

MC01 : Le magnésium et ses composés	3
MC02 : L'aluminium et ses composés.....	8
MC03 : Le fer et ses composés	9
MC04 : Le cobalt et ses composés	14
MC05 : Le cuivre et ses composés.....	15
MC06 : Acido-basicité de Brønsted et de Lewis.....	16
MC07 : Complexes des métaux de transition.....	17
MC08 : Spectrophotométrie IR, UV-visible	18
MC09 : Couleur et luminescence	19
MC10 : Le solvant en chimie	20
MC11 : Interactions soluté-solvant et soluté-soluté.....	25
MC12 : Solubilité.....	26
MC13 : Systèmes colloïdaux	27
MC14 : Facteurs influençant la composition d'un système en équilibre chimie (équilibres ioniques exclus)	28
MC15 : Déterminations de grandeurs standard de réaction	29
MC16 : Extractions et dosages d'ions métalliques	31
MC17 : Cinétique chimique	32
MC18 : Catalyse	36
MC19 : Contrôle cinétique – contrôle thermodynamique.....	37
MC20 : Optimisation des conditions opératoires en synthèse.....	38
MC21 : Dosages.....	42
MC22 : Techniques électrochimiques d'analyse.....	44
MC23 : Extraction et synthèse de composés d'origine naturelle	45
MC24 : Techniques chromatographiques	46
MC25 : Méthodes de séparation des constituants d'un mélange homogène ou d'une solution	47
MC26 : Conversions d'énergie	48
MC27 : Electrolyse ; courbes intensité-potentiel	49
MC28 : Corrosion, protection contre la corrosion	52
MC29 : Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL	53
MC30 : Conductivité et applications.....	54

MC31 : Aménagement fonctionnel en chimie organique.....	58
MC32 : Construction de squelettes hydrogénocarbonés en chimie organique	61
MC33 : Synthèses mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction	66
MC34 : Utilisation d'éléments métalliques en chimie organique	68
MC35 Utilisation d'hétéroéléments du bloc p en chimie organique (azote, oxygène et halogènes exclus).....	69
MC36 : Réactions péricycliques	72
MC37 : Activation de fonctions en chimie organique.....	73
MC38 : Réactions sélectives	74
MC39 : Utilisation du fonds chiral en stratégie de synthèse	77
Liste des manipulations.....	78
Liste en sommaire	80

MC01 : Le magnésium et ses composés

- Introduction

Magnésium, élément chimique de numéro atomique 12, 9ème élément le plus abondant sur Terre

On retrouve l'élément Mg sous son état d'oxydation II dans la nature, par exemple dans la chlorophylle (complexe porphine-Mg(II))

Magnésium très important pour le corps humain dans le développement des cellules

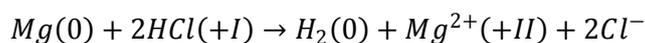
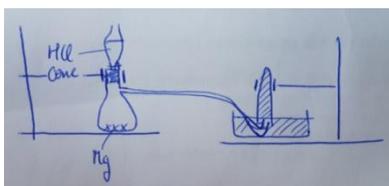
Également connu pour son ancienne utilisation dans les flashes d'appareils photo car il émet une lumière très intense lors de sa combustion

Nous allons pouvoir illustrer les propriétés réductrices de Mg, la présence des ions Mg^{2+} dans l'eau minérale et son utilisation en chimie organique découvert par Victor Grignard en 1900

I) Pouvoir réducteur

1) Réduction des H⁺ par Mg

Matériel : cristalliseur, tubes à essai (2), petit tuyau, fiole à filtrer, ampoule et bouchon à trou



Goutte à goutte constant de HCl sur Mg, ne pas fermer le robinet une fois la réaction lancée (retour d'eau). Purger la fiole et le tuyau avant de remplir les tubes à essai. Caractérisation de H_2 avec une allumette devant le tube : aboiement caractéristique

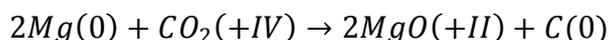
2) Combustion de Mg dans CO_2



Dans ballon à fond plat, grand avec long col couvert par un bouchon plat en liège, une bougie consomme le dioxygène. Ruban de magnésium incandescent dans le ballon.



Observation : la combustion ne s'arrête pas



Réduction de CO_2 et oxydation de Mg en magnésie (poudre blanche qui recouvre le ballon), apparition de suie due à la réduction de CO_2 .

Application directe : on ne peut pas utiliser un extincteur à CO_2 pour éteindre un feu de magnésium (ni extincteur à eau mais utilisation d'un extincteur à poudre pour l'éteuffer)

3) Utilisation de ce pouvoir réducteur

- Mesure de E° de Mg^{2+}/Mg

Oxydation du Magnésium L'oxydoréduction SARRAZIN-VERDAGUER p77

Détermination de la masse en eau du calo préalablement : 100mL eau froide dans calorimètre à la température T_f , ajout de 100mL d'eau chaude à la température T_c , mesure de la température T_{mel} .

$$C_{calo} * (T_{mel} - T_f) + m_c * c_{eau} * (T_{mel} - T_c) + m_f * c_f * (T_{mel} - T_f) = 0$$

$$C_{calo} = \frac{m_c * c_{eau} * (T_c - T_{mel}) + m_f * c_f * (T_f - T_{mel})}{T_{mel} - T_f}$$

Détermination du E° : dans calorimètre 50 mL d'eau et 50 mL de HCl concentré, ajout de 0,2 g de Mg, mesure de T_{max} atteinte.

$$c_{HCl} = 0,78 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$c_{Mg} = 1,023 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$c_{H_2O} = 4,18 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$Q = m_{HCl}c_{HCl}(T_f - T_i) + m_{Mg}c_{Mg}(T_f - T_i) + C_{calo}(T_f - T_i)$$

$$\Delta_r H = Q \frac{M_{Mg}}{m_{Mg}}$$

On peut considérer que l'on se trouve dans les conditions standards donc $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ + T\Delta_r S^\circ$$

Avec $\Delta_r S^\circ$ calculé grâce aux données tabulées des entropies de formation

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{H_2} + S^\circ_{Mg^{2+}} - 2 * S^\circ_{H^+} - S^\circ_{Mg}$$

$$\Delta_r S^\circ = 130.68 - 138.1 - 0 - 32.68 = -40.1 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

On peut calculer la fem de la pile avec l'enthalpie libre de réaction

$$E = -\Delta_r G^\circ * 2F$$

$$E = E^\circ$$

$$\Delta E = \frac{-\Delta_r G^\circ}{2F}$$

$$\Delta E = E^\circ_H - E^\circ_{Mg} = -E^\circ_{Mg}$$

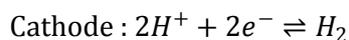
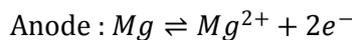
$E^\circ_m = -2.37V$ à $25^\circ C$

E° très négatif : Mg très réducteur → application protection de la corrosion d'une coque de bateau en fer par une anode sacrificielle en magnésium

- Application : anode sacrificielle

Protection cathodique par anode sacrificielle L'oxydoréduction SARRAZIN-VERDAGUER p296

Remplacer Zn par ruban de Mg



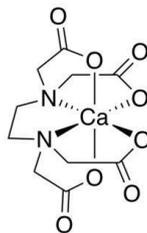
Dégagement gazeux sur Mg : H_2 réduction des H^+ par Mg

Montage pas tout à fait correct, il faudrait mettre une résistance en série mais on considère que la pile a une forte résistance interne → courant très faible (quelques mA).

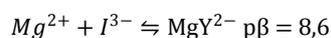
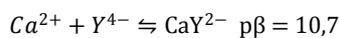
II) Dosage des ions Mg^{2+} dans l'eau, complexation avec l'EDTA

Dureté d'une eau minérale Des expériences de la famille Acide-Base CACHAU p253

Préparation de la solution d'EDTA (0.01 M), sel disodique Na_2H_2Y , $2H_2O$ soluble dans l'eau mais pas l'acide H_4Y



Réactions de dosage :

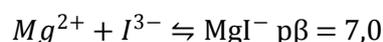
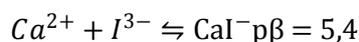


- Premier dosage : détermination de la concentration totale en ions Mg^{2+} et Ca^{2+}

Erlen : 20 mL d'eau miné + 50 mL de tampon pH 10 (1.325g de Na_2CO_3 + 1.050g de $NaHCO_3$ dans 250mL d'eau) + quelques gouttes de NET

Burette : EDTA 0.01 M

Couleur rouge : complexation de Mg^{2+} avec le NET



Fin du dosage : apparition de la couleur bleue du NET en milieu basique lorsque Ca^{2+} et Mg^{2+} se complexent avec l'EDTA le NET est récupéré

Le tampon pH permet de maintenir le pH basique, la complexation de l'EDTA libère des H^+ , si le milieu devient acide, le NET seul aurait une couleur rose/rouge et le virage ne serait plus marqué !

- Deuxième dosage : détermination de la concentration en ions Ca^{2+}

Erlen : 20 mL d'eau miné + 2 pastilles de soude + quelques gouttes de calcon

Burette : EDTA 0.01 M

Trouble : précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$



(pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $pK_s = 5.26$, pas de précipitation)

Couleur rose : complexation de Ca^{2+} avec le calcon

Fin du dosage : apparition de la couleur bleue du calcon en milieu basique lorsque Ca^{2+} se complexe avec l'EDTA le calcon est récupéré

$$C_{tot} = \frac{C_{edta} * V_{eq1}}{V_{eau}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{C_{edta} * V_{eq2}}{V_{eau}} \quad \text{et} \quad C_m(\text{Ca}^{2+}) = [\text{Ca}^{2+}] * M_{Ca}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = C_{tot} - [\text{Ca}^{2+}] \quad \text{et} \quad C_m(\text{Mg}^{2+}) = [\text{Mg}^{2+}] * M_{Mg}$$

A comparer avec l'étiquette !

III) Utilisation de Mg en chimie organique, préparation d'un organomagnésien

Préparation du méthyl-2 hexanol-2 Chimie organique expérimentale CHAVANNE p707

Devant le jury :

- amorçage dans un petit ballon : 1g de Mg recouvert d'éther et 1 cristal de I_2 , ajout de quelques gouttes de bromobutane

Disparition de la couleur brune, ébullition de l'éther (réaction exothermique) et la solution noircit

Goutte à goutte pour éviter que la réaction ne s'emballe et pour éviter le couplage de Würtz

- Hydrolyse : garder un peu de la solution pendant la préparation pour montrer la réaction d'hydrolyse (attention réaction exothermique)

Hydrolyse acide pour que le milieu ne devienne pas basique lors de la réaction de l'eau avec Mg (consommation de H^+)

- Extraction par 2*50mL d'éther

Sécher la phase orga avec MgSO_4 et K_2CO_3

- Distillation finale, récupération du produit entre 120 et 130°C

Premières gouttes à 32°C éther et autres réactifs

Si $T < 70^{\circ}\text{C}$ l'alcool s'est déshydraté en alcène

- Caractérisation : indice de réfraction ($n_D^{20} = 1.417$) et spectres IR.

MC02 : L'aluminium et ses composés

Acylation de Friedel Crafts :

Préparation de la méthyl-4-acétophénone Chimie organique expérimentale CHAVANNE (p525)

MC03 : Le fer et ses composés

- Introduction

Le fer est un métal d⁸. C'est le 6^e élément le plus abondant dans l'univers. Il est réducteur et a donc tendance à s'oxyder.

→ Etude du domaine de stabilité avec l'établissement du diagramme potentiel-pH

Sa protection contre la corrosion est importante, c'est pourquoi je propose d'étudier 2 techniques de protection

- Au contact d'un métal encore plus réducteur comme le zinc

→ Diagramme d'Evans

- Ou en le passivant

→ Potentiel de Flade

Il joue un rôle important dans la chimie du vivant, notamment grâce à ses propriétés complexantes (hémoglobine)

→ Synthèse du complexe oxalate ferreux

→ Synthèse du complexe oxalate ferrique

I) Domaine de stabilité

Diagramme potentiel-pH

Théorie dans le Verdaguer-Sarrazin page 106 (équations et diagramme théorique)

Mode op :

Diagramme potentiel-pH du fer SARRAZIN-VERDAGUER page 119

- Etalonner le pH mètre
- Préparer la solution de Fer (II)-(III) : Alun de fer pour le fer III $NH_4Fe(SO_4)_2$, et sel de Mohr pour le fer II $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, la solution doit être de 0,01M pour les deux types de Fer
- Placer une centaine de mL de la solution dans un bécher de 200 mL
- Electrode de ref : Ag/AgCl, électrode de platine, électrode de verre combiné.
- Soude à 10M dans la burette
- Commentaires et questions
 - Faire en sorte de visualiser les changements de pente
 - Préparer les calculs sur une feuille
 - Commenter la précipitation, et les changements de couleur
 - Qu'est ce qui apparaît au début ? ($Fe(OH)_3$, brun foncé, et $Fe(OH)_2$ est vert)
 - Quelles électrodes sont utilisées
 - On ajoute jusqu'à quand ? (On fait apparaître les changements de pente)

- La pente initiale devrait être nulle, elle ne l'est pas, pourquoi ? Car il n'y a pas que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui se forme.
- Quel est le pH attendu pour le changement de pente ? Quelle grandeur peut-on déterminer : le pKs
- Est-ce que la délimitation veut dire que les espèces ne sont pas présentes dans les autres domaines ? Si ce ne sont que des domaines de prépondérance
- A quoi est reliée la pente ? (feuille qui montre les calculs)
- Pourquoi utilise-t-on toujours du sel de Mohr pour la solution de fer 2 ? Car c'est la seule forme stable dans le temps
- Comment sauvegarder une solution de Fer III qui n'est pas du sel de Mohr ?

