Montage de chimie Agrégation de Chimie

**Montage Conductivité des électrolytes**

**Introduction:**

La conductivité mesure l’aptitude d’une solution à conduire le courant. Plusieurs facteurs peuvent influencer la conductivité:

\_ La concentration des différents ions en solution

\_ La température de la solution

\_ La mobilité de chaque ion en solution

La conductivité d’une solution est donnée par la somme des conductivités ioniques de chaque ion en solution.

Introduire la loi de Kohlrausch.

Les conductivités ioniques molaires équivalentes limites (dilution infinie) sont présentées dans des tables. Une méthode de détermination de ces valeurs est la détermination du nombre de transport à l’aide d’un montage à cellule de Hittorf.

**Expériences présentées:**

*\_ Cellule de Hittorf*

*Ref: 144 Manipulations de chimie , Defranceski, Ellipses p34*

*\_ Formation de Micelles , détermination de la concentration micellaire critique*

*Ref: Chimie Physique Expérimentale, Fosset , Hermann p390*

*\_ Expérience de Solvolyse: Hydrolyse comparative du chlorure et bromure de tertiobutyle*

*Ref: Chimie Organique Expérimentale , Blanchard , Hermann p167*

*\_ Titrage potentiométrique de NaCl par AgNO3*

$\rightarrow $ Remplacer par: Dosage acido basique des ions ammonium par conductimétrie

*Ref: La Chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD*

**Conclusion:**

Comme on a pu le voir au cours de cette série d'expérience, la conductivité des électrolytes possède de nombreuses applications dans divers domaines de la chimie. En plus des applications en cinétique chimique , dosages ou titrages , la conductivité des électrolytes à des applications en électrophorèse ou dans la détermination de constante thermodynamique. On pourrait donc présenter à la suite de cette séance de TP ces autres applications de la conductivité des électrolytes.

**Remarques questions et commentaires:**

Le jury laisse l’élève introduire son montage. Il faut donc impérativement prévoir l’introduction durant le temps de préparation. Celle-ci ne doit pas durer plus de 2 min , le jury souhaite voir l’élève manipuler au maximum. Il faut donc parler et répondre aux questions du jury tout en manipulant.

On commence par la présentation du montage de la cellule de Hittorf , ce montage permet de calculer le nombre de transport d’une espèce ionique en solution.

On présente donc le montage , on indique la durée de l’électrolyse . ATTENTION l’électrolyse doit durer au minimum 2H30 il faut donc la lancer en début d’épreuve. On réalise le dosage du compartiment anodique devant le jury.

*\_ Cellule de Hittorf*

Réaction de formation du diiode ?

Le $Cu^{2+} $passe sous forme de $Cu^{+}$. Reste t-il sous la forme de $Cu^{+}$ ?

$CuI $précipité ou complexe ?

Est-ce un dosage en retour ? Pour le dosage en retour on dose l’excès restant de l’espèce qu ‘on a introduit et qui a réagit avec la totalité de l’espèce en solution dont on souhaite déterminer la concentration. Ici on ne dose pas l’excès , c’est donc un titrage indirect.

On dose avec quelle espèce ?

Formule de l’ion thiosulfate ?

En quoi est transformé l’ion thiosulfate ?

Donner le nom de $S\_{4}O\_{6}^{2-}\_{}\_{}^{}$?

Equation de support de titrage ?

Lors du dosage , qu'observez-vous avec minutie ? le virage de la coloration de la solution

Quel est le changement de couleur observé ?

Faut-il ajouter un indicateur coloré ? Quel indicateur coloré pourriez vous utiliser ?

Quel est l'intérêt de KSCN ?

Comment est défini le nombre de transport ?

Pour l’exploitation du nombre de transport on ne donne pas la valeur tabulée à part si le jury la demande.

Qu’est ce qui peut justifier la grande différence entre la valeur tabulée et la valeur obtenue? On utilise des fils de cuivre destiné à un usage domestique , donc la pureté du cuivre n’est pas exceptionnelle (cuivre pur coûte extrêmement cher)

Quel est l'intérêt de calculer le nombre de transport ? le nombre de transport est lié à la mobilité des ions en solution et donc il est lié à la conductivité ionique molaire. On peut donc déterminer les conductivité ionique molaire des ions.

Est ce que la conductivité ionique molaire 𝝀 dépend de la concentration ? OUI par contre la conductivité ionique molaire équivalente non car c’est pour une dilution infini.

Après un dosage iodométrique , si on laisse reposer la solution , celle-ci redevient-elle jaune ? OUI car il y a une réaction avec le dioxygène de l’air.

\_ Présentation du dosage conductimétrique de AgCl .

On réalise le dosage devant le jury , on ne prendra que quelques points , typiquement avant et après l’équivalence et on explique ce qui se passe ( quelles espèces sont en présence dans le milieu ).

D’un point de vue de la manipulation , le zéro de la burette est évacué dans une poubelle . Les pipettes pour les prélèvements peuvent être déposées dans un verre à pied au lieu de les laisser traîner sur la paillasse. Il faut mesurer à l’éprouvette le volume d’eau versée pour immerger les électrodes afin de repasser par les mêmes que lors que la préparation (sinon passer à la demi équivalence si oubli) car si on mets l’eau au pif , on modifie la concentration de départ et donc par conséquence l’allure de la courbe de titrage .

Le traitement du titrage se fait sur la courbe obtenue en préparation.

La solution se trouble rapidement, est-ce étonnant ?

Non car le produit de solubilité est très faible , précipite dès le premier quart de goutte versée.

Pour les expériences de conductivité est-il nécessaire de tout le temps calibrer ? Non , c’est uniquement si l’on souhaite obtenir des valeurs de conductivité sinon on mesure des conductances.

Bien de nettoyer l’électrode devant le jury car il y a un précipité et c’est néfaste pour l’électrode (bouche les pores de l’électrode)

Quel est le fonctionnement de la cellule conductimétrique? C’est une cellule constituée de deux plaques de platine platiné en regard. Le Platine platiné c’est un métal finement divisée , il est noir (comme tous les métaux finement divisé). Le Platinage permet d’augmenter la surface de contact. Ne jamais nettoyer les plaques avec du papier , du coton … On retire le platinage.

Le courant qui circule dans l’électrode est-il alternatif ? Oui il est alternatif sinon on fait une électrolyse.

La fréquence du courant alternatif utilisée est-elle de 50 Hz ou plus ? Plus, car au milieu des 2 plaques la résistance est beaucoup plus faible , on a un comportement de type condensateur , donc la pulsation est importante on à une impédance qui tend vers 0 , C=0. Si C=0 on évite les comportements de charges et de décharges. Le conductimètre est constitué d’un pont de kohlrausch dont l’une des branches est la cellule conductimétrique.

Il faut expliquer les allures des pentes obtenues à l’aide des conductivité ionique molaire équivalente limite (on considère qu’on en milieu suffisamment dilué). Il faut aussi être capable de les retrouver par le calcul.

Il ne faut surtout pas apprendre les conductivités ioniques molaires équivalentes limites il faut raisonner en regardant la pente et les ions en solution.

Pourquoi a-t-on des droites ? Il faut que le volume en bas soit beaucoup plus important que la quantité de titrant qui va être ajoutée, sinon on a des hyperboles.

Pour l’utilisation de la micropipette , comme le cône de prélèvement est à usage unique, on peut prélever directement dans la bouteille (seule situation où c’est autorisé, transvaser on va en perdre 5 fois plus). Avoir un feutre dans la poche pour écrire sur les béchers.

\_ Solvolyse du chlorure de tertiobutyle.

On a remarqué que la conductivité augmente avant l’ajout de la première goutte , c’est à cause de l’eau de nettoyage qui reste sur l’électrode.

Pourquoi la conductivité augmente ? Il s’agit d’une SN1 on libére $H^{+ }et Cl^{-}$.

Pourquoi la conductivité augmente fortement ? A cause de la valeur de la conductivité ionique molaire équivalente limite du proton.

