊗ *manipulation anodine mais qui présente des risques importants d'inflammation*) Mesplede/Saluzzo a-ed 90, Souil 1, 48 (a-ed et n-ed), Ficheux 267, Souil 1 48, Durupthy 1994 1<sup>er</sup> S 236 (récupération condensat)
- ↪  $O_2$ , totale (combustion composés organique) Mesplede/Saluzzo a-ed 90, Souil 1 47

**Alcool : Déshydratation (cassure C-O)**

- ↪ Hétérogène (sur  $Al_2O_3$ , phase gazeuse) Helios 1<sup>er</sup> S 2001 383, Souil 1, 30 (a-ed et n-ed), Simplifier le montage chauffer un tube horizontal contenant au fond un coton imprégné d'EtOH et étaler sur les parois du  $Al_2O_3$
- ↪ Homogène ( $H^+$ , phase liquide) Souil 1, 30 (a-ed et n-ed), Ficheux 265 ou bien montage complet pour la préparation de l'amylène (recueilli par distillation, T.E. 38,6 °C) à partir du mélange alcool amylique III +  $H_2SO_4$  3M qu'on chauffe légèrement; caractériser l'alcène



formé par la décoloration de  $\text{Br}_2$  dans  $\text{CHCl}_3$ , Mesplède/Saluzzo a-ed 95, Blanchard-Desce 193 (utiliser le cyclohexanol), Chavanne 656, 659, Durupthy 2001 1<sup>er</sup> S 233

### Alcools : Déshydrogénation

☞ Cu poudre (absence  $\text{O}_2$ ), Helios 2001 1<sup>er</sup> S 380 (cf deshydratation sur alumine, simplifier montage remplacer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par Cu poudre), Durupthy 1994 1<sup>er</sup> S 238 (récupération  $\text{H}_2$ )

### Estérification : Acide carboxylique + Alcool

☞ Obtention d'esters Helios 2002 TS 184, Durupthy 1999 TS 278, Durupthy 1999 TS 278, Chavane 570, Durupthy 1999 TS 236, Chavane 564, Mesplède/Saluzzo 124, Mesplède/Saluzzo 123 (comparaison odeur), Test hydroxamique La CO au lycée 89  
☞ Etude  $\chi$  limité Durupthy 1999 TS 251, Durupthy 2002 TS 284, Souil 1 70

### Hydrolyse : Ester + Eau

☞ Obtention acides Ethanoate d'éthyle (dosage acido-basique) Durupthy 1999 TS 252, Ethanoate de benzyle (observation CCM) Durupthy 2002 TS 260, Benzoate de méthyle (observation CCM) Mesplède/Saluzzo 133  
☞ Etude  $\chi$  limité Durupthy 1999 TS 251, Durupthy 2002 TS 285

### Déplacement d'équilibre

☞ Distillation d'un des produits formés : Distillation de l'ester ( $\Sigma$  la distillation n'est plus possible à partir des alcools en C3, Helios 2002 TS 185, Durupthy 1999 TS 237, Durupthy 2002 TS 275  
☞ Elimination  $\text{H}_2\text{O}$  : Dean Stark principe : Blanchard-Desce 30, Helios 2002 TS 200, Durupthy 2002 TS 292

### Saponification

☞ Saponification d'un ester Benzoate d'éthyle Helios 2002 TS 219, Durupthy 1995 TS 279, Durupthy 1999 TS 258, Durupthy 2002 TS 294, Ethanoate d'éthyle (conductimétrie) Souil 1 75, Benzoate de méthyle Mesplède/Saluzzo 135  
☞ Saponification d'un ester d'acide gras : Obtention de savons Helios 2002 TS 220, Durupthy 1999 TS 266, Souil 1 74, La CO au lycée 64, caractérisation glycérol La CO au lycée 64,  
☞ Propriétés des savons Durupthy 1999 TS 267

### Synthèse d'un ester à partir d'un dérivé d'acide (chlorure : $\text{RCOCl}$ , anhydride : $\text{RC(O)OC(O)R}$ , privilégier l'utilisation anhydride car plus facile)