II) Protections contre la corrosion

1) Diagramme d'Evans

Attention, ne pas faire Evans + Flade. Flade est plus intéressant et fonctionne devant le jury, donc privilégier Flade et supprimer Evans

Diagramme d'Evans Fer-Zinc SARRAZIN-VERDAGUER page 293

(Il y a une explication de comment on fait en principe sans le potentiostat (et donc de ce que fait le potentiostat))

- Solution de NaCl à 3%, acidifiée par HCl 6M jusqu'à pH 2-3 (préparer ~100-200 mL, dans un bécher assez grand pour contenir les électrodes)
- Potentiostat : dans « Help », taper Evans, la marche à suivre y est décrite
- Lame de fer 2x10cm + lame de zinc même dimensions, comme électrodes travail et aux (voir Help pour savoir laquelle brancher sur quoi)
- Ref = Ag/AgCl ou calomel
- Commentaires et questions
- Quel est le courant et potentiel de corrosion ?
- Fe s'oxyderait en milieu NaCl acide, mais à la place le Zn s'oxyde, bien expliquer

2) Potentiel de Flade

Potentiel de Flade SARRAZIN-VERDAGUER page 237 (mode op fourni en documents)

- Electrode de travail : Clou en fer, décapé, plonger uniquement l'extrémité
- Electrode auxiliaire : platine
- Electrode de référence : Ag/AgCl (configurer l'appareil), sinon calomel ?
- Solution : KNO_3 , 1,2M, pH \cong 2,7

Calibration du potentiostat (logiciel = voltmaster) :

- Lancer le logiciel, allumer le potentiostat, vérifier que le potentiostat est bien reconnu dans les options.
- Files → new sequence
- Settings → instrument setup : serial port = 1, potentiostat = PGP 201, cliquer sur test, ok
- Sequence → Sequence edition → Voltammetry, plot linear V (double clic), cliquer sur voltammetry qui est apparu à droite, puis sur « Edit »
- Potentiel 1 : -850 mV, potentiel 2 : 1750 mV, scan rate : 10mV/sec

- Ok
- Run
- Commentaires et questions
 - A quoi sert l'électrode auxiliaire ? à faire passer le courant, pour éviter qu'il passe dans la ref
 - A quoi sert de savoir le domaine de passivation ?
 - Peut-on observer l'oxyde sur le clou ?
 - Pourquoi le clou est si peu enfoncer ?
 - Quels autres métaux pourrait-on étudier par cette technique
 - Peut-être faire un retour en potentiel ? oui, il y a une hystérésis

III) Propriétés complexantes

1) Détermination de la stœchiométrie du complexe orthophénantroline ferrique/ferreuse

Stœchiométrie du complexe ophen-fer SARRAZIN-VERDAGUER page 87

- Peser avec précision 0,7 g d'orthophénantroline ($M = 198,23$), et 1,4 g de sel de Mohr ($M=392,13$) et ajouter à 50 mL d'eau (précis, les quantités de matières exactes sont nécessaires, de plus on fait une prise d'essai donc la concentration est importante aussi)
- Faire une prise d'essai de la solution

$$C_{Mohr} = \frac{m}{MV} = \frac{0,7}{198,23 \times 50 \cdot 10^{-3}} = 0,07 \text{ M}$$

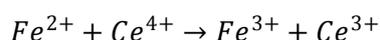
$$C_{ophen} = \frac{m}{MV} = \frac{1,4}{392,13 \times 50 \cdot 10^{-3}} = 0,07 \text{ M}$$

Pour les deux calculs précédents, utiliser le m effectivement mesuré.

- On dose 20 mL de la solution précédente par une solution de sulfate cérique $Ce(SO_4)_2$ à 0,1 M en suivant par potentiométrie (platine + calomel ou Ag/AgCl)

Les résultats qu'on doit obtenir sont : stœchiométrie 1 fer pour 3 ophen.

L'équation du dosage est :



$$n_{Fe^{2+}} = n_{Ce^{4+}}$$

$$n_{Fe^{3+}} = C_{Ce^{4+}} V_{eq}$$

En principe, 3 ophen ont réagis avec 1 Fer, donc il doit rester 67% du fer de départ

Le volume équivalent attendu est :

$$C_{Fe} V_{Fe,initial} * 0,67 = C_{Ce^{4+}} V_{eq}$$

$$V_{eq1} = \frac{C_{Fe} V_{Fe,essai} * 0,67}{C_{Ce^{4+}}} = \frac{0,07 * 20 \cdot 10^{-3} * 0,67}{0,1} = 9,3 \text{ mL}$$

On observe un deuxième saut correspondant au E° du couple ophen ferrique/ferreuse, à

$$V_{eq2} = \frac{C_{Fe} V_{Fe,essai}}{C_{Ce^{4+}}} = \frac{0,07 * 20 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 13,9 \text{ mL}$$

Les calculs permettant de donner la stœchiométrie avec les mesures sont :

$$n_{Fe,total} = V_{eq2} C_{Ce^{4+}}$$

$$n_{Fe, libre} = V_{eq1} C_{Ce^{4+}}$$

$$n_{Fe,lié} = n_{Fe,total} - n_{Fe,libre}$$

Le nombre de ophen liés dans le complexe par atome de fer est :

$$S = \frac{n_{ophen,total}}{n_{fer,lié}} = \frac{C_{ophen} * V_{essai}}{M_{ophen} (n_{Fe,total} - n_{Fe,libre})}$$
$$S = \frac{C_{ophen} * V_{essai}}{(V_{eq2} C_{Ce^{4+}} - V_{eq1} C_{Ce^{4+}})} = \frac{0,07 * 20}{V_{eq2} \times 0,1 - V_{eq1} \times 0,1}$$

On doit trouver $S = 3$

- Commentaire et questions
 - Le cerium est sous quelle forme ? Ce^{4+} apporté par $Ce(SO_4)_2$
 - Pourquoi y a-t-il une couleur intense ? A cause du complexe ophen ferreuse
 - A quoi est dû le changement de couleur ? au passage de ferreuse à ferrique
 - Quelle est la nature de la transition qui explique la couleur ? Une transition par transfert de charge probablement car si c'était une $\pi \rightarrow \pi^*$ l'ophen serait colorée même sans être complexée par le fer.
 - On peut déterminer le E° du couple ophen-fer III / II aussi
 - Quelle hypothèse on fait pour ce dosage ? On suppose que la complexation est totale
 - Comment peut-être s'en assurer ? En spectro visible par exemple

2) Synthèses de complexes oxalate ferreux-oxalate ferrique

Synthèse et étude des spectres électroniques de complexes oxalato-métal III, chimie physique expérimentale FOSSET p201

Assez long à cristalliser mais rapide à faire

Synthèse de l'oxalate ferreux (mode op fourni en document)

Les deux complexes donnent une couleur dans le solvant assez rapide

Prendre les spectres des deux complexes ?

- Commentaires et questions
 - Qu'est-ce que l'oxalate ?
 - Comment est acidifiée la solution ? A l'aide d' H_2SO_4
 - Pourquoi cet acide et pas HCl par exemple ? c'est le mode opératoire, mais peut-être car un des contre ions du fer est déjà SO_4^{2-}
 - La couleur apparait dès qu'on ajoute les oxalates, cependant il faut attendre pour que le complexe précipite... (?)
 - Différence entre filtration et essorage ?

- A quoi servent les étapes de lavage ? On enlève les traces de fer cationiques + les traces d'acides avec l'eau, et le lavage à l'acétone sert probablement à sécher le produit.
- Quelles sont les propriétés redox du chlorure ? réducteur, donc pas de risque d'oxydation, le couple est Cl_2/Cl^-
- Conclusion

Conclusion sur l'utilité du fer métallique et sous forme d'alliage : donner un tonnage de production dans le monde ?

Parler de son utilisation comme catalyseur ? (Synthèse de l'ammoniac)

• Commentaires généraux

Faire des manip introductives pour montrer différentes couleurs du Fer (complexé, Non complexé etc) et montrer le pouvoir réducteur du fer

- Documents
- Mode op du professeur modeop_electro.pdf
- Mode op du professeur modeop_oxalates.pdf

MC04 : Le cobalt et ses composés

Preparation and properties of a series of Cobalt Complexes, JCE Volume 48, Number 7, July 1971

Filtrat dans poubelle métaux et utilisation d'etOH absolu !

Co(py)₂I₂ à faire en premier (long) : Co(NO₃)₂ rouge dans l'etOH, ajout de KI Co²⁺, 2I⁻ bleu dans l'etOH, ajout de pyridine précipité vert (pas le même mode op car CoI₂ non commercialisé, pas de lavage)

CoCl₂ rose → bleu dans l'etOH, ajout de pyridine : précipité rose/violet (pas de lavage)

CoBr₂ vert → bleu dans l'etOH, ajout de pyridine : précipité bleu (pas de lavage)

Préparation et analyse d'un complexe du cobalt : le chlorure de pentaaminechlorocobalt (III) Chimie inorganique et générale BRENON-AUDAT p67

MC05 : Le cuivre et ses composés

The Preparation and Characterization of the Geometric Isomers of a Coordination Complex: cis- and trans-bis Glycinato Copper(I) Monohydrates, JCE Volume 59 Number 12 December 1982

MC06 : Acido-basicité de Brønsted et de Lewis

Lewis :

Préparation de la méthyl-4-acétophénone Chimie organique expérimentale CHAVANNE (p525)

Bronsted :

Détermination du pK_a de deux indicateurs colorés Des expériences de la famille acide-base CACHAU (p132)

Acétanilide Vogel's textbook of practical organic chemistry (p577)

MC07 : Complexes des métaux de transition

Synthèse et étude des spectres électroniques de complexes oxalato-métal III, chimie physique expérimentale FOSSET p201

Preparation and properties of a series of Cobalt Complexes, JCE Volume 48, Number 7, July 1971

Filtrat dans poubelle métaux et utilisation d'etOH absolu !

Co(py)₂I₂ à faire en premier (long) : Co(NO₃)₂ rouge dans l'etOH, ajout de KI Co²⁺, 2I⁻ bleu dans l'etOH, ajout de pyridine précipité vert (pas le même mode op car CoI₂ non commercialisé, pas de lavage)

CoCl₂ rose → bleu dans l'etOH, ajout de pyridine : précipité rose/violet (pas de lavage)

CoBr₂ vert → bleu dans l'etOH, ajout de pyridine : précipité bleu (pas de lavage)

MC08 : Spectrophotométrie IR, UV-visible

UV-visible :

Preparation and properties of a series of Cobalt Complexes, JCE Volume 48, Number 7, July 1971

Filtrat dans poubelle métaux et utilisation d'etOH absolu !

Co(py)₂I₂ à faire en premier (long) : Co(NO₃)₂ rouge dans l'etOH, ajout de KI Co²⁺, 2I⁻ bleu dans l'etOH, ajout de pyridine précipité vert (pas le même mode op car CoI₂ non commercialisé, pas de lavage)

CoCl₂ rose → bleu dans l'etOH, ajout de pyridine : précipité rose/violet (pas de lavage)

CoBr₂ vert → bleu dans l'etOH, ajout de pyridine : précipité bleu (pas de lavage)

Détermination du pK_a de deux indicateurs colorés Des expériences de la famille acide-base CACHAU (p132)

ou dosage par étalonnage

ou cinétique iode-persulfate (100manips)

IR :

The Preparation and Characterization of the Geometric Isomers of a Coordination Complex: cis- and trans-bis Glycinato Copper(I) Monohydrates, JCE Volume 59 Number 12 December 1982

A combined infrared and kinetic study of linkage isomers, JCE vol 50 n°8 august 1974

MC09 : Couleur et luminescence

MC10 : Le solvant en chimie

Le choix du solvant est déterminant en chimie, le solvant peut jouer un rôle important dans différentes réactions. Le chimiste doit donc utiliser le solvant de manière à contrôler sa réaction d'un point de vue cinétique, thermodynamique et également stéréosélectif. La technique de séparation extraction liquide-liquide est basée sur l'affinité d'un soluté avec un solvant et le partage de ce dernier entre les deux autres, il est donc important de déterminer la constante de partage d'un soluté avec deux solvants.

I) Influence du solvant

1) Sur la vitesse de réaction

Solvolyse du chlorure de tertibutyle Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD p167

Rincer la cellule de conducti avec mélange eau-acétone

Suivi de la cinétique pendant 15-20min (mesure de la conductivité à intervalle de temps constant !!) à T°_{amb}, faire les 3 expériences avec différents % en eau

Agitation à la baguette entre 2 mesures (pas d'agitation lors de la mesure !)

Conductimétrie : méthode adaptée car libération de H⁺ et Cl⁻ donc conductivité augmente

$$v = k[tBuCl] = k(a - x)$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{a-x} = kdt \Rightarrow \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$$

$$\sigma = x(\lambda^{\circ}_H + \lambda^{\circ}_{Cl})$$

$$k(t_2 - t_1) = \ln\left(\frac{a}{a-x_2}\right) - \ln\left(\frac{a}{a-x_1}\right) = \ln\left(\frac{a-x_1}{a-x_2}\right)$$

$$x_1 = a(1 - e^{k(t_2-t_1)}) + x_2 e^{k(t_2-t_1)}$$

$$x_1(\lambda^{\circ}_H + \lambda^{\circ}_{Cl}) = a(\lambda^{\circ}_H + \lambda^{\circ}_{Cl})(1 - e^{k(t_2-t_1)}) + x_2(\lambda^{\circ}_H + \lambda^{\circ}_{Cl})e^{k(t_2-t_1)}$$

$$\sigma_1 = \text{constante} + \sigma_2 e^{k(t_2-t_1)}$$

Attention : constante si tous les intervalles de temps sont égaux !!

