Plans de leçons et montages
Agrégation de Physique-Chimie (option physique)
Session 2019

Jules FILLETTE

18 juin 2019

Table des matières

I Leçons de Chimie **5**

1 Chimie et couleur (L) **9**

2 Séparations, purifications, contrôles de puretés (L) **13**

3 Polymères (L) **17**

4 Chimie durable (L) **19**

5 Synthèses inorganiques (L) **23**

6 Stratégies et sélectivités en synthèses organiques (L) **27**

7 Dosages (L) **29**

8 Cinétique et catalyse (L) **33**

9 Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique (L) **37**

10 Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques (L) **41**

11 Capteurs électrochimiques (L) **45**

12 Molécules de la santé (L) **49**

13 Stéréochimie et molécules du vivant (L) **51**

14 Acides et Bases (L) **55**

15 Liaisons chimiques (L) **59**

16 Solvants (CPGE) **63**

17 Classification périodique (CPGE) **67**

18 Solides cristallins (CPGE) **71**

19 Corps purs et mélanges binaires (CPGE) **75**

20 Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE) **79**

21 Détermination de constantes d'équilibre (CPGE) **83**

22 Cinétique homogène (CPGE) **85**

23 Évolution et équilibre chimique (CPGE) **87**

24 Diagrammes potentiel-pH (construction exclue). (CPGE) **91**

25 Optimisation d'un procédé chimique (CPGE) **95**

26 Corrosion humide des métaux (CPGE) **99**

27 Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE) **103**

28 Solubilité (CPGE) **107**

29 Cinétique électrochimique (CPGE) **111**

Bibliographie **115**

Première partie

Leçons de Chimie

Questions autour des valeurs de la république

- En quoi la démarche scientifique permet-elle de former les citoyens ? (LC1)
- Comment lutter contre les stéréotypes homme/femme en sciences (LC1bis)
- Lors d'un TP au lycée, est-ce un problème si tous les élèves n'ont pas le même sujet ?
- La solution préparée à partir des bonbons schtroumpf est-elle buvable ? (LC7)
- Lors d'un TP sur les ondes ultra-sonores des élèves vous disent qu'ils ont peur, c'est dangereux, un élève saigne du doigt. Comment réagissez-vous ? (LC7)
- Vous êtes enseignant au lycée, et un collègue décide de ne pas suivre le changement de programme lié à la réforme. Que faites-vous (LC10)
- Vous reprenez un élève pour une raison quelconque, il vous répond et lance que de toute façon la physique-chimie ne lui servira à rien dans la vie. Que répondez-vous ? (LC13)
- La démarche scientifique vous semble-t-elle être une modalité didactique propice pour véhiculer les valeurs de la République (LC14)
- Un élève vient vous voir, et vous dit qu'il a lu sur internet que la Terre était plate. Il vous dit qu'il est d'accord avec les arguments avancés. Comment réagissez-vous ? (LC28)
- Vous venez de faire un bref rappel sur l'histoire des sciences avant un cours sur le modèle de l'atome. Un élève vous interpelle et vous demande à quoi cela sert de faire des sciences si on est jamais sûr des théories que l'on utilise. (LC28bis)

LC n° 1 : Chimie et couleur (L)

NIVEAU : LYCÉE

C'est une leçon qui est tout à fait cohérente avec le programme de première S. A noter que c'est une leçon plutôt de début d'année et qu'à ce stade on ne peut demander que des choses assez élémentaires en prérequis.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- CCM des épinards, pas de référence mais protocole détaillé dans l'encart ci-dessous.
- Synthèse de l'indigo, dans [6] JFLM2, p. 136.
- Dosage par étalonnage de la tartrazine, pas de référence - Aussi possible de le faire avec des bonbons schtroumpf
- Choux rouge. Voir [13] et infos en bonus de la LC14.

PRÉREQUIS :

- Formule topologique, nommenclature des molécules organiques, notion de conjugaison
- Lien entre la couleur et la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique
- Tableau d'avancement, réactif limitant (c'est au programme de PS, donc il y éventuellement conflit avec cette leçon, attention) - Pas forcément utile !
- Chapitre sur les acides et les bases, notion de pH

PLAN :

1. Extraction et synthèse d'espèces colorées
2. Solutions colorées, notion d'absorbance
3. Origine de la couleur des molécules organiques

BIBLIOGRAPHIE :

- [6] J.-F. Le Maréchal, tome 2.
- [8] A.-S. Bernard, Techniques expérimentales. Ça sert toujours !
- [15] *Chimie des couleurs et des odeurs*, M. Capon.
- [40] Sirius 1reS
- Hachette, PS (2011)

IDÉES À FAIRE PASSER :

L'interaction chimie et couleur se fait dans deux sens : d'une part la chimie permet d'extraire et de comprendre la coloration des objets (on pourra faire mention aussi des teintures et du procédé pour faire tenir l'indigo sur les jeans, cf. [6]) ; d'autre part la couleur sert en chimie pour l'analyse des composés, c'est la spectroscopie visible, et la notion d'absorbance.

Introduction :

Expérience : (Référence internet) Broyer quelques feuilles d'épinard dans un mortier avec du sable de Fontainebleau puis ajouter 10 mL d'éthanol absolu. Déposer 6 à 10 gouttes sur une CCM pour obtenir une tâche bien foncée d'environ 2 mm de diamètre avec comme éluant 40% d'éther de pétrole et 60% de diethylether. **ATTENTION !** La réaction est photosensible : si on veut présenter la CCM au jury, il faut bien la mettre à l'abri de la lumière en attendant. Faire constater que l'on voit apparaître plusieurs tâches de couleurs différentes et non une seule tâche verte comme on aurait pu s'y attendre (idéalement, prendre une photo ou projeter la CCM par un moyen quelconque). Dans tous les cas, même pour cette expérience qualitative **il faut faire la CCM proprement** : dépôt ponctuel, trait fin au crayon etc... Voir le chapitre associé de [8] pour lever tout doute. Photo à mettre sur **slide** idéalement !

On voit que la couleur est quelque chose de plus compliquée qu'il n'y paraît (celle des épinards n'est pas due qu'à une unique molécule mais à un mélange de plusieurs) et cela pose une première question : quelles sont les techniques disponibles en chimie pour créer des objets colorés ?

1 Extraction et synthèse d'espèces colorées

1.1 Pigments ou colorant ?

Définitions des deux termes et **exemples** (voir [40]). Différence pour le cours de cette leçon : le premier est un solide en suspension (donc micrométrique sinon il coulerait), le second est dissout en solution. Indépendamment de cela, on distingue deux voies principales pour obtenir une espèce colorée : l'extraction ou la synthèse.

1.2 Extraction d'espèces colorées

Bref aspect historique (in [15]) : c'était le moyen le plus simple d'obtenir une couleur... A condition qu'elle soit disponible naturellement! cf. les épinards du début. Donner d'autres exemples. Les techniques usuelles sont présentées dans [40], p.102. On peut ajouter les termes pressage, infusion, macération. Sans oublier l'étape d'extraction par filtrage, essorage ou extraction liquide-liquide. Exemple de colorants : Jaune-orangé du safran, vert de la chlorophylle, teintes rouge, orange ou jaune des caroténoïdes. Exemples de pigments : bleu indigo (indigotier) ou pastel (Guède), noir de carbone, Laque de garance (rouge).

Problème des espèces colorées naturelles : coûteux, peu stable dans le temps, compliqués à accrocher sur leur support... D'où l'intérêt des voies de synthèse!

1.3 Synthèse d'espèces colorées

Historiquement une révolution! (voir le paragraphe sur l'Allemagne et l'indigo, dans [15], p.18) - Premier composé synthétisé = pourpre d'aniline, en 1856, par Sir W. H. Perkin. On illustre ici avec une synthèse importante dans l'histoire des colorant (jean!), celle de l'indigo :

Expérience : Synthèse de l'indigo [6], p.136. Protocole sur **slide**, pas de soucis a priori avec le protocole. On présente l'ajout d'hydroxyde de sodium en prenant les précautions adéquates à la manipulation d'une réaction exothermique, puis le séchage sur Büchner - La question se pose sur le choix du solvant vu que le filtrat est bleu (indigo dans l'eau...) mais ce serait probablement pire avec un autre solvant. On peut quantifier la quantité dissoute en dosant le filtrat.

On présente trois étapes : transformation, traitement et identification (transition) ...

Transition : On cherche un moyen de déterminer si l'espèce obtenue est bien de l'indigo. Est-ce que la couleur peut nous y aider? (à l'œil nu ça à l'air bon...)

---

2 Caractérisation des solutions colorées

2.1 Notion d'absorbance

Modification de la couleur perçue = modification de la lumière, donc du rayonnement électromagnétique. Si on envoie un rayon connu et qu'on regarde l'influence de la solution on peut caractériser la couleur : voir **slide** et cercle des couleurs complémentaires. Définition de l'absorbance (voir [40], p.119).

2.2 Spectre d'absorption - Caractérisation d'une espèce

Présentation qualitative de la spectroscopie sur **slide**.

Expérience : Montrer un spectre avec juste la cuve et le solvant (après avoir fait le blanc évidemment tout est à zéro...), puis le spectre avec une solution d'indigo dissout dans le dichlorométhane [L'utilisation du dichlorométhane est inévitable ici pour dissoudre l'indigo, prohibée avec des élèves!].

Comparer au spectre du commercial, ou à un spectre trouvé dans la littérature. Là c'est bon : **le spectre est caractéristique de la molécule**. A l'œil on a l'impression que la couleur est plus ou moins marquée selon la quantité d'indigo dans la solution. Est-ce que ça se vérifie expérimentalement?

2.3 Loi de Beer-Lambert - Caractérisation de la concentration

On va mener l'étude avec la tartrazine (jaune).

Expérience : Faire une dilution propre d'une solution de tartrazine pour obtenir une solution de concentration connue. Tracer son spectre. Trouver le λ_{max} de la tartrazine et expliquer pourquoi c'est important de le faire.

Présenter la courbe d'étalonnage déjà faite (réaliser des solutions de concentration entre $7,7.10^{-6}$ mol.L^{-1} et $3,87.10^{-6}$ mol.L^{-1} de tartrazine, dans l'eau. Wikipédia donne une valeur de coefficient d'absorption molaire de 23000 L.mol^{-1}.cm^{-1} à une longueur d'onde de 425 nm, mais on ne peut pas vraiment comparer les valeurs d'extinction molaires à celles tabulées) puis :

Expérience : Ajouter un point sur la courbe d'étalonnage.

On constate qu'effectivement l'absorbance dépend de la concentration, la dépendance étant clairement linéaire. On affirme alors la loi de Beer-Lambert (voir [40], p.119-120). Mentionner l'application au dosage par étalonnage.

Transition : Reste une question qu'on a jusque là pas du tout abordée : d'où vient la couleur des molécules ?

---

3 Origine de la couleur des molécules organiques

3.1 Origine structurelle

Définir les liaisons conjuguées. Les repérer sur quelques molécules (voir **slide**) et faire le lien entre celles qui sont colorée et celles qui ne le sont pas. Toujours sur **slide**, étudier le comportement en longueur d'onde des cyanines et affirmer les résultats de [40], p.103. On peut aussi montrer l'influence des groupes caractéristiques [40], p.104.

3.2 Les autres facteurs

On peut parler ici, selon le temps, du pH, de la nature du solvant, de la température, de la lumière ... voir [40], p.104.

Expérience (éventuellement) : Utiliser une décoction de choux rouge comme indicateur pH-métrique coloré.

Conclusion : La couleur et la chimie sont, depuis le milieu du XIX siècle, intimement liées. Si pendant des années l'homme a appréhender la couleur de manière instinctive à partir de ce que lui offrait la nature, la chimie lui a permis de comprendre l'origine de la couleur, d'obtenir des solutions de couleurs quelconques, et de se servir de la couleur pour caractériser la présence d'une espèce donnée, ou les qualités d'un milieu. Un dernier aspect que nous n'avont pas traité ici est l'utilisation industrielle : comment fixer la couleur sur un matériau, typiquement en peinture, ou dans l'industrie textile.

BONUS :

1. Il peut être utile de lire les introductions historiques de quelques chapitres de [15] (ça tombe en questions).
2. Revoir les protocole de fixation de l'indigo (après l'exposé du protocole de la synthèse, dans [6]).
3. Quel spectre est caractéristiques de l'espèce ? UV-visible ça suffit ? Quel domaine electromagnétique minimal ? - A priori il faut UV-visible et IR.

LC n° 2 : Séparations, purifications, contrôles de puretés (L)

NIVEAU :

La leçon est par morceaux aux programmes de seconde, première S et (en stratégie de synthèse) dans celui de terminale S. Elle représente à elle seule un paragraphe du programme SPCL.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Synthèse d'un solide, l'aspirine : [16] Florilège de chimie pratique, 2002, p. 53 (ou Le Maréchal, p. 151). Cette synthèse peut être remplacée par celle du paracétamol, in [34], p. 125.
- Synthèse d'un liquide, l'essence de lavande au mirco-onde : [6] Le Maréchal Chimie Exp 2, p. 76.

PRÉREQUIS :

- Notion de solubilité, de polarité
- Spectroscopie
- Certaines techniques, notamment de seconde, peuvent être mise en prérequis.

PLAN :

1. Protocoles illustratifs
2. Séparation du produit et du milieu réactionnel
3. Purification du produit de synthèse
4. Contrôle de la pureté du produit final

BIBLIOGRAPHIE :

- [6] La chimie expérimentale 2, Le maréchal
- [17] Physique chimie TS 2012, Hachette éducation. L'ensemble de la leçon se résume aux pages 498 et 499.
- [8] Technique expérimentale de chimie ASB

IDÉES À FAIRE PASSER :

Cette leçon est l'occasion de présenter de manière détaillée la plupart des techniques expérimentales de synthèse. Ce n'est pas la leçon LC06 ! Ici les techniques sont supposées inconnues et on les découvre avec les élèves.

Introduction : Situer la leçon dans le contexte du programme : on a vu la partie réactionnelle de la synthèse (réactifs, produits, rendement, etc...) et on va maintenant voir l'aspect expérimental : comment on procède techniquement.

Préambule : Protocoles illustratifs

Synthèse d'un solide : l'aspirine

Sur **slide**, présenter la synthèse. Exposer la dangerosité des réactifs et des sous produits, d'où l'intérêt de s'assurer qu'ils ne sont plus présents dans le composé final qui est quand même un médicament...

Synthèse d'un liquide : l'essence de Lavande

Toujours sur **slide**, présentation du protocle. On synthétise un composé odorant, l'éthanoate de linalyle, à l'odeur de lavande. On a besoin qu'il soit concentré pour pas se balader une surcharge d'eau, et surtout de le débarrasser aussi des sous produits dont l'odeur est désagréable et les vapeurs toxiques.

Transition : Dans la suite de cette leçon on va présenter dans chaque cas les étapes du traitement auquel il faut procéder pour obtenir un produit aux qualités semblables au produit commercial.

---

1 Isolement du produit

Il s'agit de séparer le produit du reste du milieu réactionnel : réactifs encore présents, sous produits etc... Différentes méthodes existent selon l'état du produit brut.

1.1 Séparation liquide-liquide

Regarder le bilan de la synthèse. Distinguer les deux phases et présenter les méthodes de séparation.

Expérience (Séparation de la phase organique - intérêt - et de la phase aqueuse - sous produit) : On dispose du brut réactionnel obtenu par synthèse au micro-onde, déjà placé depuis un certain temps dans l'ampoule à décanter. On récupère la phase orga, et on procède à son séchage. Mentionner l'étape suivante à l'évaporateur rotatif.

1.2 Séparation solide-liquide

On peut vouloir récupérer soit le liquide soit le solide, c'est donc respectivement une filtration ou un essorage. On peut le faire par gravité ou sur fiole à vide (Büchner ou verre fritté), en pression réduite. On présente les deux méthodes sur **slide**, on fera la présentation expérimentale un peu plus tard.

Transition : A ce stade, le produit obtenu est séparé du mieux possible du brut réactionnel, mais il reste forcément un partie d'impureté (sous-produits, réactifs) dont il faut se débarrasser avec précision. On procède alors à une purification.

---

2 Purification du produit de synthèse

2.1 Purification d'une phase liquide : la distillation

Distillation = programme de seconde! Repose sur la différence des températures d'ébullition des différents éléments présents dans milieu. Présentation du montage à sec sur la paillasse mais pas de réalisation expérimentale.

2.2 Purification d'une phase solide : la recristallisation

Le principe : On utilise un solvant dans lequel le solide d'intérêt est soluble à chaud mais insoluble à froid. Dessiner le cheminement au tableau :

- Au départ, à froid, on dispose du solide et les impuretés sont incrustées dans le solide.
- On chauffe : tout le monde se disperse dans le solvant
- On refroidit : le solide cristallise à nouveau, pas totalement (minimum de solvant possible) mais les impuretés sont peu nombreuses et donc en concentration inférieure à leur solubilité : elles restent dans le liquide.
- On procède à un nouvel isolement du solide.

Expérience (Recristallisation & Essorage sur Büchner) : Au début de la leçon on a déjà fait la partie à chaud et on a laissé le solide refroidir. On achève le refroidissement dans un bain d'eau glacée. Procéder à l'essorage sur büchner en détaillant bien toutes les étapes : Verser le brut réactionnel - mettre sous vide - retire la pompe - couper le vide - triturer - remettre la pompe - remettre le vide - couper la pompe - couper le vide - récupérer le produit!

Transition : A ce stade on a *a priori* le produit presque final (en fait il faut laisser sécher le solide / laisser évaporer le solvant). C'est ce qu'on a fait en préparation pour obtenir deux produits (les présenter) *a priori* parfaits puisqu'on est en fin de synthèse. Il faut quand même contrôler leur qualité!

---

3 Contrôle de la pureté du produit final

Il s'agit de faire deux choses : vérifier que le produit correspond bien à la molécule attendue et vérifier qu'il n'y a plus d'impuretés indésirables (sous-porduits ou réactifs).

3.1 Contrôle de la pureté d'un liquide

On a lancé une CCM au début de la leçon. On peut l'exploiter! - C'est une partie hyper importante de la leçon : détailler le choix de l'éluant, la méthode, et l'exploitation.

Expérience : Exploiter la CCM

On peut aussi contrôler l'indice de réfraction du liquide :

Expérience (mesure d'un indice de réfraction) : Présenter théoriquement et expérimentalement la mesure d'indice de réfraction. On peut eventuellement ne pas faire la mesure si on manque de temps.

3.2 Contrôle de la pureté d'un solide

On peut réaliser une CCM en dissolvant le solide. On ne le fait pas ici ça revient strictement au même. On peut mesurer la température de fusion du solide :

Expérience (Mesure de température de fusion) : **Penser à étalonner le banc Köfler avant le début de la leçon**, et éviter les courants d'air. La température de fusion de l'aspirine est de 135°C.

Si le produit n'est pas sec on va avoir une température de fusion trop élevée, s'il reste des impuretés cela va facilité le changement d'état (la cohésion de la matière est moins forte) et abaisser la température de fusion.

Conclusion : Évidemment si à la fin de ces étapes on trouve que le produit est impur il faut reprendre l'étape de purification. Conclure en terme de rendement. Ouvrir sur la spectroscopie, autre méthode complémentaire de contrôle de pureté.

BONUS :

1. En intro, lancer la CCM du produit purifié (liquide a priori), et lancer la recristallisation en plongeant l'aspirine dans le solvant chaud, montrer qu'elle se dissout, et arrêter le chauffage pour laisser refroidir. En I. montrer la séparation liquide-liquide, en II. montrer la fin de la recristallisation avec séparation solide-liquide et en III. montrer le résultat de la CCM et faire un contrôle du solide par Köfler + réfractomètre si le temps ?
2. De toute façon, il faudra mener les deux synthèses à terme, donc monter toutes les parties de chaque montage : on peut mettre ce temps à profit en ne les démontant pas mais en les posant simplement sur la paillasse pour les avoir physiquement devant les yeux quand on les présente aux élèves !

LC n° 3 : Polymères (L)

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Extraction de la caséine du lait, protocole en lien.
- Synthèse du polystyrène, dans [6] J.F. Le Maréchal 2, p. 105.
- Synthèse du nylon 6-10, voir [6] J.F. Le Maréchal 2, p. 119.
- Si on tombe sur cette leçon il faudra accepter de sacrifier sa gomme pour la science (illustration de la thermoplasticité en plongeant un gomme dans l'azote liquide...) !

PRÉREQUIS :

- Liaisons covalentes
- Interactions intermoléculaires
- Représentations des molécules
- Groupes fonctionnels

PLAN :

1. Les polymères : présentation, définitions
2. Formation de polymères : réactions de polymérisation
3. Structure et propriétés des polymères

BIBLIOGRAPHIE :

- [24] Dunod de PC, nouveau programme
- [19] le moins pire des livres de lycée sur le sujet.
- [32] Casteilla 1STL
- [5] Pour les interactions entre macrocmolécules.

IDÉES À FAIRE PASSER :

Les polymères se distinguent des autres objets usuels de la chimie par leur taille, et le fait qu'elle n'est pas exactement contrôlable en synthèse (intérêt de la moyenne). Surtout, ils se distinguent par leurs propriétés, mécaniques et thermiques, qui justifient leur utilisation massive dans l'industrie (textile notamment).

Introduction : Voir intro du Dunod [24], p. 937. Discuter l'étymologie, les premiers polymères naturels utilisés sans le savoir (cellulose, caoutchouc, ...). Concept de macromolécule introduit par Staudinger, vers 1920. État actuel de l'industrie polymère. Il existe naturellement des macromolécules, typiquement les protéines :

Expérience (Protocole en lien) : On extrait la caséine du lait par précipitation par passage en milieu acide (ajout de 10 mL d'acide acétique glacial grossièrement diluée 10 fois), et lavage sur Büchner à l'eau froide. Séchage à l'air libre pendant la préparation.

1 Les polymères : présentation, définitions

1.1 Définitions

On définit les termes importants pour la leçon (prendre le temps !) - on illustre sur le Polychlorure de vinyle (PVC), voir [19], p. 26 :

- Monomère - illustrer le monomère du PVC + modèle moléculaire
- Macromolécule - illustrer la macromolécule du PVC + modèle moléculaire - Écriture simplifiée en $(\text{monomère})_n$.
- Polymère

Présenter des exemples divers sur **slide**.

1.2 Grandeurs caractéristiques du polymère

On définit : Degré de polymérisation, masse molaire de la macromolécule, polymolécularité, masse molaire moyenne du polymère.

Transition : Comment synthétiser des polymères ?

---

2 Formation de polymères : réactions de polymérisation

On distingue les voies de synthèses selon qu'elles produisent des sous-produits ou non.

2.1 Réaction de polyaddition

Réaction sans sous-produits. Voir le paragraphe adapté par exemple dans [19], p. 26. Double liaison, addition. Écrire au tableau l'équation pour le polystyrène (sans mécanisme).

Expérience (Synthèse du polystyrène) : Voir [6], p. 105, premier protocole (pas d'agar-agar). Verser lentement pour éviter que la molécule prenne en masse. Bien laver le styrène avant opération (voir lien). On présente au jury la précipitation dans l'éthanol à 95°C, l'essorage sur büchner, la trituration à l'éthanol pur et le calcul de rendement. La CCM peut-être préparée en avance et présentée, à mettre en parallèle de ce qu'on attend parce que le résultat expérimental sera bof. Protocole sur **slide**.

Calcul de rendement en admettant que le produit est le bon (pas de possibilité de caractérisation à notre échelle), présentation sur **slide** de la CCM (dans l'idée...).

2.2 Réaction de polycondensation

La réaction libère un sous produit de faible masse molaire. Exemple au tableau d'une réaction avec intérêt pour les groupes caractéristique, par exemple celle du tergal dans [19], p. 28-29, ou sur les polyamide dans [32], p. 238. Autre exemple de la réaction de formation du nylon. Présentation de l'expérience sur **slide**.

Expérience (synthèse du nylon 6-10) : Voir [6], p. 119. Bien verser le long de la paroi du bêcher, et éventuellement diminuer les concentration pour obtenir un peu moins de nylon. La solution de diamine colorée à la phénolphtaléine à tendance à se décolorer... On peut la préparer le plus tard possible, ou **utiliser un colorant alimentaire** ? Présenter au jury le mélange des solutions, la formation du nylon. Éventuellement projeté à la flexcam.

Transition : Il s'agit enfin d'expliquer pourquoi on porte tant d'intérêt à ces molécules. Quelles propriétés ont-elles qui les rendent si intéressantes pour l'industrie ?

---

3 Structure et propriétés des polymères

3.1 Différentes structures de polymères

Polymères linéaires, ramifiés, réticulés (schéma sur **slide**). Présentation d'un exemple de polymère réticulé par liaisons hydrogène : le nylon. Pour les interactions, voir [5], p. 193.

3.2 Propriétés mécaniques des polymères

Voir **slide**, et définitions à donner dans [19], p. 29.

3.3 Propriétés thermiques des polymères

On pourrait vouloir faire sauter cette partie, mais elle officiellement au programme donc ce serait dommage... Voir encore [19], p. 29.

Expérience : En plongeant une gomme dans l'azote liquide on constate qu'elle casse : le polymère s'est rigidifié lorsque la température a diminué. C'est un thermoplastique.

Conclusion : Conclure et ouvrir sur l'essor du plastique et l'intérêt des polymères biodégradables pour la chimie verte.

BONUS :

1. Pour le protocole de synthèse du polystyrène : on peut faire un montage avec un bicol maintenu à 100°C par un bain marie (huile ?) et surmonter d'un réfrigérant à air pour garder les vapeurs de styrène. On place une ampoule de coulée avec 10mL de toluène. Pour la CCM, voir Drouin (édition récente), manip 11 p. 83.
2. Relire un coup le chapitre du Dunod de PC, par exemple, pour se préparer aux question.
3. On doit pouvoir trouver différents polymères en collection pour illustrer leur propriétés. Notamment certains que l'on peut chauffer, ou au contraire refroidir. Par exemple la gomme à effacer est en caoutchouc et a priori thermodurcissable (on peut la plonger dans l'azote liquide et la casser !)

LC n° 4 : Chimie durable (L)

NIVEAU : LYCÉE

Cette leçon est, par exemple, au programme de terminale S sous la forme de deux paragraphes : l'un sur les enjeux énergétiques, l'autre sur l'apport de la chimie au respect de l'environnement.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Synthèse de l'ester de lavande au micro-onde, [6] J.-F. Le Maréchal, tome 2, p. 76.
- Catalyse de la dismutation de H_2O_2, [29] Girard, p. 201.
- Synthèse d'un plastique d'amidon. *Physique chimie 1STL*, Casteilla, p. 144 - ou plutôt ce protocole en vidéo.
- Synthèse de la Chalcone, [33], p. 254 - Plutôt utiliser la vidéo.