Le but est de vérifier l’ordre 1 par rapport à RX , on montre pas que c’est une SN1 , pour ça il faut montrer l’ordre 0 par rapport à l’eau.

En quoi consiste la méthode de Guggenheim? Savoir expliquer.

S’il y a un calcul il faut savoir l’expliquer mais le refaire devant le jury , pour les mécanismes on peut scotcher un papier format “à l’italienne” sur la hôte.

En quoi la polarité du milieu affecte la cinétique ? La variation de la concentration du nucléophile ne fait pas varier la vitesse (SN1) néanmoins ici le nucléophile c’est l’eau et il fait varier la polarité.

Pour déterminer l’ordre par rapport à l’eau il faut utiliser un autre solvant , un solvant assez polaire mais peu nucléophile. Et dans ce solvant, on fait varier la concentration en eau. On peut utiliser le DMSO , le HMPT ou le DMF (bof par rapport au deux autres).

Il faut que l’eau soit miscible en toute proportion avec ces solvants.

\_ Détermination de la concentration micellaire critique

Le tensioactif utilisé ? dodécyl laurylsulfate de sodium.

Il est obligatoire de connaître le produit que l’on manipule.

Pourquoi on a une rupture de pente ? Savoir expliquer.

Les micelles ? on a la tête hydrophile orientée vers l’extérieur et la tête hydrophobe orientée vers l’intérieur, au centre piège les impuretés du milieu qui ont un comportement apolaire.

Savoir dessiner la partie hydrophile du SDS.

Donner des exemples de tensioactifs anioniques (sulfate , carboxylate) , cationiques (ammonium) et non ioniques (des sucres) .

Pour le dosage c’est mieux de présenter un dosage qui ne peut être réalisé uniquement par conductimétrie (chlorure d’ammonium , en ph-métrie le saut à l’équivalence est beaucoup trop faible pour être exploitable)

**Montage Carbanion**

**Introduction:**

Les carbanions sont des entités chimiques que l’on retrouve énormément en Chimie. Ce sont des intermédiaires réactionnels qui interviennent généralement dans les mécanismes de réactions d’homologation de chaîne carbonée. Les carbanions sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone. Ils peuvent donc être obtenus en arrachant un proton sur un carbone en alpha d’une fonction électro-attractrice ou en formant un organométallique. Les carbanions sont donc des bases fortes et de puissant nucléophiles. On va voir quelques applications de l’utilisation des carbanions en synthèse organique , ils vont notamment ici intervenir dans la synthèse de produits colorés ou encore d’un polymère.

**Expériences présentées:**

*\_ Synthèse du vert de malachite*

*Il y a 2 manip pour cette expérience:*

*\_ Synthèse du Bromure de phénylmagnésium*

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, p233*

*\_ Action du Bromure de phénylmagnésium sur la cétone de Michler*

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p246*

*\_ Polymérisation anionique du styrène , formation du polystyrène*

*(pas de mode op précis, TP fait à la louche, même s’il y a une ref dans le Blanchard p107)*

*\_ Condensation du malonodinitrile sur le cinnamaldéhyde (réaction de Knoevenagel)*

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann , p273*

**Conclusion:**

Toutes les manips où on arrache un H en alpha d’un groupement électroattracteur fonctionne dans ce montage , par contre il faut présenter la polymérisation anionique du styrène cela sort des "sentiers battus” .

Il est bien de penser à avoir une deuxième paire de gants dans sa poche.

*\_ Synthèse du vert de malachite*

Conditions de manipulations ?

Pour faire un magnésien on doit manipuler dans des conditions bien précises:

 il faut manipuler sous atmosphère inerte car le magnésien un puissant nucléophile , l’attaque sur le $CO\_{2}$ forme un carboxylate. Ici on le fait pas , les magnésiens partent relativement assez facilement avec un peu de bonne volonté ( fracture la couche d’oxyde pendant quelques minutes).

Il faut manipuler en milieu anhydre et aprotique, à l’abri de l’humidité car le magnésien est une base forte (pka 35/40) .

Que place-t-on en haut du réfrigérant et pourquoi ?

En haut du réfrigérant on positionne la garde à $CaCl\_{2}$ c’est un puissant desséchant.

Comment on obtient de l’éther anhydre ? Pourquoi le solvant est une base de Lewis ?

On utilise de l’éther diéthylique anhydre (conservé sur tamis moléculaire , le tamis moléculaire sert à capter les molécules d’eau) , le solvant doit être aussi une base de Lewis car il doit stabiliser le magnésien , il vient combler les lacunes électroniques du magnésium.

Quel autre solvant peut-on utiliser ? On peut utiliser le THF.

 Quel est l'intérêt d’utiliser un solvant plutôt qu’un autre , changer de solvant ? (question générale) En changeant de solvant on modifie la température d’ébullition , l’éther est très volatile , on sent rapidement les vapeurs d’éthers quand on manipule.

Si on veut faire partir le magnésien plus facilement il peut être bon de diluer un peu moins le dérivé halogéné dans l’ampoule de coulée. Mettre un clip au lieu de mettre une pince 3 doigts, ça permet de descendre facilement le ballon avec l’ampoule et de le remonter rapidement lorsque la réaction est amorcée. Bien vérifier à ce que le réfrigérant soit bien emboîté dans le ballon.

Quelle est la structure de la couche d’oxyde ? MgO , il faut la fracturer pour activer le magnésium

Pourquoi utilise-t-on du magnésium en tournures ? Si on utilise du magnésium en grain évidemment la surface de contact avec les autres réactifs est beaucoup plus grande , néanmoins les grains s’oxyde beaucoup plus facilement.

L’éther anhydre à l’air libre est-il toujours anhydre ? Oui car la réaction avec l’eau est lente mais mettre un parafilm sur le bécher c’est mieux.

La réaction est exothermique, c'est important de le faire remarquer. L’aspect laiteux blanchâtre provient de la précipitation de Mg(OH)2 et Mg(Br)2 , Mg(OH)2 surtout s’il y a présence d’eau donc si l’éther n’est pas 100% anhydre ou verrerie non totalement sèche.

Pourquoi le cristal d’iode s’il est utilisé , c’est en petite quantité ? Car I2 est un électrophile, il peut réagir avec le magnésien et on obtient l’iodobenzène.

Rôle du Réfrigérant ? Comme la réaction est exothermique, le reflux permet d’éviter la perte de réactifs , produits et solvants par vaporisation , les vapeurs se condensent à l’entrée du réfrigérant et retombent dans le ballon.

Equation du magnésien. Le mécanisme est-il connu ? Tout ce qu’on peut dire c’est que l’on a procédé à une insertion du magnésium entre le carbone et l’halogène. Dans le Blanchard il y a une proposition de mécanisme avec un radical anion , mais pas certain.

Quel est l'intérêt de former un magnésien ? On réalise une inversion de polarité Umpolung.

Quel est l'intérêt d’un reflux ? On apporte de l’énergie au système sans perte de matière.

Attention avec le magnésien il faut prévoir une casserole avec de l’eau et de la glace . L’avoir préparé à l’AVANCE !!!!!

Ether solvant très volatile. Aller voir la température d’ébullition peut-être intéressant.

Quel est l'intérêt du goutte à goutte ? Pour éviter que le dérivé halogéné soit en excès ( au niveau quantité on met 1,5 fois plus de Mg que de dérivé halogéné) , on évite ainsi la réaction parasite de Wurtz.

Mécanisme sur la cétone de Michler , dans le blanchard il apporte un aspect important à la stéréochimie du carbone mais celui ci n’est pas chirale.

ATTENTION Acide acétique à manipuler sous hotte. On verse toujours le plus réactif dans le moins réactif , on peut gérer comme ça.

Ordre pour le test à la cétone de Michler: Magnésien , puis la cétone , puis hydrolyse , puis l’acide. La réaction est exothermique , le tube chauffe on y va donc doucement.