Méthode de Guggenheim : tracer de σ_n en fonction de σ_{n+1} : droite de pente $e^{k\Delta t}$ (on s'affranchit de la concentration initiale)

Appareil mesure une conductance mais affiche une conductivité (calculée grâce à la constante de cellule)

Permet de trouver un ordre 1 par rapport au chlorure de tertibutyle mais pas de dire que c'est une SN₁ !

La conductivité augmente avec le % en eau du solvant et donc le pouvoir ionisant (comparaison graphes $\sigma=f(t)$ et k déterminés par la méthode de Guggenheim)

k augmente avec ϵ_r du solvant

- Commentaires et questions
- Pourquoi peut-on suivre la réaction par conductimétrie ?

Car il y a formation d'ions H^+ et Cl^-

- Est-ce que la conductivité augmente ou diminue ? de beaucoup ? pourquoi ?

La conductivité augmente de beaucoup car σ_{H^+} est très grand, le plus grand de tous les ions.

- Pourquoi faut-il mesurer un Δt de 1 min précisément ?

Car méthode de Guggenheim

- Quel est l'intérêt de la méthode de Guggenheim ?

Pas besoin de connaître C_0 .

- COMMENTAIRE : Il n'y a pas besoin de lancer le chrono pile à t_0 , il suffit de prendre les mesures à intervalles précis.
- Quel est le type de réaction mis en jeu ?

SN_1

- Est-ce qu'on l'a prouvé ?

Non, on a uniquement montré que la réaction était d'ordre 1

- Eau = réactif, donc diminuer $[H_2O]$ devrait diminuer la vitesse non ?

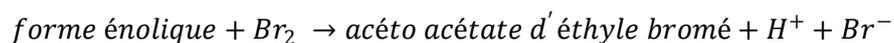
Non car $[H_2O]$ est en excès + réaction d'ordre 1, donc indépendant de $[H_2O]$

2) Sur un équilibre thermodynamique

Etude de l'équilibre céto-énolique Chimie organique expérimentale BLANCHARD p278

forme cétonique \rightleftharpoons forme énolique

Equilibre un peu déplacé par la conjugaison de la C=C de l'énol avec le carbonyle de l'ester et par liaison H intra



Equilibre céto-énolique très lent, on suppose que quand l'énol est bromé, aucun énol n'est formé assez vite

Le dibrome restant est consommé par une solution de naphthol 2, la couleur du dibrome disparaît de la solution

Ajout de KI pour réduire l'acéto acétate d'éthyle et retrouver la cétone, la couleur du diiode en présence de I^- (I_3^-) apparaît

Si on dose le I_2 formé par le thiosulfate pour déterminer le % d'énol

$$n(\text{énol}) = \frac{n(I^-)}{2} = n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$\%(\text{énol}) = \frac{n(\text{énol})}{n_{\text{tot}}} * 100 = \frac{[S_2O_3^{2-}] * V_{eq}}{2 * C_i * V_i} * 100 = 5 * \frac{V_{eq}}{C_i * V_i}$$

Plus le solvant est polaire et plus il stabilisera la forme cétonique, équilibre plus déplacé vers la forme énolique pour le tert-butanol que pour le méthanol

- Commentaires et questions
 - Dans Acétoacétate d'éthyl, pourquoi y a-t-il de l'énol non négligeable ?

Car liaison H intramoléculaire + double liaison C=C conjuguée avec le C=O voisin

- Entre cétone et énol, laquelle est la plus polaire

La cétone, donc un solvant polaire favorise la forme cétone

- Pourquoi est-ce que cette manip peut marcher ?

Car la vitesse de Bromation est beaucoup plus rapide que l'équilibre cétoénolique

- Donner la formule de Lewis de l'ion thiosulfate, de I_3^- , de $S_4O_6^{2-}$
- Quel est le nom de $S_4O_6^{2-}$

Le thionate

3) Sur la stéréosélectivité d'une réaction

Décarboxylative elimination of 2,3 dibromo 3 phenylpropanoic acid JCE vol 68 (jun 91 p515)

Devant le jury : faire la manip avec l'eau

- Dans le butanone :

Mécanisme E2, obtention de l'alcène Z uniquement

Montage à reflux : 2g de K_2CO_3 anhydre, 2g d'acide (RS, SR)-2,3-dibromo-3-phenylpropanoïque dans 30mL de butanone pendant 1.3h avec agitateur magnétique

Refroidissement

Verser le contenu du ballon dans 20 mL d'eau

Extraction avec 2*30mL d'éther

Sécher avec $MgSO_4$

Caractérisation par GLC

- Dans l'eau :

Mécanisme E1 (carbocation stabilisé par solvant polaire et pas le substituant phényl), obtention de l'alcène E maj et Z min (fav d'un point de vue stérique)

Montage à reflux : 2g d'acide (RS, SR)-2,3-dibromo-3-phenylpropanoïque dans 30mL d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 à 10% pendant 20min avec agitateur magnétique

Refroidissement à T°amb

Extraction avec 2*30mL d'éther

Sécher avec MgSO₄

Caractérisation par GLC

Différence de temps de rétention car obtention de diastéréoisomères différents

- Commentaires et questions

Pour caractériser en chromatographie gazeuse, si il y a saturation à cause de l'éther, passer au rotavap avant.

II) Affinité d'une espèce avec un solvant

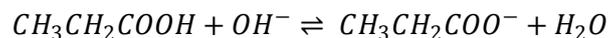
Extraction de l'acide propanoïque Chimie organique expérimentale CHAVANNE p152

Extraction :

- 50mL de solution aqueuse d'acide propanoïque (1M) par 105mL d'éther
- 50mL de solution aqueuse d'acide propanoïque (1M) par 3*50mL d'éther
- 50mL de solution aqueuse d'acide propanoïque (1M) avec 10g de NaCl et 105mL d'éther

Dosage des phases aqueuses par la soude, indicateur bleu de thymol (virage orange→bleu) :

Pq cet indicateur ? Zone de virage proche du pH à l'équivalence (pH basique)



$$(\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}} = [\text{OH}^-] * \frac{V_{\text{eq}}}{V_{\text{prise}}}$$

$$K = \frac{(\text{C}_{\text{acide}})_{\text{orga}}}{(\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}}} = \frac{n_{\text{orga}}}{V_{\text{orga}} * (\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}}} = \frac{n_i - n_{\text{aq}}}{(\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}} * V_{\text{orga}}} = \frac{C_i * V_{\text{aq}} - (\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}} * V_{\text{aq}}}{(\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}} * V_{\text{orga}}}$$
$$= \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{orga}}} * \frac{(C_i - (\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}})}{(\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}}}$$

$$K = \frac{50}{105} * \frac{(1 - (\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}})}{(\text{C}_{\text{acide}})_{\text{aq}}}$$

Comparaison K sans sel et avec sel (meilleur avec ajout de sel)

K pour une triade donnée ne dépend que de la température

Comparaison concentration finale dans la phase aqueuse pour une seule extraction ou trois extractions avec le même volume

Est ce que la couleur d'un soluté change selon le solvant ? ex : I₂ dans cyclohexane (violet), I₂ dans eau (brun), I₂ dans toluène (rouge, complexe à transfert de charge)

- Commentaires et questions
- Pourquoi utilisez-vous le bleu de thymol ? Quel est son domaine de changement de couleur ?

Bleu de thymol car le virage est en milieu basique et le saut également en milieu basique (pH à l'équivalence)

- Quelle est la valeur du coefficient de partage tabulée ?
- De quoi dépend K pour un couple de solvant donné ?

De la température

- Si on ajoute du sel dans la phase aqueuse, qu'est-ce qu'il se passe ?

Il y a un phénomène de relargage

- Est-ce que la couleur du soluté dépend du solvant ?

Oui, ex : I_2 dans l'eau = marron, dans le cyclohexane = violet (pas d'interactions), dans le toluène = rouge (complexe à transfert de charge)

- Conclusion

Un des 12 principes de la chimie verte, limiter l'utilisation de solvants et si ce n'est pas possible utiliser des solvants dits "verts" avec effets les moins néfastes pour l'environnement et donc l'élimination ne nécessite pas trop d'apport d'énergie.

MC11 : Interactions soluté-solvant et soluté-soluté

I) Interactions soluté-solvant

Mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie Chimie physique expérimentale FOSSET p372

Constante de partage de I_2 Travaux Pratiques DAUMARIE p15

II) Interactions soluté-soluté

Constante de formation de I_3^- Travaux Pratiques DAUMARIE p15

Détermination de la concentration micellaire critique par conductivité Chimie Physique expérimentale FOSSET (p390)

MC12 : Solubilité

MC13 : Systèmes colloïdaux

MC14 : Facteurs influençant la composition d'un système en équilibre chimie (équilibres ioniques exclus)

MC15 : Déterminations de grandeurs standard de réaction

I) Mesure d'une enthalpie de réaction par calorimétrie

Détermination de l'enthalpie de la réaction $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ Des expériences de la famille Acide-Base CACHAU p129

II) Mesure d'une constante thermodynamique

Produit de solubilité de PbI_2 et enthalpie standard de réaction CACHAU

ou

Constante de formation du complexe I_3^- L'épreuve de travaux pratiques à l'oral des concours DAUMARIE p15

III) Variation de la fem d'une pile en fonction de la température

Influence de la température sur la fem de la pile $Zn / Zn^{2+} :: Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} / Pt$. Détermination de grandeurs thermodynamiques Chimie inorganique et générale BRENON-AUDAT (p127)



KNO_3 saturé dans le pont salin (même conductivité pour éviter potentiel de jonction)

E° des couples ?

$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$

$E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = 0.36V$

Complexe de Fe avec le β le + élevé?

Calcul de $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ si le potentiel des couples est le potentiel standard E° (concentration de $Zn^{2+} = 1M$)

$\Delta_r S$ et $\Delta_r H$ calculés négatifs ? on génère des ions donc on s'attend à ce que l'entropie augmente mais ce n'est pas le cas car la solvatation diminue l'entropie

IV) Détermination du pK_i d'un indicateur coloré par spectrophotométrie

Détermination du pK_i de deux indicateurs colorés Des expériences de la famille acide-base CACHAU (p132)

Seulement avec le BBT

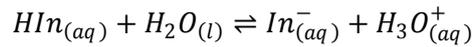
- Commentaires et questions
- Formule ? Pourquoi change-t-il de couleur ? Forme acide, neutre et basique

- Pourquoi est-elle colorée ? Conjugaison
- Pourquoi passage du jaune au bleu ? délocalisation augmente le gap entre HO et BV
- Faire le blanc car calcul de I/I_0 donc mesure I_0 correcte
- Cuve ? plastique, pas gênant pour le solvant

Tampon pH 1 : HCl 1 M

Tampon pH 7 : phosphate

Tampon pH 13 : NaOH 1M



$$K_I = \frac{\frac{[In^-]}{C^\circ} * \frac{[H_3O^+]}{C^\circ}}{\frac{[HIn]}{C^\circ}}$$

C = concentration totale de l'indicateur coloré

$$A_a = l * \epsilon_a * \frac{C}{C^\circ} \text{ avec } C \sim [HIn]$$

$$A_b = l * \epsilon_b * \frac{C}{C^\circ} \text{ avec } C \sim [In^-]$$

$$A_n = l * \left(\frac{\epsilon_a [HIn]}{C^\circ} + \frac{\epsilon_b [In^-]}{C^\circ} \right) = l * \left(\frac{\epsilon_a (C - [In^-])}{C^\circ} + \frac{\epsilon_b [In^-]}{C^\circ} \right) = l * \left(\epsilon_a \frac{C}{C^\circ} + (\epsilon_b - \epsilon_a) * \frac{[In^-]}{C^\circ} \right)$$

$$A_b - A_a = l(\epsilon_b - \epsilon_a) * \frac{C}{C^\circ}$$

$$A_a - A_n = l \left((\epsilon_a - \epsilon_b) * \frac{[In^-]}{C^\circ} \right)$$

$$A_b - A_n = l \left((\epsilon_b - \epsilon_a) * \frac{[HIn]}{C^\circ} \right)$$

$$K_I = \frac{\left(\frac{C}{C^\circ} * \frac{A_n - A_a}{A_b - A_a} \right) * 10^{-pH_n}}{\left(\frac{C}{C^\circ} * \frac{A_b - A_n}{A_b - A_a} \right)} = \frac{A_n - A_a}{A_b - A_n} * 10^{-pH_n}$$

Formule valable pour des longueurs d'onde éloignées du point isobestique (prouve équilibre entre les 2 espèces)

MC16 : Extractions et dosages d'ions métalliques

MC17 : Cinétique chimique

I) Etude de la cinétique par la méthode des vitesses initiales

Cinétique bromate – bromure : JCE vol 47, n° 11, Novembre 1970, p775

Faire l'influence de la température sur l'énergie d'activation !