PRÉREQUIS :

- Dosages
- Cinétique et catalyse
- Synthèses organiques

PLAN :

1. Concevoir une chimie respectueuse de l'environnement
2. La chimie au service du développement durable

BIBLIOGRAPHIE :

1. Chimie verte chimie durable Sylvain Antoniotti
2. [39] Physique chimie Ts 2017 Sirus Nathan
3. [6], Le Maréchal 2 : chimie organique et minérale
4. Lien : Synthèse de l'ibuprofène
5. Lien : Culture sciences, chimie
6. Lien : Cours
7. [17], Physique chimie TSspé, hachette éducation

IDÉES À FAIRE PASSER :

Cette leçon est l'occasion d'à la fois sensibiliser les étudiants aux questions environnementales et par la même occasion redorer le blason de la chimie sur le plan écologique. Le tableau étant en effet souvent noirci par quelques accidents dévastateurs et la chimie rarement mise en lumière dans les média pour sa contribution au développement durable.

Introduction : La chimie est une des industries les plus développées dans le monde en termes de chiffre d'affaire et d'emploi (industrie pharmaceutiques, pétrochimique, laboratoires de recherche et d'analyse, etc...) ce qui démultiplie ses effets sur l'environnement. En raison notamment des risques et de la pollution qu'elle engendre, l'image de la chimie s'est retrouvée affectée c'est pourquoi elle se tourne à présent vers l'utilisation de procédés plus écologiques, efficaces et durables. C'est dans ce cadre qu'ont été introduits les 12 principes de la chimie verte dont on va aborder certains points au cours de cette leçon (s'inspirer de [2], p. 9)

1 Concevoir une chimie respectueuse de l'environnement

Dans cette partie on suit en fil rouge la synthèse de l'ibuprofène en prenant un par un les inconvénients d'un premier protocole pour aboutir à un protocole plus durable - Il est possible de faire pareil avec l'aspartame, voir [39], p.454.

1.1 L'économie d'énergie

La première chose à laquelle on pense aujourd'hui lorsqu'on parle d'environnement, c'est l'énergie. C'est donc aussi un des principaux enjeux de la chimie verte. Nouvelles techniques, par exemple synthèse au micro-ondes.

Expérience : Synthèse de l'ester de lavande au micro-onde (caractérisation par CCM ou indice de réfraction) - Sur **slide** : équation de la synthèse + calcul de l'économie d'énergie comparée reflux/micro-onde. Rendement de la synthèse par les 2 procédés [6], p.269.

1.2 L'économie d'atomes

On étudie traditionnellement le rendement par rapport à la quantité maximale de produit formée, sans prendre en compte la quantité des autres produits formés. Or une synthèse efficace se doit de former le bon produit, certes, mais idéalement lui seul.

On présente sur **slide** les deux procédés de synthèse de l'ibuprofène faisant apparaitre les sous-produits. Le nombre de sous-produits non valorisables formés par Boots est beaucoup plus important que celui par BHC. Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. On utilise comme indicateur de l'efficacité d'un procédé son utilisation atomique UA. Voir lien. Définition de l'UA. **slide** : application à l'ibuprofène + tableau récap.

- Procédé boots : UA = 40% (voir **slide**), on a donc une quantité importante de sous-produits inexploitables qui peuvent être dangereux et qui, dans tous les cas, nécessiteront un retraitement coûteux à la fois financièrement et environnementalement.
- Procédé BHC : UA = 77,4% (voir **slide**), on a donc fait une économie d'atomes considérable, d'autant que le sous produit est l'acide éthanoïque donc hautement valorisable !

Remarque : L'économie d'atomes est favorisée par les réactions de type addition et réarrangement, mais défavorisé par les substitution et élimination.

1.3 La catalyse

Rappel du rôle du catalyseur (voir [39], p. 279 et 274). En plus d'augmenter la vitesse de la réaction, le catalyseur est régénéré ce qui est extrêmement efficace du point de vue de l'économie d'atome ! Et c'est encore mieux si le catalyseur est durable :)

Expérience : Dismutation de H_2O_2, calcul de rendement via le volume de gaz produit au bout d'un certain temps, avec catalyse enzymatique utilisant un produit naturel (le navet) et sans catalyseur (à faire en préparation). Protocole sur **slide**.

En plus de l'économie d'atome, la catalyse augment la vitesse donc à coût énergétique équivalent on fait une économie d'énergie importante ! Le dernier élément qui peut avoir un impact environnemental important est le solvant.

1.4 Le solvant

Distinguer deux grandes catégories de solvants : l'eau et les solvants organiques : en général les solvants organiques ont un impact sur les organismes vivants (**slide** : solvants + pictogrammes et températures de fusion), évidemment pas l'eau mais pour autant elle n'est pas forcément le solvant le plus judicieux : elle ne permet pas de dissoudre les espèces apolaires, et surtout elle a une température d'ébullition élevée comparée a d'autres solvants.

Quelques techniques de solvants verts :

- Agrosolvant [17], p. 442.
- Mécano synthèse : voir réaction sans solvant sur youtube ou la vidéo qu'on a faite pendant l'année (protocole ...)
- Fluide supercritque [39], p. 456.

Transition : On a présenté quatre étapes vers une chimie plus respectueuse de l'environnement. Idéalement la chimie doit vérifier douze principes que l'on présente sur **slide**. La chimie est aussi notre principal outil pour analyser et préserver notre environnement.

---

2 La chimie au service du développement durable

2.1 Synthèse durable d'un dérivé du pétrole

La recherche en chimie s'active aujourd'hui pour remplacer les objets de notre quotidien issus des ressources fossiles, typiquement l'essence des voitures, ou autres alternatives à la pétrochimie comme les bioplastiques.

Expérience : Synthèse d'un plastique d'amidon. Physique chimie, 1STL Casteilla, p. 144.

Les plastiques issus de matières premières végétales (ici le maïs) doivent avoir des performances similaires aux plastiques issus du pétrole, mais présentent l'intérêt double du caractère renouvelable des ressources, et de sa destruction naturelle, rapide et inoffensive dans la nature : le matériaux doit être biodégradé à 90% au bout de 6 mois [17], p. 440. On peut aussi évoquer les biocarburants en lien : Synthèses et environnement.

2.2 Techniques d'analyse

Enfin, la chimie permet surtout l'analyse et le contrôle de la qualité de notre environnement et de notre santé. Par exemple, elle permet le contrôle du niveau de pollution des eaux par les ions sulfate, généralement rejetés dans l'environnement aquatique par certaines industries : fonderie, papeterie, usine textile.L'ion n'est pas en soit toxique pour l'homme, mais au-delà d'un certain seuil (500 mg.L^{-1}) il présente un risque de pollution pour les sols et la biodiversité et l'eau doit être retraitée.

Expérience : Dosage conductimétrique des ions sulfates d'un effluent de tannerie ici modélisé par la Contrex. On dose par du chlorure de baryum $BaCl_2$ à la concentration $[BaCl_2] = 0,1$ mol.L^{-1} pour un volume $V_{SO_4^{2-}} = 0,1$ L devrait donner un V_{eq} d'environ 10 ml) - A posteriori je pense que ce dosage n'est pas essentiel du tout, voire contre-productif : on a déjà beaucoup d'expérience dans cette leçon et en plus on doserait par du baryum qui est ultra-polluant! Comme alternative on peut mentionner Winkler (et se préparer aux questions) ou la mesure de dureté d'une eau (cf. [6]).

Déterminer la concentration massique et comparer au seuil.

Remarque : le sulfate est non dangereux a faible dose, mais peut provoquer quelques désagréments pour les personnes non habituées et les bébés. Il provoque aussi la corrosion des tuyaux en cuivre et donne un goût amer.

2.3 Outil de traitement

Voir le lien suivant : La chimie face à l'environnement

Conclusion : Il existe encore des limites à une chimie complètement verte, par exemple dans notre leçon les produits utilisés pour le dosage sont dangereux pour la santé... Mais, si pendant longtemps la chimie a été une source majeure de pollution, elle apparaît aujourd'hui comme notre principale outil pour comprendre, analyser et remplacer les matières les plus nocives de notre quotidien.

BONUS :

1. Mécanisme de la synthèse de la chalcone : condensation aldolique + aldolisation croisée (mais aldéhyde non enolisable + plus électrophile).
2. Pour le plastique de pomme de terre, voir vidéo Youtube en lien

LC n° 5 : Synthèses inorganiques (L)

NIVEAU : LYCÉE

Cette leçon est au programme de Terminale STL. Elle invite à parler des synthèses inorganiques industrielles et, surtout, des complexes ! Le fait même que cette leçon soit au programme d'une filière technologique invite à la plus grande rigueur et à fournir un effort particulier de pédagogie : adopter des automatisme, et un vocabulaire précis et rigoureux.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Synthèse de l'eau de javel par électrolyse : [14], p. 337, et p. 391 pour le dosage des ions hypochlorites.
- Métallation de la porphyrine, voir [16], p. 50-52.

PRÉREQUIS :

- Géométrie des molécules
- Électrosynthèse
- Structure de Lewis
- Spectroscopie UV visible
- Titrage indirect

PLAN :

1. La synthèse de l'eau de Javel
2. Les complexes

BIBLIOGRAPHIE :

- [14] Famille Red-Ox (2e édition)
- [16] Florilège de chimie pratique, 2ème édition Hermann
- [24] Tout-en-un Chimie, PC PC*
- [25] Tout-en-un Chimie, PCSI
- BUP n°792 *Expérience sur l'eau de javel*
- BUP n°792 *L'eau de Javel : sa chimie et son action biochimique*
- Dossier de la Chambre Syndicale Nationale de l'Eau de Javel
- L'élémentarium, onglet « eau de Javel »

IDÉES À FAIRE PASSER :

La synthèse ne concerne pas que la chimie organique. Les synthèses inorganiques sont aussi d'une grande utilité dans du point de vue industriel que du point de vue biochimique. Cela concerne notamment et particulièrement la chimie des complexes !

Introduction : On pourrait donner une définition de la chimie inorganique en procédant par élimination, en disant qu'elle couvre la chimie autre qu'organique. Pour être plus clair, la chimie inorganique étudie la chimie des composés autre que les dérivés hydrogénés, oxygénés soufrés, siliciés et azotés du carbone, comme les métaux, et l'ensemble des autres éléments de la classification périodique. Nous allons nous intéresser à la synthèse minérale à travers l'exemple de la synthèse industrielle de l'eau de javel, puis parler de la synthèse organométallique au travers de l'étude d'une synthèse d'une molécule du vivant.

1 La synthèse de l'eau de Javel

Expérience : Décrire le montage et lancer la synthèse de l'eau de Javel.

Définir l'eau de Javel (voir lien élémentarium). L'eau de javel a été élaborée par Berthollet en 1789, elle était alors utilisée pour blanchir des toiles. En 1822 Labarnaque découvre des propriétés désinfectantes de l'eau de Javel. Orientée le discours sur l'importance du rendement pour une synthèse industrielle. *Remarque :* les propriétés antiseptiques sont telles que l'eau de Javel peut inactiver le virus de la rage ou du sida !

1.1 Synthèse de l'eau de Javel par électrolyse

L'eau de javel est synthétisée selon selon trois réactions simultanées :

- L'oxydation des ions chlorures : $2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$
- La réduction de l'eau : $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$
- la dismutation du dichlore en milieu basique : $Cl_2 + 2HO^- = Cl^- + ClO^- + H_2O$

menant à l'équation globale :

$$Cl_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)} = Cl^- + ClO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Remarque : ClO^- = ion hypochlorite, Cl^- = ion chlorure et HO^- = ion hydroxyde. L'électrolyse permet la production de $Cl_{2(g)}$ qui est consommé par les ions hydroxydes de sodium présents dans cette même solution, peut être que dans cette leçon, étant donné le niveau, on est pas forcé de s'encombrer des étape et affirmer simplement l'équation globale de la synthèse.

1.2 Analyse de la synthèse

[1] + [2] + [3] + [4]. L'analyse de cette synthèse (notamment à travers le spectre de la chimie durable) doit être l'occasion de présenter un protocole général d'analyse d'un synthèse.

- Analyse de la dangerosité des réactifs et des produits : Il faut s'habituer à regarder et interpréter les pictogrammes et phrases de dangers (voir **slide**).
- Limite d'utilisation : L'eau de Javel doit être conservée à température ne dépassant pas 40°C afin de limiter au maximum la cinétique de la réaction d'oxydation de l'eau par l'ion hypochlorite $3ClO^-_{(aq)} = 2Cl^-_{(as)} + ClO^-_{3(aq)}$. Elle doit aussi être protégée de divers catalyseurs tels que les ions métalliques et la lumière, en particulier les rayonnements UV (d'où la conservation de l'eau de Javel dans des récipients opaques non métalliques). Même dans les conditions idéales, l'eau de javel perd notablement en efficacité au bout d'un an de conservation.
- Sécurité pour l'Homme : libération de dichlore gazeux lorsque $pH < 5$, d'où la nécessité de ne pas employer l'eau de Javel en présence de produits acides et en particulier en présence de détartrants (Détergent WC). (1 L d'eau de javel peut provoquer le dégagement de 12 L de dichlore gazeux)
- Sécurité pour l'environnement : La plupart de ses sous-produits sont facilement dégradables, ont une toxicité faible.

Un dernier principe de la chimie verte, et principal objectif de l'industrie, est d'avoir un bon rendement.

1.3 Rendement de l'électrolyse

La quantité de ClO^- formés dans l'équation $Cl_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)} = Cl^- + ClO^-_{aq} + H_2O_{(l)}$ dépend de la durée et de l'intensité du courant de l'électrolyse selon $n_{ClO^-,max} = IT/2F$. Application numérique dans les conditions de l'expérience.

Expérience : Dosage des ions hypochlorite, [14], p. 391. Préciser que c'est un dosage INDIRECT et par CONDUCTIMÉTRIE.

Détermination de la quantité de matière d'eau hypochlorite obtenue expérimentalement et calcul du rendement.

Transition :

---

2 Synthèses inorganiques de laboratoire

On introduit les complexes sur l'exemple de l'hémoglobine / hème / porphyrine sur**slide**. Pour pouvoir répondre aux questions sur la partie bio il faut absolument lire [24], p. 566 ! Pour l'essentiel du cours sur les complexes au niveau SPCL, voir le site culture sciences-chimie, et compléter avec le dunod de PC.

2.1 Structure des complexes

Définition d'un complexe, de l'atome ou ion central, des ligands ([25], p. 813) monodentate (ex : NH_3 ou H_2O) et polydentate (ex : ions oxalate - à dessiner). Donner des exemples de complexe : tétrahydroxylaluminate (III) + hexacyanoferrate (III).

2.2 Réaction de formation d'un complexe

Liaisons en jeu dans un complexe (différencier des liaisons covalentes) et réaction de formation d'un complexe (complexation) : équation sur l'exemple de l'hexacyanoferrate (III) et constante de formation globale.

2.3 Synthèse bio-inorganique d'un complexe

On revient à l'exemple introductif. La porphyrine est un ligand qui sera par la suite fonctionnalisé afin d'obtenir l'hème sous composé de l'hémoglobine qui permettra le transport de l'oxygène dans le sang. L'objectif est d'insérer un cation métallique dans la porphyrine.

Expérience : Ajuster la longueur de la phase de manip en fonction du temps disponible. L'objectif est d'obtenir les spectres UV-visible de la porphyrine avant et après métallation par le cuivre (le fer n'a pas d'effet visible en spectro) et idéalement de les superposer pour caractériser la synthèse.

Le fer de l'hème va se lier à une protéine (par l'intermédiaire de l'histidine : acide aminé), dans cette configuration complexe est une pyramide à base carré. L'hème ainsi lié à des protéines forme l'hémoglobine responsable du transport de dioxygène [Hfe] +O2 = [HFe(O2)]. Lorsque le dioxygène se lie au groupement Hème il engendre un complexe de géométrie octaédrique. PWP géométrie + fixation O_2.

Remarque : il faut bien faire ressortir la notion de complexe à travers cette étude de l'hème.

Conclusion : Ouvrir sur le lien entre complexes et couleurs.

BONUS :

- Voir [8], p. 64.

LC n° 6 : Stratégies et sélectivités en synthèses organiques (L)

NIVEAU : LYCÉE

Les deux parties de cette leçon (Stratégie et Sélectivité) constituent deux paragraphes successifs du programme de TS.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Synthèse d'un solide, l'aspirine : [16] Florilège de chimie pratique, 2002, p. 53 (ou Le Maréchal, p. 151).

PRÉREQUIS :

- Transformations en chimie organique (Nomenclature, groupes caractéristiques, réactions chimiques, ...)
- Techniques expérimentales usuelles en synthèse organique (Montages, spectroscopie, CCM, ...)

PLAN :

1. Optimisation de la synthèse
2. Sélectivité en chimie organique

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] Physique-Chimie TS, Microméga, Hatier
- [17] Hachette TS, 2012
- [39] Sirius TS, 2017
- [42] Bordas TS, 2012
- BUP Synthèse peptidique
- Cultures sciences chimie, acides aminés

IDÉES À FAIRE PASSER :

L'objectif du synthèse à l'échelle réelle d'un industriel ou d'un laboratoire, par exemple pharmaceutique, c'est le rendement. Donc toutes les étapes doivent être choisies pour effectuer un compromis entre un rendement le meilleur possible, un risque limité vis-à-vis de la sécurité des personnes et des lieux, un coût minimal de production, etc... Dans cet optique, la sélectivité peut jouer un rôle essentiel.

Introduction : Situer l'enjeu de synthèse dans l'industrie actuelle, d'où l'importance d'adopter une stratégie efficace lors d'une synthèse? Il faut choisir : les réactifs, leurs quantités, le solvant, le catalyseur, les paramètres expérimentaux, le montage... Il faut orienter tout de suite la discussion sur le rendement : c'est le principal objectif!

1 Optimisation d'une synthèse organique

Les deux protocoles de synthèse de l'aspirine que l'on compare dans cette partie sont issus de [1], p. 498 et 504.

1.1 Rôle des espèces utilisées dans une synthèse organique

Redéfinir et identifier dans les deux protocoles les réactifs, solvant, catalyseur et produits. Analyser les protocoles en terme de dangerosité des espèces rencontrées, et identifier les risques liés au protocole n°2 pour une réalisation en classe : on opte pour le protocole n°1 !

Faire le tableau d'avancement associé à ce protocole de synthèse. Calculer les quantités de matière, identifier le réactif limitant et donner l'expression du rendement.

Expérience : Interrompre la synthèse en cours, et récupérer le produit sur Büchner.

1.2 Évaluer et améliorer la pureté d'un produit de synthèse

Avant d'estimer le rendement on doit s'assurer que le produit obtenu est bien le bon. Sa qualité doit notamment être contrôlée car les sources potentielles d'impuretés sont nombreuses :

- Reste de réactifs dans le produit final,
- Mélange du produit cible avec d'autres sous produits indésirables - ex : réaction de l'anhydride sur la mauvaise fonction hydroxyde dans la synthèse de l'aspirine,
- Présence d'impuretés liée à l'état de la verrerie, à une pollution extérieure.

Expérience : On présente **deux caractérisations** :

- Une CCM, pour vérifier que le produit est bien le bon, et contrôler l'absence de réactifs dans le produit final.
- Une température de fusion pour vérifier que le produit est dénué d'impureté.

Rappeler au passage les autres techniques de caractérisation connues des élèves : T_{fus} et CCM, donc, mais aussi spectres Ir, RMN, UV, mesure d'un indice de réfraction, ...

Se présentent alors deux cas :

- Si le produit est pur, on s'arrête là, la synthèse est terminée.
- Sinon, on procède à une recristallisation (ou distillation pour un liquide)

1.3 Critère absolu d'optimisation : le rendement

Expérience : Peser le produit obtenu en préparation et remonter au rendement de la synthèse.

Discuter des paramètres permettant de l'améliorer en montrant bien les compromis à arbitrer sur la toxicité, le coût... Faire le lien avec les méthodes de caractérisation destructives ou non. On peut évoquer (sans entrer dans les détails bien sûr) le fait qu'il y a une limite théorique. Prendre du recul sur le choix du protocole et le discuter en terme de coût, d'énergie, de complexité du montage...

[6] p.506 et [2] p.493

Transition : Surtout, on a déjà vu que d'autres sous-produits auraient pu être obtenus dans la synthèse de l'aspirine si l'anhydride avait réagi sur la fonction OH du groupe carboxyle. On va essayer de comprendre pourquoi cela n'a pas eu lieu, c'est-à-dire que l'anhydride a sélectionné le groupement hydroxyle à attaquer, et comment on peut se servir de cette sélectivité pour améliorer les rendements de synthèse, notamment d'une synthèse importante pour le vivant : la synthèse peptidique.

---

2 Sélectivité en chimie organique

2.1 Réactif chimiosélectif et réaction sélective

[17] p. 500. Définition d'un composé polyfonctionnel, ex : le 4-aminophénol. Plusieurs fonctions sont alors susceptibles de réagir dans les conditions de l'expérience. Comme on l'a vu dans la transition, on comprend que l'anhydride d'acide est chimio-sélectif : réaction **préférentielle (et non exclusive !)** avec une fonction de l'autre réactif. La réaction est sélective : formation préférentielle d'un isomère (**slide**). La sélectivité d'une réaction dépend des réactifs utilisés mais aussi des conditions exp.

2.2 Protection et déprotection de groupes caractéristiques

[42], p. 495. Orienter la réaction lorsqu'on n'a pas de réactifs chimio sélectifs en protégeant des groupes caractéristiques. Une fois la réaction terminée, une déprotection des groupes est effectuée. [17] p.501 Ex : réduction de fonction avec $LiAlH_4$, besoin de protéger par un acétal. **slide**. Le groupe protecteur utilisé doit :

- réagir de manière sélective de façon à protéger,
- être stable lors des réactions suivantes,
- pouvoir être enlevé facilement et de manière sélective.

Attention ! L'utilisation d'un groupe protecteur nécessite au moins deux étapes supplémentaires dans une synthèse. Il faut donc que les étapes de protection et de déprotection aient un très bon rendement.

2.3 Application à la synthèse peptidique

(Prix nobel 1902, Fischer) [39], p. 528. Réaction entre deux acides aminés : formation d'un dipeptide = amide. Les acides aminés sont des espèces polyfonctionnelles : besoin de protection. Voir **slide**.
Connaitre le procédé Merrifield car c'est lui qui est utilisé en industrie.

Conclusion : Tableau Recap des étapes et du fonctionnement de la stratégie : on voit la notion de sélectivité apparaitre dans le choix des réactifs, du solvant. Ouverture sur la chimie verte.

LC n° 7 : Dosages (L)

NIVEAU : LYCÉE

Au programme de Première S : dosage par étalonnage, loi de Beer-Lambert. Au programme de Terminale S il y a un paragraphe sur le « contrôle de la qualité par dosage » : dosage par étalonnage (absorbance et conductimétrie avec la loi de Kohlrausch présentée par analogie avec Beer-Lambert) et dosages par titrage direct (repérer l'équivalence dans le cas des titrages pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction).

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Dosage par étalonnage (absorbance) d'un schrtoumpf, pas de référence.
- Dosage par conductimétrie d'un sérum physiologique dans [1], p. 476.
- Dosage du vinaigre par pH-métrie, pas de référence.

PRÉREQUIS :

- Concentration, dilution (2nd)
- Loi de Beer-Lambert (PS), analyse spectrale (TS)
- Réaction chimique par échange de protons, fonctionnement du pH-mètre (TS)

PLAN :

1. Dosages par étalonnage.
2. Dosages par titrage direct.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] *Micromega TS*
- [3] Capteurs, Asch.
- [8] ASB, *Techniques expérimentales*
- [25] *Tout en un PCSI*
- [39] Sirius 2017

IDÉES À FAIRE PASSER :

Comme indiqué par le programme, il faut axer cette leçon sur les notions de contrôle de la qualité. Chaque expérience doit y être rapporté (alimentaire, médical, etc...) et ça doit apparaître comme le principal intérêt du dosage. Dans cet optique, l'évaluation des incertitudes sur la mesure est essentielle - Voir pour cela le livre [8], et éventuellement le logiciel GUM_ MC! Voir [39], p. 479.

Introduction : Les produits du quotidien sont issus de procédés en plusieurs étapes, dont la dernière est le contrôle de la qualité : il faut vérifier que les composants présents dans le produit final sont bien dans les quantités désirées. S'appuyer tout de suite sur la couleur du schtroumpf, sur la quantité de NaCl dans le sérum physiologique en insistant sur l'impérieuse nécessité de maîtriser ce qu'on fait. Problème avec le schtroumpf : il faut faire passer le colorant en solution. On dissout le schtroumpf dans l'eau.

Expérience : On récupère la solution schtroumpf dissout dans un peu d'eau et on ajuste dans une fiole jaugée pour en avoir exactement 50mL.

Définition d'un dosage. Différencier les dosages par étalonnage et par titrage direct. L'objectif de la leçon est d'étudier ces deux méthodes, et de les comparer (précision, avantages et inconvénients).

1 Dosages par étalonnage

1.1 Principe de la méthode

Présenter les différentes étapes du dosage :

- On dispose d'une solution S_1 de concentration inconnue, à laquelle on peut associer une propriété physique associée au composant que l'on veut doser (typiquement l'absorbance, associée à la couleur, comme on l'a vu en première S...)
- On mesure la même grandeur physique pour une gamme de solutions étalons dont on connaît précisément la concentration.
- On compare la valeur pour S_1 à celles des solutions étalons. Soit de manière discrète (échelle de teinte - voir **slide**) :

Expérience : L'échelle de teinte pour le dosage du colorant bleu est globalement déjà prête. On réalise une dilution puis on compare à l'œil nu les couleurs des différents échantillons.

Remarque : Il faut que tous les échantillons soient dans un contenant identique pour pouvoir comparer des couleurs à profondeurs égales. Penser à attacher une feuille blanche derrière le porte-tubes pour que la couleur ressorte bien, et de manière homogène.

Problème de cette méthode : imprécis car 1) discret (donc on a une incertitude qui vaut en gros l'écart entre deux concentrations et 2) si les concentrations sont trop proches l'œil les distingue mal. On peut faire un ajustement continu : c'est la spectrophotmétrie.

1.2 Dosage par spectrophotométrie

On précise la mesure en faisant un lien quantitatif entre la concentration et l'absorbance (rappel rapide, déjà vu, de la loi de Beer-Lambert sur **slide**).