☞  $\Sigma$  totale d'un ester Ethanoate de butyle : Helios 2002 TS 211, Durupthy 1995 TS 306 ( $\text{RCOCl}$ ), Durupthy 1995 TS 305 ( $\text{RC(O)OC(O)R}$ )  
☞ Obtention de l'aspirine Synthèse : Hachette Col. Durupthy 1995 TS 314, Souil 1 71, La CO au lycée 92, Industrielle : cf Hachette Col. Durupthy 1995 TS 294, Caractérisation UV : Hachette Col. Durupthy 2002 TS 305, Hachette Col. Durupthy 1995 TS 314, Dosage direct : Hachette Col. Durupthy 1995 TS 333, Hachette Col. Durupthy 1999 TS 325 Helios 2002 TS 205, Souil 1 68, Mesplède-Saluzzo anc. Ed. 72, , Dosage indirect : Durupthy 1995 TS 334, Durupthy 1999 TS 325-326, Mesplède-Saluzzo anc. Ed. 73

### Synthèse du paracétamol

☞ Magnard 2<sup>nd</sup> 213, Hachette Col. Durupthy 1995 TS 315, Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc 174, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc 146, Mesplède-Saluzzo anc. Ed. 145

## Extraction, Caractérisation, Synthèse (Arômes, Colorants, Conservateurs)

### Extraction : (hydrodistillation)

☞ Eugénoïl (Clou de girofle) Magnard 2<sup>nd</sup> 194, Bordas Col. Galileo 2000 2<sup>nd</sup> 180 (macération  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc 160, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc 132 (séparation acétyl eugénoïl), Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 130, Mesplède-Saluzzo anc. Ed. 190 (séparation eugénoïl-acétyl eugénoïl).  
☞ Linonène (orange, citron) Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> 207 (macération  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> 11 (macération cyclohex), Hachette Col. Durupthy 1999 TS 233, Hachette Col. Durupthy 1995 TS 233, Mesplède-Saluzzo anc. Ed. 210.  
☞ linalol (lavande) Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> 21, Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> 207, Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> 13, Bordas Col. Galileo 2000 2<sup>nd</sup> 178.  
☞ Colorants sirop de menthe Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. 27, Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. 28, (grenadine), Nathan Col. Tomasino 1995 TSpéc 143, (NB chromatogramme faire tache avec capillaire sur papier, sécher au sèche cheveux puis recommencer dépôt, à faire 3x).  
☞ Arôme amande amère Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> 20 (faire CCM avec ref), Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. 30 (+CCM).  
☞ Anétole (anis étoilé) Magnard 2<sup>nd</sup> 194 (macération  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Nathan Col. Sirius 2004 2<sup>nd</sup> 189, Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 135, Mesplède-Saluzzo anc. Ed. 214.  
☞ Trimyrystine (noix muscade) Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc 160, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc 142 (macération  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + recrist), Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 132 (macération à chaud + recrist).  
☞ Caféine (thé) Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> 26, Mesplède-Saluzzo anc. Ed. 212 (soda, thé, café).  
☞ Vanilline (sucre vanillé) Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> 20 (faire CCM p36).  
☞ Pigment Pétales roses Nathan Col. Sirius 2004 2<sup>nd</sup> 187.  
☞ Acide cinnamique (cannelle) Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> 212.

## Chromatographie

- ☞ Colorant alimentaires Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> 34, Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> 26, Bordas Col. Galileo 2000 2<sup>nd</sup> 188, Hachette Col. Durupthy 1999 TS 234, Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. 26, Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 120 (test différents éluants).
- ☞ Colorants alimentaires (chromato sur colonne SiO<sub>2</sub> faire suivre identification spectro visible), Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc 166, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc 135, Nathan Col. Tomasino 1995 TSpéc 143.
- ☞ Huiles essentielles et autres Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> 27 (orange macération cf 11), Nathan Col. Sirius 2004 2<sup>nd</sup> 203 (anis étoilé), Hachette Col. Durupthy 1999 TS 233, Hachette Col. Durupthy 1995 TS 242 (limonène), Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> 45 (lavande), Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> 35 (vanilline), Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 121 (paprika).
- ☞ Pigment Epinard Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc 172, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc 139, Hatier Micromega 2002 TSpéc 110.
- ☞ Aspartam Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc 167, Belin Col. Parisi 2002 TSpéc 134, Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 122.