On obtient le vert de malachite. La couleur est due à la délocalisation , les azotes participe à la délocalisation.

Famille de colorants ? les carbocations avec les groupements phényle et les sels de diazoniums.

Que faut-il faire avec le magnésien quand il n’est plus utile ? Il faut le détruire , on remplit un grand cristallisoir d’eau et on verse doucement et précautionneusement le magnésien. On fait l’hydrolyse et donc on obtient du benzène produit toxique donc faire attention à la gestion des déchets.

\_ Polymérisation anionique du styrène.

Question sur le fonctionnement de la bouteille. Ne pas oublier de nettoyer le fil de raccordement à l’éthanol et de le sécher.

Pour l’atmosphère inerte on la fait dans le ballon avec le THF puis on ajoute les réactifs. Si on arrête la réaction et qu’on souhaite la relancer , il faut purger le tube , on fait passer l’azote avant de le raccorder. (conservation une nuit on a mis du parafilm et des bouchons et on a fait un balayage d’azote important).

Le sodium solide se conserve dans l’huile de paraffine (alcane à longue chaîne).

Nettoyer l’huile en plongeant dans le THF anhydre , on peut juste essuyer avec le papier aussi. Penser à tenir avec la pince le sodium pendant la découpe. Retirer l’huile permet d’améliorer la surface de contact.

Quand on découpe on voit un bel éclat métallique , c’est le sodium et la couche grise c’est l’oxyde Na2O.

Le bécher d’éthanol pour la destruction doit être prêt avant. On produit de l'éthanolate et du dihydrogène.

L’éthanol et l’eau forme un hétéroazéotrope , la phase vapeur aura donc la composition de l’hétéroazéotrope. Donc si on distille le mélange on aura pas d’éthanol pur dans le distillat.

Au niveau de l’azéotrope il y a comportement de type corps pur.

Styrène en bouteille est avec un additif qui empêche la production de radicaux.

Quels sont les moyens de faire du polystyrène ? polymérisation anionique , cationique et radicalaire.

Dans le ballon , la solution qui prendra une couleur verdâtre est le naphtalène sodium. La couleur rouge lors de l’ajout du naphtalène sodium dans le styrène est le carbanion. La couleur est temporaire car le carbanion formé réagit avec l’air. (O2 , CO2).

Dans des conditions idéales de conservation , celui ci peut-être préservé très longtemps

La différence entre polymère thermoplastique et thermodurcissable ? La différence se fait en fonction de la réticulation. Un thermoplastique est un polymère non réticulé. (Pas de liaison entre les chaînes) . Pour avoir de la réticulation il faut ajouter des fonctions. Pour avoir du polystyrène réticulé on peut utiliser un monomère avec 2 liaisons doubles.

Donner des exemples d’utilisation du polystyrène.

Pour avoir de l’éthanol absolu , on ajoute du benzène à l’éthanol et on forme un azéotrope avec l’eau qui bout en dessous de l’azéotrope eau éthanol.

\_ Condensation de knoevenagel

On fait la filtration devant le jury. On garde donc un peu de produit pour le filtrer devant le jury.

Quel est le pka de la pipéridine ? C’est une base faible (pka 11) il est toxique et a une odeur nauséabonde. Malonodinitrile a un pka du même ordre de grandeur.

La réaction acide-base se fait malgré la différence de pka car on forme un produit entièrement conjugué et en plus de ça il y a précipitation , cela déplace tous les équilibres.

Prendre le point de Fusion devant le jury. Enlever les gants pour le Kofler , on choisit un étalon dont la température de fusion est proche de celle de notre produit à caractériser.

On nettoie à sec avec un morceau de papier et à la fin on nettoie avec de l’éthanol.

On trouve 128 +- 1 incertitude c’est la demi graduation.

Pourquoi le carbocation C6H5-CH2+ possède une conjugaison plus forte que Ph3C+?

Pour C6H5-CH2+ le système conjugué est plan . Avec Ph3C+ il y a une gène stérique très importante , le système n’est pas plan, on a donc un système conjugué uniquement sur chaque cycle l’un après l’autre mais pas simultanément.

Pour le benzène avec les 6 phényles celui-ci n'a pas de conjugaison.

**Intéractions solvant soluté , Intéractions soluté soluté**

Expériences présentées:

*\_ Détermination de la concentration micellaire critique*

*Ref: Chimie physique expérimentale, Fosset, Hermann p 390*

*\_ Mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie*

*Ref: Chimie physique expérimentale , Fosset, Hermann p 372*

*\_ Constante de partage* $I\_{2}$ *dans l’eau et le cyclohexane*

*L'épreuve de travaux pratique à l’oral des concours, Daumarie , Editions Rue D’ULM , p15*

*\_ Influence de la force ionique sur le produit de solubilité du iodure de plomb*

*(Manip qualitative faîte par le prof, “proportions des réactifs un peu au pif” donc pas terrible . Il faut savoir faire précipiter l’iodure de plomb mais il faut pouvoir être capable de le re dissoudre donc il ne faut pas en faire trop)*

Pour la concentration micellaire critique pas de soucis , il faut bien veiller à noter le volume que l’on prélève pour la dilution successives.

Le réglage du conductimètre se fait classiquement avec une solution aqueuse de NaCl, mais nous on l’a fait avec du KI , pas de soucis faut juste la table.

Attention dans le calcul des conductivités , il faut aller chercher les valeurs des conductivités ioniques molaires. Pour justifier l’allure des pentes , au moins pour l’ion sodium et le SDS. Il faut comparer la concentration obtenue à la valeur tabulée.

Qu’est ce qui fait que la valeur obtenue ne coïncide pas avec la valeur tabulée? Il peut y avoir l’effet de la température , la présence des impuretés.

Intérêt des micelles quotidiennement et en chimie ? (dégraissant , catalyseurs)

Définition d’un tensioactif

La micelle obtenue est-elle une micelle directe ou inverse ?

Pour la mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie , il faut rappeler le principe de la chromatographie sur couche mince.

 Qui est la phase mobile et la phase stationnaire ? Phase mobile est l’éluant (mélange 70/30 éther de pétrole/éther diéthylique). La phase stationnaire est l’alumine ou la silice (pourquoi il y a des liaisons hydrogènes intermoléculaires possibles , pourquoi des Si-OH).

Polarité de la phase mobile. (moyenne des polarités en gros) On peut jouer sur la permittivité diélectrique du milieu aussi.

La phase stationnaire est fluorescente , elle comporte une molécule fluorescente. On observe des taches en chromatographie , cela implique qu’il n’y a plus de fluorescence à cet endroit , les molécules qui constituent la tâche ont en fait la propriété d’absorber dans l’UV. Pour les nitrophénols , ils absorbent dans l’UV. (Le benzène).

La chromatographie ne marche donc que pour les composés qui absorbent dans l’UV.

Au niveau des dépôts il faut les réaliser en une seule fois avec un capillaire, et il faut attendre après le dernier dépôt pour que l’éther s’évapore , sinon si on met dans la cuve direct localement il y a une différence de concentration en éluant. On obtient des tâches qui s’allonge et c’est pas terrible.

Pourquoi utilise-t-on l’éther diéthylique comme solvant et pas l’eau?

Si on connait pas le solvant pour solubiliser les produits qu’on va déposer on peut utiliser l’éluant.

Pour la constante de partage il faut faire la courbe d’étalonnage , donné l’unité du coefficient d’absorption molaire. Penser à ajouter le point (0,0) c’est une loi linéaire (Savoir utiliser la casio c’est bien ça sauve) Afficher la courbe d’étalonnage sur excel.

Montrer la solution mère qui a servi à la gamme étalon , (dilution donc coloration moins intense) .

Attention à vérifier qu’il n’y a pas de bulles d’air dans la burette (titrage faussé). Savoir quel est le type d'incertitude sur la verrerie.

Pourquoi le diiode change de couleur en fonction des solvants.

Comparer la constante de partage à la valeur tabulée.