Expérience : On se sert de la nouvelle dilution faite juste avant pour ajouter un point à la droite d'étalonnage. On prend en compte les incertitudes sur la dilution (ATTENTION : il va falloir tracer la concentration en fonction de l'absorbance... pas hyper intuitif mais bon...). On en déduit l'équation de la droite, et on peut enfin mesurer l'absorbance de notre solution de schtroumpf, et remonter à la concentration. A comparer à la dose journalière admissible (cf. bonus).

Comment peut-on faire pour des solutions non colorées ?

1.3 Dosage par conductimétrie

Voir [39], pp. 479-480 - Définition de la conductivité (capacité d'une solution à conduire le courant), intuiter que plus il y a d'ions mieux ca conduit le courant et présentation sur **slide** de la loi de Kholrausch par analogie avec celle de Beer-Lambert. Mesure de conductivité grâce à un conductimètre (schéma de fonctionnement sur **slide**), parallèle avec le ohmmètre.

Expérience : mesurer la concentration en ions chlorures présents dans un sérum physiologique. On mesure la conductivité du sérum et on remonte à sa concentration grâce à une courbe d'étalonnage réalisée en préparation. Confronter la mesure et sa barre d'erreur aux données du fabricant.

Transition : cette méthode est longue et demande de réaliser un maximum de dilution pour réduire l'incertitude, avec des risques de commettre des erreurs pendant chacune. Est-ce qu'il existe une méthode plus efficace ?

---

2 Dosage par titrage direct

2.1 Principe de la méthode

Voir [39], p. 480 - Idée : faire réagir le composant que l'on veut doser avec un élément extérieur. On apporte l'élément extérieur petit à petit et on essaye de savoir si la réaction a lieu ou pas.

Pour que ce soit efficace il faut que ladite réaction, dite réaction support du titrage soit : rapide, totale et unique (définir, expliquer). Schéma sur **slide** pour expliquer le déroulement étape par étape du titrage. Description et définition de l'équivalence (les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques). Traiter ici l'exemple du titrage de l'acide éthanoïque par la soude ; relation à l'équivalence.

2.2 Titrage direct par pH-métrie

On s'intéresse au degré d'acidité d'un vinaigre, c'est-à-dire à la masse d'acide éthanoïque dans 100g de vinaigre. On va donc faire réagir l'acide éthanoïque avec... de la soude ! Comme il y a production d'ion oxonium, il y a modification du pH, c'est comme ça qu'on va savoir si la réaction a toujours lieu. Schéma du dispositif sur **slide**. Voir [39], p. 483.

Expérience : Dosage d'un volume connu de vinaigre par de la soude de concentration donnée. Choisir le tout, en préparation, pour avoir un volume à l'équivalence vers 10 mL. Exploitation du titrage, mise en exergue du point d'inflexion, repérage de l'équivalence par la méthode des tangentes ou de la dérivée (pour tout ça, voir un livre de TS). Calcul de la concentration avec incertitude, déterminer le degré d'acidité et comparer à la valeur sur la bouteille.

A ce stade (voir chrono) on peut choisir de dire un mot sur l'indicateur de fin de réaction.

On a vu en première partie un autre moyen de repérer la présence d'ions : la conductimétrie. Est-ce qu'on peut s'en servir pour titrer ? comment se manifeste l'équivalence ?

2.3 Titrage direct par conductimétrie

On va à nouveau mesurer la concentration en ions Cl^- dans le sérum physiologique mais cette fois par titrage. La solution titrante est une solution de nitrate d'argent.

Expérience : A priori il n'y a plus le temps de faire le titrage, mais on l'a fait en préparation. Ce qui est important ici c'est de commenter l'allure de la courbe et de remonter à la concentration.

PWP explication des variations Ecrire formule de l'équivalence et donner la valeur de la concentration avec incertitude. Comparer à la valeur trouvé sur 1er manip.

Conclusion : On a vu deux grands types de méthode (tableau récapitulatif sur **slide**) et pour chaque méthode différents types de mise en œuvre. Ce sont des méthodes à maitriser, théoriquement et expérimentalement. Ce ne sont pas les seules méthodes de contrôle de qualité pour autant : CCM, température de fusion, etc... même d'autres types de titrage, par exemple par excès ou en retour (attention aux questions!)

BONUS :

- **GUM_MC pour les incertitudes!!!**
- Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert
- Comment retrouver le pKa sur la courbe de dosage par pH-métrie?
- Fonctionnement et précision des appareils : pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre. Pour ça on peut notamment relire le livre de Asch, Capteurs en instrumentation industrielle [3].
- Méthode de Grann pour linéariser le dosage par pH-métrie. Idem sur la conductimétrie (prendre en compte la dilution).

LC n° 8 : Cinétique et catalyse (L)

NIVEAU : LYCÉE

Cette leçon est au programme de terminale S.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Suivi cinétique iodure + peroxodisulfate, in [34], p. 199.
- Catalyses de la dismutation de H_2O_2, in [29], p. 201.

PRÉREQUIS :

- Tableau d'avancement et équilibre chimique
- Réactions acide/base et d'oxydo-réduction
- Loi de Beer-Lambert

PLAN :

1. Description qualitative de la vitesse d'une réaction
2. Description quantitative de la vitesse d'une réaction
3. Comment accélérer une réaction ?

BIBLIOGRAPHIE :

- [17] *Physique chimie TS*, Dulaurans Durupthy, Hachette 2012
- [34] *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède.
- [29] Chimie inorganique et générale, Girard
- [39] Sirus TS, physique chimie, Nathan 2017

IDÉES À FAIRE PASSER :

Introduction :

Expérience : Dans des béchers :

- Expérience iodure de potassium + nitrate d'argent - réaction (précipitation) rapide
- Expérience iodure + peroxodisulfate - réaction lente

Comme on pouvait en avoir l'intuition, on a ici deux exemples de réactions chimiques qui mettent en exergue le fait qu'elles ne se font pas toute à la même vitesse. C'est l'objet de cette leçon que de comprendre comment décrire cette vitesse, et quels sont les facteurs qui l'influencent. Cela nous amènera notamment à chercher des manières durables d'accélérer les réactions et donc à parler de catalyse.

Expérience : Placer la cuve dans le spectromètre UV-visible et lancer l'acquisition en prévision du suivi II.1.

1 Description qualitative de la vitesse d'une réaction

1.1 Réactions rapides ou lentes

Autre proposition de réaction : H_2O_2/MnO_4^- et H_2O_2/I^- (plus visuelle ?) Définition réaction rapide / instantanée / lente, in [17], p. 234. Ecrire les 2 équations de réactions et définir la cinétique chimique ([17], p. 234).

Transition : Comment jouer sur la vitesse d'une réaction donnée ? Autrement dit, quels sont les facteurs cinétiques ?

1.2 Influence de la concentration

Expérience : Refaire Iodure + peroxodisulfate à une concentration beacoup plus élevée et constater la coloration plus rapide [34], p. 199 - Si une expérience doit sauter c'est peut-être celle-là car on pourrait interpréter la coloration rapide comme une marque d'une concentration plus élevée en produit et non comme une réaction plus rapide.

Constatation expérimentale à écrire + interprétation au niveau microscopique : plus le concentration est élevée plus la probabilité de contact est grande [17], p. 235.

1.3 Influence de la température

Expérience : Iodure + peroxodisulfate dans deux béchers de la même taille et en même concentration mais à des température différentes.

Constatation expérimentale à écrire + interprétation microscopique : choc à l'échelle microscopique favorisés par l'augmentation de température. Expliquer l'intérêt du réfrigérateur pour ralentir les réactions de détérioration et allonger la durée de conservation [17], p. 235-236.

Transition : On a vu l'influence qualitative de plusieurs facteurs cinétiques (il en existe d'autres : solvant, pression, luminosité, ...). Comment peut-on quantifier la description de la vitesse de réaction plus précisément que par rapide ou lente ?

---

2 Description quantitative de la vitesse d'une réaction

2.1 Méthodes de suivi cinétique

Il existe plusieurs manières de suivre une réaction : chimiques (Titrage, CCM) ou physiques (pH, Conductimétrie, suivi de pression, volume, ou absorbance) dans [17], p. 238.

Expérience : on reprend la manip que l'on a mis initialement dans le spectro - Iodure + peroxodisulfate [29], p. 199 - et on l'exploite. Détermination de la vitesse de réaction sans présenter la formule...

Rappeler la loi de Beer Lambert sur **slide**, constater l'évolution avec le graphe. On a suivi la réaction : grâce a l'absorbance on peut remonter à la concentration à n'importe quelle instant : en particulier au temps de demi-réaction.

2.2 Temps caractéristiques d'une réaction chimique

Définir la durée de la réaction. Si l'évolution est très lente on préfère utiliser le temps de demi réaction. Définition.

Expérience : exploitation de la courbe obtenue précédemment pour déterminer $t_{1/2}$. Comparer $t_{1/2}$ à la valeur théorique pour cette réaction (cf. bonus), faire constater que le temps final n'est pas égal à $2t_{1/2}$, voir [17], p. 239.

Transition : Comment augmenter la vitesse d'une réaction sans utiliser plus de réactif ou fournir de l'énergie ?

---

3 Comment accélérer une réaction ?

Définition d'un catalyseur : [17], p. 236. Existence de 3 types de catalyseur : homogène, hétérogène et enzymatique. On va étudier la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène. C'est une réaction très lente dont un des produits est gazeux donc on peut suivre son apparition assez simplement. Quelle est l'action de catalyseurs sur cette réaction ? Ecrire l'équation de la réaction [17], p. 236.

3.1 Catalyse homogène

Definition, réaction d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur hétérogène est élevée [17] p. 236-237.

Expérience : iode dans H2O2, [29], p. 201 (observer apparition de bulle mais ne pas la rendre quantitative.

Avantage : toutes les molécules de catalyseur sont disponibles pour catalyser la réaction. Inconvénient : Difficile de séparer le catalyseurs du produit qui est dans la même phase...

3.2 Catalyse hétérogène

Definition, réaction à la surface du catalyseur donc une augmentation de la surface du catalyseur augmente la vitesse de réaction [17] p. 236-237.

Expérience : mettre un fil de platine dans H_2O_2 ou montrer la vidéo sur Youtube, entre 0,50 s et 1 min 10 s (montage fait en pièce jointe).

Avantage : facilement récupérable a la fin de la réaction et réutilisable. Inconvénient : la catalyse est limitée par la surface disponible [39], p. 276.

3.3 Catalyse enzymatique

En milieu biologique les réactions sont catalysées par les enzymes produites ou apportées par la nourriture dans le corps humain. Définition de la catalyse enzymatique [39], p. 275.

Expérience : Dismutation de H_2O_2 par le navet et détermination du rendement. Voir [29], p. 201.

Enzymes = catalyseurs très spécifiques : chaque enzymes ne catalyse qu'une réaction bien particulière dans les milieux biologiques.

Conclusion : Tableau récapitulatif sur **slide**. Ouvrir sur l'intérêt environnemental des catalyseurs comme le pot catalytique des voitures ([39], p. 275) ou l'utilisation d'enzymes dans l'industrie.

BONUS :

- Il faut absolument gérer son temps au cours de la présentation de manière à ne sacrifier aucun des trois types de catalyse !
- Pour le temps de demi-réaction, afin de ne prendre en compte que la concentration du peroxsydisulfate, il faut mettre une concentration très elevée d'iode. Pas question d'en parler bien sûr mais il y a alors dégénérescence de l'ordre et on se ramène a un $t_{1/2}$ du 1er ordre que l'on compare avec la valeur théorique (attention la constante k est devenue un k_{app} à cause de la dégénérescence !).
- Pour la manip au spectro, prendre pour concentration de la solution de peroxodisulfate $0,001$ mol/L et pour la solution de iodure de potassium 1 mol/L.
- Pour la préparation de la solution de iodure mettre du iodure en excès (35 mL de iodure environ, 63 mg de I_2 que l'on complète avec de l'eau distillée pour faire un volume de 50 mL. Bien agiter jusqu'à dissolution complète de sorte que l'on obtient finalement une concentration $C = 0,005$ mol/L en triiodure). L'idée est d'avoir des ions triiodure en solution car le diiode n'est pas assez soluble dans l'eau pour ce qu'on voulait. Faire attention à ne pas saturer la solution en I_2 ou I_3^-, ça va vite !

LC n° 9 : Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique (L)

NIVEAU : LYCÉE

C'est une leçon du programme de terminale. Elle apparaît brièvement dans le programme de SPCL comme outil d'analyse structurale, et est mieux décrite dans le préambule « observer »de celui de TS. Dans tous les cas la spectroscopie reste un **instrument d'analyse** qu'il n'y a pas lieu de chercher à expliquer ici.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Synthèse de l'indigo, [6], p. 136.
- Synthèse du paracétamol, [34], p. 145-146.

PRÉREQUIS :

- Nomenclature des molécules
- Groupes caractéristiques
- Spectroscopie UV-visible, loi de Beer-Lambert
- Liaisons hydrogène

PLAN :

1. Spectroscopie UV-visible
2. Spectroscopie infrarouge
3. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

BIBLIOGRAPHIE :

- [6] J.F. Le Maréchal 2
- [34] J. Mesplède, 100 manipulations de chimie
- [39] Nathan, Sirius TS, 2017

IDÉES À FAIRE PASSER :

Il faut à mon avis faire passer la puissance de la spectroscopie en tant que technique d'analyse (précision, non destructive,...) et les méthodes d'interprétation des spectres. L'explication théorique des techniques est annexe.

Introduction : Plusieurs techniques expérimentales en synthèse organique ont été étudiées jusqu'ici, notamment des techniques de contrôle de pureté et d'identification de produits de synthèse (typiquement CCM, banc köfler, ...). Ces méthodes ont l'inconvénient d'être longue et catégorique : elles permettent de dire si le produit n'est pas le bon, ou impur, mais elles ne permettent pas de nuancer la conclusion. On va étudier en détail la technique générale de spectroscopie qui a l'avantage d'être non destructive, et extrêmement précise.

Remarque (importante!) : J'avais écrit cette leçon dans une optique de molécule mystère mais je pense finalement que ça dessert le propos d'autant que ça n'est pas vraiment l'esprit du programme. J'ai adapté les slides en conséquence mais le propose de la leçon est à orienter de même!

1 Spectroscopie UV-visible

La technique a déjà été étudiée. Ici, on a procédé à une synthèse de l'indigo que l'on termine devant le jury :

> Expérience : Terminer la synthèse : essorage sur büchner, rinçage à l'éthanol. Évoquer l'étape suivante de séchage à l'étuve (mais on s'en fiche ici) - Pour répartir les manip on peut décider de présenter cette phase d'essorage au début du II, sur la synthèse du paracétamol.

La question qui se pose immédiatement : est-ce que c'est bien de l'indigo?

> Expérience : Dissoudre une infime quantité d'indigo dans le dichlorométhane (pas le choix du solvant malheureusement...) et réaliser le spectre UV-visible (prendre des cuves en quartz qui résistent au dichlorométhane et n'empêche pas les UV de passer!!). Pendant que le spectroscope tourne on peut rappeler rapidement le principe (cf. **slide**).

On compare le spectre obtenu au spectre UV-visible tabulé. Idéalement il faudrait les superposer mais on peut déjà dire à l'œil nu que les spectres sont les mêmes et donc qu'*a priori* on a bien synthétiser la bonne espèce.

Transition : Cette technique permet de caractériser la présence d'une espèce connue, et peut d'ailleurs (via Beer-Lambert) permettre de remonter à sa concentration en solution. En revanche, comment peut-on faire si on ne connaît rien de la molécule cible de la synthèse? On peut commencer par vérifier qu'on a bien transformer un groupe caractéristique en un autre.

---

2 Spectroscopie infrarouge

Pour tout ce paragraphe on consulte utilement [39], pp. 104-105 puis pp. 109-111.

Il faut contextualiser les deux paragraphes suivants : on a réaliser une synthèse dont le produit est inconnu et on aimerait déterminer la structure de la molécule.

2.1 Description du spectre

Procéder par analogie avec la spectro UV-visible, souligner que c'est aussi une spectroscopie d'absorption (mais pas du même rayonnement). Définir les axes, différencier la zone de l'empreinte digitale (qui nous intéresse peu) et la zone des bandes caractéristiques. Grandeurs caractérisant la bande : nombre d'onde, largeur, intensité.

2.2 Bandes associées aux groupes caractéristiques

On procède sur **slide** en comparant des molécules simples et leur spectre. Au fur et à mesure des comparaisons on dresse au tableau la table des absorptions caractéristiques. On résume finalement toutes les données sur **slide**, et on applique au cas de la molécule mystère (qui est en fait le paracétamol).

2.3 Caractérisation de la molécule et de son état

Comparer deux spectres pour mettre en évidence l'influence des liaisons intermoléculaires (ici hydrogène).

Traiter rapidement le cas où les molécules ont les mêmes groupes caractéristiques : l'empreinte digitale permet de caractériser une molécule (si on connaît le spectre de la molécule attendue on peut caractériser la molécule synthétiser) mais pas de remonter à la structure d'une molécule inconnue.

Transition : On sait maintenant déterminer les groupes caractéristiques de la molécule étudiée, mais pour terminer le travail on doit déterminer dans quel ordre ils sont placés. Il faut pour cela mettre en place une technique d'analyse plus fine, la spectroscopie RMN.

---

3 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

Là encore, voir [39], chap. 6 (pp. 130-135).

3.1 Description du spectre, table de déplacement chimique

Montrer un spectre sur **slide**, définir le déplacement chimique et associer sa valeur à un environnement particulier du proton. Illustrer sur les spectres RMN de l'éthane et du méthoxyméthane (voir **slide**) et présenter la table des déplacements chimiques usuels (**slide**, encore).

3.2 Protons équivalents, courbe d'intégration

Définir les protons équivalents, la courbe d'intégration. Faire un exemple au tableau.

3.3 Protons voisins, multiplicité du signal

Définir les protons voisins et donner des exemples au tableau (voir [39], p. 133). Donner les règle des (n+1)-uplet.

Interpréter le spectre de la molécule mystère. On aboutit soit au paracétamol, soit à une molécule identique mais où le OH n'est pas au même endroit. On vérifie par l'expérience :

Expérience : Mesure de la température de fusion sur banc Kofler.

Conclusion : La spectroscopie permet à la fois de caractériser la présence d'une molécule connue, et sa présence seule (si il y a des impuretés ça modifie le spectre!). Elle a aussi l'intérêt majeur de permettre l'identification de la structure d'une molécule et donc de pouvoir vérifier à chaque étape de synthèse la modification des réactifs : disparition et apparition de groupes caractéristiques cibles.

BONUS :

- Attention, le PWP a une importance majeure dans cette leçon. Il ne faut pas pour autant délaisser le tableau, et bien pensé à y traiter certains exemples, et à écrire toutes les définitions importantes!

- Dans [4] *Chimie physique* de Atkins, il y a plusieurs chapitres plus avancés sur la spectroscopie. Ça peut valoir le coup avant les questions d'y jeter un œil.
- Le paragraphe II peut être l'occasion de mettre côte à côte les spectres des réactifs et des produits. C'est vraiment LA caractérisation typique en synthèse organique. Au début je pensais ne pas avoir le temps de le faire mais je pense de plus en plus qu'il faut le prendre coûte que coûte !
- On peut aussi réfléchir à caser une CCM quelque part... à la fin, pour caractériser complètement le produit ? Ça semble redondant avec le Kofler à mon avis...

LC n° 10 : Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques (L)

NIVEAU : LYCÉE

Cette leçon peut-être appuyée, au choix, sur les programmes de Terminale S ou de Terminale STL, spécialité SPCL.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Réduction du benzyle en hydrobenzoïne méso, in Blanchard [9], p. 303
- Saponification du salicylate de méthyle, in JCE, volume 75, Octobre 1999. Voir protocole traduit en bonus.

PRÉREQUIS :

- Nomenclature et groupes caractéristiques
- Représentation des molécules et stéréochimie
- Electronégativité (PS)

PLAN :

1. Modification des molécules à l'échelle macroscopique
2. Répartition des électrons au sein de la molécule
3. Mécanismes de réaction à l'échelle microscopique

BIBLIOGRAPHIE :

- Le chapitre 13 du cours de SPCL (disponible en lien) est très bien fait.
- [17] Hachette TS, 2012
- [42] Bordas TS, 2012

IDÉES À FAIRE PASSER :

Les transformations possibles des molécules à l'échelle macroscopique sont assez intuitives. Il s'agit surtout de comprendre les situations microscopiques qui favorisent l'un ou l'autre des différents types de réaction.

Introduction : Redéfinir les échelles d'intérêt.

1 Modifications macroscopiques des molécules

Attention ! Dans toute cette partie on se contente d'écrire des équations bilan, avec une flèche droite, et on constate les modifications macroscopique de la molécule. Les mécanismes ne sont pas pour tout de suite !

1.1 Modification de la chaîne carbonée

Définition et exemples (raccourcissement, allongement, isomérisation). On peut prendre comme exemples ceux de [42], p. 295 : isomérisation, cyclisation, polymérisation (pour illustrer un allongement, sans s'attarder sur l'aspect polymère).

1.2 Modification des groupes caractéristiques

Définition et exemples (notamment l'hydrogénation b) dans l'exo 10, p. 299 de [42]).

Expérience : Présentation expérimentale d'une réaction entrainant modification d'un groupe caractérisitque, la réduction du benzyle en hydrobenzoïne méso in [9], p. 303. On présente une phase de traitement, une caractérisation (température de fusion) et un calcul de rendement.

1.3 Différents types de réactions

Définitions sur **slide** et exemples au tableau (voir lien ou [42], p. 296-297) :

- Substitution : réduction du benzile ([9], p. 303) , saponification du salicylate de méthyle.
- Addition : hydratation d'un alcène en alcool.
- Élimination : déshydration d'un alcène en alcool, cyclisation.

Remarque : On a peut être le temps d'écrire les définition au tableau.

Transition : L'objectif de la suite de cette leçon est de comprendre les phénomènes microscopiques qui entrent en jeu pour donner effectivement ce résutat macroscopique. L'idée finale est de comprendre les conditions expérimentales favorables aux uns ou aux autres types de réaction.

---

2 Répartition des électrons au sein de la molécule

On peut appuyer efficacement cette partie sur le Bordas de TS [42], p.312-313.

2.1 Polarité des liaisons chimiques

On profite de cette leçon pour introduire les notions d'électronégativité et de polarité des liaisons. Présenter sur **slide** le tableau de principaux éléments et leur électronégativité. Conséquences sur les liaisons chimiques : polarisation, charge partielle. Cas limites de la liaison ionique et la liaison covalente apolaire.

2.2 Différents types de réactivité

Définition des sites accepteurs et donneurs de double liaison. Voir toujours le lien pour les exemples et les différents cas (porteurs de charge, de charge partielle, de doublet, etc...).

Transition : La polarisation des liaisons induit une sorte de fragilité : comme les électrons sont plutôt regroupés autour d'un atome ils vont avoir tendance à laisser facilement partir l'autre. Comment cela se traduit-il dans les réactions ?

---

3 Mécanismes de réaction à l'échelle microscopique

3.1 Définition

Définition - Voir lien, encore...

3.2 Formalisme de la flèche courbe

... et toujours. A ce stade, donner tant que possible les mécanismes des réactions que nous avons rencontrées expérimentalement et illustrer au moins chacun des trois types de réactions vus en I. On peut aussi consulter [42], p. 314-315.

Expérience : Saponification du salicylate de méthyle (in JCE). Présenter d'abord l'équation bilan. On voit une substitution. On fait l'expérience, caractérisation (On peut légitimement la même CCM que pour l'aspirine, cf. [16], p. 53), calcul de rendement. On se pose alors la question des étapes du mécanisme.

On revient sur l'expérience : en fait c'est une substitution à l'échelle macro, mais à l'échelle micro c'est addition + élimination ! et ça a son importance !

Remarque : Sur le mécanisme présenté sur slide on a : 1) Substitution (du point de vue du H) 2) Addition 3) Élimination 4) Substitution (du point de vue du H, encore...) 5) Again ? ...

Conclusion : Faire le bilan des acquis de la leçon. La connaissance du mécanisme, à l'échelle microscopique, renseigne sur le déroulement de la réaction et permet de la favorisée pour obtenir un meilleur rendement et accélérer la cinétique à l'échelle macroscopique. Cela peut aussi permettre de comprendre la stéréo chimie des produits obtenus. Ouvrir sur la rétro-synthèse.

BONUS :

- Un groupe caractérisé est lié à une succession d'atomes dans un ordre défini, mais en réalité cette notion est surtout liée à la réactivité !
- Si une CCM ne permet pas de bien distinguer réactif et produits en terme de rapport frontal, il faut faire un codépôt : on voit alors très bien si les deux formes deux tâches distinctes ou non. Si c'est un échec, c'est l'éluant qui est à changer !
- Attention : contrairement à ce qui donné sur le lien de SPCL, les lacunes électroniques ne semblent pas apparaître au programme du lycée, ni en S, ni en STL/SPCL.

- Penser à relire les différents échelles d'électronégativité.
- Protocole pour la saponification du salicylate de méthyle (traduit de JCE, volume 75, Octobre 1999.) :
  1. Transférer $4 \pm 0,2$ mL d'huile de gaulthérie dans un réservoir précédemment pesé (bécher de 250 mL propre et sec)
  2. Ajouter, sous agitation, 40 mL de soude ($NaOH$) de concentration 6 mol.L^{-1} - On observe la précipitation du produit. Continuer à chauffer en agitant jusqu'à ébullition douce. Laisser au reflux pendant 15 minutes.
  3. Refroidissez le ballon dans un bain de glace jusqu'à ce qu'il ne soit plus chaud au toucher. A température ambiante et sous agitation continue, ajouter lentement (ampoule de coulée) 50 mL de H_2SO_4 de concentration 8 mol.L^{-1}. Un précipité se forme. Après avoir refroidi dans le bain de glace, isolez le produit sur büchner. On peut rincer le ballon avec de l'eau distillée froide.
  4. Recristallisation : transférer le solide brut dans un ballon de 250 mL contenant 100 mL d'eau distillée [mieux, ajouter l'eau au fur et à mesure pour diluer le solide]. Chauffer à ébullition douce jusqu'à ce que le solide soit complètement dissout puis laisser refroidir. Des cristaux se forment. Filtrer sur büchner en rinçant à l'eau distillée froide. Mettre à l'étuve.