Le tableau pour une force ionique de 0,3 :

BÉCHER N° 1	KBRO ₃ 0,333 M	KBR 0,667 M	NANO ₃ 0,5 M	EAU DISTILLEE
EXPERIENCE 1	5	5	10	5
EXPERIENCE 2	5	10	3,33	6,67
EXPERIENCE 3	10	5	6,67	3,33
EXPERIENCE 4	5	5	0	5

Tableau n°1

BECHER N° 2	HClO ₄ 0,5 M	PHENOL 0,030 M	HELIANTHINE 40 MG / L
EXPERIENCE 1	10	10	5
EXPERIENCE 2	10	10	5
EXPERIENCE 3	10	10	5
EXPERIENCE 4	20	10	5

Tableau n°2

II) Etude de la cinétique par la méthode de Guggenheim

Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle – Blanchard

Influence du solvant

Calculs cinétiques à la fin

III) Etude de la cinétique par la méthode du temps de demi-réaction

Cinétique persulfate – iodure – 100 Manips

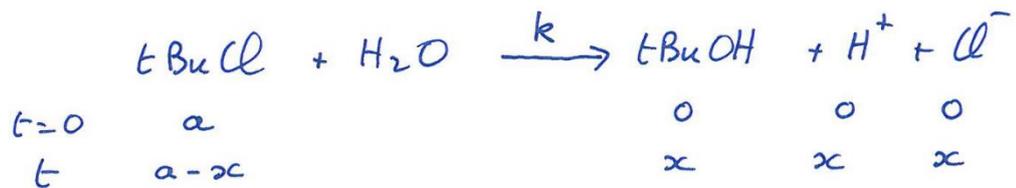
On fait avec 2 concentrations de I⁻ pour trouver l'ordre par rapport à I⁻.

Influence de la catalyse : pour cela on refait la première manip

En ajoutant au milieu 2 ou 3 gouttes de sel de Mohr 0,1 mol.L⁻¹

Cinétique de l'hydrolyse du
chlorure de tertibutyle :

précision sur la démonstration



ordre 1 par rapport à $t\text{BuCl}$:

$$v = k[t\text{BuCl}] = k(a-x)$$

$$\begin{aligned} \text{or } v &= -\frac{d[t\text{BuCl}]}{dt} = \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \\ &= -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x) \Rightarrow \frac{dx}{a-x} = k dt$$

$$\left[-\ln(a-x) \right]_0^x = k \left[t \right]_0^t$$

$$-\ln(a-x) - (-\ln a) = kt$$

$$\ln a - \ln(a-x) = kt$$

$$\boxed{\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt}$$

La conductivité de la solution est donnée par :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{H^+}^{\circ} [H^+] + \lambda_{Cl^-}^{\circ} [Cl^-] \\ &= x \lambda_{H^+}^{\circ} + x \lambda_{Cl^-}^{\circ}\end{aligned}$$

$$\sigma = x (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})$$

D'après la loi de vitesse on a :

$$k t_2 = \ln \frac{a}{a-x_2} \quad k t_1 = \ln \frac{a}{a-x_1}$$

$$\begin{aligned}k(t_2 - t_1) &= \ln \frac{a}{a-x_2} - \ln \frac{a}{a-x_1} \\ &= \ln \frac{a}{a-x_2} + \ln \frac{a-x_1}{a}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow k(t_2 - t_1) = \ln \left(\frac{a-x_1}{a-x_2} \right)$$

$$\searrow e^{k(t_2 - t_1)} = \frac{a-x_1}{a-x_2}$$

$$a e^{k(t_2 - t_1)} - x_2 e^{k(t_2 - t_1)} = a - x_1$$

$$a \left[e^{k(t_2-t_1)} - 1 \right] - x_2 e^{k(t_2-t_1)} = -x_1$$

$$x_1 = a \left[1 - e^{k(t_2-t_1)} \right] + x_2 e^{k(t_2-t_1)}$$

$$\text{Or } \sigma = x \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{A^-}^{\circ} \right)$$

$$\Rightarrow x_1 \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{A^-}^{\circ} \right) = a \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{A^-}^{\circ} \right) \left[1 - e^{k(t_2-t_1)} \right] + x_2 \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{A^-}^{\circ} \right) e^{k(t_2-t_1)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma_1 = \text{constante} + \sigma_2 e^{k(t_2-t_1)}}$$

$$\text{avec } \text{constante} = a \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{A^-}^{\circ} \right) \left[1 - e^{k(t_2-t_1)} \right]$$

car tous les intervalles de temps sont égaux

$$\Rightarrow \sigma_n = f(\sigma_{n+1}) \text{ est une droite de pente } e^{kat}$$

MC18 : Catalyse

Estérification

Catalyse par transfert de phase (Blanchard)

Lampe sans flamme

Dismutation de H_2O_2 (avec Fe^{2+} ou Pt ou navet)

MC19 : Contrôle cinétique – contrôle thermodynamique

MC20 : Optimisation des conditions opératoires en synthèse

- Introduction

Etude de la réaction d'estérification, d'un point de vue cinétique et thermo

I) Influence du catalyseur et de la température

Chimie organique expérimentale – BLANCHARD – page 187, équilibre d'estérification

Bilan de la réaction : acide acétique + éthanol → acétate d'éthyle + eau

Le mode op est légèrement modifié, de plus, il y a une erreur dans le Blanchard, on ne fait pas de prise d'essai pour le dosage car il y a deux phases.

Réactifs :

- 14,6 mL d'éthanol absolu
- 14,3 mL d'acide acétique

= mélange équimolaire, 0.25 mol

On réalise 3 montages en parallèle :

- A reflux, avec catalyseur : les réactifs + 0.5 mL d'H₂SO₄ concentré (précisément)
- A reflux, sans catalyseur : les réactifs seuls
- Dans un erlen à température ambiante : les réactifs + 0.5 mL d'H₂SO₄ concentré (précisément)

(+ pierre ponce ou agitateur en fonction du montage)

Les 3 manips sont réalisées pendant une durée de 50 minutes (on arrive à l'équilibre pour le montage à reflux avec catalyseur).

En parallèle :

- Préparer une solution de soude 4M (200 mL) précisément
- Doser les 0.5 mL d'acide sulfurique par la soude 4M (V_{eq} = 4.4 mL)
- Mettre à refroidir ~200 mL d'eau distillée

Quand les 50 minutes sont passées :

- Verser le contenu des 3 ballons dans 3 erlens différents contenant 50 mL d'eau distillée froide (= trempe) cela a pour effet d'arrêter la cinétique de la réaction d'estérification
- Doser les 3 ballons par la soude 4M

Ve_q obtenus :

- Avec cata à reflux : 23.3 mL
- Avec cata à Tamb : 44 mL
- Sans cata 57.8 mL

Attention, pour le calcul de concentration en acide à la fin, il faut compter également la quantité de catalyseur dosée.

On détermine le rendement

A montrer devant le jury : les montages, + les deux dosages qui demandent les plus faibles chutes de burette (ou un seul des deux dosages), demander une burette de 50 mL ?

VOIR FEUILLE EXCEL POUR LES CALCULS

- Commentaires et questions
 - Attention à bien rincer les ballons pour récupérer tout l'acide pour le dosage
 - Une fois qu'on a stoppé la cinétique, on peut attendre longtemps ? H_2O est un produit de la réaction, donc déplacement de l'équilibre, mais cinétique très lente donc ok. Il ne faut pas attendre une semaine tout de même
 - Pourquoi le système est biphasique ? Car l'ester formé est peu soluble dans l'eau
 - Quelles sont les caractéristiques de l'estérification ? lente, athermique, équilibrée
 - On trouve 70%, le rendement max est 66%, quelles sont les sources d'erreurs possibles ? pipette graduée, et dosage à 4M
 - Pourquoi athermique ? car même liaisons avant et après
 - Quelle est la conséquence de ça ? Le K ne dépend pas de T , donc équilibre non modifié par le chauffage
 - Dosage : pk on ne retrouve pas tout l'acide mis au départ ? pourtant on ajoute de la soude à un ester, il devrait y avoir saponification ? saponification très lente par rapport à la réaction acide-base
 - Pourquoi H_2SO_4 et pas HCl ou HNO_3 ? Car Cl^- donne une SN sur un alcool, et si on chauffe, HCl part de la solution, HNO_3 est acide à anion oxydant qui peut oxyder l'éthanol.
 - Equilibre atteint ? quel est le K ? environ 4
 - Si $\Delta_r H = \Delta_r G$, $K = ? \rightarrow K = 1$, la différence avec l'expérience est en fait dû à l'entropie (2 phases)

II) Optimisation par élimination de l'eau

La chimie expérimentale 2, Chimie organique et minérale – R-BARBE et JF LE MARECHAL p86, Déplacement d'équilibre par élimination de l'eau formée

Utilisation du Dean Stark

Utilisable que pour un ester lourd

- 11 mL 3-méthylbutanol
- 6 mL acide acétique

Mélange équimolaire (0.1 mol)

- 15 mL cyclohexane
- 1 mL acide sulfurique concentré

A reflux avec montage à Dean Stark (on remplit le Dean Stark de cyclohexane pour que le mélange garde à peu près le même volume)

Quand la quantité d'eau est stable → la réaction est finie

Cela est le cas quand à peu près 2 mL d'eau (pour avoir un avancement maximal, il faut 1.8 mL (=nM/d=0.1*18), mais il y a d'autres choses dans l'eau du deanstark comme de l'alcool ou de l'acide, mais atteindre ~2 mL permet de montrer qu'on a un avancement très grand = 100%)

Quand la réaction est terminée :

- Lavage par 20 mL d'eau distillée
- Lavage par NaHCO₃ 20 mL !!! dégagement gazeux, laisser dégazer avant d'extraire !!!
- Séchage MgSO₄
- Evaporateur rotatif

Distiller le produit formé avec une petite colonne, le cyclohexane passe en premier, puis l'ester, il reste l'alcool dans le ballon.

IR, CPG, indice de réfraction

Devant le jury, montrer les lavages et séchages + distillation de l'ester + caractérisation. Donc faire la manip deux fois pour montrer les lavages et la distillation ?

- Commentaires et questions
 - Qu'est ce qui s'évapore lors de la réaction ? mélange cyclohexane – eau à T constante
 - Quelle est la propriété de ce mélange ? azéotrope, se comporte comme un corps pur
 - A quoi sert le lavage à l'eau ? éliminer les restes d'acide, l'alcool est peu miscible à l'eau, et se trouve donc dans le cyclohexane
 - Quel est le dégagement gazeux lors du lavage NaHCO₃ ? CO₂
 - Comment être sûr qu'il n'y a plus d'acide ? vérifier au papier pH
 - Après l'évaporateur rotatif, que reste-t-il dans le ballon ? le produit, un peu de solvant, l'alcool
 - Pourquoi l'alcool boue à plus haute T° que l'ester ? Car liaisons H

III) Optimisation par distillation de l'ester

Pas de mode opératoire, estérification avec distillation de l'ester formé

Réactifs :

- 11.6 mL d'éthanol absolu (d = 0.789)
- 7.3 mL d'acide formique (d=1.22)

Mélange équimolaire, 0.2 mol

- Quelques gouttes d'acides sulfurique concentré

Montage à distillation (petite colonne), l'ester passe à 54°C, attention à ne pas dépasser, sinon impuretés.

Indice de réfraction :

$$n_D^{20} = 1,3598$$

$$\text{Volume théorique à récupérer : } V = \frac{nM}{d} = \frac{74,08 \times 0,2}{0,917} = 16,2 \text{ mL}$$

$$\text{Calculer le rendement en pesant } r = \frac{m_{exp}}{m_{théo}} = \frac{m_{exp}}{(74,08 \times 0,2)}$$

Devant le jury : commencer la distillation avant, mais garder un peu chaud, et montrer la distillation

- Commentaires et questions
 - Si indice pas bon, d'où ça vient ? Alcool peut être passé si on a dépassé 54°C par exemple
 - Comment enlever les traces d'alcool s'il y en a ? ampoule à décanter avec eau → l'alcool passe dans l'eau
- Conclusion et ouverture

On a optimisé pour le rendement, et le temps de réaction, on peut aussi optimiser pour la chimie verte.

- Documents

Feuille Excel « MC20.xlsx »

MC21 : Dosages

I) Dosages pH métrique

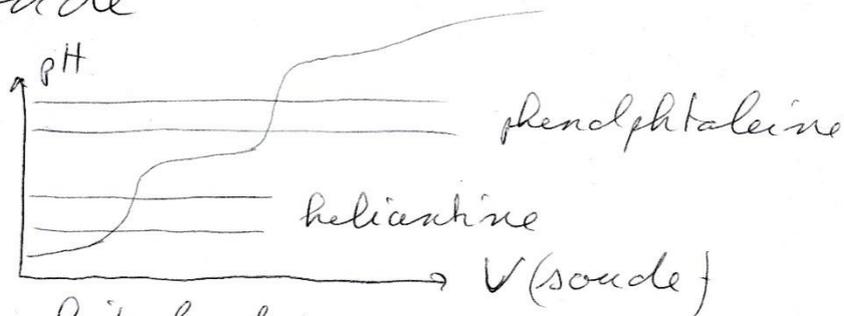
Suivi pH-métrique du dosage de H_3PO_4 0,1 M par NaOH 0,1 M

En mettant de l'héliantine : virage au 1^{er} saut.

Si on refait le dosage colorimétrique avec BBT ou phénolphtaléine, Le V_{eq} est double

→ Parler du choix de l'indicateur

Dosages de H_3PO_4 par la sonde



Si on fait le dosage avec la phénolphtaléine, V_{eq} est double du dosage fait avec l'héliantine
⇒ parler du choix de l'indicateur

II) Dosages conductimétriques

Dosage de NH_4Cl 0,1 M par NaOH 0,1 M : conductimétrique

On fait le suivi pH-métrique et conductimétrique en même temps.

Comme le pK_a de NH_4^+/NH_3 vaut à peu près 9,2, et qu'à la demi-équivalence, le pH est de 9,2, on n'observe pas de saut. (vérifier ??)