Ne présenter qu’une seule des deux solutions. Ça va plus vite et c’est ce qu’il faut pour l’agreg.

Connaître le diagramme potentiel du chlore peut être intéressant. $Cl\_{2}$ se dismute en $Cl^{-}$et $ClO^{-}$ et $ClO^{-}$ En milieu basique c’est de l’eau de javel.

 $F\_{2}$ et $Cl\_{2}$ sont gazeux. $Br\_{2}$ est liquide et $I\_{2}$ solide. Attention solution de $I\_{2}$ ne correspond pas à l’état liquide de $I\_{2}$ , pour en avoir il faut faire fondre le solide.

Manipulation montrant l’effet de la force ionique sur le produit de solubilité d’une solution (interaction soluté soluté).

Il faut faire 2 solutions: une solution de KI, une solution de de nitrate de plomb (une spatule). On prends un tube à essai on remplit à environ 1⁄3 d'eau , on ajoute une quinzaine de goutte de nitrate de plomb et une dizaine de KI . On doit observer un précipité jaune, il doit persister. On charge en $KNO\_{3}$ solide (le volume ne doit pas varier) et on doit observer la redissolution du complexe.

L’interprétation est que le calcul de la constante d’équilibre et du quotient de réaction sont des produits d’activités et non de concentration.

Lorsque le précipité est formé le Ks est vérifié néanmoins si on modifie la force ionique de la solution sans modifier les concentrations on voit que le Ks n’est plus vérifié le solide a disparu. Le quotient de réaction dépend de la force ionique par l’intermédiaire des coefficients d’activité (loi de Debye Hückel).

**L’aluminium et ses composés**

**Introduction**

L’aluminium est un métal qui est énormément utilisé en industrie et à de nombreuses applications dans la vie quotidienne. Il est notamment utilisé dans le bâtiment et la fabrication de structures métalliques qui nécessitent d’être très légères (verrières, pergolas)...

Du point de vue de la chimie l’aluminium est un élément qui fait partie du bloc p et plus précisément du groupe 13 avec une configuration électronique $[Ne]2s^{2}2p^{1}$. A l’aide de cette configuration on peut aisément s’apercevoir que l’aluminium va présenter d’importantes propriétés réductrices et d’acide de Lewis. Le but de ce montage est donc de mettre en évidence les différentes propriétés de l’aluminium.

**Expériences présentées:**

*\_ Complexes de l’aluminium*

*Ref: La chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD , p109*

*Autre Ref: Expériences de Chimie 43 Montages décrits et commentées, TOME 1 2° ed , Souil, Bréal p183*

*\_ Anodisation de l’aluminium*

*Réf: Des expériences de la famille rédox, Cachau-Herreillat, De boeck, p182*

*\_ Chromatographie sur colonne d’alumine*

*Séparation des colorants d’un mélange par chromatographie sur colonne.*

*Ref: Florilège de chimie pratique 59 expériences commentées , Daumarie, Hermann p162*

*Séparation des pigments des épinards sur colonne d’alumine*

*Ref: Florilège de chimie pratique 59 expériences commentées , Daumarie, Hermann p167*

*\_ Préparation de la méthyl-4 acétophénone (acétyl-4 toluène, para-méthylacétophénone), Ref: Chimie organique expérimentale, Chavanne , BELIN, p526*

*(acylation de friedel et craft , il y a une manip dans le blanchard mais c’est au tétrachlorure de carbone et c’est interdit).*

\_ Aluminothermie

**Conclusion:**

**Remarques , commentaires et questions:**

$$Il faut raconter une histoire , les manips sont bien il a ce qu’il faut il faut juste mettre du contexte. Parler en manipulant.

*\_ Préparation de la méthyl-4 acétophénone (acétyl-4 toluène, para-méthylacétophénone)*

Il va falloir sûrement diviser les proportions par 5 ou 10. Par contre, il faut conserver un grand ballon car le toluène à tendance à mousser.

On a divisé par 10. Pour la peser du catalyseur il vaut mieux mettre quelques spatules dans un erlen sous hotte , et aller peser avec un bouchon. Pas de risques et s’il y en a trop c’est pas trop grave.

Attention on l’introduit en quantité stoechiométrique car on forme une cétone qui est une base de lewis qui va capter un équivalent d’aluminium.

Peut-on avoir un produit diacétylé ? Il faut regarder que les effets du méthyle et de la cétone jouent dans le même sens. (règle d’holleman ).

Une question classique est la différence de protocole entre l’anhydride acétique et le chlorure?

On a mis de l’aluminium pour calorifuger mais normalement on utilise de la laine de verre.

On a réaliser une distillation sous pression réduite environ 10 mm Hg , le manomètre est indicatif surtout (teb toluène 32°C et teb 84°C pour l’acétophénone.)

Pour conclure on présente le test à la 2,4 DNPH et pourquoi pas un indice de réfraction. Penser aussi à dire que si on avait un spectro , on réalise le spectre de notre produit et on s’attend à une bande d’élongation CO vers 1700 $cm^{-1}$.

Donner la manipulation à faire à un préparateur aussi , car le jour j avec le stress c’est un peu casse gueule comme manip. Il y a beaucoup à faire.

Peut être garder la moitié de la phase orga pour présenter une extraction aussi avec le relargage pour améliorer la démixtion.

*\_ Complexes de l’aluminium*

Mettre un peu d’acide au départ pour bien visualiser le premier plateau. Il faut déterminer le Ks à partir de la courbe pour l’hydroxyde d’aluminium.

pKs=33/33.5.

Présenter la courbe et bien l’exploiter , c’est plus important que le titrage.
Etre carré sur les incertitudes. Pourquoi ajouter un indicateur coloré, ça n’apporte rien mais cela permet de rendre la manipulation un peu plus visuelle que le simple titrage. Dire que l’on obtient le haut du diagramme potentiel pH de l’aluminium.

*\_ Chromatographie sur colonne d’alumine*

On peut le faire avec de l’herbe , penser à utiliser du sable pour le broyage ça fonctionne bien d’après le prof. Prendre un protocole , pour connaître les solvants qui servent à éluer sélectivement la chlorophylle et le $β-carotène$. Avoir la structure de la chlorophylle et le $β-carotène$ sous la main.

La manip est bien , il faut expliquer à quoi sert une chromatographie . Par contre le mélange pour éluer est pas terrible(50/50 éther de pétrole/éther diéthylique) car on a le $β-carotène$ qui monte au plafond et la chlorophylle qui reste en bas. Les taches sont visbles , vertes pour la chlorophylle et jaune pour le $β-carotène$. Par contre le mélange est super pour une utilisation sur colonne, la séparation va être efficace.

Si on choisit de faire sur colonne le jour de l’agreg , il faut donner la manip à un préparateur , il sera bien la réaliser.

*\_ Anodisation de l’aluminium*

La manipulation est bien , mais il faut essayer de la rendre plus quantitative , à partir du courant il serait intéressant de donner l’épaisseur de la couche d’oxyde qui a été déposée. Le colorant qui est déposé sur la partie anodisée permet de donner un bon ordre de grandeur de la surface de dépôt.

Le séchage lors du passage entre 2 phases aqueuses n'est pas nécessaire. Il faut présenter la réduction de l’eau à la cathode.

Pour la solution d'ammoniaque (solution aqueuse dissolution ) manipuler sous hotte car ça pue.

Noter la durée de l’électrolyse et le courant.

Avoir une idée de la structure de l’oxyde d’aluminium. La principale réaction d’oxydation est la formation de l’alumine. (Fosset p293 a priori une couche $γ$ anhydre d’alumine fortement poreuse et croissante vers l’intérieur du matériau).

L’aluminium passe du degré d’oxydation 0 à 3 , il y a donc 3 électrons échangés.

Si on considère un rendement de 100% (on néglige l’oxydation de l’eau) :

$\frac{Q}{3F} = \frac{It}{3F} = \frac{Seρ}{M}$

On peut en déduire un ordre de grandeur de l’épaisseur de la couche protectrice. (S est la surface immergé il faut compter les 2 faces).