LC n° 11 : Capteurs électrochimiques (L)

NIVEAU : LYCÉE

La leçon ne s'appuie pas sur un programme directement. Elle est vaguement liée à un chapitre du programme de spécialité en Terminale STL, mais ne peut se présenter sans parler de la cellule conductimétrique.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Présenter les électrodes que l'on va étudier pendant la leçon
- Titrage pH-métrique et conductimétrique d'une solution de chlorure d'ammonium par la soude, in [8], p. 61 & 67.
- Vérification de la loi de Nernst, voir [14], p. 227.

PRÉREQUIS :

- Oxydoréduction et Piles
- Dosages (étalonnage, titrages pH-métrique et conductimétrique)
- acides/bases - pH

PLAN :

1. Concentration d'un ion chargé en solution
2. Mesures par potentiométrie
3. Une potentiométrie particulière : la pH-métrie

BIBLIOGRAPHIE :

1. [1] Micromega TS (Hatier)
2. [3] Asch, Capteurs en instrumentation industrielle
3. [8] Techniques expérimentales, ASB. Crucial pour cette leçon !
4. [14] Famille Red-Ox, 2.

IDÉES À FAIRE PASSER :

On a une gamme de capteur au laboratoire dont chacun est associé à un type de mesure précis.

Introduction : Mettre au clair le fait que la cellule conductimétrique apparaîtra dans cette leçon et pourquoi. Définir un capteur électrochimique : capteur permettant d'accéder à une information chimique (concentration, ...), grâce à la mesure d'une grandeur électrique (conductivité, courant, potentiel, ...). Le but de la leçon va être d'étudier les capteurs : on suppose les lois connues (Kohlrausch, Nernst, ...) et on étudie les fonctionnement des capteurs usuels, leur précision, leur sensibilité...

Expérience : Il semble utile de commencer cette leçon en montrant au jury les différents capteurs et électrodes que l'on va étudier pendant la leçon.

1 Concentration d'un ion chargé en solution

1.1 Grandeur d'intérêt, grandeur mesurée

Définir la conductimétrie [8], p. 73 en mettant en évidence la grandeur chimique d'intérêt, et la grandeur électrique mesurée (Résistance !). Rappeler la loi de Kohlrausch : ce qui nous intéresse en fait ce n'est pas la résistance mais la conductivté - faire le lien entre les deux - préciser que la résistance dépend de la géométrie de la cellule, par la conductivité : elle ne dépend que de la solution.

Expérience : Étalonner la cellule : on utilise pour cela une solution de chlorure de potassium de concentration connue (voir notice du conductimètre).

Comment fonctionne ce capteur dans le détail ?

1.2 Fonctionnement de la cellule conductimétrique

Présenter un schéma sur **slide** de la cellule. Montrer que *in fine* c'est simplement un ohmmètre.

1.3 Suivi d'un dosage par conductimétrie

C'est l'aspect capteur qui nous intéresse ici donc on va se concentrer sur la précision et la sensibilité ! Temps de réponse ?

Expérience : On fait un dosage du chlorure d'ammonium par la soude, voir [8], p. 76. Je pense que cette leçon, niveau STL, peut être l'occasion de montrer tout ou partie des gestes techniques du dosage (rincer la burette, faire attention à ce qu'il n'y ait pas de bulles, essuyer les gouttes sur le haut, etc...). On s'intéresse ici au suivi conductimétrique mais on relève en même temps la valeur du pH : ça nous servira en III - Il est donc nécessaire de prendre un grand nombre de point autour de l'équivalence, d'où l'intérêt d'en avoir pris une partie avant l'arrivée du jury.

Remarque : Peut-être que prendre les points du pH peut-être assez anti-pédagogique pour expliquer ensuite qu'en conductimétrie on a pas besoin de prendre plus de point autour de l'équivalence. Il vaut mieux prendre les point du pH pour le III en préparation, au moins on sera sûr qu'ils sont suffisamment nombreux et justes !

On s'attache ici d'une part à discuter la précision sur V_{eq} (remonter à la concentration ne nous intéresse pas plus que ça dans ce cas donc le mieux c'est, connaissant le protocole qui a mené à la solution étudiée, de déterminer le V_{eq} théorique avec une incertitude) qui est meilleure que la précision du capteur en lui même. D'autre part à vérifier la loi de Kohlrausch sur laquelle repose le principe de la cellule.

Transition : S'il y a trop d'ions chargés en solutions et qu'on peut difficilement attribuer la conductivité à l'un d'entre eux, ou si l'espèce qui nous intéresse n'est pas chargée, comment procéder ?

---

2 Mesures par potentiomètrie

2.1 Principe de la technique

Rappel de la loi de Nernst, lien entre le potentiel de la solution, le potentiel du couple et la concentration en oxydant et réducteur. Principe de la potentiométrie (voir [8], p. 55) : on mesure la tension entre deux électrodes, c'est-à-dire la différence de potentiel - Faire intervenir la notion de pile. Définir une électrode. Il existe moult électrodes que l'on présente maintenant. Insister sur le fait que le vrai potentiel n'existe pas : il faut toujours fixer un potentiel de référence en chimie, comme la masse en physique.

2.2 Différentes électrodes de mesure

Présenter l'intérêt et le fonctionnement de différentes électrodes, notamment celles qu'on a sous les yeux : l'ESH (qu'on a pas mais qui sert de référence théorique), l'ECS qu'on a sous les yeux, c'est la référence. Donner son potentiel / ESH. Les électrodes de mesures disponibles. Je pense que ça peut valoir le coup de dessiner l'ECS au tableau et détailler

Expérience : Illustrer le principe d'une électrode de référence en montrant qu'effectivement son potentiel ne dépend pas de la solution dans laquelle elle est plongée. Voir [14], p. 219. **Insister sur la garde pour plonger l'ECS dans l'argent !!!**

2.3 Mesure de potentiel

On se propose ici de vérifier la loi de Nernst sur laquelle repose le principe du capteur potentiométrique.

Expérience : Vérifier la loi de Nernst. Voir [14], p. 227.

Transition : La notion de potentiel doit rappeler qqch aux élèves : le potentiel pH ! pourtant on a pas du tout parler de lui dans la partie précédente. Comment fonctionne le pH-mètre ?

---

3 Une potentiométrie particulière : la pH-métrie

Cette partie est de longueur tout à fait ajustable en fonction du temps qu'il reste. Elle n'est absolument pas cruciale.

3.1 Lien entre potentiel et pH : l'électrode de verre

Rappeler la définition du pH. A priori, on voit pas trop le lien entre potentiel et pH, il est fait via une électrode particulière, l'électrode de verre. Évidemment il ne faut pas rentrer dans le détail de l'électrode de verre (hors programme) mais on peut dire que le potentiel de l'électrode de verre dépend linéairement de la valeur du pH via

$$E_v = \alpha + \beta pH$$

Voir l'essentiel du fonctionnement de l'électrode verre dans [27], p. 408 et [8], p. 67, et un petit point historique dans le [3], p. 778.

3.2 Mesure du pH

La sonde de pH est constituée d'une électrode de verre de potentiel E_v et d'une électrode de référence de potentiel E_0 constant. On place un voltmètre entre les deux électrodes qui mesure une tension égale à la différence de potentiels :

$$U = \Delta E = a + bpH$$

Besoin d'un étalonnage pour déterminer a et b.

Expérience : Étalonner le pH-mètre. Mesure du pH d'une solution connue, par exemple d'une des solutions étalon. Commenter le temps de réponse du pH-mètre ainsi que la sensibilité / précision de la valeur ?

3.3 Suivi d'un dosage par pH-métrie

On a déjà pris les points, il s'agit de commenter la précision du dosage, plus précis que le capteur en soit. Intérêt à multiplier les points autour du volume équivalent pour préciser la zone de virage. On doit pouvoir exprimer la concentration en ions H_3O^+ dans la solution au cours du dosage et vérifier que le capteur répond comme attendu.à

Conclusion : On a, à notre disposition, de nombreux capteurs électrochimiques : c'est ceux qu'on utilise au quotidien. Chacun a un fonctionnement différent, et permet la mesure d'une grandeur différente : concentration en ion chargé, pH, potentiel, etc... Un autre grand type de capteurs que nous pourrions étudier : les spectromètres ! On peut aussi ouvrir sur les électrodes spécifiques (voir [3], p. 783).

BONUS :

1. Il y a une ambiguïté sur la définition d'un capteur électrochimique. Au sens strict, il semble que ce soit défini comme un capteur mettant en jeu l'électrochimie donc, en gros, des couples d'oxydoréduction. Cela dit, les rapports de jury (2015, 2017, ...) insistent sur le fait que la cellule conductimétrique est un capteur électrochimique ce qui va à l'encontre de la définition précédente. En accord avec cette remarque, et en adéquation avec le programme de lycée, on considère qu'un capteur électrochimique permet de faire le lien entre une mesure électrique (tension, courant, résistance, ...) et une grandeur chimique. Je pense qu'il faut porter une attention particulière à mettre franchement ce point au clair en commençant la leçon.
2. Il faut absoluement prendre le temps en préparation de lire les paragraphes de [3] associés aux capteurs que l'on utilise dans leçon pour se préparer aux questions, notamment sur leur fonctionnement.

Petit plus qu'on trouve difficilement dans les livres et qui peut être utile :

PRINCIPE DE LA pH-MÉTRIE

Une **électrode de verre** et une **électrode de référence** sont plongées dans la solution à étudier ; un millivoltmètre électronique à haute impédance mesure la f.e.m. de la **pile** ainsi constituée.

1.1. L'électrode de verre

L'électrode de verre est constituée par une sphère en verre de faible épaisseur ; le verre est principalement constitué de silice SiO_2 , d'oxyde de calcium CaO et d'oxyde de sodium Na_2O .

Lorsque l'on plonge une électrode de verre dans de l'eau, un équilibre faisant intervenir les ions sodium s'établit :

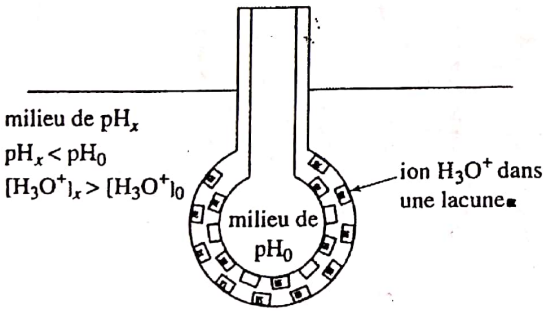
$$Na^+(\text{verre}) \rightleftharpoons Na^+(\text{eau}) + \blacksquare(\text{verre})$$

où ■(verre) représente une lacune dans le verre.

Lorsqu'une électrode de verre remplie d'un liquide à pH_0 plonge dans une solution de $pH = pH_x$, les lacunes ■(verre) situées sur les parois internes et externes de l'électrode se peuplent partiellement en ions hydronium H_3O^+ *(doc. 1)*.

Si $pH_x \neq pH_0$, il apparaît une différence de potentiel U, telle que :

$$U = a(pH_x - pH_0)$$



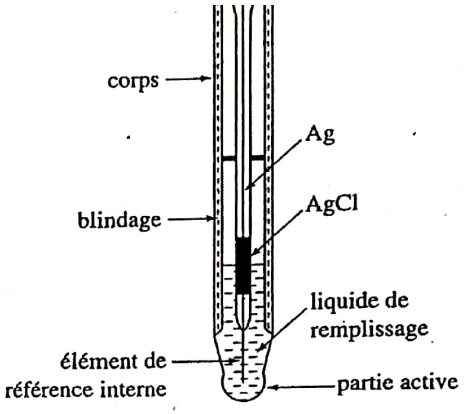
Doc. 1. *Fixation des ions hydronium dans les lacunes de l'électrode de verre.*

L'électrode de référence interne de l'électrode de verre (AgCl / Ag), *(doc. 2)* prend un potentiel E, de la forme :

$$E = b + a(pH_x - pH_0)$$

soit : $$E = B + a \,.\, pH_x$$

Le potentiel de l'électrode de verre est une fonction affine du pH de la solution dans laquelle elle plonge.

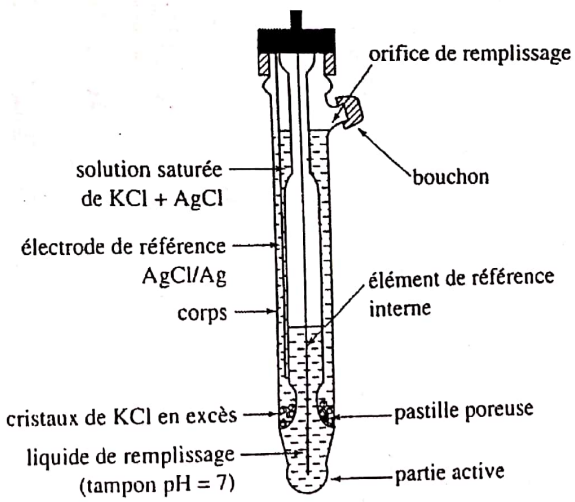


Doc. 2. *Schéma d'une électrode de verre.*

1.2. La sonde de pH

On appelle **sonde de pH**, l'ensemble formé par une électrode de verre et une électrode de référence.

L'électrode de référence peut être une électrode au calomel, une électrode au chlorure d'argent ou une électrode au sulfate de mercure (I). L'électrode de verre et l'électrode de référence peuvent être **séparées** ou **combinées** *(doc. 3)*.



Doc. 3. *Sonde de* pH *à électrodes combinées.*

LC n° 12 : Molécules de la santé (L)

NIVEAU : LYCÉE

TST2S, quelques notions en 1ere STS, STI2D, STL et TS, et classe de 2nde pour les médicaments. Il faut absolument regarder les programmes avant de commencer l'oral !

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Absorption de l'aspirine dans [38], p. 33 ou [7], p. 117.
- Synthèse de l'aspirine, [16], p. 53 ou [6], p. 151
- Dosage de l'iode dans la bétadine, [32], p. 184 (ou [14], p. 300)

PRÉREQUIS :

- Capacités expérimentales
- Représentation des molécules
- Oxydoréduction
- Dosage-titrage

PLAN :

1. Étude d'un médicament : l'aspirine (Programme de 2nde)
2. Antiseptiques (programme de 1ère STL/STI2D)

BIBLIOGRAPHIE :

- [38] Physique-Chimie 2nde, Sirius (2017)
- [7] Physique-chimie 2nde, Belin (2010)
- [14] Des expériences de la famille Red-Ox (1ère édition - 2007)
- [32] Physique et chimie enseignement commun STL/STI2D, Cateilla
- [7] Belin 2nde, 2010.

IDÉES À FAIRE PASSER :

Introduction : Depuis l'antiquité, la pharmacie existe : on utilise les plantes et minéraux pour soigner. Il existe aujourd'hui différentes substances pour soigner, synthétiques ou naturelles : les médicaments, les antiseptiques. Comment connaitre les propriétés de chaque espèce, leur effet ? On répondra à cette question grâce aux deux premières parties puis on s'intéressera aux substituants alimentaires qui apparaissent de plus en plus comme un enjeu important de santé publique.

1 Étude d'un médicament illustrée sur l'exemple e l'aspirine

Dans toute cette partie on donnera les définitions en s'appuyant sur l'exemple de l'aspirine.

1.1 Définitions

[38], p. 35 - Définition de médicament, principe actif et excipient, princeps et génériques. L'importance du principe actif n'est pas à démontrer (on va lui consacrer toute la suite de la partie) mais on peut s'arrêter un peu sur les excipients. Pour un même principe actif, différentes formes d'administrations existent : formes galéniques (sirop, gélule, cachets...).

Expérience : Absorption de l'aspirine dans [38], p. 33 ou [7], p. 117. On place différentes aspirines dans des milieux à différents pH et on voit qui se dissout ou pas. Faire le lien avec l'évolution du pH dans le système digestif, cf. **slide**.

La substance principale du médicament reste le principe actif : comment est-il produit ? Comment s'assure-t-on de sa pureté ?

1.2 Production du principe actif

Pour obtenir un principe actif, on peut **l'extraire** d'une substance naturelle, par exemple les huiles essentielles ou la papavérine (antispasmodique) dans le coquelicot ou **le synthétiser**.

[38], p. 49 - On synthétise ce qui est naturel pour des raisons écologiques et économiques. On synthétise aussi des composés non naturels pour s'affranchir d'inconvénients comme des effets secondaires de produits naturels. La

synthèse d'une espèce chimique se déroule généralement en trois étapes : la transformation, le traitement, l'identification de l'espèce chimique synthétisée (on peut rajouter la purification si on a du temps et la faire – mais pas dans le programme de 2nde).

Expérience (Synthèse de l'aspirine) : [16], p. 53 ou [6], p. 151 - Montrer la filtration sur Buchner et le produit séché à l'étuve.

1.3 Importance du contrôle de la qualité du produit de synthèse

Les étapes d'identification sont importantes dans l'élaboration d'un médicament, il faut être sûr d'avoir synthétisé le principe actif et non pas un dérivé, sans effet ou à effets secondaire pour l'organisme. + Discuter de la pureté du produit.

Expérience (Synthèse de l'aspirine) : Faire la CCM et la température de fusion. On peut éventuellement passer du temps à introduire l'une ou l'autre de ces deux méthodes. Calculer le rendement.

Transition : Présenter les désinfectant comme grand enjeu de santé publique dans le monde (trouver des chiffres d'utilisation ?).

---

2 Antiseptiques et désinfectants

2.1 Définitions

[32], p. 212 - Antiseptique : désinfectant à usage corporel ; c'est une substance qui tue ou prévient la croissance des bactéries, champignons et des virus (micro-organismes) sur les surfaces externes du corps. Ex : bétadine, biseptine, héxomédine, eau de dakin. A différentier d'un désinfectant qui s'utilise sur des matériaux inertes. Ex : eau de Javel.

2.2 Contrôle qualité en solution aqueuse

Présenter la bétadine, sa composition et ses principales utilisations. Présenter les dangers liés à son utilisation, notamment à la présence de diiode selon les contre-indications et effets indésirables stipulés dans la notice. Son utilisation doit donc être contrôlée ; notamment sa concentration en diiode.

Expérience : Titrage du diiode de la bétadine par du thiosulfate de sodium. [14] (1ère édition), p. 300. Comparaison à la valeur indiquée sur la bouteille. J'opterai plutôt pour un dosage non destructif (voir Physique-chimie 1ère STI2D/STL Nathan technique 2011) par étalonnage.

Conclusion : On a donc vu l'utilité des médicaments à travers la synthèse du paracétamol, un principe actif ; puis l'intérêt des antiseptiques et comment connaitre leur concentration et enfin un substituant alimentaire dont il est important de connaître les propriétés pour préserver sa santé.

BONUS :

- Le I. peut être divisé en 1. Composition 2. Formulation 3. Formes galéniques, et le II. consacré à la synthèse de l'aspirine avant de passer au III.
- Au programme de 2nde, la partie sur les molécules de la santé et l'occasion d'introduire les techniques de CCM et de température de fusion. On peut donc y passer du temps pour introduire ces techniques et les présenter rigoureusement.

LC n° 13 : Stéréochimie et molécules du vivant (L)

NIVEAU : LYCÉE

Cette leçon s'inscrit dans l'encart « Représentation spatiale des molécules » du programme de TS, notamment le paragraphe « Propriétés biologique et stéréoisomérie ». Cette étude peut-être complétée, selon le programme de Terminale STSS, par un sujet sur les acides aminés et la représentation de Fischer. Sur ce point on peut consulter le BUP n°625.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- CCM des (+) et (-)-carvone.
- Températures de fusion des acides fumariques et maléïques, [1], p. 306.
- Test à l'iode de l'hydrolyse enzimatique de l'amidon, cf. [34], p. 195 et [42], p. 235.

PRÉREQUIS :

- Fonctions chimiques
- Représentations planes et de Cram
- Liaisons chimiques
- Isomérie Z et E (connue depuis le chapitre sur les liaisons doubles)
- CCM

PLAN :

1. La stéréoisomérie de configuration illustrée sur les acides aminées
2. La stéréoisomérie de conformation illustrée sur les enzymes

BIBLIOGRAPHIE :

- [45] *Biochimie*, Voet et Voet.
- [34] Mesplède, *100 manipulations de chimie organique et inorganique*.
- [6] Le Maréchal, *La chimie expérimentale Tome 2*.
- [42] Physique-chimie TS, Bordas.
- [39] Physique-chimie TS, Sirius, Nathan 2017.
- [25] Chimie PCSI, tout-en-un, Dunod.
- [1] Physique-chimie TS, Micromégas, Hatier 2012.
- [17] Physique chimie Ts, Hachette 2012.

IDÉES À FAIRE PASSER :

Cette leçon est d'abord l'occasion d'introduire les notions autour de la stéréochimie et de les mettre dans le contexte du vivant ce qui invite à discuter de la sélectivité des différents récepteurs.

Introduction : Il existe des molécules qui ont la même formule semi-développée, mais une disposition dans l'espace différente. Définition de stéréoisomère dans [1], p. 314 et exemple des (+) et (-)-carvone présentées sur **slide**... Elles ont des odeurs différentes ! pourquoi ?

> Expérience : Lancer la CCM des (+) et (-) carvone diluées dans un éluant composé de 80% de cyclohexane et 20% d'acide acétique. Voir [6], p. 16 pour différentes manip sur ces énantiomères, mais pas de CCM, elle est maison.

Cette notion de stéréoisomérie a-t-elle une influence sur les propriétés des molécules ? Quelle importance pour les molécules du vivant, c'est-à-dire les molécules qui sont naturellement synthétisées par les organismes biologiques ? On va notamment étudier une classe particulière de molécules du vivant, les acides aminés et les protéines (à définir ici ?)

1 Stéréoisomérie de configuration : les acides aminés

Voir [39], p. 299 pour l'étude des acides aminés : il en existe 20 (cf. PWP de la LC12) qui sont à l'origine de la structure des protéines. représentation générale d'un AA au tableau. Mise en évidence de la géométrie spatiale et de son importance, et définition de la configuration grâce à la notion de rupture de liaison.

1.1 Notion de chiralité

[42], p. 278 - Définir un objet chiral (vient du grec cheir, la main) et présentation de molécules chirales en **modèles moléculaires**, une première la plus simple possible mais hors du domaine du vivant, puis une autre un peu plus compliquée, issue du vivant, soit la Valine, soit l'acide lactique.

[39], p. 298 - Définition d'un carbone asymétrique, lien avec la chiralité et exemples (notamment celui de la valine). Une molécule possédant un seul C* est chirale, mais une molécule avec plusieurs C* n'est pas forcément chirale (symétries).

1.2 Molécules énantiomères

[39], p. 298 - Définir les énantiomères et prendre l'exemple des acides aminés (toujours la valine...). Sur les **modèles moléculaires** reprendre celui de la valine et de son énantiomère et illustrer le propos. Quelle est l'importance de la chiralité dans la nature ? Cf. [39], p. 299, notion de sites récepteurs sur **slide** : réponse physiologique différentes selon l'énantiomère impliqué ce qui explique notamment l'action différente sur les récepteurs olfactifs qui sont aussi chiraux.

Expérience : Analyser la CCM des énantiomères de la carvone (+) et (−) : mêmes rapports frontaux (même propriétés physico chimique) mais odeurs différentes (cumin et menthe).

Des énantiomères ont les mêmes propriétés physique et chimique (difficile à séparer) mais propriétés biologiques différentes, cf. [42], p. 281.

Présenter des molécules qui sont disastéréiosomère (sans le dire pour le moment) et poser la question de savoir quelle sont leurs propriétés.

1.3 Molécules diastéréoisomères

[39], p. 300 - Définir les diastéréoisomères, prendre notamment l'exemple des molécules à deux carbones asymétriques, notamment celui de l'acide aminé thréonine : représenter les quatre stéréoisomères de configuration et repérer les relations d'énantioméries et de diastéréoisomérie. Présenter un autre type de diastéréoisomérie que les élèves connaissent déjà : l'isomérie Z/E qui implique des propriétés physiques et chimiques différentes.

Expérience : Température de fusion des acides fumarique et maléique, cf. [1], p. 306 et **slide**. Propriétés physiques différentes : Tfus (liaisons hydrogènes intra-inter) .

Transition : représentation des molécules au tableau figées mais en réalité il existe des mouvements entre les atomes des molécules : rotation afin d'adopter une forme privilégiée.

---

2 Stéréoisomères de conformation, les enzymes

2.1 Définitions

[39], p. 296 - Définition de la conformation. Prendre l'exemple de la valine (modèle moléculaire) et montrer la molécule éclipsée et décalée. Evoquer la conformation la plus stable, c'est-à-dire la plus probable par minimisation des interactions et éloignement maximum des groupes encombrants en général (voir [42], p. 262). Comment la conformation des molécules d'intérêt biologique influence-t-elle leur fonctionnement ?

2.2 L'importance de la conformation en biologie

S'écarter de l'étude des molécules d'acide aminés pour se concentrer sur des plus grosses molécules : les enzymes, protéines dotées de propriétés catalytiques. Conformation adaptée : cruciale. Structure tridimensionnelle permet d'obtenir les propriété particulière, voir [45], p. 141. Action des enzymes sur l'amidon : enzymes sont de très bons catalyseurs et accélèrent la transformation de l'amidon en maltose (sucre) mais ne s'activent que dans certaines milieux, cf. slide.

Expérience : Faire le test à l'iode de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon en milieu acide à différentes températures. [34], p. 195 et [42], p. 235.

Perte de conformation de l'enzyme (rupture des liaisons forte : WdV et LH) , perte de reconnaissance de la molécules d'amidon implique une action inexistante dans ce cas, peut entraîner des modifications plus graves. Ex : protéines appelées prion qui se replient et, lorsqu'elles sont mal repliées, provoquent des maladies. [39], p. 297.

Conclusion : **slide** récapitulatif pour déterminer la relation d'isomérie entre deux composés A et B. La conformation et la configuration des molécules sont essentielles aux différentes actions biologiques. Mélange d'énantiomères peut avoir des conséquences graves (exemple de la thalidomide), d'où la nécessité d'une sélectivité dans les synthèses organiques !

BONUS :

- Relire Fischer pour préparer les questions...
- Le seul acide aminé non chiral c'est la glycine
- Revoir aussi la crotonisation, voie de synthèse de la carvone, et le mécanisme de l'hydrolyse de l'amidon.
- L'acide fumarique est présent dans les plantes et dans certains métabolismes pour oxyder des nutriments.
- Faire proprement les représentations de Cram, surtout représenter toutes les liaisons, mêmes les H !
- Jeter un œil au modèle de Michaelis-Menten.
- On peut aussi regarder les deux BUP n°777 sur l'isomérie Z/E et n°669 sur la stéréochimie au lycée.