Par contre on a une rupture de pente en conducti

→ Parler du choix de la technique

III) Dosage redox

Du fer II par $KMnO_4$ courant nul ou imposé

Mais courant imposé c'est mieux car on peut expliquer que ça peut aller pour les couples lents.

Dosage électrogravimétrique

(je rappelle : il faut aller dans Setting et Visual IFV pour imposer le potentiel à la main dans Voltmaster.

IV) Dosage complexométrique

Dureté de l'eau

V) Dosage par étalonnage

si on a le temps (KMnO₄ du Dakin par spectro) mais ça me paraît un peu simplet.

MC22 : Techniques électrochimiques d'analyse

MC23 : Extraction et synthèse de composés d'origine naturelle

I) Extractions de composés naturels

Clou de girofle dans le 100 manips

Peau d'orange, même mode op

Noix de muscade

Chou rouge dans le Cachau

Chromato herbe ou épinards (colonne dans Daumarie)

Extraction acides aminés de la caséines dans le Chavanne, ou chimie du petit déjeuner

Hydrolyse de la caséine Chimie organique expérimentale CHAVANNE p 289

II) Synthèses de composés naturels

1) Synthèse du camphre

Oxidation of isoborneol, Experimental Organic Chemistry, D R PALLEROS (p456)

Laver 2 fois avec NaOH l'acide a du mal à partir, si odeur d'acide persiste et aspect déliquescents => dissoudre dans BME et laver avec Na₂CO₃ saturé

2) Synthèse du cinnamate de méthyle

Synthèse du cinnamate de méthyle, JCE vol 63, n°1, Janvier 86, p62, en document : « JCE_mushroom.pdf »

Trop compliqué ??

Ne faire que le cinnamate de méthyle !!!

MC24 : Techniques chromatographiques

MC25 : Méthodes de séparation des constituants d'un mélange homogène ou d'une solution

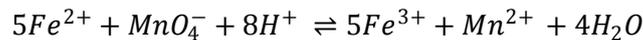
MC26 : Conversions d'énergie

MC27 : Electrolyse ; courbes intensité-potentiel

I) Courbes intensité-potentiel, applications

1) Courbes $i=f(E)$ lors d'un dosage

Courbes $i=f(E)$ (mode op fourni en document)



Montages à 3 électrodes : Platine (aux), platine tournante (ET), calomel (ref) avec burette contenant du $KMnO_4$ (0.05M)

Solution de $FeSO_4$ (0.01M) dans H_2SO_4 (1M)

Agitation lors de l'ajout de permanganate puis arrêt lors du tracé de la courbe

Tracer à 0, 1/2 V_{eq} , V_{eq} et 3/2 V_{eq} (tracé à la demi équivalence devant le jury) de -0.35V à 1.7V

2) Dosage des ions Fe^{2+} par $KMnO_4$ à courant imposé

Dosage potentiométrique à courant imposé (mode op fourni en document)

Dosage potentiométrique à courant imposé : 2 électrodes de Pt avec agitation

Burette avec $KMnO_4$ (0.05M) et bécher avec solution de Fe^{2+} dans H_2SO_4 (0.01M)

Générateur de tension 0-30V, résistance de $11M\Omega$, microampèremètre, millivoltmètre entre les 2 électrodes

Imposer 1.5 μA avec le générateur de tension

Relever valeur de ddp à différents volumes (tous les mL puis tous les 0.2mL de 7 à 9.5mL)

- Commentaires et questions
- Quel est l'intérêt du dosage à courant imposé plutôt qu'à courant nul ?

Car si le couple est lent, le potentiel n'est pas défini, exemple : arsenic

3) Potentiel de Flade

Potentiel de Flade (mode op fourni en document)

Tracé de la courbe $i=f(E)$ à vitesse rapide (10mV/s) devant le jury et à vitesse lente (2mV/s) préalablement

Montage à 3 électrodes : Clou (ET), Platine(Aux), calomel (ref) sans agitation

Solution : 200mL de KNO_3 (1.2M) acidifié

Clou posé sur la surface de la solution

Balayage de -850mV à 1750mV

Zone d'immunité puis oxydation de Fe en Fe^{2+} puis zone de passivation

II) Electrogravimétrie

1) Courbes $i=f(E)$ de Cu^{2+} et de Sn^{2+} (à faire en préparation)

Montage à 3 électrodes Pt (aux), Pt tournante (ET), calomel (ref) sans agitation

2 tracés :

-200mL de CuSO_4 (0.01M) dans H_2SO_4 (1M)

-200mL de SnCl_2 (0.01M) dans H_2SO_4 (1M) (solution à préparer en chauffant mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ avec SnCl_2 , une fois limpide compléter avec H_2SO_4)

Balayage de 0 à -750mV (vitesse 1mV/s)

Nettoyage de l'électrode tournante : HNO_3 concentré

2) Electrogravimétrie

Electrogravimétrie (mode op fourni en document)

Solution 25 mL de CuSO_4 (0.04M) + 25mL de SnCl_2 (0.004M) + 10mL de HNO_3 + 5g de chlorure d'hydroxylammonium

Montage à 3 électrodes : Platine en spirale (aux), panier en platine (ET), calomel (ref) avec agitation

Tarer le panier avant

Spirale dans le panier mais les électrodes ne se touchent et ne pas les toucher avec les doigts

Electrodes immergées au 2/3 (ajout d'eau)

Lancer électrolyse $E=-0.3\text{V}$

Vérification du dépôt en immergeant par 1cm de plus le panier

Fin : Descendre le bécher, arrêter le potentiostat, rincer à l'eau pour récupérer la solution puis rinçage à l'éthanol puis acétone et rinçage

Peser le panier (masse de Cu déposé)

Dépôt d'étain (devant le jury), remettre le panier, le plonger JUSTE AVANT le lancement, immerger la moitié du dépôt de cuivre

Lancer électrolyse $E=-0.6\text{V}$

Fin : Descendre le bécher, arrêter le potentiostat, rincer à l'eau puis rinçage à l'éthanol puis acétone et rinçage

Peser le panier (masse de Sn déposé)

Nettoyage du panier : tremper dans HNO_3 concentré bouillant sous la hotte

$$m_{\text{Cu}_{th}} = V * C * M = 0.04 * 0.025 * 63.55 = 63.55 \text{ mg}$$

$$m_{\text{Sn}_{th}} = V * C * M = 0.004 * 0.025 * 118.71 = 11.8 \text{ mg}$$

III) Synthèse par électrolyse

Préparation des peroxodisulfates Manipulations d'électrochimie BESSON-GUITTON p122

200mL de $(NH_4)_2SO_4$ saturée électrolysée pendant 30min (temps exact) à 5A

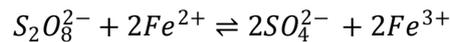
Bécher dans bain de glace, alimentation continue contrôle du courant avec un ampèremètre

Anode (Pt) : $2SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2e^-$

Cathode(Fe) $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

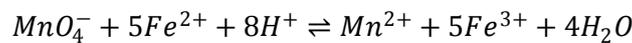
Dosage à faire devant le jury :

5mL de la solution, ajout de 20 mL de sel de Mohr (0.2M)



$$n(S_2O_8^{2-}) = \frac{n(Fe^{2+})}{2}$$

Dosage de l'excès de Fe II par permanganate (0.02M)



$$n(MnO_4^-) = \frac{n(Fe^{2+})_{excès}}{5}$$

$$n(Fe^{2+})_{excès} = n(Fe^{2+})_0 - n(Fe^{2+})$$

$$5n(MnO_4^-) = n(Fe^{2+})_0 - 2 * n(S_2O_8^{2-})$$

$$n(S_2O_8^{2-})_{exp} = \frac{n(Fe^{2+})_0 - 5n(MnO_4^-)}{2} = \frac{C_{Fe^{2+}} * V_{Fe^{2+}} - 5C_{MnO_4^-} * V_{eq}}{2} \quad \text{contenu dans 5 mL}$$

$$n(S_2O_8^{2-})_{th} = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{i * \Delta t}{2F}$$

$$r = \frac{n(S_2O_8^{2-})_{exp}}{n(S_2O_8^{2-})_{th}} = \frac{C_{Fe^{2+}} * V_{Fe^{2+}} - 5C_{MnO_4^-} * V_{eq}}{i * \Delta t} * F * \frac{200}{5}$$

Faire une première électrolyse avant et en faire une deuxième

- Commentaires et questions
- Pourquoi y-a-t-il une odeur d'ammoniac ?

Car NH_4^+ en solution, et H^+ réduits en H_2

- COMMENTAIRE : conclure sur le mauvais rendement

• Commentaires généraux

- Quelle est la différence entre un titrage est un dosage ?
- Qu'est-ce qu'un dosage indirect ?
- Qu'est-ce qu'un dosage en retour ?

MC28 : Corrosion, protection contre la corrosion

Livres : Verdaguer, Cachau, Fosset

Corrosion :

- Boites de pétri
- Diagramme d'Evans

Protection :

- Anode sacrificielle
- Electrodpôt

Passivation :

- Potentiel de Flade
- Anodisation

MC29 : Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL

potentiel E-pH du fer

Détermination de la stoechiométrie du complexe AgNH_3 (Fosset)

MC30 : Conductivité et applications

- Introduction

Conductivité électrique = aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer.

En chimie : ions = porteurs de charge. La conductivité d'un ion est donnée par la loi de Kohlrausch (1874)

$$\sigma_i = z_i \lambda_i C_i$$

Avec λ_i , la conductivité molaire de l'ion, et $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$.

Également, $\vec{j}_i = -\sigma_i \overrightarrow{\text{grad}}\phi = \sigma_i \vec{E}$

I) Caractères généraux

La conductivité d'un électrolyte dépend de plusieurs paramètres

1) De la nature des espèces

Montrer la différence, pour une même concentration, entre *NaCl* et *KCl*, par mesure de σ

2) De la concentration

Montrer σ d'une solution d'*NaCl* auquel on ajoute de l'eau

3) De la température

Montrer σ entre deux solutions d'*NaCl* à deux températures différentes

4) Electrolyte fort ou faible

Ce sont deux types d'électrolytes : montrer la différence entre *CH₃COOH*, et *HCl*

- Commentaires et questions

- COMMENTAIRE : attention à bien rincer la cellule avec la solution utilisée à l'aide d'une pipette pasteur
- Qu'est-ce que λ_0 ?

C'est la conductivité ionique molaire en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, à concentration nulle

- Est-ce que la loi de Kohlrausch est toujours valable ?

Non uniquement pour de faibles concentrations.

- Pourquoi est-ce que H^+ a une σ si élevée ?

A cause de la chaîne de Grotthuss

- Comment fonctionne un conductimètre ?

Courant alternatif à fréquence élevée. La cellule est en quelques sortes un condensateur pour les solutions peu conductrices. C'est une cellule et non une électrode car il n'y a pas d'échange d'électrons entre la cellule et la solution

II) Cellule de Hittorf

Déterminations quantitatives d'un nombre de transport 144 manipulations de Chimie DEFRANCESKI (p34)

Alimentation par générateur de tension jusque 100 V (résistance de la cellule très grande)

Milliampèremètre

2 cellules : anodique (Cu oxydé), cathodique (Cu²⁺ réduit)

Electrolyse pendant 2h, dès l'arrêt, vider le compartiment du milieu puis vider les deux cellules séparément dans des éprouvettes

Cellule de Hittorf = électrolyseur à anode soluble

L'électrolyse démarre dès que ΔE > 0 (fem nulle)

Devant le jury : dosage des Cu²⁺

10mL de la cellule, ajout de KI 5% : $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$

Dosage par K₂S₂O₃ en présence d'empois d'amidon : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

+ une giclée de KSCN (2M) avant la fin du dosage (libère I₂ adsorbé sur CuI)

Complexe à transfert de charge I₂ - amidon (bleu)

Virage du bleu au blanc (précipité CuI)

$$\frac{n_{\text{Cu}}}{2} = n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3}}{2}$$

$$C_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3} * V_{\text{eq}}}{V_{\text{Cu}}}$$

$$\text{Pour chaque compartiment : } n_{\text{Cu}_{\text{comp}}} = C_{\text{Cu}_{\text{comp}}} * V_{\text{comp}}$$

$$n_{\text{Cu}_0} = C_0 * V_{\text{comp}} \text{ dans chaque compartiment}$$

A la cathode, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

$$n_{\text{Cu}_{\text{red}}} = \frac{n_e}{2} = \frac{Q}{2F} \text{ avec } Q = \frac{i * \Delta t}{F}$$

$$n_{\text{Cu}_{\text{cat}}} = n_{\text{Cu}_0} - n_{\text{Cu}_{\text{red}}} + n_{\text{Cu}_{\text{mig}}}$$

A l'anode, $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

$$n_{\text{Cu}_{\text{ox}}} = \frac{n_e}{2} = \frac{Q}{2F}$$

$$n_{Cu_{ano}} = n_{Cu_0} + n_{Cu_{ox}} - n_{Cu_{mig}}$$

$$n_{Cu_{mig}} = \frac{Q}{2F} * t^+$$

$$n_{Cu_{ano}} = C_0 * V_{ano} + \frac{Q}{2F} (1 - t^+)$$

$$t^+ = 1 - (n_{Cu_{ano}} - C_0 * V_{ano}) * \frac{2F}{Q}$$

Dosage et calcul avec le compartiment anodique préalablement, cathodique devant le jury

Cu^{2+} transporte 37% du courant dans la cellule, le reste transporté par SO_4^{2-} : $\lambda_{SO_4} > \lambda_{Cu}$

III) Suivi d'une cinétique

Solvolyse du chlorure de tertiobutyle Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD (p167)

Suivi de la cinétique pendant 15min (mesure de la conductivité à intervalle de temps constant !!)
à T_{amb} (que la première expérience : 25 g d'eau et 1mL de tertiobutyle pour 25 g d'acétone)

Agitation à la baguette entre 2 mesures (pas d'agitation lors de la mesure !)