La couche est poreuse , on peut fixer n’importe quel colorant pendant le colmatage. Le colmatage à l’eau bouillante permet d’avoir une couche d’oxyde monohydraté beaucoup plus dure et moins poreuse. (épaisseur micron) . On peut l'améliorer en ajoutant des chromates dans le bain de colmatage.

Connaître des méthodes de protection contre la corrosion.

**Réactions de transpositions en chimie organique**

**Introduction:**

**Expériences présentées:**

\_ Transposition de Beckmann

*Ref: Chimie Organique Expérimentale , Blanchard, Hermann, p364*

\_ Transposition pinacolique

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p200*

*Grand Classique des transpositions*

\_ Transposition de Wagner Merwein

*Ref: Florilège de chimie pratique 59 expériences commentées, Daumarie, Hermann, p22*

\_ The synthesis of 5,5-DiphenylHydantoin

Ref: Journal of Chemical Education , N°7, Juillet 1986, p650

\_ Réarrangement sigmatropique d’un éther de p. crésyle et d’allyle

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p202*

Grand classique mais si le produit n’est pas disponible on ne la tente pas , la synthèse du produit lui même est trop longue. Les autres types de transpositions sigmatropiques peuvent être compliqué à réaliser.

**Conclusion:**

\_ Transposition de Beckmann

Il faut manipuler avec une grande précaution. Il y a une possible grande effervescence et ça peut “sauter” au plafond, la grande effervescence c’est lors de l’ébullition , donc dès que les premières vapeurs se forment on retire le mélange de la plaque.

Si l’oxime de la cyclohexanone n’est pas disponible, on peut la synthétiser (voir la remarque après le protocole). La réalisation de l’oxime à partir de la cyclohexanone est facile et rapide. On obtient un solide blanc de 5g environ. Pour le chauffage, on procède avec un bain marie c’est le plus simple. Si on divise toutes les quantités par 2 pour la synthèse de la caprolactame , on peut la refaire devant le jury. (2,5g pendant la prépa et 2,5g devant le jury).

Penser à prendre un erlenmeyer avec une grande encolure et de l’ordre de 100 ml . C’est surtout pour l’étape de neutralisation de l’acide où il faut verser pas mal de potasse. Prendre une pince en bois ou une pince en fer , toujours agiter avec l’encolure vers le fond de la hotte et vitre baissée .

Pour l’étape de la neutralisation , il faut prévoir environ 15/20ml d’hydroxyde de potassium à verser pour neutraliser l’acide . (15 ml car on a divisé par 2!!!! On utilise que 4ml du mélange acide eau) (La soudé est 4,5 M et l’acide 15 M )

Le filtrat est à récupérer et à laver . (Dichlorométhane) ( le solide est du sulfate de potassium , il vient des ions sulfate de l’acide et du potassium de la soude) .

Le rotavap est en fait une distillation simple sous pression réduite. On élimine le solvant.

Il faut tracer Beckmann pour faire le point de fusion.

La transposition de Beckmann présente un énorme intérêt industriel en effet elle permet la synthèse de caprolactame qui est la matière première de nylon 6 (monomère) et fibres.

Le nylon 6 est aussi appelé polyamide 6 ou encore polycaprolactame.



\_ Transposition pinacolique

La transposition pinacolique est un grand classique. Pour la pinacolone obtenue on peut réaliser plusieurs tests de caractérisation. Le test à la 2,4-DNPH est un très bonne idée , par contre pour cette manip il est déconseillé de faire le test haloforme , parce qu’on forme un acide carboxylique avec un groupement tertiobutyle en alpha et ce composé à une odeur nauséabonde.

Pour le test de fin de réaction , on le fait en tube à essai avec la pinacolone qui sort du rotavap ( élimination des l’éther) . Environ 1 cm de 2,4 DNPH pour une goutte de pinacolone . Et on agit avec un bouchon.

On divise toutes les quantités par 2 .

Le reflux pour la pinacolone dure environ 20 min , on a une belle phase organique. On passe directement à l’hydrodistillation. Il faudra sûrement augmenter la température , bien noter la température de distillation , c’est celle de l'hétéroazéotrope. Elle est plus basse que celle de l’eau et de la pinacolone ( diagramme binaire est celui d’un mélange non miscible ).

Après la distillation faire les différentes étapes d’extraction de la phase aqueuse et séchage de la phase organique. Pour présenter un rotavap au jury il vaut mieux présenter celui-ci , c’est plus simple et moins dangereux (toxicité) de faire le rotavap avec de l’éther .

\_ The synthesis of 5,5-DiphenylHydantoin

On divise par 2 les quantités .

Pour cette manip pas de problème , le reflux dure 2h30 . Après le reflux il faut faire les étapes de traitement comme dans la publi. La première étape est une filtration , on ne la fait que s’il y a du solide. L’éventuel solide peut être un polymère ou le réactif de la transposition qui n’a pas réagit ( à voir ) .

Le filtrat est acidifié par de l’acide sulfurique 6N ( dilution par 3 10 ml dans 20 ml d’eau) précipitation et filtrage. Montrer tout ce traitement au jury .

( le point de fusion sert à rien ici , il est trop haut)

\_ Transposition de Wagner Merwein

Diviser les quantités par 2 . Le camphène est vraiment compliqué à prélever .

La seconde voie qui passe par le carbocation secondaire doit être beaucoup moins privilégiée . On trace la réaction pour faire le produit.

Il y a un JCE sur la baeyer villiger mais c’est assez long a réalisé.

**Complexe des métaux de transition**

**Expériences présentées:**

Isomérie cis-trans du complexe bis(glycyanato)cuivre(II)

Ref: Chimie physique expérimentale ,Fosset , Hermann, p182

Etude du complexe diammineargent (I) par potentiométrie

Ref: Chimie physique expérimentale, Fosset, Hermann, p149

Autre Ref:

Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques et magnétiques de complexes Co(Halogénure)2(pyridine)2

Ref: Chimie physique expérimentale, Fosset, p211

Isomérie cis-trans du complexe bis(glycyanato)cuivre(II)

La synthèse du complexe n’est pas compliquée à réaliser , comme on utilise de l’eau pour dissoudre le complexe monohydraté , on peut utiliser de l’éthanol à 95%. Si on a un doute on ne prend pas de risque et on utilise de l’éthanol absolu mais ici ce n’est pas le cas. Le solide est assez pâteux , assez collant et rend donc l’étape de filtration un peu plus laborieuse. IL FAUT CONSERVER LE FILTRAT. Penser à faire 2 filtrations car la première laisse passer du solide dans le filtrat. Lavage à l’éthanol et séchage (faire pas aspiration pour aller vite). (Pourquoi pas présenter les mélanges et la première cristallisation car c’est rapide)

Niveau verrerie opter pour un grand erlen col la, en conserver la moitié pour refaire le reflux devant le jury et faire au prorata de la quantité pour la synthèse du trans. Préparer tout en double comme ça c’est prêt. La deuxième filtration est plus facile (pourquoi pas conserver le filtrat de la première filtration du trans pour présenter une filtration).

Niveau exploitation il a une petite représentation des spectres dans le JCE donc aller chercher l’article est une bonne idée. Présenter les tables de caractères C2V et C2H , la détermination du caractère de la représentation symétrique et antisymétrique. Pour le cis les 2 types de vibrations sont actives on observe donc un spectre avec 4 bandes (Cu-N S,AS et Cu-O S,AS). Pour le complexe trans il n’y a qu’un mode qui est actif celui de symétrie Bu (erreur dans le fosset attention) , on observe donc 2 bandes (bande AS Cu-N et Cu-O mode actif selon les directions x,y).

Le schéma dans le fosset n’est pas complet, le mode de fixation est une simple chélation du carboxylate et de l’azote (schéma simplifié).

Le produit cinétique est le complexe cis et le produit thermo est le produit trans. Si on laisse le produit cis assez longtemps il va se transformer en trans ?