LC n° 14 : Acides et Bases (L)

NIVEAU : LYCÉE

Cette leçon est directement rattachée au paragraphe « Réaction chimique par échange de proton »du programme de TS. On retrouve des paragraphes équivalents dans les programme de terminale STSS et STL.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Choux rouge, indicateur coloré – Des expériences de la famille acide-bases [13] (et voir bonus)
- Acides faibles et forts dans l'eau, [39] Sirius, 2017
- Dosage de NaOH par HCl, [13], p. 165
- Solution tampon de HCO_3^-/CO_3^{2-}, [13], p. 175

PRÉREQUIS :

- Réaction chimique
- Tableau d'avancement

PLAN :

1. Solutions et espèces acido-basiques
2. Acides et bases forts
3. Acides et bases faibles

BIBLIOGRAPHIE :

- [39] Livre de TS : nathan 2017 (Sirius) et Bordas par exemples
- [25] Dunod PCSI
- [13] Des expériences de la famille acide-base, Cachau-Herreillat

IDÉES À FAIRE PASSER :

On va quantifier la notion connue dans le langage courant d'acide et de base. Cela implique de présenter un type de réaction important et des notions subtiles pour la première fois. Il faut prendre son temps.

Introduction : S'appuyer sur le fait que « acide » fait partie du vocabulaire courant : on sait reconnaître le goût acide, on a entendu parler de pluies acides, de pH neutre (qui est d'ailleurs incorrect, le pH vaut 7 et la solution est neutre !). Le but de cette leçon est de définir quantitativement la notion d'acidité.

1 Solutions et espèces acido-basiques

1.1 pH d'une solution aqueuse

Définition du pH, caractéristique de l'acidité d'une solution. On pense à inclure c° (STANDARD !), donner sa valeur. Inverser la relation pour exprimer $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ en mol.L^{-1}.

Méthodes de mesure du pH : pH-mètre (étalonnage, valeur précise à 3CS) et indicateurs colorés (BBT, choux rouge, phénophtaléine, ou plus communément au lycée le papier pH).

Expérience : On a fait en préparation une décoction très concentrée de choux rouge. Devant le jury on en même quelques gouttes dans les solutions tampons à $pH = 3$, 7 et 10. On obtient trois couleurs. On peut ensuite faire de même dans du vinaigre et dans du destop.

On a mis en évidence d'une part l'aspect indicateur coloré, d'autre part on confirme que notre définition d'acidité est cohérente avec le sens commun (cf. vinaigre).

Pour finir, on écrit l'autoprotolyse de l'eau, sa constante d'équilibre (produit ionique de l'eau) et sa valeur. En fonction de la proportion d'H_3O^+ par rapport aux HO^- on parle de solution acide, basique, ou neutre, et ça revient à comparer le pH à 7 !

1.2 Couple acide/base

Définitions (acide, base, couple) d'après Joannes Brønsted (1923). Exemples de l'acide éthanoïque, de l'ammoniac, et des couples de l'eau qui apparaît comme un ampholyte.
Définition d'une réaction acido-basique (la base d'un couple capte le proton d'un autre couple). Exemple d'une réaction.

1.3 Réaction d'un acide avec l'eau

Prendre une réaction comme exemple. Faire le tableau d'avancement : $pH = -\log(x)$ et $x_{max} = c_0$.

Expérience : On prépare deux solutions d'acide dans l'eau à une même concentration. Par exemple, HNO_3 et CH_3COOH à 10^{-2} mol.L^{-1}. On mesure le pH des solutions obtenues et on constate qu'il n'est pas le même : dans le premier cas il est proche de sa valeur minimale, dans l'autre cas il est plus élevé : une des réaction a été totale, mais pas l'autre.

Transition : Des acides dans l'eau, même de concentrations identiques, donnent des pH différents. Comment l'expliquer ? Il y a une sorte de « pouvoir acide »à quantifier.

---

2 Acides et bases forts

2.1 Définitions et exemples

Définitions. Exemples : Acide nitrique, sulfurique, chlorhydrique ; soude et potasse (avec formule brute).
pH d'une solution d'acide fort à c_0 : $-\log(c_0)$. Confirmé avec l'expérience précédente.
Que se passe-t-il si on mélange les deux ?

2.2 Réaction d'un acide fort avec unes base forte

La réaction qui a lieu est quasi-totale et exothermique (elle libère de la chaleur : point sécurité - Lunettes obligatoires, gants si les concentrations sont élevées).
Voir pour compléter cette partie ??? Julien avait fait une expérience qui ne me paraît pas utile, mieux vaut garder du temps pour le pKa.

Transition : Il nous reste à comprendre pourquoi le pH de la solution de CH_3COOH n'était pas 2.

---

3 Acides et bases faibles

3.1 Définitions et exemples

Définition (réaction non totale). On aboutit à un équilibre dans lequel l'acide et la base coexistent. Exemples : acide éthanoïque, amoniac, carbonate, hydrogénocarbonate, etc... donner les couples !

3.2 Constantes d'acidité

La réactions de ces acides/bases avec l'eau n'étant pas totale, elle a une constante de réaction. Définir Ka, et pKa. Donner le pKa de quelques couples, et la relation d'Anderson. Ça explique l'expérience. Ça permet aussi de tracer un diagramme de prédominance ! A interpréter.

Expérience : Détermination du pKa du couple acide acétiqueion acétate, [13], p137.

3.3 Contrôle du pH

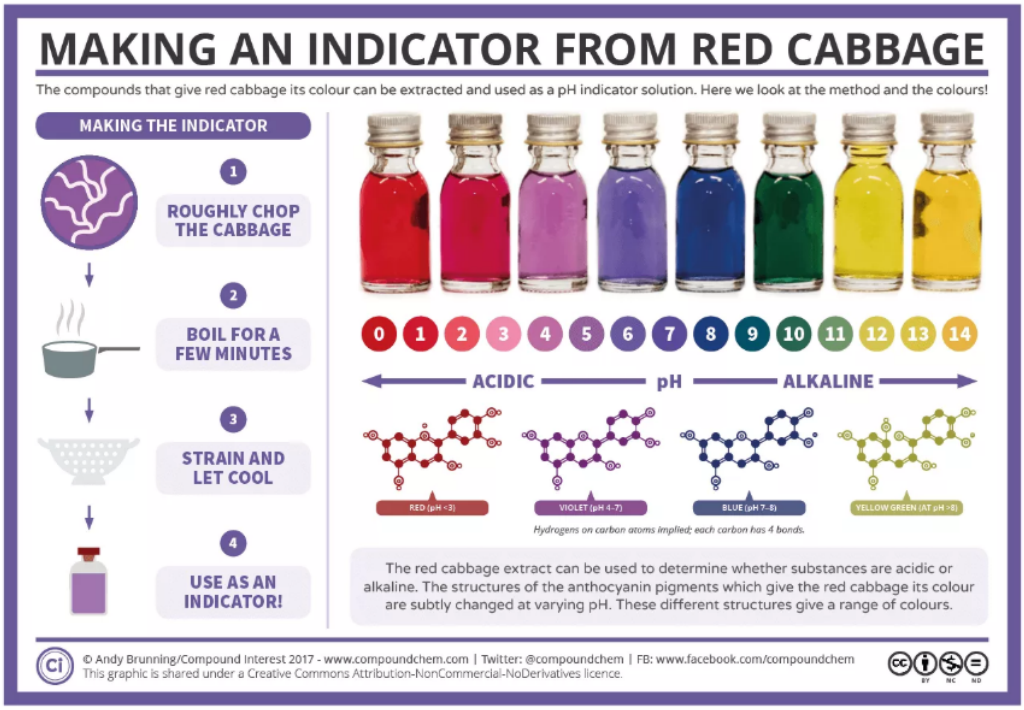
Expérience : On prend deux solutions, une d'eau pure, l'autre du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} et on ajoute un acide ou une base en observant la variation du pH. Dans le premier cas il varie beaucoup, pas dans le second.

La relation d'Anderson permet de fixer des proportions acide/base telles que le pH ait une valeur donnée. Définition d'une solution tampon. Exemples dans le corps humain.

Conclusion : On a quantifier la notion d'acide et de base, et vérifier que notre déifnition colle au sens commun. On a ensuite mis en évidence deux grands types d'acide et de bases : les forts et les faibles. Ouvrir sur l'oxydoréduction = réaction par échange d'électron, pas au programme de lycée.

BONUS :

- Il faut connaître les principaux systèmes qui jouent le rôle de tampon en milieu organique : carbonate, phosphate, hémoglobine...
- Voir BUP694, p. 665 pour les indicateurs colorés naturels
- Revoir les pKa en milieu organique.
- Le pH-mètre et son fonctionnement sont à connaître, ainsi que l'électrode de verre (relation linéaire entre le pH et le potentiel dans une certaine gamme, à étalonner avec deux coefficients !).
- La relation d'Anderson n'est pas au programme du lycée.



LC n° 15 : Liaisons chimiques (L)

NIVEAU : LYCÉE

C'est en 1ère S qu'il y a le plus de contenu sur les liaisons + TermS pour l'IR et les mécanismes.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Tfus acide maléique et acide fumarique, BUP 777.
- Synthèse d'un ester rapide, [6], p.79
- Comparaison des Solubilités de NaCl dans l'eau et le cyclohexane

PRÉREQUIS :

- Électrons de valences
- Atomes et Molécules (2nde)
- Spectroscopie UV-Visible
- Tableau périodique

PLAN :

1. De l'atome à la molécule
2. Propriétés des liaisons chimiques
3. Les liaisons ioniques

BIBLIOGRAPHIE :

- [6] La chimie expérimentale 2, JFLM.
- [40] Physique–Chimie 1èreS, Nathan 2015, Sirius
- [39] Physique–Chimie TermS, Nathan 2017, Sirius
- BUP n°777 sur *Quelques expériences illustrant la notion d'isomérie Z-E*
- BUP n°764 sur *Chimie et lumière : quelques manipulations*

IDÉES À FAIRE PASSER :

C'est pas très clair...

Introduction : On connait les atomes. Mais comment peuvent-ils s'agencer en molécules pour créer la grande diversité des matériaux qui nous entourent ? Définition de la liaison chimique : Lorsque des forces agissant entre deux atomes ou groupes d'atomes conduisent à la formation d'une entité moléculaire indépendante et stable, il est considéré qu'une liaison chimique existe entre ces atomes ou groupes. Comment expliquer cette formation de la molécule à l'aide des liaisons chimiques ? Quelles sont ses propriétés ?

1 De l'atome à la molécule

1.1 Les liaisons covalentes

[40], p. 147-148 - Formule de lewis d'une molécule (on connait déjà les électrons de valence) + liaison covalente + doublets liants et non liants. Exemples de H_2O, du méthane, de l'ammoniac et de molécules avec des liaisons multiples : on voit que C, N, O sont toujours entourés de 4 doublets et H de 1 doublet. On énonce les règles du duet et de l'octet. Avec nombre d'électrons de valence et ces règles, on peut prévoir le nombre de liaisons covalentes que forme un atome - cf. **slide**.

Transition : Position des doublets et des liaisons entre les atomes ?

1.2 Géométrie des molécules

[40], p. 149 - La géométrie d'une molécule peut être prévue à partir de sa formule de Lewis : doublets en éloignant au maximum les doublets les uns des autres. Exposer le tableau donnant les trois géométries principales sur **slide**.

Expérience : modèles moléculaires des 4 exemples :

- Géométrie pour des molécules sans doublet non liant **slide**
- Géométrie pour des molécules avec doublet non liant **slide**

Transition : dans une même géométrie de molécule, on peut avoir différentes dispositions d'atomes

1.3 Notion d'isomérie

[40], p. 150 - Impossibilité de tourner autour d'une double liaison mais si les 4 atomes qui sont autour des 2 carbones ne sont pas les mêmes, on a deux possibilités : Z/E. ce sont des isomères : deux molécules différentes. Modèles moléculaires (de l'exp).

Expérience : BUP n°777 - T_{fus} des acides maléique et fumarique : deux molécules différentes avec des propriétés différentes en partant des mêmes liaisons chimiques. *En fait, c'est les liaisons hydrogènes qui sont responsables de cette différence de température : lorsqu'on forme des LH intra, on empêche la formation de LH inter (représenter les liaisons sur les 2 molécules), moins bonne cohésion. Pour faire le passage de Z à E, on doit fournir de l'energie pour passer momentanément à une liaison simple et avoir une rotation autour de celle-ci. Isomérisation photonique (exp [40], p. 146 ?), c'est ce qui se passe pour la rétine ([40], p.146)*

La fin de cette première partie est écrite à titre indicatif mais je ne pense pas qu'il y ait le temps de l'aborder. Transition : comment identifier ces différentes liaisons ?

1.4 Identification des liaisons

Comme la spectroscopie UV-visible permet de caractériser une molécule, on peut identifier les liaisons grâce à la spectroscopie IR. [39], p.108-109 - explication du principe

Expérience : Synthèse du paracétamol, essorage sur Buchner devant le Jury. On va montrer les spectres IR du paracétamol et attribuer les pics aux liaisons dans le paracétamol.

1.5 La liaison, signature d'une molécule

Spectro UV visible déjà connue.

Expérience : Synthèse de l'indigo, essorage sur Buchner devant le Jury. Faire le spectre UV-visible de l'indigo.

[40], p.96-97 - Présenter la forme topologique des molécules puis la conjugaison. Si la molécule est colorée, elle présente un ou plusieurs groupes ayant de nombreuses doubles liaisons conjuguées. Réactif de Schiff + molécule responsable de la couleur de la tomate. sur **slide**.

Transition : On a vu la formation des liaisons entre les atomes et en quoi elles sont caractéristiques de la molécule. On va maintenant voir certaines de leurs propriétés.

---

2 Propriétés des liaisons chimiques

2.1 Groupes caractéristiques

Si on a fait l'IR, c'est facile d'introduire cette partie : on a vu que les différentes liaisons ne vibraient pas au même nombre d'onde, en fait c'est caractéristique des groupes. Donner les grands groupes caractéristiques sur **slide**. Et présenter ceux présents dans les réactifs et les produits de la réaction qu'on a faite.

Transition : on voit qu'il y a eu modification des groupes caractéristique au cours de cette synthèse, comment ?

2.2 Liaisons polarisées

[39], p. 318 + [40], p. 216 - Définitions de l'électronégativité (lien avec le tableau périodique) et d'une liaison polarisée (charges partielles), exemples. Prévision de la polarité d'une liaison : caractère polaire et apolaire. Ex : eau. Dire que c'est une propriété à laquelle on s'intéresse pour un solvant. Définition d'un site donneur et d'un site accepteur. Arriver à la notion de réaction : mouvement du doublet d'un site donneur vers un site accepteur invite à s'interroger sur les mécanismes des réactions.

2.3 Mécanismes réactionnels

[39], p. 319 - Notion de formation et de rupture de liaison etformalisme de la flèche courbe (rapidement). *Si on a fait le paracétamol en exemple, on présente son mécanisme sur **slide**. Sinon, prendre l'exemple p. 320.* Sinon,

Expérience : [6], p.79 - estérification d'acide carboxylique dans un bécher. Faire la manip complète devant le jury, montrer la création de molécule : eau et l'apparition de deux phases. Mécanisme sur **slide**.

Transition : Sue se passe-t-il si la différence d'électronégativité devient trop grande entre les deux atomes formant une liaison ?

3 Liaisons ioniques

3.1 Solides ioniqes

[40], p. 217 - Solide ionique : liaison entre cations et anions, exemple du sel de table, $NaCl = Na^+ + Cl^-$. Cohésion des solides ioniques très forte car assurée par des interactions électrostatiques. NaCl solide sur **slide**.

Si ces liaisons sont si fortes comment se fait-il que le sel se dissolve aussi simplement dans l'eau ?

3.2 Dissolution des solides ioniques

Expérience : Différence de solubilité du sel dans l'eau et le cyclohexane : la polarité du solvant joue un rôle dans la séparation puis la dispersion des ions du solide ionique.

[40], p. 217 - Expliquer les étapes de dissolution de $NaCl$ dans l'eau : affaiblissement des interactions coulombiennes entre Na et Cl car l'eau est polaire et a des interactions avec les ions. Chaque ion s'entoure de plusieurs molécules d'eau. Les ions dispersés en solution sont dits solvatés (**slide**). Écrire l'équation de dissolution.

Conclusion : On a vu les différents types de liaisons : en fait, on peut leur associer une énergie, voir **slide**. Ces modèles sont des modèles limites : en réalité mélange de tous (ex : triangle de Katelaar). On peut aussi s'intéresser à d'autres interactions permettant la cohésion de la matière : les interactions de Van der Waals, ce sont les liaisons faibles, qui expliquent la cohésion des solides moléculaires (cf. un autre cours ultérieur). Gekco ?

LC n° 16 : Solvants (CPGE)

NIVEAU : CPGE

Cette leçon est notamment au programme de MPSI.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Tubes à essai pour illustrer les différentes solubilités
- Coefficient de partage du diode, voir florilège [16], p. 125.
- Influence du solvant sur la cinétique, [16], chapitre III.1 (p. 71 ?)
- Extraction liquide - liquide, [8] Techniques expérimentales, ASB.

PRÉREQUIS :

- Liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals
- Dosages
- Cinétique
- Conductimétrie

PLAN :

1. Classification des solvants
2. Mélanges
3. Utilisations

BIBLIOGRAPHIE :

- [8] Techniques expérimentales, ASB.
- [16] Florilège de chimie pratique.
- [27] Chimie Tout-en-un MPSI/PTSI
- Chimie Tec&Doc MPSI/PTSI, Performance concours et Référence Prépa (Grécias)
- Liaisons moléculaires Gerschel – Général : pour les questions, chapitre 1

IDÉES À FAIRE PASSER :

Introduction : [27], p.261 - Définition : solvant = liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier. Il en existe environ un millier de différents, dont une centaine d'usage courant, en particulier dans l'industrie et le bâtiment. Le solvant le plus utilisé est l'eau, du fait de son abondance et de sa non toxicité, mais il existe de nombreux autres que nous allons classer, étudier leurs caractéristiques concernant les mélanges et enfin quelques-unes de leurs utilisations.

Expérience : Lancer le suivi cinétique par conductimétrie.

1 Classification des solvants

On présente trois caractéristiques principales pour classer les solvants selon elles - [2] p.97

1.1 Permittivité relative ϵ_r

Enoncé de la loi de Coulomb (avec ϵ_r) appliquée à deux charges ponctuelles q_+ et q_- distantes de r, vraie pour des interactions entre ions, dipôles et dipôles induits. Plus ϵ_r est grand, plus la force électrostatique entre les ions est faible, donc plus ils sont **dissociés** facilement : la permittivité relative d'un solvant caractérise sa faculté à disperser les ions. Une espèce polaire en solution dans un solvant forme une paire d'ions qui ensuite est dissociée en deux ions. Exemple de $NaCl_{(s)}$ -> (Na^+, Cl^-) paire d'ions -> $Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$. Plus ϵ_r est grand, plus le solvant est dissociant. La permittivité relative la plus grande est celle de l'eau, elle vaut 78,5 On dit qu'un solvant est dissociant si ϵ_r >40, non dissociant si $\epsilon_r < 20$.

1.2 Moment dipolaire

La répartition des charges dans une molécule est caractérisée par le moment dipolaire μ qui existe lorsque le barycentre des charges négatives et diffèrent du barycentre des charges positives. Cette localisation ponctuelle de charge dans la molécule du solvant a pour conséquences de donner au solvant un caractère polaire. Ex : l'eau. Le solvant sera alors capable de créer un champ électrique pour ioniser les molécules polarisables. Un solvant sera d'autant plus polaire que son moment dipolaire sera élevé. L'unité de μ est le Debye = 3.34e-30 Coulomb.m. Ces interactions sont

les forces de Van der Waals, il en existe de 3 sortes : [1] p.250 : Keesom, Debye, London. Solvants polaires : $\mu > 1.3$ D et solvants peu polaires : $\mu < 0.5$ D. Un solvant peut donc facilement solvater un composé de la même polarité que lui : Qui se ressemble s'assemble.

Expérience : 3 tubes à essais : cyclohexane, de l'eau et un mélange de cyclohexane + eau et on rajoute un (petit, typiquement 0,01 g) morceau de diode. On observe, par la couleur que le diode se solubilise très bien dans le cyclohexane mais pas dans l'eau. Expliquer par la polarité.

1.3 Proticité

Capacité d'un solvant à céder un proton H+ = donneur de liaisons hydrogènes. Ce sera le cas de l'eau et des solvants possédant un groupe hydroxyle (OH). Un solvant dont les molécules ne peuvent pas céder de proton sont dits aprotiques.

[27], p. 264 - Classification des solvants sur **slide**. On ajoute une colonne solvatation = établissement d'interactions attractives entre le constituant introduit et le solvant. Un solvant polaire-protique solvate fortement les anions grâce aux liaisons hydrogènes, un solvant polaire aprotique solvate fortement les cations par doublets non liants et enfin les solvants apolaires -aprotiques solvatent peu les ions et très mal des substances ioniques.

Transition : Regardons les conséquences de ces grandeurs microscopiques sur les caractéristiques macroscopiques à travers les mélanges.

---

2 Mélanges

2.1 Mélanges liquide-liquide : miscibilité

[27], p.267 - Capacité de divers liquides à se mélanger. Des liquides non miscibles ne peuvent pas se mélanger et forment une solution hétérogène : il y a plusieurs phases (le liquide de plus faible densité sera en dessous). Pour les composés organiques, ils sont miscibles avec l'eau lorsqu'ils pourront former des liaisons hydrogènes. Les composés oxygénés sont miscibles avec l'eau. Ex : liaison hydrogène eau-acétone.

2.2 Mélanges liquide-solide : solubilité

Capacité d'une substance, le soluté, à se dissoudre dans le solvant pour former la solution (= quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution). C'est ce que nous avons vu avec l'expérience du diode dans l'eau et le cyclohexane : pour une même quantité de diode, il est dissout dans le cyclohexane et non dans l'eau.

2.3 Coefficient de partage

Explication directement pour le diode : c'est la constante d'équilibre de la réaction $I_{2(aq)} = I_{2(org)}$ où (aq) et (org) sont deux phases non miscibles dans lesquelles I_2 est présent. Entre deux liquides, $K = C_{org}/C_{aq}$. K dépend de la température et est déterminé expérimentalement par la mesure des concentrations de l'espèce concernée dans chacune des phases à l'équilibre par des méthodes de dosage.

Expérience (Détermination de la constante de partage du diode) : [16], p. 125. Ne mettre que 0,2 g de diode dans le cyclohexane, voire moins. Dosage par le thiosulfate de sodium du diode présent dans la phase aqueuse. Par conservation de la quantité de matière on en déduite la concentration en phase oragnique, et on calcule K, avec incertitude.

Transition : Grâce aux caractéristiques des solvants on a obtenu des propriétés pour les mélanges, permettant maintenant de comprendre certaines de leurs utilisations.

---

3 Utilisations

3.1 Influence sur la cinétique d'une réaction

L'utilisation d'un solvant peut changer la cinétique de la réaction : il peut l'accélérer, freiner ou même bloquer totalement la réaction

Expérience (Suivi cinétique par conductimétrie) : Etude de la cinétique de la réaction de substitution nucléophile d'ordre 1 : $tBu - Br + H_2O = tBu - OH + Cl^- + H^+$: bromure de tertio butyle donne du methylpropane-2-ol. On a fait un suivi dans un solvant en préparation et on en fait un depuis le début de la leçon. On exploite la courbe pour trouver k, voir [16], chapitre III.1. Pour automatiser le relevé du conductimètre, le brancher en VGA avec celui du spectro directement dans l'ordinateur et choisir l'option cinétique.

On montre que le solvant joue un rôle sur la cinétique de la réaction : un solvant polaire accélère cette réaction car il stabilise les espèces chargées (donc le carbo-cation).

[Postulat de Hammond, à ne pas mentionner mais garder en tête : le solvant stabilise aussi l'état de transition donc abaisse l'énergie d'activation : k plus grande et réaction accélérée.]

3.2 Extraction liquide-liquide

On reprend l'eau, le cyclohexane et le diode.

Expérience (extraction liquide-liquide du diiode du cyclohexane) : Fiole jaugée 100 mL : 1g de I2 dans du cyclohexane Erlenmeyer : 20 mL de la solution précédente + 200 mL d'eau Agitation pdt 30 min Ampoule à décanter pdt 15 min Apres avoir récupéré les deux phases : on lave la phase aqueuse et on extrait la phase organique.

But : Créer un mélange de deux phases non miscibles où le produit serait miscible ou soluble dans une phase et les impuretés dans l'autre. Plus le coefficient de partage est grand, plus l'extraction liquide-liquide est efficace.

Conclusion : Nous avons énoncé des propriétés permettant de classer les solvants, propriétés grâces auxquelles les solvants peuvent jouer sur les réactions. Utilisation de certains solvants à confronter à la chimie verte : il faut choisir un solvant le moins toxique possible et respectueux de l'environnement (pour une évaporation on choisira le solvant le plus volatil possible), on fera également attention à la santé : utiliser de l'éthanol à la place du méthanol.

Les alternatives aux solvants sont le CO_2 supercritique (totalement neutre, non toxique, non polluant et non inflammable), que l'on obtient à 31°C sous 74 bar; ainsi que les réactions sans solvants, que l'on appelle mécano synthèse : broyage pour mettre les réactifs en commun. Voir vidéo selon le temps.

LC n° 17 : Classification périodique (CPGE)

NIVEAU : CPGE

Pour cette leçon on ne peu guère faire autrement que de suivre le paragraphe associé du programme de MPSI.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Formation de précipités d'argent Ag^+ avec les halogènures. Voir [27], p. 123 ou [22], p. 12.
- Réduction de l'eau par les alcalins, dans [27], p. 121.
- Comparaison du pouvoir oxydant des halogènes, voir [27], p. 122-123.

PRÉREQUIS :

On demande des prérequis assez simples ici, niveau lycée en gros...

- Notions d'oxydant et de réducteur
- Notions d'acide et de base
- Polarité des liaisons

... et niveau tout début de prépa :

- Notion d'élément chimique
- Structure électronique de l'atome et des ions

PLAN :

1. Où il est question de classer les éléments chimiques
2. L'électronégativité
3. Lecture par bloc de la classification

BIBLIOGRAPHIE :

- [22] Hprépa, Chimie 1re année MPSI-PTSI.
- [27] Dunod, Chimie MPSI-PTSI, 3eme édition.
- Ptable, incontournable pour cette leçon !
- Le site culturessciences.chimie pour l'aspect historique.

IDÉES À FAIRE PASSER :

Introduction : La réactivité des éléments simple dépend majoritairement du comportement de certains de leurs électrons. Selon qu'un atome est susceptible de céder ou capter un ou plusieurs électrons il aura des caractéristiques chimiques différentes. Nous allons voir dans cette leçon que c'est la force de la classification périodique des élément de pouvoir nous renseigner efficacement sur ces propriétés.