Faire le même suivi avec le bromure de tertiobutyle

Conducti méthode adaptée car libération de H^+ et Cl^- donc conducti augmente

$$v = k[tBuCl] = k(a - x)$$

$$v = -\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{a - x} = k dt \Rightarrow \ln\left(\frac{a}{a - x}\right) = kt$$

$$\sigma = x(\lambda_H^\circ + \lambda_{Cl}^\circ)$$

$$k(t_2 - t_1) = \ln\left(\frac{a}{a - x_2}\right) - \ln\left(\frac{a}{a - x_1}\right) = \ln\left(\frac{a - x_1}{a - x_2}\right)$$

$$x_1 = a(1 - e^{k(t_2 - t_1)}) + x_2 e^{k(t_2 - t_1)}$$

$$x_1(\lambda_H^\circ + \lambda_{Cl}^\circ) = a(\lambda_H^\circ + \lambda_{Cl}^\circ)(1 - e^{k(t_2 - t_1)}) + x_2(\lambda_H^\circ + \lambda_{Cl}^\circ)e^{k(t_2 - t_1)}$$

$$\sigma_1 = \text{constante} + \sigma_2 e^{k(t_2 - t_1)}$$

Attention : constante si tous les intervalles de temps sont égaux !!

Méthode de Guggenheim tracer de σ_n en fonction de σ_{n+1} : droite de pente $e^{k \cdot \Delta t}$

- Commentaires et questions
- COMMENTAIRE : l'appareil mesure une conductance mais affiche une conductivité, calculée grâce à la constante de la cellule.
- COMMENTAIRE : permet de dire que c'est ordre 1, mais pas de prouver SN_1

IV) Détermination de la concentration micellaire critique

Détermination de la concentration micellaire critique par conductivité Chimie Physique expérimentale FOSSET (p390)

Préparation des solutions et mesure de la conductivité pour les 4 solutions les plus concentrées

Pour la solution à 10^{-2} mol.L⁻¹, on prélève 25 mL à la pipette puis mesure de la conductivité en la diluant de plus en plus avec eau dans une burette (à refaire devant le jury)

Tracer de la conductance ou conductivité en fonction de la concentration : cmc à la rupture de pente (dépend des conditions opératoires)

MC31 : Aménagement fonctionnel en chimie organique

- Introduction

L'aménagement de fonctions est à la base de la synthèse organique. Chaque stratégie de synthèse consiste à ajouter, retirer, ou modifier des fonctions à une base moléculaire. Chaque étape d'aménagement fonctionnel est pensée est mise au point pour arriver au produit désiré.

Je vais présenter plusieurs techniques de modification ou d'ajout de fonctions.

I) Modifications de fonctions

1) Epoxydation de la chalcone (obtention difficile du produit)

Synthesis of epoxidated chalcone derivatives JCE vol 69 (dec 92 p1032)step 3

Dans un erlen :

40 mL acétone, + 0,96g de la chalcone (agiter pour dissoudre)

On ajoute à cette solution 10 mL de méthanol, puis 3 mL d'NaOH 2M.

On ajoute ensuite 1 mL de peroxyde d'hydrogène 30% goutte à goutte à la pipette pasteur ce qui donne une solution trouble.

La solution résultante est agitée pendant 20 min à température ambiante.

En principe ici, on ajoute de l'eau pour faire précipiter le produit (jusqu'à ce que la précipitation soit complète, ~40mL), mais ça cristallise très mal, du coup filtrer tout de suite ?

→filtration

→point de fusion

Pourquoi l'époxydation se fait avec H_2O_2 en milieu basique ? C=C fortement polarisée

Caractérisation par spectre IR

- Commentaires
 - Pourquoi est-ce que l'époxydation se fait avec H_2O_2 ici ?

Car la liaison C=C est très polarisée

2) Réduction d'une cétone (obtention difficile du produit)

The Selective Reduction of meta-nitroacétophenone JCE vol 5 (oct 75 p668)

Partie : réduction par $NaBH_4$ (faire plutôt la réduction par l'étain ?)

Ajout d'éthanol absolu (pas de traces d'eau)

Si $LiAlH_4$ trop réducteur pour utiliser de l'éthanol, autre solvant

Utilisation de spatule et récipient bien secs pour peser NaBH_4

Ajout d'eau : dégagement gazeux de H_2 pour détruire NaBH_4 restant : réaction redox et A/B

no du H dans NaBH_4 (-I) car H plus électronégatif que B

Lors de l'extraction, si pas de démixtion lors de l'ajout d'éther, il faut ajouter de l'eau (même s'il y a une faible démixtion) : l'éthanol étant miscible dans l'eau et l'éther en toutes proportions

Extraction plus efficace par 2 fois 30 mL d'éther plutôt d'une fois 60 mL car le coefficient de partage de l'extraction est le même

Phase orga séchée avec MgSO_4 et passée au rotavap (pas très basse P et as très haute T pour évaporer l'éther puis basse P et haute T pour évaporer l'éthanol)

Attention cristallisation difficile s'il reste un peu de solvant, solution : ajout d'éther, séchage et évaporation

Produit final caractérisé avec son point de fusion (Banc Kofler)

Exploitation spectre IR : disparition bande carbonyle(1700), apparition bande hydroxyle(3300), bande nitro reste (doublet 1300-1500)

3) Acétanilide

Acétanilide Vogel's textbook of practical organic chemistry (p577)

Quantité divisée par 5

Dans un erlen de 250mL, ajout de 100mL d'eau, 3.6mL d'HCl concentré et 4mL d'aniline (aniline insoluble dans l'eau mais ion anilium soluble)

Quand aniline dissous, ajout de 5mL d'anhydride acétique puis IMMEDIATEMENT une solution d'acétate de sodium (11g d'acétate trihydraté dans 20mL d'eau) : l'aniline protoné ne réagit pas avec l'anhydride, l'ajout de l'acétate permet de déprotoner l'ion anilium (même si gamma indirect, déplacement de l'équilibre par un large excès d'acétate) qui libère l'aniline pour réagir avec l'anhydride en milieu homogène

Mélange agité vigoureusement puis refroidi dans la glace

Obtention de cristaux, filtration (si aniline incolore initialement, les cristaux sont bien blancs, si aniline brun, cristaux gris)

Calcul de rendement

- Commentaires et questions
- Quel est le pKa acide acétique/acétate ?

4,75

- Quel est le pKa de l'aniline ?

5,5

II) Ajout de fonctions

Nitration du résorcinol Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD (p137)

1ère étape : sulfonation, le mélange devient blanc laiteux (pas besoin d'oleum, le noyau est enrichi par les hydroxyles)

2ème étape nitration : goutte à goutte de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (attention très lent, garder $T < 10^\circ\text{C}$) → ne pas montrer cette étape ?

Montage d'hydrodistillation à gros cylindre (à la place de l'entraînement à la vapeur), ajout d'eau (avantage hydrodistillation : abaissement température d'entraînement)

L'eau s'évapore (incolore) puis le produit avec l'eau (jaune/orange) cristallise dans le réfrigérant

Fin quand passage de l'eau à nouveau (incolore)

Récupération des cristaux dans le réfrigérant avec de l'eau distillée puis filtration sur Büchner

Caractérisation Tf

MC32 : Construction de squelettes hydrogénocarbonés en chimie organique

- Introduction

La construction du squelette carboné est la première étape d'une synthèse organique, elle va permettre d'avoir les bases pour faire un aménagement fonctionnel par la suite. La construction du squelette peut se faire par la création de liaisons simples C-C, par exemple attaque d'un organomagnésien sur un carbone électrophile ou réaction de Diels-Alder. On peut également créer des liaisons doubles C=C comme une condensation aldolique ou la réaction de Wittig-Horner.

D) Création de liaisons simples C-C

1) Attaque d'un organomagnésien

Préparation du méthyl-2 hexanol-2 Chimie organique expérimentale CHAVANNE p707

Dans l'ampoule 34g de bromobutane dans 50mL d'éther (on peut réduire la quantité d'éther pour gagner du temps)

Garder 2mL de bromobutane mettre dans le ballon pour amorcer la réaction à la baguette puis sous montage à reflux, goutte à goutte de l'ampoule

Refroidissement puis goutte à goutte de 15g d'acétone dans 15mL d'éther (doucement très exothermique), refroidir si nécessaire

Garder à reflux pendant 5 min

Refroidissement puis hydrolyse lentement avec agitation !!!!

Extraction, séchage, évaporateur rotatif

Distillation simple (sorti du composé à 120-130°C)

Caractérisation IR et indice de réfraction

Devant le jury :

- amorçage dans un petit ballon : 1g de Mg recouvert d'éther et 1 cristal de I_2 , ajout de qqes gouttes de bromobutane et gratter le magnésium avec une baguette (permet de retirer la couche d'oxyde pour que le Mg soit en contact du bromobutane)

Disparition de la couleur brune, ébullition de l'éther (réaction exothermique) et la solution noircit

- Hydrolyse : garder un peu de la solution pendant la préparation pour montrer la réaction d'hydrolyse (attention réaction exothermique)
- Extraction par 2*50mL d'éther
- Sécher la phase orga avec $MgSO_4$ et K_2CO_3
- Distillation finale, récupération du produit entre 120 et 130°C
- Premières gouttes à 32°C éther et autres réactifs
- Si $T < 70^\circ C$ l'alcool s'est déshydraté en alcène

caractérisation : indice de réfraction ($n_D^{20} = 1.417$) et spectres IR

- Commentaires et questions

- Comment s'appelle le magnésien ?
- Pourquoi gratter avec la baguette de verre ?
- Pourquoi y a-t-il une couche d'oxyde ?
- A quelle famille appartient Mg ? (Alcalino-terreux)
- A combien boue l'éther ?
- Quelle est la qualité de l'éther ? (anhydre)
- Comment fabrique-t-on de l'éther anhydre ? par tamis moléculaire
- Normalement quel est le montage pour la préparation d'un organomagnésien ?

Atm inerte, garde à chlorure de calcium et ampoule à brome pour ajout des réactifs

- Pourquoi goutte à goutte ?

Goutte à goutte pour éviter que la réaction ne s'emballe et pour éviter le couplage de Würtz

- Pourquoi faut-il utiliser de l'éther anhydre ?

Car le magnésien est très sensible à l'eau

- Pourquoi milieu acide pour l'hydrolyse ?

Hydrolyse acide pour que le milieu ne devienne pas basique lors de la réaction de l'eau avec Mg (consommation de H^+) et pour éliminer $Mg(OH)_2$

Pas trop acide sinon déshydratation et obtention d'alcènes (lesquels ? et lequel est majoritaire?)

- Quelle est la polarisation de la liaison C-Mg ? C-X ?
- Quel est le type de réaction mis en jeu ? addition nucléophile
- Quel produit on obtient ? L'alcoolate avec -MgBr
- Pourquoi reste-t-il du métal ? Car il est en excès
- Pourquoi on hydrolyse ?
- Quel est le pKa de l'alcool ? 15-17
- Alcoolate = base forte ou faible ? Forte
- Comment traiter le Mg restant ? le mettre en milieu acide, attention exothermique
- Lors de l'extraction, pourquoi on ouvre le robinet ? car il y a une suppression
- Quel est le gaz libéré ? de l'éther
- Quelle phase est au-dessus ?
- Pourquoi on fait 2 extractions au lieu d'une ?
- On sèche mais normalement il n'y a pas d'eau ? Il reste des traces car miscibilité partielle
- Pourquoi utiliser du $CaCO_3$? pour éliminer les traces d'acides
- Quel est le danger quand on distille l'alcool ? S'il reste des traces d'acides, on peut le déshydrater
- Quel est le danger quand on distille de l'éther avec un bec électrique ? l'éther est très inflammable, et très volatil, ça peut s'emballer
- Qu'est ce qu'il reste dans le ballon après distillation ?
- Comment on sait quand il faut changer de réceptacle ? la température atteint celle du composé désiré

- Pourquoi on ne distille jamais à sec ? car il peut rester des résidus, comme des restes de peroxyde, etc et ça peut être dangereux lorsqu'ils se concentrent
- Pourquoi en IR on observe une bande large du OH ? à cause des liaisons H
- Quelle source de radiation utilise un appareil IR ? carbure de silicium chauffé

2) Réaction de Diels-Alder

Cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic anhydride Organic Experiments FIESER WILLIAMSON p289

Attention : tout faire sous la hotte (montage et vaisselle)

1ère étape : distillation du dicyclopentadiène (en bouteille le cyclopentadiène se dimérise il faut donc faire une rétro-DA)

Utilisation d'un gros ballon et d'une petite colonne (ballon très peu rempli au dixième, le produit a tendance à beaucoup mousser)

Il ne faut pas dépasser les 40°C

Pendant ce temps, dissoudre 6g d'anhydride maléique dans 20mL d'acétate d'éthyle dans un erlen (agitation + chauffage)

Dans un bain de glace, ajout de 20mL de ligroïne (=éther de pétrole, mélange d'hydrocarbures) Des cristaux d'anhydride apparaissent

Garder à froid ! Ajouter 6mL du cyclopentadiène distillé et garder dans le bain de glace quelques minutes

Chauffer pour dissoudre le solide

Bain de glace et filtration

(Ce n'est pas une recristallisation sinon changement de solvant)

Caractérisation : point de fusion et RMN

- Commentaires et questions
 - Quelle est la réaction de craquage du dimère Cpdiène ? une rétro Diels-Alder
 - Qu'est-ce que la ligroïne ? de l'éther de pétrole
 - Est-ce que c'est un solvant polaire ou apolaire ? apolaire pour solubiliser le Cpdiène
 - Y-a-t-il un intermédiaire réactionnel ? Non c'est un mécanisme concerté
 - Qu'est ce qui contrôle la réaction ? Orbitaire
 - Engendre un mouvement de combien d'électrons ? 6
 - Dessiner le mécanisme 4+2
 - Pourquoi pas 2+2 ? Car cette dernière se fait uniquement par irradiation
 - Quel produit on obtient ? Endo
 - Quelles orbitales interviennent ? La HO du diène et la BV du diénophile
 - Combien y-a-t-il de carbones asymétriques ? 4, donc normalement 2⁴ stéréoisomères, soit 16, mais ici on en observe moins à cause du pont
 - Est-ce que la molécule est chiral ou pas ? Non car la molécule est symétrique. On obtient le méso. Endo et exo sont diastéréoisomères.