Vraisemblablement non car on doit chauffer pour augmenter la constante de vitesse de la réaction du trans .

La vitesse de cristallisation du produit cis est plus grande que celle du trans. La synthèse du produit se fait sous contrôle cinétique de la réaction de précipitation. L’obtention du produit se fait par équilibre avec une solution saturée en glycinate (le filtrat).

Le paramètre qui fait que l’on passe du contrôle cinétique au contrôle thermo c’est le temps. Si les équilibres n’ont pas le temps de s’établir le produit majoritaire est le produit cinétique et la réaction est sous contrôle cinétique. Si les équilibres ont le temps de s’établir la réaction est sous contrôle thermodynamique le produit majoritaire sera le produit thermodynamique. (la compétition n’a lieu que si les réactions sont renversables).

Etude du complexe diammineargent (I) par potentiométrie

Il faut avoir une feuille scotchée à côté de la manip cela permet d’afficher les équations les réactifs , avoir l’ordre de présentation et de se rappeler de quoi ça parle. Cela facilite aussi la compréhension du jury.

ça n'a pas trop bien fonctionné avec le fosset , essayer avec le protocole de cachau herreillat.

Pour le choix de l’électrode c’est a u bon vouloir de l’expérimentateur. Si on ne dispose pas d’une ESM on utilise ECS avec une allonge contenant une solution de nitrate de potassium saturée , les ions nitrate et potassium ont les mobilités les plus proches , il faut avoir une très bonne conductivité.

Connaître des constantes de formation d’autres complexes est une bonne idée.

Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques et magnétiques de complexes Co(Halogénure)2(pyridine)2

Faire tous les complexes peut être chronophage ce qui peut être intéressant c’est de synthétiser Co(pyridine)2Cl2 Co(pyridine)2Br2 . On ne pourra pas accéder aux valeurs de bêta et du paramètre de champ cristallin , on observe qu’une seule bande ( les épaulements font partie de la même bande “couplage vibronique”) mais on peut qualitativement justifier l’évolution de la couleur en fonction de l’effet des ligands halogénures. (série spectrochimique). Pour les d7 en tétraédrique il y a équivalence champ fort/ champ faible. Pour les complexes octaédriques la structure électronique est différente.

On filtre le solide , mais on ne procède pas au rinçage par CCl4, on le met directement en solution dans le chloroforme. L’intégralité des manipulations se fait sous la hotte , on fait attention avec la pyridine ainsi que le chloroforme.

Pour la technique par absorbance , j’ai obtenu un pk de 0,475 la valeur proposée dans une expérience donne 1,1 . On justifie un encadrement avec la pente max et mini.

**Le magnésium et ses composés**

**Expériences:**

*\_ Préparation du méthyl-2 hexanol-2 , Chimie organique expérimentale 2ème ed, Chavanne, Belin, p707*

ou

*\_ Synthèse du vert de malachite*

*Il y a 2 manip pour cette expérience:*

*\_ Synthèse du Bromure de phénylmagnésium*

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p233*

*\_ Action du Bromure de phénylmagnésium sur la cétone de Michler*

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p246*

Le magnésien de la première expérience part vraiment facilement, manip quasi inratable même par temps humide ( très intéressante pour des élèves surtout quand il y a 10 magnésiens à lancer). En plus lors de l’hydrolyse qui détruit l’excès de magnésien on forme du butane alors que dans la seconde expérience on forme du benzène (toxique et nocif pour l’environnement (le recyclage suit des procédures strictes)) (substituer le benzène à un autre produit ou travailler en milieu hermétique).

\_ Détermination indirecte de l'enthalpie de la réaction $Mg + 1/2 O\_{2}= MgO$ (calorimétrie), Des expériences de la famille rédox, Cachau-Herreillat, DE BOECK, p216

\_ Dosage du magnésium (II) et du nickel (II) par l’EDTA , Chimie physique expérimentale, Fosset, Hermann, p219

**Le fer et ses composés**

**Expériences:**

*\_ Courbe Intensité-potentiel Applications ( manip du prof )*

*Courbes intensité-potentiel du fer. Potentiel de Flade et Passivation.*

*Réseau de courbe intensité potentiel au cours du dosage des ions* $Fe^{2+}$*par le permanganate.*

*Dosage redox des ions* $Fe^{2+}$*par le permanganate à courant imposé avec 2 électrodes indicatrices.*

*\_ Influence de la température sur la F.E.M d’une pile , détermination de grandeurs thermodynamiques.*

*Ref: Chimie organique et générale, Brénon-Audat ,DUNOD, Travaux pratiques commentés, p127*

*\_ dosage orthophénantroline fer*

**Le cobalt et ses composés**

manip avec les complexes du cobalt

attention il y aura des questions sur les diagrammes de Tanabe Sugano pour la détermination du paramètre du champ cristallin.

**Le cuivre et ses composés**

*\_ Courbe intensité-potentiel du couple* $Cu^{2+}/Cu$ *sur platine. (manip du prof)*

*\_ Electrogravimétrie (manip du prof)*

*\_ Synthèse du monoxyde d’azote ( expérience visuelle) ( voit le cuivre solide , le cuivre au degré 2 ) (pouvoir réducteur du cuivre) ça peut être une manip introductive , ça montre aussi la manipulation des gaz c’est pas trop mal.*

Complexe du cuivre en plus ?

**Détermination de grandeurs standards de réaction**

*\_ Influence de la température sur la F.E.M d’une pile , détermination de grandeurs thermodynamiques.*

*Ref: Chimie organique et générale, Brénon-Audat ,DUNOD, Travaux pratiques commentés, p127*

\_ Détermination indirecte de l'enthalpie de la réaction $Mg + 1/2 O\_{2}= MgO$ (calorimétrie) *Ref: Des expériences de la famille rédox, Cachau-Herreillat, DE BOECK, p216*

**Extractions et dosages d’ion métalliques**

*\_ Courbe intensité-potentiel du couple* $Cu^{2+}/Cu$ *et du couple* $Sn^{2+}/Sn sur platine$*. (manip du prof)*

*\_ Electrogravimétrie (manip du prof)*

*\_ Courbe Intensité-potentiel Applications ( manip du prof )*

*Réseau de courbe intensité potentiel au cours du dosage des ions* $Fe^{2+}$*par le permanganate.*

*Dosage redox des ions* $Fe^{2+}$*par le permanganate à courant imposé avec 2 électrodes indicatrices.*

**Cinétique chimique**

*\_ Expérience de Solvolyse: Hydrolyse comparative du chlorure et bromure de tertiobutyle*

*Ref: Chimie Organique Expérimentale , Blanchard , Hermann p167*

*\_ The kinetic of the Bromate-Bromide Reaction*

*Ref: JCE, Vol 47, N°11, NOV 70*

| Bécher 1 | $KBrO\_{3}$ | $KBr$ | $NaNO\_{3}$ | eau |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Exp 1 | 5 | 5 | 10 | 5 |
| Exp 2 | 5 | 10 | 3.33 | 6.67 |
| Exp 3 | 10 | 5 | 6.67 | 3.33 |
| Exp 4 | 5 | 5 | 0 | 5 |

| Bécher 2 | $HClO\_{4}$ | phénol | hélianthine |
| --- | --- | --- | --- |
| Exp 1 | 10 | 10 | 5 |
| Exp 2 | 10 | 10 | 5 |
| Exp 3 | 10 | 10 | 5 |
| Exp 4 | 20 | 10 | 5 |

**Catalyse**

*\_ Préparation de la méthyl-4 acétophénone (acétyl-4 toluène, para-méthylacétophénone), Ref: Chimie organique expérimentale, Chavanne , BELIN, p526*

*(acylation de friedel et craft , il y a une manip dans le blanchard mais c’est au tétrachlorure de carbone et c’est interdit).*