1 Où il est question de classer les éléments chimiques

1.1 Des similitudes de propriétés entre éléments. Notion de famille.

On tire les principaux points du site http ://culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-classification-periodique-de-lavoisier-a-mendeleiev-1229culturessciences.chimie : présenter rapidement les premières règles énoncées par Guyton en 1782 pour la dénomination des éléments, puis le classement de Lavoisier. Constater que ça se fait d'abord pour des besoins pratiques d'identification sans fondements scientifiques. Puis petit à petit ça se précise : Dalton classe par poids atomique, et les propriétés chimiques entrent en jeu vers 1817 sous l'impulsion de Döbereiner qui imagine les triades basées sur des relations entre les poids atomiques et les propriétés chimiques.

Expérience : Formation de précipités d'argent Ag^+ et les halogènes. Voir [27], p. 123 ou [22], p. 12.

On a mis en évidence la triade imaginée en 1829 par Döbereiner des halogènes, du grec hals, « sel »et génos « origine », c'est-à-dire qui sont à l'origine des sels (même facilité à former ion monoatomique négatif) reliés par $Br(80) = [Cl(35,5) + I(127)]/2$. Ces triades sont peu à peu complétées pour finalement regroupés les éléments ayant des propriétés similaires en *familles*.

1.2 Les avancées de Mandeleiev

En étudiant les propriétés en parallèle des masses atomiques on s'aperçoit d'une certaines périodicités. Quelques exception chagrinent les chimistes qui progressent pas à pas :vis de Chancourtois en 1862, loi des octaves de Newlands en 1863, et notion d'éléments manquant (insister la dessus !) par Olding vers 1860. On aboutit enfin à la classification de Mandeleiev qui a la puissance de prédire l'existence de certains éléments.

1.3 Lecture actuelle de la classification

Deux derniers points : découverte des gaz rares (inconnus au XIX - découverte de l'argon par William Ramsay et Lord Rayleigh (1894), du néon par Ramsay et Morris Travers (1898)) qui vont se réunir en une dernière colonne du tableau. Et classement par numéro atomique plutôt que par masse par Anton Von den BROEK en 1913.

Aujourd'hui - **à ce stade de la leçon commencent les trucs vraiment importants qu'il faut absolument retenir** :

- Numéro atomique croissant de gauche à droite et de haut en bas ;
- Les colonnes sont les familles d'éléments dont on parlait plus haut. Retrouver celles des halogènes !
- Les lignes sont appelées périodes pour la raison qu'on a cité : à chaque nouvelle ligne on reprendre les mêmes propriétés qu'à la ligne d'au-dessus.
- Citer les familles les plus connues
- Au B.O., les élèves doivent savoir citer (nom, symbole, numéro atomique) les éléments des deux premières périodes et de la famille des halogènes.

Transition : On a compris le cheminement de pensée des chimistes pour aboutir à la classification actuelle, et la logique de ce classement. Il nous faut maintenant comprendre en quoi cette manière d'organiser les éléments chimiques nous permet d'identifier facilement leur propriétés chimiques. Pour cela il faut s'intéresser en détail à une grandeur rapidement rencontrée au lycée : l'électronégativité.

---

2 L'électronégativité

2.1 Énergie d'ionisation et affinité électronique

On déjà expliqué que c'est la mobilité des électrons et leur attachement à l'atome qui va caractériser les propriétés chimiques des éléments. Cela amène à définir (cf. [22], pp. 14-16) la capacité d'un élément à larguer un électron (énergie de premièere ionisation) ou plusieurs (autres ionisations) ou à en capter (attachement électronique) ou réciproquement l'affinité électronique. Décrire l'évolution de ces grandeurs dans la classification.

2.2 Différentes échelle d'électronégativité

[22], pp. 16-18 : Pour comparer les réactivités de différents éléments, et notamment la force des liaisons entre atomes, il faut comparer leur capacité à attirer à eux les électrons du doublet. On définit une nouvelle grandeur ÉLECTRONÉGATIVITÉ qui traduit l'équilibre entre énergie d'ionisation et affinité électronique et permet de comparer les éléments les uns aux autres. Il y a plusieurs manières de faire, on présente celle de Mulliken et celle de Pauling. **Aucune des deux n'est à retenir, ce qu'il faut savoir c'est ce que ça traduit chimiquement !** Faire le lien avec les pouvoirs oxydant et réducteur.

Expérience : Comparaison du pouvoir oxydant des halogènes, voir [27], p. 122-123.

Décrire l'évolution de l'électronégativité dans la classification. Noter que c'est cohérent avec ce que les élèves ont déjà vu au lycée sur les laisons polarisées !

Transition : On voit donc que l'emplacement d'un atome dans le tableau est lié à sa réactivité chimique. Bien sûr les frontières ne sont pas tranchées (deux voisins ayant à peu près les mêmes propriétés) mais on dégage des grandes tendances qui permettent de séparer la classification en blocs.

---

3 Lecture par bloc de la classification

3.1 Les éléments du bloc s

Voir [27], p. 117 - Mettre graphiquement le bloc en évidence, faire le lien avec le remplissage des couches électroniques et partager le bloc entre les métaux alcalins et les alcalino-terreux. Exclure l'hydrogène et l'hélium ! Tendance forte à former des cations, et surotut ce sont de fort réducteurs.

Expérience : Réduction de l'eau par les alcalins, dans [27], p. 121.

Constater qu'il y a effectivement réaction avec l'eau, interpréter la variation de pH et interpréter la réaction de plus en plus violente lorsqu'on descend dans la colonne.

3.2 Les éléments du bloc p

Voir [27], p. 118 - Évoquer les métaux et non métaux, mais ce sont surtout les halogènes et les gaz nobles qui nous intéressent. Les premiers formes des anions simples qui expliquent la précipitation facilité avec les ion argents (cf. manip du I.). Les seconds sont très stables et ont par conséquent une faible réactivité (expliquer l'utilisation de néon dans les ampoules).

3.3 Les éléments du bloc d

Voir [27], p. 119 - Groupes des métaux de transition pouvant former plusieurs types de cations (exemples du fer, du cuivre, ...) d'où une large gamme de réactivité chimique.

Conclusion : La classification périodique est donc un outil important du chimiste. La seule donnée de l'emplacement d'un élément dans la tableau permet de connaître sa structure électronique et par suite, dans une certaine mesure, sa réactivité.

BONUS :

- Les manipulations proposées présentent des dangers évidents liés à la réactivité des espèces en jeu. Prendre les précautions qui s'imposent !
- Dans la partie historique on peut évoquer le fait qu'il fallait avoir suffisamment d'éléments connus pour avoir l'idée de les classer et comprendre la logique !

LC n° 18 : Solides cristallins (CPGE)

NIVEAU : CPGE

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Synthèse d'un cristal de Sulfate de cuivre – voir feuille LC 18
- Mesure de la masse volumique du cuivre - Expérience de chimie, aspects pédagogique et séquences d'enseignement, F Dunac, JF Le Marechal, Edition Dunod 2019 p. 133
- Point de fusion du cristal

PRÉREQUIS :

- Notion de solubilité
- Liaisons de Van der Waals, ioniques, covalentes et métalliques

PLAN :

1. Modèle du cristal
2. Propriétés des mailles cristallines
3. Diversité des cristaux et propriétés

BIBLIOGRAPHIE :

- [25] Chimie tout-en-un PCSI, Dunod (4ème édition)
- Poly de cours d'A. Bailly
- Chimie MPSI-PTSI, Collection références prépa, éditions Tec et Doc Lavoisier 2009, Pierre Grecias
- [18] Expérience de chimie, aspects pédagogique et séquences d'enseignement, F. Dunac & J.-F. Le Marechal, Dunod (2019)

IDÉES À FAIRE PASSER :

Introduction : [25] p.647-648 - Le type le plus fréquent de solide est la forme polycristalline constituée par des cristaux de petite taille assemblés de manière compacte et désordonnée. Malgré cette apparence, la notion de cristal reste valable pour décrire ces structures puisque chaque cristal est composé d'un grand nombre d'atomes rangés de manière régulière. + Approche historique.

Expérience : Présenter le cristal et l'expérience de sa réalisation : structure de ce cristal ? Comment est-il construit ?

Deux voies sont possibles pour aborder l'étude des cristaux :

- Organisation simple au sein du cristal (bravais)
- Modes d'assemblages : celle retenue ici.

1 Modèle du cristal

[25], p. 648 - Historiquement l'étude des cristaux a commencé par une approche macroscopique : l'observation de la régularité de cristaux tel que le chlorure de sodium conduit les chimistes à la notion de cristal : empilement régulier d'unités élémentaire identiques.

1.1 Construction géométrique du modèle

[25], p. 650 - notion de structure parfaitement régulière et répétable à l'infini. En s'aidant du cours d'AB, définir le réseau, la maille (simple, multiple, primitive, conventionnelle - remarque : le programme ne parle que de maille conventionnelle donc aller vite sur les autres types de maille), le motife et le cristal : réseau + motif.

[25], p. 658 à 666 - Existence de plusieurs cristaux étudiés par la suite : métalliques, moléculaire, ionique, covalent en lien avec les types de liaisons.

1.2 Empilement compact de sphères dures

Tec& Doc, p. 402 - Hypothèse de sphère dure + recherche de la maille la plus compacte (présenter les empilements sur Vesta ou avec les balles de ping-pong : on superpose et montre les deux possibilités).

- 1ère sphère entourée de 6 sphères + 2ème plan. Le 3ème se superpose au 1er : Maille CC : ABA [25], p. 668 & AB & Tes& Doc, p. 403 - donne des structures appelées hexagonales compactes. PWP

- 1 sphère peut être entourée de 6 sphères, puis complément des interstices par un deuxième plan et un troisième. 4ème se superpose au 1er : on obtient une maille CFC ou une CC [25], p. 668 & AB & Tes& Doc, p. 403 - dessiner la maille au tableau.

Transition : On va donc dans la suite menée une étude plus détaillée de la maille cubique à faces centrées.

---

2 Propriétés des mailles cristalines illustrées sur l'exemple de la CFC

Toutes les définitions présentées dans cette partie sont totalement génériques mais on illustre sur la seule maille au programme : la CFC.

2.1 Définitions

Prendre le cas particulier de l'argent, réalise des liaisons métalliques : dessiner sa maille CFC. Les applications numériques pour l'argent sont traitées dans le Tec& Doc, p. 416. Définir, illustrer et calculer : le paramètre de maille a, la population ([25], p. 670), le nombre d'atomes en propre par maille, la coordinance, la condition de tangence, la compacité, la masse volumique (masse molaire de l'argent $M_{Ag} = 107,9$ g.mol^{-1}).

Expérience : [18], p. 133 - Mesure de la masse volumique du cuivre (notre cristal est plein d'eau, ça ne vaut pas le coup). Voir scan si le livre est pas dispo.

Espace occupé à 74% : il reste de la place! Ca doit être possible d'insérer des atomes dans les « trous » (sites interstitiels)

2.2 Sites interstitiels

Cours d'AB et [25], p. 671-672 - Sites interstitiels : définition et présentation des deux types de sites tétra/octaédriques.

Illustrer une fois encore sur la CFC : diviser le cube en 8 cubes d'arête $a/2$: les sites tétraédriques sont au centre de ces cubes d'arête a/2. + Détermination du rayon d'insertion maximale. Faire le calcul pour un site octaédrique aussi et faire un diagramme de prédominance des sites suivant le rapport r_+/r_-. Penser à utiliser **ChimGéné**

Transition : La présence de sites interstitiels permet la miscibilité de différents solides et la création d'alliages.

---

3 Diversité des cristaux et propriétés

3.1 Les alliages

Toutes les applciations numériques pour l'argent et le cuivre sont traitées dans le Tec & Doc, p. 416. Beaucoup de métaux donnent lieu à la formation d'alliages ex : acier (fer + carbone). Examinons 2 types alliages : substitution et insertion.

- Les alliages par insertion : atomes suffisamment petits pour s'insérer dans un site interstitiel. Étude de l'acier : fer + carbone in [25], p. 685 et cours d'AB. Travailler les propriétés mécaniques en fonction du pourcentage de carbone introduit dans la maille (à faire sur ChimGéné)
- Tec & Doc, p. 417 - Si le rayon plus grand que rayon max d'insertion on a une substitution : hypothèses [25], p. 684 - application à l'or-cuivre sur Chimgéné? tous les 2 CFC et rayon comparable Cu (128 pm) et Ag (144pm).

Transition : Alliages sont créés par des liaisons métalliques, mais il existe d'autres types de liaison qui donnent d'autres types de cristaux. (Comme on a déjà dit tout à l'heure : ionique, covalent, moléculaire)

3.2 Cristaux covalents, influence de l'agencement

Existence de cristaux dit covalents : assemblages d'atomes neutres avec mise en commun d'électrons pour former des liaisons covalentes. Existence de variétés allotropiques (Def cours d'AB & Tec& Doc, p. 396). Étude du carbone : PWP tableau des différences de propriétés pour le Diamant : 4 atomes de carbone dans la moitié des sites tétra (ChimGéné) et pour le arbone graphite constitué d'empilement de feuillets de graphène donc friable.

3.3 Cristaux ioniques

cf. cours d'AB - Assemblage périodique de cations et d'anions, motif cristallin neutre, Ex : NaCl, condition de tangence des A-C et de non tangence des A-A et C-C. Donner les interactions mises en jeu. Celui réalisé dans l'intro est un cristal ionique : sulfate de cuivre penta(hydraté).

Conclusion :

BONUS :

•

LC n° 19 : Corps purs et mélanges binaires (CPGE)

NIVEAU : CPGE

Cette leçon est quasi exclusivement fondée sur les paragraphes 4, 5 et 6 du programme de chimie de PSI. Il est à noter que les diagrammes binaires liquide/vapeur sont exclus de ce programme comme de tous les programmes de CPGE, sauf de celui de PC. Seuls sont concernés les diagramme solide/liquide avec miscibilité totale ou nulle des solide, avec ou sans composé défini. Le théorème des moments chimiques est un point central de cette leçon.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Diagramme binaire Pb/Sn, Florilège [16], p. 172
- Mélange menthol/Phénol, article joint.
- Mesure de la chaleur latente de vaporisation du diazote liquide (cf. MP6)

PRÉREQUIS :

- États de la matière
- Fractions massiques/molaires
- Premier principe appliqué à la transformation chimique (état standard, grandeurs de réaction, ...)
- Potentiel thermodynamique
- Identité thermodynamique pour un système monophasé de composition variable

PLAN :

1. Changement d'état du corps pur
2. Diagrammes binaires pour deux composants parfaitement miscibles en phase solide
3. Diagrammes binaires de deux composantes non miscibles en phase solide

BIBLIOGRAPHIE :

- [10] Bottin Mallet tome 1 (pour le corps pur)
- [11] Bottin Mallet tome 2 (pour les binaires)
- [26] Dunod Chimie PSI
- [20] Hprépa PC

IDÉES À FAIRE PASSER :

Mettre en parallèle les changements d'état du corps pur et des mélanges pour en identifier les différences fondamentales. La variance joue un rôle important pour comprendre le déroulement des changements d'état dans les différents cas.

Introduction : Voir introduction du [26], p. 203.

Expérience : Lancer une courbe d'analyse thermique pour un mélange plomb/étain. Remarque : le point eutectique du mélange étain-plomb a pour coordonnées $e_{Pb} = 0,22$ et $T_E = 183°C$ d'après [11], p. 110.

Expérience : Mélanger phénol et menthol, voir que ça se liquéfie alors que séparément ils étaient solides. C'est ce qu'on va expliquer dans cette leçon.

Préciser tout de suite deux hypothèses : équilibre, transformation isobare (pour deux raisons : techniquement la pression varie peu et est imposée par l'atmosphère; et les variations de pression n'ont de toute façon pas grande influence sur les phases condensées). Définition d'une phase ([10], p.189)

1 Changements d'état du corps pur

1.1 Potentiel chimique - condition d'équilibre de phase

Démontrer l'égalité des potentiels chimiques d'un même constituant partagé entre deux phases. Relation implicite entre T, P et les fractions molaires dans chaque phase (N est fixé). Critère d'évolution. Voir entre autres [20], p.96.

1.2 Représentation des équilibres

Retour sur la notion de variance et valeur dans les trois cas du corps pur (cf. [10], p.190) : interprétation en terme de contraintes et réponses d'équilibre (voir [11], p.81). Interprétation graphique : lien entre la valeur de la variance dans chaque état et le nombre de degré de liberté dans le diagramme (p,T) : monophasé = toute une surface, biphasé

= relation entre T et P donc droite, triphasé = point seul, le point critique. Tracer au fur et à mesure, à la main, au tableau, la forme que doit avoir un diagramme de phase de CP (cf. [10], p. 190) et en présenter un sur **slide**.

Présenter la courbe d'analyse thermique comme l'outil essentiel de notre étude (voir [26], p.211). Interprétation qualitative.

Expérience : Présenter la courbe d'analyse thermique de l'étain faite en préparation. Observer un plateau lorsque le système est biphasé.

Interprétation du plateau en terme de variance.

Eventuellement, application à la cocotte minute : on présente le diagramme de l'eau sur **slide** . Cocotte minute = enceinte fermée, quantité d'eau fixée. Équilibre biphasé, on est sur la droite. Lorsque P augmente, T augmente : ça cuit plus vite ! - Si on présente le diagramme de l'eau attention à toutes les questions sioux qui en découlent ; voir [10], p.192-193.

1.3 Aspect énergétique du changement d'état

Remarquer que l'enthalpie est la bonne fonction ici. Introduire l'enthalpie de changement d'état, [20], p. 25.

Expérience : Mesure de la chaleur latente de vaporisation de l'azote liquide. Voir document de physique, montage de thermo.

Transition :

Expérience : Montrer une courbe d'analyse thermique du mélange Pb/Sn **autre que l'eutectique**, éventuellement celle qu'on a tracé si elle est terminée. Faire observer qu'il n'y a pas de plateau.

Comment ces propriétés sont-elles modifiées lorsqu'on n'étudie plus un corps pur, mais un mélange ? On commence par le cas ou le mélange est idéal, et les solides sont miscibles.

---

2 Diagrammes binaires pour deux composants miscibles en phase solide

Préciser rapidement la situation d'étude (système binaire = deux composants, fermé, sans réaction chimique autre que le changement d'état). Enfin on suppose les liquides parfaitement miscibles : le système est au plus biphasé.

2.1 Courbe d'analyse thermique

Retour sur la variance (très propre dans [11], p.64-65) : on aboutit, en dénombrant les variables intensives et les relations entre elles de manière un peu pédestre, à la relation : $v = 4 - \varphi$.

Pour le système biphasé : $v = 2$ et il y a 6 variables intensives décrivant le système donc 2 contraintes et 4 réponses d'équilibres : Si on fixe P, à chaque valeur de T il existe une unique composition d'équilibre. Donc on peut tracer une relation $x_2^{liq} = f(T)$ et $x_2^{sol} = g(T)$ dont on ne sait pour le moment rien , si ce n'est qu'elles concourent en $x_2 = 0$ et $x_2 = 1$ (corps pur !). Le domaine intérieur s'interprète comme le domaine de coexistence des phases. Reste une question : comment on trace $f(T)$ et $g(T)$?

liquidus solidus courbe d'analyse thermique du mélange (interprétation en terme de variance, principe d'utilisation pour déterminer f(T) et g(T).

2.2 Théorème des moments chimiques

Démonstration [26], p. 208. Utilisation sur un fuseau simple. Utilisation en cristallisation fractionné pour isoler deux solides - Lien avec la distillation vue au lycée. Faire l'application à partir de l'exemple de [26], p. 219, et présenter le diagramme sur **slide**.

2.3 Notion de point indifférent

Présentation sur **slide** d'un diagramme avec point indifférent. Propriétés, lecture, etc... voir [11], p. 119.

Transition : Sauf dans certaines proportions particulière constituant les alliages, les solides ne sont jamais vraiment miscibles et il faut donc étudier un nouveau de type de diagramme, à eutectique.

---

3 Diagrammes binaires pour deux composants non miscibles en phase solide

Eutexie

Il est temps d'interpréter les courbes d'analyse thermiques faites en préparation :

Expérience : on prend celle qu'on a tracé devant le jury on relève les deux températures et on place les points sur le diagramme binaire Pb/Sn.

Tracé du diagramme, comparer un peu à la théorie, notamment les température de fusion des coprs purs et de l'eutectique ($T_{fus,Pb} = 327,5$°C, $T_{fus,Sn} = 231,9$°C et $T_{eut} = 183$°C en proportion 38% de Pb et 62% de Sn). On passe en suite sur **slide** pour présenter les réusltats dans le cas général : Déifnition du mélange eutectique - du grec, signifiant « qui fond facilement »(voir [11]), solidus, liquidus,

Utilisation du sel pour déneiger les route en hiver

Interpréter le diagramme binaire associé, notamment le fait qu'on peut passer de α à β de manière isotherme isobare simplement en ajoutant du sel, et qu'alors le mélange fond !

Conclusion : Ouvrir sur l'apparition de composé défini qui permettront dans la suite d'expliquer les alliages métalliques.

BONUS :

1.

LC n° 20 : Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)

NIVEAU : CPGE

Cette leçon est au programme, par exemple, de MPSI.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Constater l'élévation de la température en mélangeant de la soude et de l'acide
- [13], p. 129 - Calorimètrie
- [16], p. 90 - Détermination indirecte de l'enthalpie de la réaction d'un sel.

PRÉREQUIS :

- Premier principe de la thermodynamique
- Calorimétrie (cours de physique).

PLAN :

1. Description thermodynamique de la réaction chimique
2. Influence d'une réaction sur la température
3. Calcul de l'enthlapie de réaction, loi de Hess

BIBLIOGRAPHIE :

- [13] Des expériences de la famille de la famille Acide–Base, Cachau–Herreillat (2ème édition)
- [16] Florilège de chimie pratique, F.Daumarie (1999)
- [22] H prépa Chimie 1ère année MPSI PTSI, Hachette (2003), A. Durupthy, J. Estienne
- [24] Chimie Tout-en-un PC/PC*, Dunod (2014)
- [41] *Chimie, un accompagnement au quotidien*, T. Ribeyre
- Chimie MPSI PTSI, Pierre Grécias, editon Tec et Doc Lavoisier 2009, collection référence prépas
- Usuel de chimie générale et minérale, Bernard & Busnot, Dunod, 1996

IDÉES À FAIRE PASSER :

Introduction :

Expérience : Constater l'élévation de la température en mélangeant de la soude et de l'acide dans deux béchers avec des concentrations différentes.

Cet effet thermique notoire sur l'environnement implique de décrire la réaction chimique avec des outils de la thermodynamique. Il sera donc question, dans cette leçon, d'apprendre à analyser les manifestations énergétiques des réactions chimiques. Utilisation de l'enthalpie au cours d'une transformation monobare. [22], p. 288 - Écrire le 1erP pour une transfo monobare.

1 Description thermodynamique d'une réaction chimique

1.1 Grandeurs de réaction

[22] p.300 et 292 - Description du système de l'expérience introductive : variables T, P et ξ. Définir l'enthalpie de la réaction à partir de dH.

[22] p.293 Une grandeur de réaction est associée à une équation de réaction Puis donner ΔH par intégration, si isoT, isoP.

Transition : problème : comment avoir des valeurs tabulées? Il faut définir un état fictif particulier choisi par convention et dit état standard.

1.2 Etats standards et enthalpie standard de réaction

Définition (à faire calmement) de l'état standard. Approximation sur **slide** des gaz = GP, solide = pur, soluté = idéal. Exemple sur **slide** de l'eau dans trois états standards différents.

[22] p.291-292 Définir l'enthalpie du système lorsque chacun des constituants est dans l'état standard : $H^\circ(T, n_1, ..., n_i)$. Avec les approximations on peut confondre H et H°. Définition de l'enthalpie standard de réaction avec la dérivée + la

capacité thermique à pression constante en fonction de la dérivée de H standard par rapport à la Température à avancement fixé. Et remarquer qu'elle ne dépend que de T et de l'équation de la réaction. [22] p. 294 Possible de confondre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r H$.

Transition : Concept ok, comment décrire quantitativement les effets thermiques associés aux réactions chimiques ?

---

2 Influence d'une réaction sur la température

On se place en milieu isobare : on suppose que la réaction n'a pas d'influence sur la pression, ce qui revient à ne pas considérer de composé gazeux.

2.1 Système évoluant de manière isobare et isotherme

[24], p. 99 - Isobare : démo de $dH = \delta Q$. Isotherme : intégration en fonction de l'avancement. Justifier le choix de l'enthalpie à posteriori : enthalpie reliée directement au transfert thermique : très pratique.

[22], p. 300 - Possible d'obtenir des infos sur le système grâce au signe de l'enthalpie standard de réaction. Par exemple, la réaction introductive était exothermique $\Delta_r H^\circ = -56 kJ/mol$. Cf. [7], p. 396 - Pour les enthalpies de H^+ et HO^-, réaction endo : dissociation du tétra oxyde de diazote [3] p.149 + corrigé

2.2 Détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction

Expérience : [13], p. 129 - Clalorimètre PWP, avoir fait la masse en eau du calorimètre en préparation (concept connu), faire l'exp, mesurer Tf et Ti.

[22], p. 303 - Description de l'expérience avec les hypothèses de travail. Décomposition du chemin réel en 2 étapes virtuelles (faire le schéma, T en fonction de ξ) : 1. Réaction 2. Échauffement, donner directement $\Delta_r H^\circ_{mel} + \Delta_r H^\circ_{cal}$ en s'appuyant sur les démos précédentes. Déterminer finalement $\Delta_r H^\circ = -57$ kJ/mol + incertitudes (Tec& Doc, chimie MPSI, p. 488).

Transition : [22], p. 306 - Pas possible de déterminer toutes les enthalpies de réaction au calorimètre, si on est à T très élevée ou si la réaction n'est pas unique, totale et rapide. Peut-on trouver l'enthalpie standard de réaction par le calcul ?