- Quel est le principe de la recristallisation ? On cherche à purifier, il faut un réfrigérant, on met le minimum de solvant pour dissoudre le produit à reflux. Quand on a dissous, on refroidit, les impuretés en très petites quantités restent solubles mais pas le produit.

II) Création de liaisons doubles C=C

1) Aldolisation, crotonisation

Chimie organique expérimentale BLANCHARD p284

Attention ordre des réactifs très important, il ne faut pas que l'acétone effectue une cétoaldisation sur elle-même (le cinnamaldéhyde n'a pas de H en alpha, il ne peut pas réagir sur lui-même)

4mL de cinnamaldéhyde dans 25mL d'EtOH (95%) dans erlen

Agitation continue

Ajout de 25mL de soude

Ajout de 1mL d'acétone

15min d'agitation, filtrer, lavage à l'acétone

Point de fusion (souvent mauvais, reste des produits qui n'ont pas réagi)

Cinnamaldéhyde carbonyle le plus réactif

Déshydratation facilitée par la conjugaison

Produit trans maj (état de transition de plus basse énergie)

Produit obtenu jaune

- Commentaires et questions
 - Ethanol à 95 %, c'est quoi les 5% restants ? De l'eau
 - Pourquoi ? Car il y a un azéotrope à 95-5
 - Est-ce que l'ordre d'ajout des réactifs est important ? Oui car en milieu basique, l'acétone peut réagir sur elle-même
 - Quelle est la première étape de la réaction ? La formation de l'énolate
 - Quel est le pKa du H en alpha d'une cétone ? 20
 - Le pKa de HO- ? 14
 - La cétone est majoritaire mais on consomme l'énolate, donc on déplace l'équilibre cétoénolique
 - Dessiner le mécanisme au tableau
 - Autre site possible ? Oui 1-4, mais ici 1-2, c'est une E₂
 - Normalement, quelle élimination ? Une E_{1CB}
 - Quelle est la stéréochimie finale ? Le E est majoritaire mais pas 100% car il y a une libre rotation
 - Points de fusion : On peut tomber loin car il y a beaucoup d'impuretés (Z, E etc)
 - Est-ce que les impuretés font diminuer ou augmenter le T_f ? Ça le fait diminuer

2) Réaction de Wittig Horner

Réaction de Wittig Horner BUP n°929 vol 104 (dec 2010 p 14)

Multiplier la quantité par 2

Dans un petit ballon : 5,6g de phosphonoacétate de triéthyle + 5,8g de K_2CO_3 + 5mL d'eau (agitation pour dissoudre le carbonate au max)

Ajout de 2,2g de benzaldéhyde (autour du goulot de la bouteille de benzaldéhyde : dépôt blanc => acide benzoïque dû à l'oxydation)

Montage à reflux avec un bain d'huile et agitateur magnétique pendant 2h (110-115°C) (Le mélange n'est pas homogène)

Refroidissement

Dissolution de la suspension par ajout d'eau (environ 10mL) (suspension=Phosphonate)

Extraction par 3 fois 10mL d'éther (rincer ballon)

Si suspension ou émulsion à la surface ajout d'une solution de NaCl à 10%

Sécher avec $MgSO_4$

Evaporateur rotatif

Produit final : cinnamate d'éthyle

Caractérisation par RMN et IR

- Commentaires et questions
 - Quel est le pKa de l'hydrogènocarbonate ?
 - Benzaldéhyde présente des traces blanches, qu'est-ce que c'est ? Une oxydation en acide carboxylique
 - Qu'est-ce qu'on redissous ? Le phosphonate
 - Avantages de Wittig horner par rapport à Wittig ? Le phosphonate est soluble dans l'eau
 - A quoi sert NaCl ? Sert à relarguer
 - C'est quoi le relargage ? Diminuer les produits orga dans l'eau

- Commentaires généraux

- Manque de rendements
- Indice de réfraction

MC33 : Synthèses mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction

I) Réduction

Réduction de la metanitrocatophénone par NaBH₄ et Sn JCE vol 52 , n°10 , octobre 75 , p668

II) Oxydation

1) Oxydation de l'isoborneol

Oxydation de l'isoborneol, Experimental Organic chemistry, D. R. Palleros, John Wiley and Sons p 456

2) Synthèse de l'oxalate ferrique

Synthèse de l'oxalate ferreux puis oxydation, mode op en documents

C'est un condensé de :

BUP, vol 90, n°785, p 1125, juin 1996

BUP, vol 92, n°805(2), p 131, juin 1998

Mais avec des conditions un peu différentes car l'original vient des manuels d'expériences de l'UNESCO

- Synthèse de l'oxalate ferreux
 - 60 cm³ d'eau chaude (60 – 70 °C) + 5 cm³ d'H₂SO₄ 1/5 (en volume) + 15 g de sel de Mohr.
 - Ajouter 75 cm³ d'une solution d'acide oxalique à 10 g/100 cm³.
 - Chauffer doucement jusqu'à la température d'ébullition : un précipité jaune d'oxalate ferreux apparaît.
 - Laisser décanter et éliminer la solution surnageante.
 - Ajouter 50 cm³ d'eau chaude (60 °C), agiter, décanter puis filtrer sous vide.
 - Laver le solide jaune avec 50 cm³ d'eau chaude, puis avec 50 cm³ d'acétone.
 - Laisser l'aspiration se poursuivre pendant 5 min.
 - Sécher et peser le produit obtenu.

Possibilité de doser : voir le mode op en document oxalates de fer

- Synthèse de l'oxalate ferrique

Reprendre l'oxalate ferreux obtenu à la manipulation précédente (environ 6 g)

- Dissoudre dans 30 cm³ d'une solution chaude (60 – 70 °C) contenant 10 g de K₂C₂O₄, H₂O
- Ajouter lentement, en agitant constamment et en maintenant la température inférieure à 40 °C, 25 cm³ d'H₂O₂ à 20 volumes.
- Chauffer et amener à ébullition : un précipité de Fe(OH)₃ apparaît.
- Faire disparaître le précipité de Fe(OH)₃ en ajoutant 20 cm³ d'H₂C₂O₄ à 10 g/100 cm³ ; terminer en ajoutant goutte à goutte et en agitant énergiquement la solution

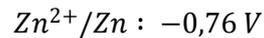
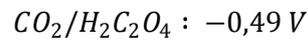
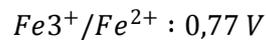
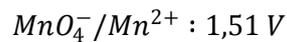
d' $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ jusqu'à disparition complète du précipité. Pendant cette addition, la température est maintenue au voisinage de l'ébullition (il faut éviter un excès d' $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

- Ajouter 30 cm^3 d'éthanol (prudence !!); si des cristaux apparaissent, les redissoudre en chauffant doucement.
- Laisser reposer 1 h (au moins) à l'abri de la lumière.
- Filtrer sous vide et laver les cristaux avec 40 cm^3 d'un mélange 1/1 d'éthanol – eau puis avec 30 cm^3 d'acétone. Laisser l'aspiration se poursuivre pendant 5 min.
- Sécher et peser le produit obtenu et le conserver à l'abri de la lumière.

Possibilité de doser : voir le mode op en document oxalates de fer

- Données

E° des couples redox mis en œuvre :



III) Dismutation

Cannizzaro – Blanchard

Si on a le temps

Electrolyse des sulfates ??

MC34 : Utilisation d'éléments métalliques en chimie organique

Mg (organomagnésien)

Al (acylation)

Sn (réduction)

MC35 Utilisation d'hétéroéléments du bloc p en chimie organique (azote, oxygène et halogènes exclus)

I) Acylation de Friedel Crafts

Préparation de la méthyl-4-acétophénone *Chimie organique expérimentale CHAVANNE (p525)*

Mode opératoire avec le chlorure d'acétyle

Montage à reflux, tricol avec ampoule à brome d'un coté et thermomètre de l'autre, bain marie

8g de chlorure d'aluminium dans 25 ml de toluène sec (pas d'eau)

Sous vive agitation, ajout via l'ampoule de 4g de chlorure d'acétyle ($T < 45^{\circ}\text{C}$)

Maintenir T° à $45-50^{\circ}\text{C}$

Hydrolyse : contenu du ballon dans un bécher contenant 20g de glace avec 15 mL d'HCl concentré (sous la hotte)

Décantation, extraction avec toluène

Laver phase orga avec une solution de 10% de soude puis avec H_2O jusque la neutralité

Evaporateur rotatif

Indice de réfraction $n_D^{20} = 1.533$

Spectres IR et RMN

II) Réduction du groupe nitro par l'étain

Réductions sélectives du méta-nitroacétophénone *JCE vol 5 (oct 75 p668)*

par Sn/HCl (multiplier la quantité par 2)

Montage à reflux pendant 1h30 : 2g de metanitroacétophénone + 4g d'étain avec un mélange 29mL eau/ 11mL HCl concentré

L'ajout de Sn dans HCl entraîne un dégagement de H_2

Réducteur : Sn oxydé en Sn^{4+}

Contenu du ballon filtré puis ajout de 24mL de soude (40%) en agitant et dans un bain de glace

Précipitation du produit en milieu basique due à la déprotonation du NH_3^+ (précipité jaune ou grisâtre)

Filtration et lavage à l'eau

Produit final caractérisé avec son point de fusion (Banc Kofler : $T_f = 96-97^{\circ}\text{C}$)

Exploitation spectre IR : apparition bande amine (doublet 3200), bande carbonyle reste (1700), disparition bande nitro (doublet 1300-1500)

III) Utilisation d'ylures

1) Ylure de phosphonium

Réaction de Wittig Horner *BUP n°929 vol 104 (dec 2010 p 14)*

Multiplier la quantité par 2

Dans un petit ballon : 5,6g de phosphonoacétate de triéthyle + 5,8g de K_2CO_3 + 5mL d'eau (agitation pour dissoudre le carbonate au max)

Ajout de 2,2g de benzaldéhyde (autour du goulot de la bouteille de benzaldéhyde : dépôt blanc => acide benzoïque du à l'oxydation)

Montage à reflux avec un bain d'huile et agitateur magnétique pendant 2h (110-115°C) (Le mélange n'est pas homogène)

Refroidissement

Dissolution de la suspension par ajout d'eau (environ 10mL) (suspension = Phosphonate)

Extraction par 3 fois 10mL d'éther (rincer ballon)

Si suspension ou émulsion à la surface ajout d'une solution de NaCl à 10%

Sécher avec $MgSO_4$

Evaporateur rotatif

Produit final : trans cinnamate d'éthyle

Caractérisation par RMN et IR

- Commentaires et questions
 - Quel est le pKa de l'hydrogènocarbonate ?
 - Benzaldéhyde présente des traces blanches, qu'est-ce que c'est ? Une oxydation en acide carboxylique
 - Qu'est-ce qu'on redissous ? Le phosphonate
 - Avantages de Wittig horner par rapport à Wittig ? Le phosphonate est soluble dans l'eau
 - A quoi sert NaCl ? Sert à relarguer
 - C'est quoi le relargage ? Diminuer les produits orga dans l'eau

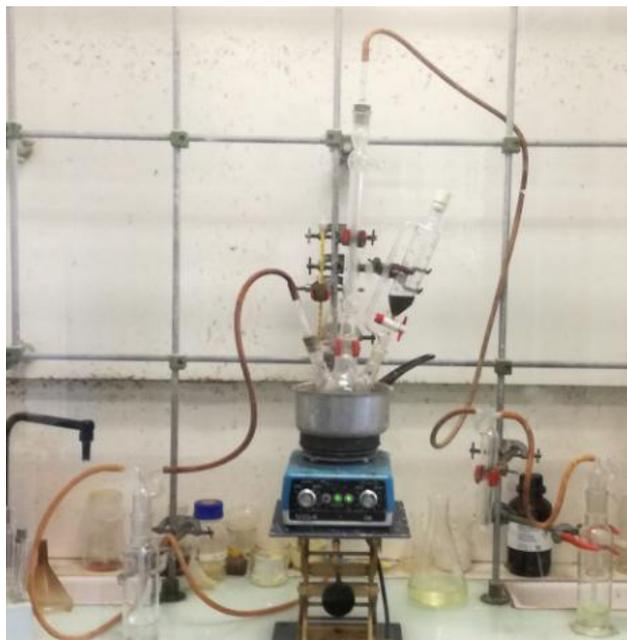
2) Ylure de sulfonium

Le maïs source possible de nouveaux polymères *BUP n°901 vol 102 (fev 2008 p285)*