**Dosages**

*\_ Electrogravimétrie (manip du prof)*

*\_ Constante de partage* $I\_{2}$ *dans l’eau et le cyclohexane. Constante de formation de* $I\_{3}^{-}$*.*

*Ref: L'épreuve de travaux pratique à l’oral des concours, Daumaries , Editions Rue D’ULM , p15*

**Techniques électrochimiques d’analyses**

*\_ Courbe intensité-potentiel du couple* $Cu^{2+}/Cu$ *et du couple* $Sn^{2+}/Sn sur platine$*. (manip du prof)*

*\_ Electrogravimétrie (manip du prof)*

*\_ Courbe Intensité-potentiel Applications ( manip du prof )*

*Réseau de courbe intensité potentiel au cours du dosage des ions* $Fe^{2+}$*par le permanganate.*

*Dosage redox des ions* $Fe^{2+}$*par le permanganate à courant imposé avec 2 électrodes indicatrices.*

**Electrolyse; Courbes intensité-potentiel.**

*\_ Courbe intensité-potentiel du couple* $Cu^{2+}/Cu$ *et du couple* $Sn^{2+}/Sn sur platine$*. (manip du prof)*

*\_ Electrogravimétrie (manip du prof)*

*\_ Courbe Intensité-potentiel Applications ( manip du prof )*

*Courbes intensité-potentiel du fer. Potentiel de Flade et Passivation.*

Manip de protection du fer pour faire une application

*\_ Synthèse électrochimique de l’ion peroxodisulfate*

ouverture avec électrolyse préparative

**Corrosion, protection contre la corrosion**

*\_ Corrosion du fer par aération différentielle*

*Ref: Chimie physique expérimentale , Fosset , Hermann, p252*

*\_ Courbe Intensité-potentiel Applications ( manip du prof )*

*Courbes intensité-potentiel du fer. Potentiel de Flade et Passivation.*

*\_ Anodisation de l’aluminium*

*Réf: Des expériences de la famille rédox, Cachau-Herreillat, De boeck, p182*

**Diagramme potentiel pH et potentiel pL**

**Conductivité et applications.**

*\_ Formation de Micelles/ Détermination de la concentration micellaire critique*

*Ref: Chimie Physique Expérimentale, Fosset , Hermann p390*

*\_ Expérience de Solvolyse: Hydrolyse comparative du chlorure et bromure de tertiobutyle*

*Ref: Chimie Organique Expérimentale , Blanchard , Hermann p167*

\_Dosage acido basique des ions ammonium par conductimétrie

*Ref: La Chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD, p164*

**Acido-basicité de Bronsted et de Lewis**

**Complexe des métaux de transition**

**Spectrophotométrie IR, UV visible**

**Couleur et luminescence**

**Le solvant en chimie**

**Solubilité**

**Systèmes colloïdaux**

**Facteurs influençant la composition interne d’un système en équilibre chimique (équilibres ioniques exclus)**

**Méthodes de séparation des constituants d’un mélange homogène ou d’une solution**

**Conversions d’énergie**

**Contrôle cinétique-Contrôle thermodynamique**

**Optimisation des conditions opératoires en synthèse**

***Liste des TP***

*\_ Cellule de Hittorf*

*Ref: 144 Manipulations de chimie , Defranceski, Ellipses p34*

$\rightarrow $*Méthode qui permet de calculer un nombre de transport d’un ion en solution , détermination de la mobilité (conductivité ionique molaire) d’un ion en solution.*

*Tous les ions ne transportent pas la même fraction de courant.*

$\rightarrow $*Mise en évidence d’un phénomène de diffusion.*

*ATTENTION MANIP LONGUE (ÉLECTROLYSE DE 2H30/3H À LANCER AU DÉBUT)*

*\_ Formation de Micelles/ Détermination de la concentration micellaire critique*

*Ref: Chimie Physique Expérimentale, Fosset , Hermann p390*

$\rightarrow $*Détermination de la concentration à partir de laquelle il y a formation de micelles en solution (dépend du tensioactif utilisé)*

*\_ Expérience de Solvolyse: Hydrolyse comparative du chlorure et bromure de tertiobutyle*

*Ref: Chimie Organique Expérimentale , Blanchard , Hermann p167*

$\rightarrow $*Influence du solvant sur une cinétique de réaction (SN1 diminution de la constante de vitesse pour une diminution du pouvoir dissociant du solvant)*

$\rightarrow $*Si chlorure et bromure (on peut faire la mise en évidence des propriétés nucléofuges)*

$\rightarrow $*Méthode de Guggenheim on s’affranchit de la concentration initiale*

*ATTENTION MANIP LONGUE SUR LA PRISE DES POINTS (10 POINTS POUR GUGGENHEIM OK)*

*\_ Synthèse du vert de malachite*

*Il y a 2 manip pour cette expérience:*

*\_ Synthèse du Bromure de phénylmagnésium*

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p233*

*\_ Action du Bromure de phénylmagnésium sur la cétone de Michler*

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p246*

$\rightarrow $*Le magnésien se forme bien , on a eut un soucis pendant l’année (parti un peu difficilement mais l’éther avait une couleur bizarre)*

$\rightarrow $*Penser au recyclage , lors de l’hydrolyse on forme du benzène (nocif) (ici obligé si c’est pour faire un colorant mais si on peut substituer le benzène on le fait)*

$\rightarrow $ *Carbanion , addition nucléophile*

*\_ Polymérisation anionique du styrène , formation du polystyrène*

*(pas de mode op précis, même s’il y a une ref dans le Blanchard p107)*

$\rightarrow $ *Pas très compliqué à réaliser*

$\rightarrow $*Blanchard pour avoir le schéma de réaction*

$\rightarrow $*Montrer la manipulation de la bouteille d’azote*

*\_ Condensation du malonodinitrile sur le cinnamaldéhyde (réaction de Knoevenagel)*

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann , p273*

*\_ Mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie*

*Ref: Chimie physique expérimentale , Fosset, Hermann p 372*

*\_ Constante de partage* $I\_{2}$ *dans l’eau et le cyclohexane. Constante de formation de* $I\_{3}^{-}$*.*

*Ref: L'épreuve de travaux pratique à l’oral des concours, Daumaries , Editions Rue D’ULM , p15*

$\rightarrow $*Détermination de la constante de partage du diiode dans l’eau et le cyclohexane*

$\rightarrow $*Détermination de la constante de formation du complexe* $I\_{3}^{-}$ *en phase aqueuse (cyclo apolaire) (on utilise la constante de partage du diiode).*

*ATTENTION MANIP LONGUE FAIRE UNE SEULE SOLUTION À CHAQUE FOIS (À LANCER AU DÉBUT)*

*\_ Influence de la force ionique sur le produit de solubilité du iodure de plomb*

*\_ Courbe Intensité-potentiel Applications ( manip du prof )*

*Courbes intensité-potentiel du fer. Potentiel de Flade et Passivation.*

$\rightarrow $ *Mise en évidence de la formation d’une couche passivante et annulation du courant. (Fer à 2 DO différents, une partie de* $Fe^{2+ }$*est oxydé en* $Fe^{3+ }$*par les nitrates )*

*Réseau de courbe intensité potentiel au cours du dosage des ions* $Fe^{2+}$*par le permanganate.*

*Dosage redox des ions* $Fe^{2+}$*par le permanganate à courant imposé avec 2 électrodes indicatrices.*

*\_ Courbe intensité-potentiel du couple* $Cu^{2+}/Cu$ *et du couple* $Sn^{2+}/Sn sur platine$*. (manip du prof)*

*\_ Electrogravimétrie (manip du prof)*

$\rightarrow $ *Il s’agit d’une électrolyse permettant une réduction sélective de cations métalliques.*

$\rightarrow $ *Il s’agit de doser une solution d’ion métallique par électrogravimétrie (pas de titrant)*

*\_ Influence de la température sur la F.E.M d’une pile , détermination de grandeurs thermodynamiques.*

*Ref: Chimie organique et générale, Brénon-Audat ,DUNOD, Travaux pratiques commentés, p127*