---

3 Calcul de l'enthalpie de réaction et loi de Hezz

3.1 Enthalpie standard de formation

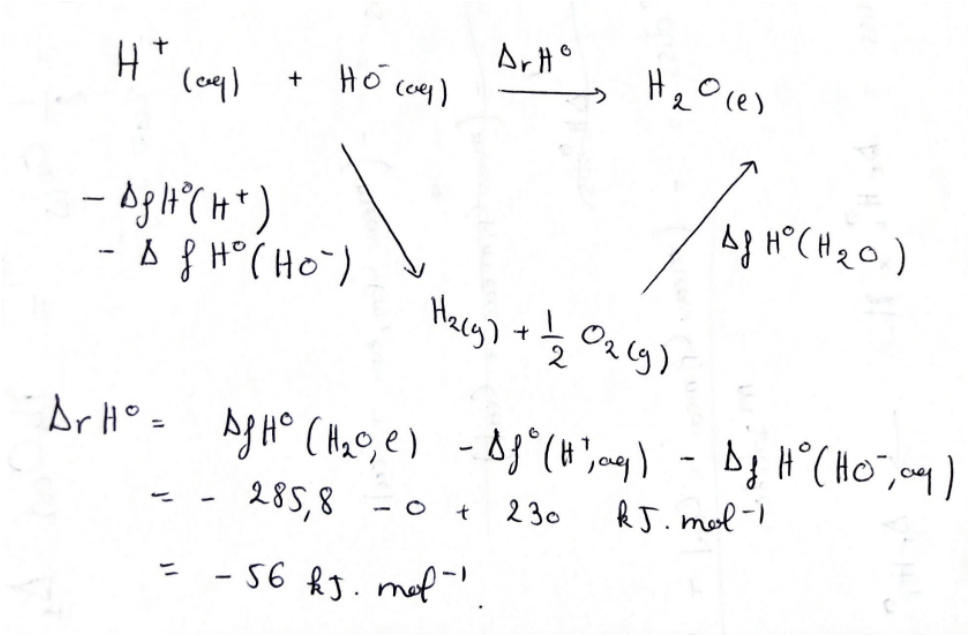
Idée : partir des « briques élémentaires » d'éléments chimiques.

[22], p. 291 Définir l'état standard de référence d'un élément chimique + définition d'un corps simple. PWP tableau d'exemple

[22], p. 308 Définir la réaction standard de formation + enthalpie standard de formation, enthalpie standard de formation d'un corps simple = 0 ex : O_2 quel que soit la T. Ex : réaction de formation de H_2O

3.2 Loi de Hess

[22], p. 310 Définir la loi de Hess, déf possible car enthalpie standard de formation sont tabulées + schéma [3] p. 107 Ex : calculer l'enthalpie standard de formation de l'expérience intro avec un cycle. Revenir sur l'expérience et calculer son enthalpie standard de réaction avec la loi de Hess



3.3 Détermination par cycle de Hess

H est une fonction d'état : décomposition en suite de réactions fictives possibles.

Expérience : [16], p. 90 - Détermination indirecte de l'enthalpie de la réaction d'un sel. Mesure de $\Delta_r H_2^\circ$ par différence de température alors que $\Delta_r H_1^\circ$ fait en préparation. PWP cycle + équation du calorimètre. Comparer à la valeur théorique p.95

Conclusion : Récap + étude de bilans énergétiques uniquement, critère d'évolution de la réaction ? -> 2nd principe

BONUS :

- Il faut doser les solutions d'acide chlorhydrique et de soude préparées : demander au technicien
- Note de bas de page pour l'expérience de l'eau au calorimètre !
- Il faut y réfléchir un peu avant de se lancer bille en tête dans la leçon mais je pense qu'il faut à tout prix garder du temps pour la dernière manip.

LC n° 21 : Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

NIVEAU : CPGE

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Réaction des ions iodures avec les ions peroxodisulfate - 100 manipulations de chimie générale et analytique, p.199
- Expérience iodure de potassium + nitrate d'argent : précipité réaction rapide

PRÉREQUIS :

- Titrage
- Réaction Acide/base
- Réaction d'oxydo-réduction
- Thermochimie

PLAN :

1. Détermination par réalisation expérimentale et analyse de l'équilibre chimique
2. Apport de la thermochimie à la détermination de constantes d'équilibre

BIBLIOGRAPHIE :

- [25] Tout-en-un PCSI, Dunod (4ème édition)
- [24] Tout en un PC-PC*, Dunod [14] Des expériences de la famille redox, Cachau-Herreillat
- [16] Florilège de chimie pratique, Hermann (2ème édition)

IDÉES À FAIRE PASSER :

Le programme met en avant deux méthodes pour déterminer les constantes d'équilibre : un aspect expérimental (en solution aqueuse) et un aspect théorique, par combinaison de constantes d'autres réactions. Aussi souligne-t-il l'importance de pouvoir calculer K à n'importe quelle température.

Introduction : En chimie on rencontre des constantes d'équilibre dans différents domaines : acides/Base, thermo, oxy/réd... Jusqu'à maintenant la constante $K°$ s'est trouvée être une donnée dans la plupart des problèmes qui a permis de prévoir le sens de la réaction et son état final. Se pose alors une question primordial : comment sont-elles déterminées ?

Je pense qu'avant d'entamer la leçon on peut rappeler les deux grandes définitions de $K°$ que l'on a vu au long du parcours scolaire : l'une, thermochimique

$$\Delta_r G°(T) = -RT\ln(K°(T))$$

et l'autre plus expérimentale

$$K°(T) = Q_{r,\text{eq}}$$

Ce sont ces deux versions que nous allons exploiter successivement pour déterminer les constantes d'équilibre de différentes réactions.

1 Détermination par réalisation expérimentale et analyse de l'équilibre chimique

[43], p.33 - Rappel de la définition d'équilibre chimique = équilibre dynamique (les réactions direct et inverse continuent à se produire mais les produits se forment par réaction directe aussi vite qu'ils sont consommés par réaction inverse). On définit une constante d'équilibre avec les activités. La loi d'action de masse précise que la composition d'un mélange réactionnel à l'équilibre peut être exprimée par une cste d'équilibre. La connaissance de la relation d'équilibre standard permet de prévoir l'évolution thermo d'un système pour des CI données. Comparaison du quotient (à définir [1] p.37) de réaction à la constante d'équilibre pour prévoir le sens de la réaction. (3 cas) Message de cette partie : On doit déterminer des concentrations

1.1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

[43], p. 872 - Définition du produit de solubilité pour l'iodure de Plomb. Mesure du produit de solubilité de l'iodure de plomb par conductimétrie : $Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} = PbI_{2(s)}$ et $K_s = 2s \times (2s)^2 = 4s^3$. PWP. Afin de déterminer la concentration de I^- restant une fois que la solution est saturée on procède à une mesure par conductimétrie :

$$\sigma = [2\lambda°_{Pb^{2+}} \times s + \lambda°_{I^-}(2s)] = 2s[\lambda°_{Pb^{2+}} + \lambda°_{I^-}]$$

Expérience : [14], p. 251 (e25) - Mesure de la conductivité permettant de remonter à la concentration en ion iodure, qui permet elle-même de remonter à la valeur de Ks à l'aide du tableau d'avancement, puis à pKs.

On voit ici que Ks est une donnée importante : elle permet de déterminer quand une solution est saturée ou non

1.2 Constante d'équilibre des réactions de synthèse

Un des intérêt majeurs de la chimie est la synthèse, et notamment la synthèse organique. Évidemment la chimie organique n'est pas au programme donc on va pas se lancer dans une synthèse compliquée mais on va étudier une réaction connue depuis le lycée : la réaction d'estérification.

Expérience : [6], p. 81 - L'estérification, une réaction équilibrée. On fait l'estérification en préparation et on présente au jury le prélèvement du brut réactionnel et le dosage.

On trouve un K assez faible qui pose problème pour la synthèse. Il faudra donc optimiser le procédé chimique. On utilisera un appareil de Dean-Stark (à décrire brièvement).

Transition : On sait aussi (on l'a répété maintes fois) que la constante d'équilibre dépend de la température. Est-ce que si on chauffe le milieu on va pouvoir augmenter cette constante ?

---

2 Apport de la thermochimie à la détermination de constantes d'équilibre

2.1 Enthalpie libre et constante d'équilibre d'une combinaison de réaction

Rappeler le lien entre $K^\circ(t)$ et $\Delta_r G^\circ$. Par extensivité on sait comment trouver le $\Delta_r G$ d'une réaction combinaison linéaire d'autres réactions et on peut prolonger sur K. Traiter un exemple simple, par exemple avec des pKa !!

2.2 Application à l'électrochimie

[25], p. 952 - Couple oxydant et réducteur sont séparés, l'échange d'électron a lieu par circulation d'électrons à travers le circuit extérieur : écrire les deux équations de la réaction à l'anode et à la cathode. La différence de potentiel constatée lorsque la pile ne débite pas est la force électromotrice $e^\circ = E_+ - E_-$. PWP. Formule qui relie la force électromotrice standard de la pile et de l'enthalpie libre standard de la réaction de la pile : $\Delta_r G^\circ = -n_+ n_- F e^\circ = -2Fe^\circ$

Expérience : mesure de la fem de la pile [3] p. 218 + 223 (de la 2ème edition) et remonter à la valeur de la constante de réaction.

2.3 Détermination de la constante d'équilibre à une température quelconque

Loi de Van't Hoff dans l'approximation d'Ellingham :

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

Expérience : Evolution de la constante de solubilité de l'acide benzoïque ave la température, [28], p. 196. Tracer le log de K en fonction de la température et trouver $\Delta_r H^\circ \approx 22,8$ kJ.mol^{-1}.

Conclusion : On a déterminer plusieurs constantes d'équilibre (on aurait pu ajouter le pKa) et surtout on a bien compris qu'elles ne dépendent que de T et on a mis en évidence une approximation pour en extraire l'évolution. Rappeler en ouverture que ces grandeurs renseignent sur l'équilibre mais pas sur l'évolution du sytème.

BONUS :

- Le message absolu de cette leçon c'est que la constante d'équilibre dépend de la température (ce qui permettra d'enchainer sur l'optimisation !) donc il faut prendre grand soin d'attacher chaque valeur de K trouvée expérimentalement à une valeur de température !
- On peut passer le II.3 en III.

LC n° 22 : Cinétique homogène (CPGE)

NIVEAU : CPGE

La leçon constitue un paragraphe (p. 27) du programme de MPSI largement suffisant pour occuper les 40min.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Réactions des ions iodure avec les ions peroxodisulfate, in [34], p. 199.
- Déterminer l'énergie d'activation de la réaction fil rouge, selon [14] 1ere édition, p. 243.

PRÉREQUIS :

- Spectroscopie
- Conductimétrie

PLAN :

1. Décrire et analyser le déroulement d'une réaction chimique
2. Déterminer l'ordre d'une réaction
3. Influence de la température sur la vitesse d'une réaction

BIBLIOGRAPHIE :

- [14] Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Redox, 1ere édition.*
- [21] Hprépa, Chimie I, PCSI, edition Hachette 1995
- [25] Dunod, Chimie PCSI.
- [24] Dunod, Chimie PC.
- [34] *100 Manipulations de chimie générale et analytique*, Mesplède.

IDÉES À FAIRE PASSER :

Cette leçon se démarque de la leçon 8 du fait du niveau auquel elle est placée. La description alors qualitative de la vitesse de réaction doit ici être quantifiée, surtout la dépendance de cette vitesse avec la température et la concentration.

Introduction : Étude de réaction chimique sous leur aspect dynamique. Permet de prévoir le temps de réaction et surtout d'apporter des information sur le mécanisme de la réaction (ordre). Étude de système simple : fermé, isothermes, homogènes [1] p .189

Expérience : Mélanger dans deux béchers différents de l'iodure de potassium avec du nitrate d'argent d'une part (un précipité apparaît rapidement) et de l'iodure de potassium avec des ions peroxodisulfates d'autre part. Cette dernière réaction est lente et sera le fil conducteur de cette leçon. Voir [34], p. 199.

Enoncer les hypothèses sur le système (cinétique HOMOGÈNE) : isotherme, homogène, fermé.

1 Décrire et analyser le déroulement d'une réaction chimique

1.1 Vitesses de réaction

[25], p. 212 - Vitesse de formation d'un produit et de disparition d'un réactif. Appliquer à l'exemple iodure + peroxodisulfate en prenant bien en compte la stœchiométrique. Unité. Problème : on a plusieurs vitesses pour une même réaction. On définit donc la vitesse de réaction en normalisant par la stœchiométrie, en ramenant le tout par unité de volume.

1.2 Équation de vitesse, notion d'ordre

Introduire l'équation de vitesse

$$v = k[A]^p[B]^q...$$

définir la constante de réaction (et unité), les ordres partiels et l'ordre global de la réaction. Donner des exemples et des contre-exemples (cf. [25], p. 214). Insister sur le fait que toutes les réactions ne possèdent pas forcément d'ordre, et ouvrir sur les mécanismes réactionnel dont l'ordre est fixé (loi de Vant'Hoff) et qui pourront être découvert en approche documentaire.

1.3 Méthodes de suivi cinétique

Suivi par méthode physique (spectroscopie, conductimétrie, etc...) avantage du suivi en continu et non destructif. Limites de la nécessité d'un étalonnage et du manque de précision, notamment si la réaction va très vite.

Expérience : Lancer et commenter len détail le principe du suivi cinétique par spectroscopie de la réaction d'intérêt ([34], p. 199).

Suivi par méthode chimique. Insister sur la nécessité de la trempe, voir [25], p. 219.

Transition : Comment peut-on déterminer l'ordre d'une réaction chimique donnée ou, pour le dire autrement, comment quantifier la dépendance de la vitesse avec les concentrations de réactifs ?

---

2 Déterminer l'ordre d'une réaction

2.1 Méthode graphique

On a tracé la courbe $[A] = f(t)$ pour plusieurs concentrations initiales. On commente en détail :

- La méthode intégrale. Expliquer le principe et traiter les trois cas ; noter qu'elle suppose de faire un hypothèse sur l'ordre.

Expérience : Appliquer au suivi précédent.

- La méthode différentielle

2.2 Temps de demi-réaction

Définir le temps de demie-réaction, in [25], p. 230. Trouver (ou donner, selon le temps) son expression dans les différents cas des ordres 0, 1 et 2, commenter sa dépendance éventuelle en $[R]_0$.

Transition : Comment peut-on se servir des méthodes que l'on a discuter pour les cas où on a un seul réactif aux cas où il y en a plusieurs ?

2.3 Conditions expérimentales favorables

Évoquer les cas :

- d'un ordre 2 avec deux réactifs dans les proportions stœchiométriques ramené à un ordre 2 avec un seul réactif.
- d'un réactif en large excès par rapport à l'autre, approximation associée et ordre apparent. Relever le fait que la constante de réaction change aussi de manière apparente (ça fait la transition avec la partie suivante).

Expérience : Avoir préparer un suivi dans ces conditions, déterminer le temps de demi réaction pour différentes concentration initiales et commenter l'ordre de la réaction par rapport au réactif étudié.

Transition : On vient de changer k en k_{app} mais en fait c'est qui ce k ? Il dépend de quoi ?

---

3 Influence de la température sur la vitesse

Donner et expliquer rapidement la loi d'Arrhénius. Bien commenter chaque facteur, intuiter son origine physique, insister sur les unités.

Expérience : Déterminer l'énergie d'activation de la réaction fil rouge, selon [14] 1ere édition, p. 243.

Conclusion : Citer d'autres paramètres influençant la cinétique : **catalyse**, solvant, ...

BONUS :

- Il peut être utile d'avoir quelques notions sur la cinétique en réacteur ouvert (cf. Dunod de PCSI par exemple).
- Se renseigner plus en détail sur la loi d'Arrhénius (cf. Wikipédia et Dunod de PC, chimie bien sûr).

LC n° 23 : Évolution et équilibre chimique (CPGE)

NIVEAU : CPGE

Cette leçon est au programme de MP ou PSI (identique dans les deux cas).

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Dissolution de NaCl dans différentes solutions à différentes température (introductive)
- Estérification de l'alcool isoamylique, [6], p. 86.
- Mesure de l'enthalpie de la réaction $H^+ + HO^- = H_2O$ par calorimétrie, dans [13], p. 129.
- [14], p. 250 - Détermination de Ks(T) de PbI2 en fonction de la température par conductimétrie. REMPLACER PAR LA MÊME MESURE MAIS SUR L'ACIDE BENZOÏQUE DE SORTE QU'ON UTILISE PLUS LE CONDUCTIMÈTRE MAIS UN DOSAGE PH-MÉTRIQUE, CF. [28], P. 106.

PRÉREQUIS :

- Chimie des solutions (acide base notamment)
- Thermochimie (Enthalpie libre, potentiels chimiques)

PLAN :

1. Évolution d'un système chimique
2. Facteurs influençant l'équilibre chimique
3. Le montage de Dean-Stark

BIBLIOGRAPHIE :

- [6] La chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale, JFLM
- [8] Techniques expérimentales, ASB.
- [14] Des expériences de la famille RedOx
- [20] Chimie HPrépa, PC/PC*, Hachette, Durupthy
- [24] Chimie tout en un PC/PC*, Dunod, nouveau programme
- [23] Chimie tout en un MP, Dunod, nouveau programme
- [34] 100 manipulations de chimie générale et analytique, Mesplède, Bréal, 2004
- [30] Grécias, Chimie PC/PC*
- Regarder le Dunod PC/PC* ancien programme pour les démos de Thermo si on s'en rappelle plus, ou le précis bréal de thermo PC/PSI.

IDÉES À FAIRE PASSER :

A mon avis, cette leçon n'est pas à confondre avec la LC25 (optimisation d'un procédé chimique). Il s'agit ici de développé les outils, définir et mesurer les grandeurs qui serviront ensuite à étudier l'influence des paramètres en vue de l'optimisation. L'écueil auquel il faut alors tenter d'échapper est de faire une leçon trop théorique.

Introduction :

Expérience : On prend une solution de $NaCl$ saturée que l'on verse dans trois béchers. Le premier est placé dans un bain de galce+Sel (environ −18°C) on espère que $NaCl$ réapparaît; le second est laissé à température ambiante; le troisième est chauffé (en dessous de 100°C). On essaye de rajouter du $NaCl$ dans les deux derniers, il y en a un où il se dissout mais pas l'autre.

On a expérimenté la réaction $NaCl_{(aq)} = NaCl_{(s)}$ et on voit que l'état final dépend de la température. Comment se fait-ce?

Reprendre la définition de l'avancement d'une réaction niveau supérieur, qui estl'outile adapté pur décrire l'évolution de la réaction chimique, cf. [23], p. 79-80. Dans cette leçon on s'intéresse pas à sa valeur à chaque instant (ça relève de la cinétique) mais on cherche à savoir s'il augmente ou s'il diminue, et ce qu'il vaut à la fin de la réaction.

1 Contraintes sur l'évolution d'un système chimique

1.1 Potentiel adapté au système chimique

Introduire G par application successive des deux principes de la thermodynamique (voir [10], p. 177 - sans travail net dans notre cas!). Montrer que $\Delta G \leq 0$ donc G est bien le potentiel adapté!

1.2 Grandeurs de réaction

Différencier G et aboutir à l'enthalpie libre de réaction selon [23], p. 82 et faire le lien entre signe de $\Delta_r G$ et évolution de la réaction. Généraliser à toute grandeur thermodynamique X.

Expérience : Mesure de l'enthalpie de la réaction $H^+ + HO^- = H_2O$ par calorimétrie, dans [13], p. 129.

Expression de $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques μ_i (en gardant les activités chimiques pour le moment, on a pas besoin de passer aux concentrations etc).

1.3 Expression du potentiel chimique

Donner sans démonstration les expressions des activités dans les différents cas usuels sur **slide**. Ré-éxprimer $\Delta_r G$ avec le produit des activités.

Transition : On a donc établi un critère d'évolution : G doit décroître au cours du temps et du déroulement de la réaction, mais on a bien l'intuition qu'au bout d'un moment (éventuellement long...) la réaction s'arrête. Quelle est alors la valeur de G?

---

2 État final de la réaction

2.1 Postulat de minimisation

On a démontré que G ne peut que décroître lors d'une réaction chimique. On POSTULE que la réaction s'arrête lorsque G est minimal, c'est-à-dire lorsque $\Delta_r G = 0$. Sur graphe, montrer qu'il y a deux cas : soit il y a effectivement un minimum de G dans le domaine accessible de valeurs de ξ, soit il n'y en a pas. Ce sont les deux cas qu'on étudie ensuite.

2.2 Constante d'équilibre d'une réaction chimique

Si il y a un minimum de G dans le domaine accessible de ξ il est atteint à l'état final. Se servir de $\Delta_r G = 0$ pour définir $K^\circ(T)$ selon [23], p. 90-91. Reconnaître Q est exprimer la condition d'évolution et d'équilibre en terme de quotient réactionnel.

2.3 Cas d'une réaction totale

Cas où il n'y a pas de minimum de G dans le domaine accessible de ξ : G diminue jusqu'à ce que ξ ne puisse plus évoluer. La réaction est totale.

Transition : L'équilibre d'une réaction est donc imposée par la thermodynamique et les conditions extérieures appliquées. Cette condition est-elle immuable? Dans le cas d'une synthèse, typiquement une synthèse industrielle, on veut pouvoir augmenter le rendement donc, à une quantité de réactifs donnée, produire un maximum de produit. Il s'agit donc de s'intéresser aux méthodes usuelles pour déplacer l'équilibre!

---

3 Facteurs influençant l'équilibre chimique

3.1 Facteur influençant la valeur de K°

[20], p.114 et [30], p. 180 - La température est le facteur d'importance ici car il influe considérablement sur la cinétique aussi, donc il y aura un compromis à trouver et il faut bien quantifier son impact sur chaque élément. On utilise la loi de Van't Hoff (énoncée sans démonstration). Étudier les cas des réactions endo- ou exo-thermique.

Expérience : [28], p. 106 - Détermination du $K_s(T)$ de l'acide benzoïque en fonction de la température par dosage pH-métrique. On prend un point en plus devant le jury. On trace $\ln(K^\circ(T))$ en fonction de $1/T$ et grâce à la loi de Vant-Hoff (admise) on remonte à la valeur de $\Delta_r H^\circ$.

3.2 Autres facteurs dont dépend l'équilibre Q

Selon le temps... Il y a principalement deux facteurs d'influence sur Q :

- Retour sur la manip d'intro : Effet d'ions communs dans une solution de NaCl (On ajoute HCl à la solution de sel saturée) [34], p. 188. On interprète l'apparition du précipité : $[K_s] = (\alpha + s)s$, qui permet de trouver une nouvelle solubilité s, inférieure à $s_{solutioneau} = \sqrt{K_s}$. Si on dissout un solide dans une solution contenant déjà un de ces ions constitutifs ou si on ajoute une solution de ces ions à une solution saturée en ce solide la solubilité diminue par rapport à celle dans l'eau pure. On ne peut pas généraliser l'évolution du système, il existe pleins de cas différents (constituant inerte, inactif, actif) qu'il faut étudier au cas par cas selon la réaction étudiée et le constituant ajouté.
- [24], p.122 et [30], p. 181 - A **température et quantités de matière constantes**, une augmentation de la pression totale déplace un équilibre dans le sens de la disparition de quantité de matière en phase gazeuse. Une diminution de pression déplace un équilibre dans le sens de la formation de quantité de matière en phase gazeuse. On a une réponse du système à la modification de la pression qui tend à s'opposer à cette modification, c'est ce qu'on appelle le principe de modération de Le Chatelier (pas au programme).

Conclusion : Recap + l'état d'équilibre d'un système physico-chimique peut être décrit par les valeurs que prennent un certain nombre de variables intensives : p, T, ξ ... C'est la notion de variance qui nous permet de généraliser et de connaitre le nombre de paramètre à fixer pour connaitre l'évolution du système vers l'équilibre. On peut aussi ouvrir sur la cinétique : ici on ne s'est intéressé qu'aux grandeurs thermodynamiques mais l'évolution vers l'équilibre peut aussi être modifiée par la cinétique : par exemple l'utilisation de catalyseurs.

LC n° 24 : Diagrammes potentiel-pH (construction exclue). (CPGE)

NIVEAU :

CPGE première année, typiquement MPSI.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Dismutation de l'iode en milieu basique, [44] p. 128.
- Remise en milieu acide du diiode, idem.
- Dosage de Winkler, [14], p. 413 et [31], P. 77.

PRÉREQUIS :

- Solvants
- Réactions Acide-base
- Réactions Red-Ox
- Principe de construction des diagrammes : attribuer les domaines, retrouver la valeur de la pente d'une frontière, justifier la position des frontières verticales et horizontales.

PLAN :

1. Le diagramme E-pH comme outil d'interprétation et de prédiction
2. Méthode de Winkler pour le dosage du dioxygène dissous dans l'eau

BIBLIOGRAPHIE :

- [27] Chimie MPSI, Dunod.
- [31] J.-F. Le Maréchal, tome 1 (chimie générale).
- [44] *L'oxydoréduction*, J. Sarrazin.
- [14] Cachau Red-Ox, 2ième édition.

IDÉES À FAIRE PASSER :

Dans un cours précédent, le diagramme E-pH est apparu comme une nécessite pour décrire les évolutions des systèmes pouvant subir à la fois des réactions par échange de proton et d'électron. On va voir dans cette leçon comment utiliser ces diagrammes tant du point de vue de l'interprétation que de la prédiction de résultats expérimentaux. L'idée principale est que l'on ramène l'étude de systèmes compliqués à une « simple » lecture graphique.

Introduction : On a eu l'occasion dans le cours précédent d'étudier en détail l'interaction entre réaction acide-base et d'oxydoréduction. On a expliqué que le bon outil pour comprendre la prédominance d'un réprésentant d'une espèce en solution est le diagramme E-pH. On va voir dans cette leçon comment on peut ce servir de cet outil pour expliquer le résultat de certaines réactions, anticiper le comportement d'espèce sous un changement de pH, et enfin mettre en oeuvre un protocole complexe pour répondre à un problème environnementale qu'est l'oxygénation des cours d'eau.

1 Le diagramme E-pH comme outil d'interprétation et de prédiction

1.1 Variation du nombre d'oxydation avec le pH

On étudie la stabilité d'une espèce seule en fonction du pH et du potentiel.

Expérience : On commence par l'expérience suivante, décrite dans [44], p. 128 (exp 2.2/6). Dismutation de l'iode en milieu basique. Au début, la solution est jaune, signe de la présence dans l'eau de I_3^-. En milieu basique elle se décolore, signe que l'ion précédent à disparu.

On interprète la réaction sur le diagramme E-pH de l'iode (sur **slide**). C'est en fait la réaction de dismutation de I_3^- en iodure et iodate. Écrire la réaction au tableau. Utiliser le diagramme pour prédire la réaction inverse.

Expérience : Réaliser l'expérience décrite dans [44], p. 128 (exp 2.2/7). On peut essayer de la faire à partir de la solution obtenue dans l'expérience précédente !