## Synthèse

- ☞ Ester à odeur Hachette Col. Durupthy 2002 TS 263 (doc. sur ester), Hachette Col. Hélios 2002 TS 199 (rose), Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> 231, Hachette Col. Durupthy 1999 TS 236, Hachette Col. Durupthy 1995 TS 244 (banane), Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> 237, Hachette Col. Durupthy 2002 TS 263 (jasmin) (chromatographie /UV), Hachette Col. Durupthy 2002 TS 264 (oeillet), Hachette Col. Durupthy 2002 TS 269 (framboise), Belin Col. Parisi 2002 TSpéc 156 (abricot), Mesplède-Saluzo anc. Ed. 123 (diverses odeurs).
- ☞ Acide benzoïque (conservateur) Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. 37, Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc 179, Nathan Col. Tomasino 1995 TSpéc 147, Hatier Micromega 2002 TSpéc 116, Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 140.
- ☞ Héliantine (comparer structure avec tartrazine) Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 142, Mesplède-Saluzo anc. Ed. 67, Souil Tome 1 136.
- ☞ Menthone (à partir du menthol) Nathan Col. Tomasino 2002 TSpéc 178.
- ☞ Vaniline (Isoeugénol → acétyl isoeugénol avec Ac<sub>2</sub>O) Belin Col. Parisi 2002 TSpéc 154.
- ☞ Acétate de linalyle (linalol → acétyl linalyle avec Ac<sub>2</sub>O) Bordas Col. Espace 2006 2<sup>nd</sup> 48, Hachette Col. Durupthy 2004 2<sup>nd</sup> 207, Belin Col. Parisi 2004 2<sup>nd</sup> 43, Nathan Col. Sirius 2004 2<sup>nd</sup> 216, Mesplède-Saluzo anc. Ed. 92.
- ☞ Acétyl Eugénol (eugénol → acétyl eugénol avec Ac<sub>2</sub>O) Magnard 2<sup>nd</sup> 210.
- ☞ Rouge Para Chimie Orga Exp Blanchard-Desce 350 (diviser qté par 10).
- ☞ Indigo 400 manips commentées de CO Ellipses 548.

## Dosage

- ☞ Vitamine C Hachette Col. Durupthy 1999 TSpéc. 32, Nathan Col. Tomasino 1995 TSpéc 145, Hachette Col. Durupthy 2002 TSpéc. 170.

## La matière

### Isomères : Propriétés physiques et chimiques

- ☞ Mesure de caractéristiques physiques de quelques isomères de fonctions, de position de fonction..... comparaison P<sub>eb</sub> diéthyléther et butan-1-ol, IR les butanols, xylènes, crésols..... Point de fusion acide maléique et acide fumarique Ficheux 207, acide orthophtalique (benzène-1,2-dicarboxylique) et téréphtalique (benzène-1,4-dicarboxylique) HPrépa MPSI-PTSI 149, solubilité.....
- ☞ Action sur la lumière polarisée (???)
- ☞ Odeur du R ou du S limonène
- ☞ Réactivité des alcools (butanols I, II, III) Test de Lucas (⊕ : *ordre des réactifs, qte introduite*), Ficheux p 265, Chavanne p 476, ne pas utiliser le Souil, Oxydation KMnO<sub>4</sub> (⊕ : *déshydratation des alcools tertiaires si trop acide !*), Helios 2001 1<sup>er</sup> S p381, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S p 218, Durupthy 1994 1<sup>er</sup> S p 245, BUP 2004 vol 98
- ☞ Réactivité des di-acides ⇒ Obtention d'un anhydride orthophtalique et téréphtalique Ficheux 204, fumarique et maléique Ficheux 207
- ⇒ Isomérisation cis-trans maléique vers fumarique, Ficheux 207

### Addition électrophile sur alcènes

- ☞ Addition Br<sub>2</sub> sur *trans*-stylobène (illustration mécanisme) Blanchard Desce 87 l'emploi de tribromure de pyridinium remplace l'utilisation de Br<sub>2</sub>
- ☞ Addition H<sub>2</sub>O (illustration règles Markovnikov) sur hexène (Peb et IR), Blanchard Desce 90, sur amylène (IR) Ficheux 229
- ☞ Polyaddition du styrène cationique Ficheux 251, Mesplede/Saluzo a-ed 176, Blanchard Desce 95, radicalaire (initiée par un peroxyde) Ficheux 251, Blanchard Desce 104, Souil 82, Durupthy 2005 1<sup>er</sup> S 201

### Divers

- ☞ Expérience du jet d'eau
- ☞ H<sub>2</sub>O/cyclohexane
- ☞ Basicité des amines