$\rightarrow $*Détermination des grandeurs thermodynamiques* $Δ\_{r}H et Δ\_{r}S$ *d’une pile électrochimique*

*\_ Détermination du pka de 2 indicateurs colorés*

*Ref: Des expériences de la famille acide base, Danielle Cachau-Herreillat, De Boeck, p132*

$\rightarrow $*Pka d’un indicateur*

$\rightarrow $ *Faire la manip avec le BBT (les* $λ\_{max }$*sont bien éloignés)*

$\rightarrow $*Précision dans les préparations pour le point isobestique*

$\rightarrow $*Si saturation diviser par 2 le volume d’indicateur*

*\_ The kinetic of the Bromate-Bromide Reaction*

*Ref: JCE, Vol 47, N°11, NOV 70*

$\rightarrow $*Détermination des ordres partiels et de l’ordre global d’une cinétique de réaction*

$\rightarrow $*On peut déterminer aussi l’énergie d’activation*

*\_ Azéotrope*

*Ref: Travaux pratique de chimie, François Souil, BREAL, p113*

$\rightarrow $ *Pas difficile mais long , quelques titrages à faire. (1 pour chaque prélèvement)*

$\rightarrow $*Si les prélèvements résidus et distillats ne sont pas exactement à la même température ce n’est pas grave mais il faut noter la température exacte de prélèvement.*

*\_ Nitration du résorcinol*

*Chimie Organique Expérimentale, Blanchard, p137*

*\_ Oxydation de l’isobornéol*

*Ref: Experimental Organic chemistry, Palleros , Wiley and Sans , p456*

$\rightarrow $*Synthèse du camphre*

*\_ Synthèse de la 2,4 DNPH*

*A textbook of practical Organic chemistry, Vogel 3 ed, p368*

*\_ Préparation du méthyl-2 hexanol-2*

*Chimie organique expérimentale 2ème ed, Chavanne, Belin, p707*

*\_ Complexes de l’aluminium*

*Ref: La chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD , p109*

*Autre Ref: Expériences de Chimie 43 Montages décrits et commentées, TOME 1 2° ed , Souil, Bréal p183*

*\_ Anodisation de l’aluminium*

*Réf: Des expériences de la famille rédox, Cachau-Herreillat, De boeck, p182*

$\rightarrow $ *Penser à aller voir le Fosset il y a de bonnes justification*

$\rightarrow $ *Prendre le temps d’électrolyse et le courant pour pouvoir déterminer l’épaisseur du dépôt protecteur.*

*\_ Chromatographie sur colonne d’alumine*

*Séparation des colorants d’un mélange par chromatographie sur colonne.*

*Ref: Florilège de chimie pratique 59 expériences commentées , Daumarie, Hermann p162*

*Séparation des pigments des épinards sur colonne d’alumine*

*Ref: Florilège de chimie pratique 59 expériences commentées , Daumarie, Hermann p167*

*\_ Préparation de la méthyl-4 acétophénone (acétyl-4 toluène, para-méthylacétophénone), Ref: Chimie organique expérimentale, Chavanne , BELIN, p526*

*(acylation de friedel et craft , il y a une manip dans le blanchard mais c’est au tétrachlorure de carbone et c’est interdit).*

\_ Aluminothermie

\_ Synthèse du monoxyde d’azote

\_ Oxydation non ménagée du cyclohexanol.

\_ Transposition de Beckmann

*Ref: Chimie Organique Expérimentale , Blanchard, Hermann, p364*

$\rightarrow $ *Synthèse de caprolactame , monomère servant à l’obtention nylon 6*

$\rightarrow $ *Catalyse acide qui induit la réaction*

\_ Transposition pinacolique

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p200*

*Grand Classique des transpositions*

$\rightarrow $ *Réaction d’oxydoréduction intramoléculaire*

$\rightarrow $*Passage par un carbocation*

\_ Transposition de Wagner Merwein

*Ref: Florilège de chimie pratique 59 expériences commentées, Daumarie, Hermann, p22*

\_ The synthesis of 5,5-DiphenylHydantoin

Ref: Journal of Chemical Education , N°7, Juillet 1986, p650

\_ Réarrangement sigmatropique d’un éther de p. crésyle et d’allyle

*Ref: Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p202*

Grand classique mais si le produit n’est pas disponible on ne la tente pas , la synthèse du produit lui même est trop longue. Les autres types de transpositions sigmatropiques peuvent être compliqué à réaliser.

\_ Détermination indirecte de l'enthalpie de la réaction $Mg + 1/2 O\_{2}= MgO$

*Ref: Des expériences de la famille rédox, Cachau-Herreillat, DE BOECK, p216*

\_ Dosage du magnésium (II) et du nickel (II) par l’EDTA

*Ref: Chimie physique expérimentale, Fosset, Hermann, p219*

*\_ Synthèse électrochimique de l’ion peroxodisulfate*

\_ Dosage acido basique des ions ammonium par conductimétrie

*Ref: La Chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD, p164*

$\rightarrow $ *Le dosage des ions ammonium par pH-métrie n’est pas efficace , le saut à l’équivalence est très faible (difficulté d’exploitation) on préférera le suivi par conductimétrie.*

$\rightarrow $ *Faire la pH-métrie pour le justifier*

$\rightarrow $ *Le titrage colorimétrique à la phénolphtaléine ne fonctionne pas non plus*

*\_ Expérience de la bouteille bleue*

*Ref: La chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD, p265*

*Ref supplémentaire: L’Oxydoréduction, Verdaguer Sarrazin , Ellipse, 1991, p179*

*Chimie organique expérimentale, Blanchard, Hermann, p299*

$\rightarrow $ *Mise en évidence qualitative d’une cinétique de réaction (toutes les réactions chimiques ne sont pas quasiment instantanées)*

$\rightarrow $ *L’expérience peut donner plusieurs interprétations , on peut mettre en évidence plusieurs choses (influence de la température sur la cinétique, indicateur colorée existe sous 2 formes et 2 couleurs différentes , présence absence d’un réactif sur une réaction chimique)*

*\_ Expérience de la bouteille multicolore*

*Ref: La chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD, p267*

*Ref supplémentaire: L’Oxydoréduction, Verdaguer Sarrazin , Ellipse, 1991, p180*

$\rightarrow $ *Idem que l’expérience d’au dessus*

$\rightarrow $ *très bonne manip d’intro ou de conclusion*

*\_ Catalyse: réaction d’oxydation du tartrate par l’eau oxygénée*

*Ref: La chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD, p278*

$\rightarrow $ *Influence de la température (mise en évidence de l’effet d’une trempe)*

$\rightarrow $ *Mise en évidence de la notion de catalyseur*

*\_ Cinétique de la réaction de dismutation de l’eau oxygénée: étude quantitative*

*Ref: La chimie expérimentale 1, Le Maréchal, DUNOD, p280*

*A TESTER AVANT*

*Pour les dosages on peut en faire par calorimétrie (ça peut rentrer dans les montages de détermination de grandeur de réaction, détermination de grandeur thermodynamique, dosages … donc a tester )*

*2 exp dans le maréchal*

Isomérie cis-trans du complexe bis(glycyanato)cuivre(II)

Ref: Chimie physique expérimentale ,Fosset , Hermann, p182

$\rightarrow $ *La manip fonctionne bien , intéressante d’un point de vue spectroscopique , juste la filtration du cis peut être laborieuse*

Etude du complexe diammineargent (I) par potentiométrie

Ref: Chimie physique expérimentale, Fosset, Hermann, p149

Autre Ref:

Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques et magnétiques de complexes Co(Halogénure)2(pyridine)2

Ref: Chimie physique expérimentale, Fosset, p211

$\rightarrow $ *Il faut faire le chlorure et le bromure , aspect qualitatif de la série spectrochimique (Tanabe Sugano marche pas car les autres bandes sont probablement dans l’UV , le verre n’absorbe pas dans l’UV. )*