Faire la 2ème étape seulement

Montage à reflux avec ballon tricol contenant 4.08g de triméthylsulfonium, 40mL d'acétonitrile, 0.1mL d'eau et 7.9g de potasse arrivée d'air avec bulleur, ampoule à brome bouchée contenant la solution de 1.75mL de furfural dans 20mL d'acétonitrile

Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à eau (pas besoin de faire circuler de l'eau) bouché laissant passer un tuyau relié à un flacon de garde et un flacon laveur (contenant de l'eau de javel)



Mélange agité à 40°C pendant 15 min

Puis ajout goutte à goutte du furfural

Agitation à 40°C pendant 45 min

Filtrer le mélange

Laver avec 15 mL d'éther

Récupérer le filtrat et évaporateur rotatif (élimination de l'éther, du diméthylsulfure et de l'acétonitrile)

MC36 : Réactions péricycliques

Cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic anhydride Organic Experiments FIESER WILLIAMSON p289

Réarrangement sigmatropique d'un éther Chimie organique expérimentale BLANCHARD p202

MC37 : Activation de fonctions en chimie organique

MC38 : Réactions sélectives

I) Réactions chimiosélectives

Réductions sélectives du méta-nitroacétophénone JCE vol 5 (oct 75 p668)

- 1) Par Sn/HCl (la plus longue 1'30 de reflux : 2 manips à lancer ou lancer 2 fois plus)

L'ajout de Sn dans HCl entraîne un dégagement de H₂

Réducteur : Sn oxydé en Sn⁴⁺

Précipitation du produit en milieu basique due à la déprotonation du NH₃⁺

Produit final caractérisé avec son point de fusion (Banc Kofler)

Exploitation spectre IR : apparition bande amine (doublet 3200), bande carbonyle reste (1700), disparition bande nitro (doublet 1300-1500)

- 2) Par NaBH₄

Ajout d'éthanol absolu (pas de traces d'eau)

Si LiAlH₄ trop réducteur pour utiliser de l'éthanol, autre solvant

Utilisation de spatule et récipient bien secs pour peser NaBH₄

Ajout d'eau : dégagement gazeux de H₂ pour détruire NaBH₄ restant : réaction redox et A/B

Lors de l'extraction, si pas de démixtion lors de l'ajout d'éther, il faut ajouter de l'eau : l'éthanol étant miscible dans l'eau et l'éther en toutes proportions

Phase orga séchée avec MgSO₄ et passée au rotavap (pas très basse P et as très haute T pour évaporer l'éther puis basse P et haute T pour évaporer l'éthanol)

Attention cristallisation difficile s'il reste un peu de solvant, solution : ajout d'éther, séchage et évaporation

Produit final caractérisé avec son point de fusion (Banc Kofler)

Exploitation spectre IR : disparition bande carbonyle(1700), apparition bande hydroxyle(3300), bande nitro reste (doublet 1300-1500)

II) Réactions régiosélectives

2 possibilités :

Nitration du résorcinol Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD (p137)

1ère étape : sulfonation, le mélange devient blanc laiteux (pas besoin d'oleum, le noyau est enrichi par le les hydroxyles)

2ème étape nitration : goutte à goutte de HNO₃/H₂SO₄

Montage d'hydrodistillation à gros cylindre (à la place de l'entraînement à la vapeur), ajout d'eau (avantage hydrodistillation : abaissement température d'entraînement)

L'eau s'évapore (incolore) puis le produit avec l'eau (jaune/orange) et cristallise dans le réfrigérant

Fin quand passage de l'eau à nouveau (incolore)

Récupération des cristaux dans le réfrigérant avec de l'eau distillée puis filtration sur Büchner

Caractérisation Tf

- Déshydratation du méthyl-2cyclohexanol Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD (p193)

Montage de distillation : réaction dans le ballon puis distillation des produits (Teb proches), passage de l'eau produite également

Le réactif ne passe pas (Teb trop élevée due aux liaisons H)

Lavage à la soude : précaution si acide passe

Dégazement lors de l'extraction due à la réaction exothermique AB qui augmente la tension de vapeur saturante et donc la surpression

Si utilisation d'un montage à reflux ? alcool, alcènes et eau dans le même milieu, formation d'alcool, le 2méthylcyclohexanol et le 1méthylcyclohexanol

Test pour présence d'un alcène : eau de brome

Phase orga séchée avec $MgSO_4$

Caractérisation par CPG

III) Réactions stéréosélectives

3 possibilités :

Décarboxylative elimination of 2,3 dibromo 3 phenylpropanoic acid JCE vol 68 (jun 91 p515) 2 manip

- Dans le butanone : obtention de Z seul (reflux pendant plus d'une heure) : pendant la préparation
- Dans l'eau : obtention de E majoritaire : pendant la préparation et seulement extraction devant le jury

Surpression dans l'ampoule, l'échauffement des liquides lors de l'agitation suffit à vaporiser l'éther

Caractérisation des produits en CPG

Bien connaître les mécanismes et explications sur la stéréosélectivité

- The determination of the stereochemistry of erythro-1,2-diphenyl-1,2-ethanediol JCE vol 60 (dec 83 p1064)
- Diels Alder Organic Experiment FIESER (p)

IV) Précipitation sélective des sulfures (?)

MC39 : Utilisation du fonds chiral en stratégie de synthèse

Resolution of Racemic Phenylsuccinic Acid Using (-)-Proline as a Resolving Agent JCE vol74 n°10 oct 1997 p1226

Réduction du (+)-camphre par NaBH₄ (Florilège Daumarie)

Les carottes sont cuites BUP 944 vol 106 mai 2012 p587

Liste des manipulations

Acétanilide, 16, 59
Acylation de Friedel Crafts, 8
Aldolisation crotonisation, 64
Cannizzaro, 67
Chromatographie, 25
Cinétique bromate-bromure, 32
Cinétique persulfate-iodure, 32
Cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic anhydride, 63
Constante de formation de I_3^- , 25, 29
Constante de partage de I_2 , 25
Courbes $i=f(E)$, 49
Dean-Stark, 39
Décarboxylative elimination of 2,3 dibromo 3 phenylpropanoic acid, 22, 75
Détermination de la concentration micellaire critique par conductivité, 25, 56
Détermination de l'enthalpie de l'autoprotolyse de l'eau, 29
Détermination du pJ_i de deux indicateurs colorés, 29
Déterminations quantitatives d'un nombre de transport, 55
Diagramme d'Evans fer-zinc, 10
Diagramme potentiel-pH du fer, 9
Dosage conductimétrique, 42
Dosage potentiométrique à courant imposé, 49
Dureté d'une eau minérale, 5
Electrogravimétrie, 50
Enthalpie standard de réaction, 29
Esterification, 40
Estérification, 38
Etude de l'équilibre céto-énolique, 21
Exterification, 39
Extraction de l'acide propanoïque, 23
Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle, 32
Influence de la température sur la fem d'une pile, 29
Nitration du résorcinol, 59, 74
Oxydation du Magnésium, 4
Potentiel de Flade, 10, 49
Préparation de la méthyl-4-acétophénone, 69
Préparation des peroxodisulfates, 50
Préparation du méthyl-2hexanol-2, 61
Préparation du méthyl-2-hexanol-2, 6
Produit de solubilité, 29
Protection cathodique par anode sacrificielle, 5
Réaction de Wittig-Horner, 64
Réactions sélectives du méta-nitroacétophénone, 74
Réduction de la métanitoacétophénone, 66
Réduction du métanitoacétophénone, 69
Solvolysé du chlorure de tertiobutyle, 20, 56
Stœchiométrie du complexe ophen-fer, 11

Suivi pH-métrique, 42
Synthèse de l'oxalate ferreux, 12
Synthèse de l'oxalate ferreux puis oxydation, 66
Synthèse du cinnamate de méthyle, 45
Synthèse et étude des spectres électroniques de complexes oxalato-métal III, 12, 17
Synthesis of epoxidated chalcone derivatives, 58
The selective reduction of meta nitroacetophenone, 58
Wittig-Horner, 70
Ylure de phosphonium, 70

Liste en sommaire

Oxydation du Magnésium L'oxydoréduction SARRAZIN-VERDAGUER p77	4
Protection cathodique par anode sacrificielle L'oxydoréduction SARRAZIN-VERDAGUER p296	5
Dureté d'une eau minérale Des expériences de la famille Acide-Base CACHAU p253	5
Préparation du méthyl-2 hexanol-2 Chimie organique expérimentale CHAVANNE p707	6
Préparation de la méthyl-4-acétophénone Chimie organique expérimentale CHAVANNE (p525)	8
Diagramme potentiel-pH du fer SARRAZIN-VERDAGUER page 119	9
Diagramme d'Evans Fer-Zinc SARRAZIN-VERDAGUER page 293.....	10
Potentiel de Flade SARRAZIN-VERDAGUER page 237 (mode op fourni en documents).....	10
Stœchiométrie du complexe ophen-fer SARRAZIN-VERDAGUER page 87	11
Synthèse et étude des spectres électroniques de complexes oxalato-métal III, chimie physique expérimentale FOSSET p201	12
Synthèse de l'oxalate ferreux (mode op fourni en document)	12
Préparation de la méthyl-4-acétophénone Chimie organique expérimentale CHAVANNE (p525)	16
Acétanilide Vogel's textbook of practical organic chemistry (p577)	16
Synthèse et étude des spectres électroniques de complexes oxalato-métal III, chimie physique expérimentale FOSSET p201	17
Solvolyse du chlorure de tertibutyle Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD p167	20
Etude de l'équilibre céto-énolique Chimie organique expérimentale BLANCHARD p278	21
Décarboxylativeelimination of 2,3 dibromo 3 phenylpropanoïcacid JCE vol 68 (jun 91 p515).....	22
Extraction de l'acide propanoïque Chimie organique expérimentale CHAVANNE p152	23
Mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie Chimie physique expérimentale FOSSET p372 ...	25
Constante de partage de I ₂ Travaux Pratiques DAUMARIE p15	25
Constante de formation de I ₃ ⁻ Travaux Pratiques DAUMARIE p15.....	25
Détermination de la concentration micellaire critique par conductivité Chimie Physique expérimentale FOSSET (p390).....	25
Détermination de l'enthalpie de la réaction $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ Des expériences de la famille Acide-Base CACHAU p129	29
Produit de solubilité de PbI ₂ et enthalpie standard de réaction CACHAU.....	29

Constante de formation du complexe I_3^- L'épreuve de travaux pratiques à l'oral des concours DAUMARIE p15	29
Influence de la température sur la fem de la pile $Zn Zn^{2+} :: Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} Pt$. Détermination de grandeurs thermodynamiques Chimie inorganique et générale BRENON-AUDAT (p127)	29
Détermination du pK_a de deux indicateurs colorés Des expériences de la famille acide-base CACHAU (p132)	29
Cinétique bromate – bromure : JCE vol 47, n° 11, Novembre 1970, p775	32
Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle – Blanchard	32
Cinétique persulfate – iodure – 100 Manips	32
Chimie organique expérimentale – BLANCHARD – page 187, équilibre d'estérification	38
La chimie expérimentale 2, Chimie organique et minérale – R-BARBE et JF LE MARECHAL p86,	
Déplacement d'équilibre par élimination de l'eau formée	39
Pas de mode opératoire, estérification avec distillation de l'ester formé	40
Suivi pH-métrique du dosage de H_3PO_4 0,1 M par NaOH 0,1 M	42
Dosage de NH_4Cl 0,1 M par NaOH 0,1 M : conductimétrie	42
Synthèse du cinnamate de méthyle, JCE vol 63, n°1, Janvier 86, p62, en document : « JCE_mushroom.pdf »	45
Courbes $i=f(E)$ (mode op fourni en document)	49
Dosage potentiométrique à courant imposé (mode op fourni en document)	49
Potentiel de Flade (mode op fourni en document)	49
Electrogravimétrie (mode op fourni en document)	50
Préparation des peroxydisulfates Manipulations d'électrochimie BESSON-GUITTON p122	50
Déterminations quantitatives d'un nombre de transport 144 manipulations de Chimie DEFRANCESKI (p34)	55
Solvolyse du chlorure de tertiobutyle Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD (p167)	56
Détermination de la concentration micellaire critique par conductivité Chimie Physique expérimentale FOSSET (p390)	57
Synthesis of epoxidated chalcone derivatives JCE vol 69 (dec 92 p1032)step 3	58
The Selective Reduction of meta-nitroacétophenone JCE vol 5 (oct 75 p668)	58
Acétanilide Vogel's textbook of practical organic chemistry (p577)	59
Nitration du résorcinol Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD (p137)	59
Préparation du méthyl-2 hexanol-2 Chimie organique expérimentale CHAVANNE p707	61
Cis-Norbornene-5,6-endo-dicarboxylic anhydride Organic Experiments FIESER WILLIAMSON p289	63
Chimie organique expérimentale BLANCHARD p284	64

Réaction de Wittig Horner BUP n°929 vol 104 (dec 2010 p 14)	64
Réduction de la metanitrocatophénone par NaBH ₄ et Sn JCE vol 52 , n°10 , octobre 75 , p668	66
Synthèse de l'oxalate ferreux puis oxydation, mode op en documents	66
Cannizzaro – Blanchard	67
Réductions sélectives du méta-nitroacétophénone JCE vol 5 (oct 75 p668).....	74
Nitration du résorcinol Chimie Organique Expérimentale BLANCHARD (p137)	74
Décarboxylativeelimination of 2,3 dibromo 3 phenylpropanoic acid JCE vol 68 (jun 91 p515) 2 manip	75