Les diagrammes E-pH c'est pratique ! Mais ce qui est surtout très fort c'est de les superposer.

1.2 Interprétation des domaines de stabilité

Cette partie propose de suivre des réactions successives entre différents représentant du fer et de l'iode en solution. Elle s'appuie sur le protocole suivant :

Expérience : [44], p. 126 (exp 2.2/4). On doit pouvoir remplacer le toluène par le cyclohexane, nettement moins nocif!

Pendant l'enchainement d'interprétation et d'expérience suivante il faut écrire un maximum de chose au tableau (X et Y ont des domaines disjoints, ils ne sont pas stable et réagissent selon telle équation pour former tel et tel ions... puis si on change les conditions, etc...). Voir par exemple le paragraphe rédigé dans [27], p. 627, sur l'utilisation des diagrammes E-pH. On peut d'ailleurs commencé par faire le schéma de la p. 628 au tableau avant de se lancer dans la manip!

- Commencer par mélanger les ions ferrique à l'iodure sans présenter le diagramme. On constate la coloration de la solution attribué à la formation de I_2. Présenter le diagramme, interpréter et écrire l'équation de la réaction.
- Ajouter la phase organique, agiter. Il n'y a alors plus de diode dans l'eau car il préfère la phase organique (qui se ressemble s'assemble).
- Expliquer qu'il reste Fe^{2+} dans la phase aqueuse que l'on va rendre basique. Anticiper la réaction sur le diagramme E-pH.
- Agiter et interpréter.

1.3 Prévisions thermodynamiques de quelques réactions d'intérêt

On applique ce que l'on vient de voir à deux cas intéressants :

- La pile Daniell d'une part. Elle a déjà été étudiée dans le cours d'oxydoréduction (pas en détail, mais elle est évoquée plus tôt dans le programme) et on peut ici montrer que Cu^{2+} et $Zn_{(s)}$ ne sont pas stables donc que la réaction est effectivement favorisée. Ce qu'on a en plus comme information c'est la dépendance de cette stabilité relative avec le pH!
- La corrosion. On interprète la stabilité des espèce métallique avec l'eau et on interprète les domaines de corrosion, stabilité et passivation. Ce sera l'objet d'un cours ultérieur.

Transition : On a traité dans cette première partie les cas d'école de l'oxydoréduction pour comprendre le fonctionnement et l'utilisation des diagrammes potentiel-pH. On se propose dans la suite de se servir de ce que l'on vient d'acquérir pour comprendre le protocole subtil de la méthode de Winkler pour le dosage du O_2 dissout dans l'eau.

---

2 Méthode de Winkler pour le dosage du O_2 dissous dans l'eau

2.1 Intérêt et contraintes sur le dosage de O_2

Justifier de l'intérêt de connaître la concentration en O_2 dissous dans l'eau d'un point de vue biologique / potabilité.

Difficulté du dosage : il y un équilibre constant de la réaction $O_{2(g,air)} = O_{2(aq)}$ donc si on dose simplement le dioxygène en le faisant réagir il s'en dissout autant pour maintenir l'équilibre et on dose en fait ad vitam eternam. Introduction historique au dosage de Winkler, voir Wikipédia.

2.2 Protocole du dosage de Winkler

Remarque : Dans toute cette partie il faut vraiment prendre le temps de tout bien expliquer : comment on se déplace sur le diagramme, quelles espèces sont présentes en solutions à l'instant t, quelles espèces on ajoute à chaque étape, en quelle quantité et pourquoi, etc... De plus, c'est la manipulation quantitative de la leçon et on vient d'expliquer en long et large et en travers qu'on a besoin de connaître la concentration avec précision donc il faut travailler le plus proprement possible.

L'objectif et d'une part de se débarrasser du problème du renouvellement de O_2 au cours du dosage, et d'autre part de se ramener à un titrage connu, dans le cas présent par iodométrie.

Pour le premier aspect, l'idée est de créer une image de la concentration initiale en O_2 en système fermé (pour ne pas être influencé par le dioxygène de l'air) laquelle image ne sera plus altérée par la suite. Pour cela on se sert du pouvoir oxydant du dioxygène pour oxyder totalement une espèce donnée en une autre espèce stable en présence de O_2.

Ensuite on cherche a transformée ladite espèce en son image en espèce iodée, typiquement en la réduisant par I^- pour donner I_3^-.

Expérience : Choisir les étapes à présenter et faire l'expérience du dosage de Winkler

2.3 Résultat

Expérience : Faire le dosage final.

Donner le résultat, sources d'erreurs, incertitudes sur le résultat.

Conclusion :

BONUS :

- Par habitude, on sait que c'est la concentration en ions oxonium qui impose le pH d'une solution, et en milieu aqueux elle est notamment imposée par l'autoprotolyse de l'eau. La question se pose de savoir ce qui impose le potentiel d'une solution à l'équilibre. Bien sûr, la formule de Nernst nous enseigne que c'est la proportion des concentrations des espèces oxydante et réductrices.

LC n° 25 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

NIVEAU : CPGE

On trouve la leçon au programme de MP ou de PSI, c'est exactement pareil!

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Equilibre entre NO_2 et N_2O_4, voir BUP « Equilibre entre NO_2 et N_2O_4 » .
- [14], p. 250 - Détermination de Ks(T) de PbI2 en fonction de la température par conductimétrie. REMPLACER PAR LA MÊME MESURE MAIS SUR L'ACIDE BENZOÏQUE DE SORTE QU'ON UTILISE PLUS LE CONDUCTIMÈTRE MAIS UN DOSAGE PH-MÉTRIQUE, CF. [28], P. 106.
- [34], p. 194 - Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide.

PRÉREQUIS :

- Grandeurs thermodynamiques
- Cinétique chimique et électrochimie
- Solubilité

PLAN :

1. Équilibre chimique et variance
2. Optimisation thermodynamique
3. Optimisation cinétique

BIBLIOGRAPHIE :

- [11] *Cours de chimie 2ème année*, Bottin Mallet
- [14] *Des expériences de la famille Red-Ox* (1ere édition?), Cachau.
- [20] Hprépa, Chimie 2ème année PC/PC*, Durupthy
- [24] *Chimie Tout-en-un PC/PC**, Dunod
- [34] *100 manipulations de chimie*, Mesplède, p.194
- L'élémentarium, chapitre ammoniac
- [28] Chimie physique expérimentale, B. Fosset

IDÉES À FAIRE PASSER :

Introduction : [24], p. 114 - Trouver les conditions opératoires pour effectuer les transformations de manière optimale. Multiples critères d'efficacité : minimiser le coût, avoir un bon rendement... On va se servir de la thermochimie et de la cinétique pour exprimer ces conditions d'optimisation. On base la leçon sur l'exemple de la synthèse industrielle de l'ammoniac (Voir élémentarium), utilisé notamment dans les engrais et dont l'equation est assez simple : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$. Le procédé utilisé est le procédé Haber-Bosch dont les conditions sont présentées partiellement sur **slide**. On veut comprendre comment il fonctionne et en quoi il est optimisé.

[24], p. 114 - Naturellement, pour chercher la position d'un équilibre de réaction, ou le déplacer, on aurait envie d'utiliser l'avancement de la réaction. Mais si on maximise l'avancement au prix d'une importante dilution, il faudrait après trouver un moyen d'isoler le produit du mélange réactionnel : pas très rentable. Alternative : optimiser la fraction molaire du produit recherché! Mais pour le faire, c'est plus compliqué que juste mettre un réactif en excès : il faut étudier l'équilibre de la réaction et ce qui le fixe.

1 Equilibre chimique et variance

1.1 Caractérisation de l'équilibre

Un équilibre chimique correspond à la donnée des paramètres intensifs caractérisant le système. Pour connaitre les paramètres que l'opérateur peut modifier arbitrairement on utilise un outil : la variance. [24], p. 115 - Définition variance, v = X + Y, et exemple sur la synthèse de l'ammoniac. Utilité de la variance : lorsque l'expérimentateur impose les valeurs de v variables intensives, le système réagit en fixant les valeurs des X – v, c'est-à-dire Y autres variables : on connait la composition du système!

[11], p. 289 - Pour l'ammoniac : v = 3 : laisse à l'industriel de la liberté dans les choix pour optimiser le rendement thermodynamique de la synthèse. Les choix : température, pression, composition. On sait aussi que l'enthalpie libre permet de connaitre l'équilibre : $\Delta_r G = 0$. Donner l'expression de $\Delta_r G$ en fonction de $K°$ et Q et le critère d'évolution en lien avec la valeur de Q par rapport à $K°$.

Transition : A l'équilibre, $Q = K°$. Que se passera-t-il si on modifie un paramètre intensif? Comment cela nous permettra-t-il de jouer sur les quantités de matière?

1.2 Déplacement et rupture d'équilibre

On reste sur l'exemple de l'ammoniac, on calcule le Q en fonction des pressions et des fractions molaires (loi de Dalton). A l'équilibre, on voit que pour modifier x_{NH_3} on peut jouer sur $x_{N_2,eq}$, $x_{H_2,eq}$ ou $K°(T)$.

[20], p. 148 - Déplacement d'équilibre : même système physico-chimique après la modification. [24], p. 118 - Exemple d'une réaction menant vers une rupture d'équilibre et définition : on a imposé plus de paramètres intensifs que la variance de l'équilibre chimique. Intérêt d'une rupture : permettre une transformation totale.

Transition : on s'intéresse dans un premier temps aux déplacements : comment en pratique fait-on varier Q_r et $K°(T)$?

---

2 Optimisation thermodynamique

Avec la condition d'équilibre de $\Delta_r G$ on peut modifier le quotient réactionnel ou la constante d'équilibre.

2.1 Modification du quotient réactionnel

Expérience : Équilibre entre NO_2 et N_2O_4, voir . Faire varier le volume de la seringue, donc la pression et voir le changement de couleur. On écrit le quotient de réaction : quand P augmente, $x^2_{NO_2}/x_{N_2O_4}$ diminue et vice-versa. (En accord avec la loi de Le Chatelier (voir le bup), en parler ?)

Pour l'ammoniac, on écrit le quotient de réaction, on voit que pour augmenter x_{NH_3} il faut augmenter P d'où l'utilité de travailler à haute pression dans le procédé Haber-Bosch (voir élémentarium, 8 à 30 MPa).

On peut aussi choisir les quantités de réactifs pour modifier le quotient de réaction : [24], p. 123 et/ou [11], p. 29, à T et P fixés, on recherche la valeur de la quantité initiale de mole de diazote pour que la fraction molaire d'ammoniac produit soit maximale : $n(N_2)_0 = 1/3n(H_2)_0$. Conclusion : alimenter le réacteur dans les proportions stœchiométriques entraine à tout instant l'existence d'une relation entre les fractions molaires et permet d'obtenir une teneur maximale en ammoniac à l'équilibre.

2.2 Modification de la constante d'équilibre

Expérience : [28], p. 106 - Détermination du $K_s(T)$ de l'acide benzoïque en fonction de la température par dosage pH-métrique. On prend un point en plus devant le jury. On trace $\ln(K°(T))$ en fonction de $1/T$ et grâce à la loi de Vant-Hoff (admise) on remonte à la valeur de $\Delta_r H°$.

On commente le signe de $\Delta_r H°$ (exo-, endo-thermique) et quelle variation (élévation ou diminution) de la température permet une évolution de la réaction dans le sens direct. On a donc une gamme de température qui permet de favoriser la réaction : [11], p. 290 - Pour l'ammoniac, la température d'inversion ($\Delta_r G = 0$) est de 191°C.

Transition : Or (cf. élémentarium), le procédé Haber-Bosch se fait à très haute température (350 à 500°C), il y a donc d'autres considérations à prendre en compte.

---

3 Optimisation cinétique

3.1 Influence de la température

Expérience : [34], p. 194 - Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide (ou horloge chimique, p.204). Étude de la température comme facteur cinétique de la réaction. Trouver le temps de réaction pour différentes températures et prendre devant le jury un point à température ambiante.

Tracer $\ln(t) = f(T)$ qui doit être affine de t. On vérifie la loi d'Arrhenius et on peut même remonter à l'énergie d'activation. La cinétique justifie le choix de la haute température utilisée en industrie : Faible T : bcp de NH_3, Haute T : plus rapide !

3.2 Ajout d'un catalyseur

[11], p. 294 & Elémentarium - Pour l'ammoniac c'est une catalyse hétérogène, on place des grains poreux avec du fer comme élément principal (il y a quelques oxydes) en 3 étapes : chimisorption des molécules sur la surface du catalyseur, réaction en surface entre les atomes chimisorbés et désorption de la molécule d'ammoniac. Intérêt de la catalyse solide.

Conclusion : Récap sur les moyens d'optimiser sur **slide** (thermo et cinétique : compromis) + nécessité de l'optimisation (100% de l'ammoniac produit provient du procédé Haber-Bosh) + ouverture sur l'orga, le dean-stark (seon le temps on peut en avoir monter un à sec et expliquer le fonctionnement) et la sélectivité.

BONUS :

- Lire [11], p. 317 pour le rôle des composés azotés dans les engrais.
- Lire [11], p. 295 pour les procédés de synthèse industrielle.

LC n° 26 : Corrosion humide des métaux (CPGE)

NIVEAU : CPGE (MP/PSI)

Cette leçon fait l'objet d'un paragraphe du programme de MP, que l'on retrouve quasi à l'identique dans celui de PSI.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Clous en fer dans différentes conditions, voir [14], p. 171.
- Pile d'Evans (tenter la goutte mais a priori ça marche très moyennement...), in [14], p. 166.
- Courbe i-E du fer, potentiel de Flade, in [14], p. 269.
- Si besoin on peut remplacer des expériences par l'électrozingage, voir [17], p. 138.

PRÉREQUIS :

- Oxydoréduction
- Diagrammes E-pH
- Courbes i-E

PLAN :

1. Étude générale de la corrosion
2. Propriétés de la corrosion
3. Stratégies de protection

BIBLIOGRAPHIE :

1. [20] Hprépa PC
2. [11] Bottin-Mallet, *tome 2*.
3. [26] Dunod, chimie PSI/PSI*.
4. [14] *Des expériences de la famille Red-Ox*, tome II.
5. [6] J.-F. Le Maréchal, tome 2.
6. [44] Sarrazin

IDÉES À FAIRE PASSER :

C'est en quelque sorte l'aboutissement du cours d'oxydoréduction. La corrosion est un enjeu industriel et économique majeur, qu'il nous faut comprendre pour mettre en place des procédés capables d'en limiter les effets.

Introduction : Aspect industriel : voir introduction du chapitre 13 de [20]. Du coup la corrosion c'est ça :

Expérience : Présenter la première boîte de pétri avec le clou seul de [14], p.171.

L'objectif de cette leçon est de comprendre le phénomène pour être capable de développer des stratégies de protection d'un métal comme le fer/acier (utilisé pour les bateaux, les bâtiments, les cuves etc...) contre la corrosion.

1 Étude générale du phénomène de corrosion

1.1 Définitions

Définition de la corrosion sèche ou humide [20], p.396. La corrosion humide peut se faire à cause de l'humidité de l'air, des pluies sur les objets métalliques, des objets enterrés ou carrément immergés. Expression des demie-équations pour l'oxydation d'un métal (typiquement fer, zinc, cuivre), et la réduction de l'eau ou de l'oxygène. Voir [20], p.399 ; dès lors que la deuxième est possible elle prédomine.

Dans la suite de cette partie on va s'intéresser à la corrosion uniforme : définition dans [20], p. 397. Préciser le déplacement des électrons dans ce cas. En pratique, la corrosion uniforme apparaît principalement lorsqu'elle est favorisé thermodynamiquement ET cinétiquement. Lire aussi à ce stade la petite remarque sur la stabilité des oxydes par rapport aux hydroxydes. On peut compléter par quelques remarques de [26], p. 324.

1.2 Aspects thermodynamiques

Diagramme E-pH du fer pour la corrosion, voir [20], application 2, p. 397. On présente sur **slide** le diagramme du fer superposé à celui de l'eau en précisant la convention de tracé (concentration totale $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6}$ mol.L^{-1}) et en expliquant pourquoi une telle convention (ions immédiatement dilués dans le volume d'eau accessible, et on parle de corrosion si on atteint au moins cette concentration dans la solution [26], p. 325). Définition et présentation des domaines d'**immunité**, de **passivation** et de **corrosion** [20], pp. 398-399.

En milieu acide, la corrosion du fer par l'eau est thermodynamiquement favorisée. Elle l'est d'ailleurs d'autant plus en milieu aéré (oxydation par O_2). Qu'en est-il d'un point de vue cinétique ?

1.3 Aspects cinétiques

On a vu dans le cours d'oxydoréduction que l'aspect cinétique est déduit de l'étude des courbes intensité-potentiel. On trace au tableau la demie-vague d'oxydation du fer solide en Fe^{2+}, et la demie-vague de réduction de H_2O en H_2, **à** $pH = 0$. Les valeurs utiles sont, pour une concentration $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ mol.L^{-1}, $E(Fe^{2+}/Fe) = -0,63$ V, $E(H_2O/H_2) = 0$ V et $\eta_c(surFe) = -0,46$ V. L'électrode de fer plongée seule dans l'eau ne pouvant être parcouru par aucun courant : tous les électrons émis lors de l'oxydation sont consommés lors de la réduction de sorte que l'on a nécessairement $i_a = i_c$, appelée **intensité de corrosion**, et cette relation impose la valeur du potentiel appelé **potentiel mixte** [26], p. 314. On peut tracer la courbe pour le même couple mais à $pH = 7$. C'est alors Fe_2O_3 qui est l'espèce oxydée stable et on a toujours $E(H_2O/H_2) = E^\circ - 0,06pH = -0,42$ V et $\eta_c(surFe) = -0,46$ V, mais le potentiel du couple du fer est changé en $-0,56 - 0,06pH = -0,98$ V (prendre en compte la réaction $2Fe + 9H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6e^- + 6H_3O^+$).

Expérience : Montrer l'influence du pH sur la vitesse de la corrosion en menant en parallèle de la première expérience une expérience en milieu neutre. **Essayer de la commencer au tout début de la préparation pour voir quand même quelque chose pendant la leçon!**

Transition : Lorsque, comme on vient de le voir pour le fer dans l'eau à $pH = 7$, la réaction de corrosion est lente, elle ne peut-être homogène et on voit alors un phénomène de corrosion hétérogène, appelé corrosion différentielle.

---

2 Facteurs influençant la corrosion

2.1 Corrosion différentielle, notion de micropile

Définition de la corrosion différentielle ([20], p.399).
Notion de pile : La situation est analogue au fonctionnement d'une pile électrochimique où les deux électrodes seraient directement reliées (en court-circuit). La corrosion différentielle est ainsi souvent appelée corrosion électrochimique.

- La zone où le métal est attaqué est donc l'anode de la micropile. Elle est progressivement détruite au cours de la réaction.
- La zone où l'agent oxydant (H_2O, O_2) est réduit est donc la cathode.

Ce sont les ions présents en solution qui conduisent la charge en dehors du métal. La corrosion est ainsi d'autant plus efficace que la solution est ioniques, typiquement l'eau de met - Premier facteur influençant la corrosion.

Expérience : Est-ce que si en parallèle de l'expérience précédente on fait la même chose dans l'eau salée on voit une différence? à essayer ...

2.2 Influence de l'aération

Expérience de la goutte d'Evans : il y a plus d'oxygène en périphérie et la réaction chimique tend à faire disparaitre cette inhomogénéité. Ainsi, la réduction de O_2 en H_2O a lieu là où la concentration en dioxygène est la plus importante, donc en périphérie : c'est la cathode. L'anode, au contraire, est au centre de la goutte. C'est le lieu de l'oxydation de Fe en Fe^{2+}, donc de la corrosion du fer. Application à une crevasse dans la surface, creusée par la corrosion.

Expérience : Voir expérience de la goutte d'Evans dans [14], p.166.

2.3 Influence de l'état de surface

Ce paragraphe peu éventuellement sauter - Une surface abimée augmente l'aire efficace de la réaction chimique et s'oxyde ainsi plus rapidement.

Expérience : Influence de l'écrouissage sur la corrosion d'un clou. Voir [44], p.290.

Transition : Pour revenir à notre introduction sur les enjeux industriels, on doit maintenant se poser la question de comment protéger un métal de la corrosion .

---

3 Stratégies de protection

3.1 Protection par passivation

On a déjà évoqué le sujet sur le diagramme E-pH. On le réalise ici expérimentalement :

Expérience : Tracé de la courbe i-E du fer. Potentiel de Flade. Voir [14], p. 269.

3.2 Protection par traitement de surface

(Peut éventuellement être sautée si on est dans le rush) Idée super simple : recouvrir le métal d'une couche protectrice! Par exemple, un verni/peinture neutre inoxydable, un dépôt de couche protectrice par réaction chimique (parkérisation) - ex : Fe plngé dans $FePO_4$ chaud donne une couche de phosphate de fer, dépôt d'une couche d'un atre métal (galvanisation) soit plus électropositif mais qui se passive bien, comme le zinc, ou moins électropositif, comme le chrome, qui ne va donc pas corroder. Ok pour des petites pièces type visserie etc, éventuellement jusqu'au camionnette... mais pas trop jouable pour protéger la coque d'un bateau.

3.3 Protection par une anode sacrificielle

Expérience : Faire les expériences de clou en fer enroulé de zinc ou cuivre respectivement dans deux boîtes de pétri différentes et étudier leur corrosion. [14], p.171 en remplaçant le magnésium par du zinc..

On a déjà expliqué pourquoi au contact du cuivre la corrosion est empirée. On explique enfin pourquoi au contact du zinc elle est évitée! Voir une anode sacrificielle de bateau sur **slide**. On peut s'amuser à faire la petite application numérique pour la coque de navire présentée dans [6], p.253. 40% de la production française de zinc sont consacrés à protéger l'acier de la corrosion!

Conclusion : Ouvrir sur une autre méthode pour protéger l'acier : la présence de Nickel et/ou de chrome dans l'alliage : Nickel-Chrome! mais cher, donc la plupart du temps c'est acier + protection. On peut aussi parler (et se renseigner) de protection par courant/potentiel imposé.

BONUS :

- Le domaine de passivation est plus subtil que celui qui apparaît sur le diagramme E-pH : il peut être plus petit, si un des solides formés et en fait poreux et ne forme pas une couche imperméable sur le métal. Au contraire, il peut être plus grand dans certaines conditions. Par exemple, le CO_2 de l'air peut se dissoudre dans l'eau et donner HCO_3^- qui, lors de la corrosion du zinc en Zn^{2+}, forme un précipité imperméable : $Zn(HCO_3)_2$.

LC n° 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)

NIVEAU : CPGE

Leçon au programme de MP et de PSI. La seule différence est le rendement faradique qui n'est vu qu'en PSI.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Mesure de la f.e.m de la pile Daniell, et calcul du $\Delta_r G$, in [14], p. 243.
- Résistance interne d'une pile [14], p. 243 et tracer de U en fonction de i, en déduire r [31], p. 190.
- Électrolyse du sulfate de cuite, voir [14], p. 278.
- Électrolyse de l'eau, papillon bleu. Voir [14], p. 202.

PRÉREQUIS :

- Réactions d'oxydo-réduction
- Cinétique chimique
- Courbes i-E
- Thermochimie

PLAN :

1. Production d'énergie : les piles
2. Stockage d'énergie : l'électrolyse
3. Cycles de charge/décharge : l'accumulateur au plomb

BIBLIOGRAPHIE :

- [14] Des expériences de la famille Réd-Ox, Cachau, 2ème édition.
- [23] Chimie Tout-en-un, MP/PT.
- [25] Chimie Tout-en-un PCSI.
- [31] La chimie expérimentale, chimie générale, J.-F. Le maréchal.
- [36] *Électrochimie, des concepts aux applications*, Miomandre.
- [41] *Chimie, un accompagnement au quotidien, PC/PC** Tristan Ribeyre, de Boeck
- L'élémentarium

IDÉES À FAIRE PASSER :

L'énergie chimique est une forme d'énergie à laquelle on s'est peu intéresser jusqu'ici et qui est pourtant utilisable, sous certaines condition, pour produire ou stockée l'énergie électrique.

Introduction : On a étudié en détail l'oxydoréduction, chimie des réactions par échange d'électrons. Entre autres, on a vu que ces réactions sont susceptible d'engendrer la circulation d'un courant dans un circuit électrique, donc la production d'énergie électrique. On va donc se oser la question de la quantité d'énergie qui peut être produite et de savoir s'il serait possible, réciproquement, de convertir l'énergie électrique en énergie chimique pour la stockée et la restituer plus tard, principe des accumulateurs !

1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique, la pile

Idée : Les réactions d'oxydo-réduction se font par échange d'électrons. Lorsque ces réactions ont lieu, on pourrait imaginer forcer le cheminement des électrons pour leur imposer un mouvement macroscopique et obtenir du courant électrique.

1.1 Principe du fonctionnement

[36] p. 219 - Présentation générale et présentation de l'exemple de la pile Daniell sur **slide** : [25], p. 946 - Réactions d'oxydo-réduction, anode, cathode, électrolyte et Différence de potentiel en fonction des concentrations en Cu^{2+} et Zn^{2+}.

[36], p. 223 - Définition de la capacité de la pile, et schéma du fonctionnement sur **slide**, voir aussi [41], p. 272 pour le calcul d'une capacité : on veut optimiser les durées de fonctionnement : différentes piles (salines, alcalines, à combustible).

1.2 Aspects thermodynamiques

[23], p. 199 - Lien entre $\Delta_r G$ et $\delta W_{el} = e.dq$ à démontrer. Donc obtenir la f.e.m d'une pile nous permet de remonter à une grandeur thermodynamique de réaction.

Expérience : [14] ; p. 243 - f.e.m de la pile Daniell et donc $\Delta_r G$.

1.3 Aspects cinétiques

[41], p. 327 - On utilise les courbes intensité-potentiel (déjà vues) pour expliquer le fonctionnement cinétique de la pile. Ici on étudie des courbes i-E où l'oxydation et la réduction se font sur deux électrodes différentes. Les électrons ne pouvant s'accumuler dans le circuit, le courant d'oxydation sur l'anode doit être égal au courant de réduction sur la cathode : $i_a = -i_c$. [36], p. 222 - On écrit $\Delta E = E_{2eq} - E_{1eq} = fem = e$ aux bornes de la pile lorsqu'aucun courant ne débite = tension à vide de la pile. On écrit les nouveaux potentiels à l'anode et à la cathode lors du fonctionnement de la pile, on en déduit la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle débite un courant i : $U = E_{2eq} - E_{1eq} + \eta_2 - \eta_1 - ri = e_{pile} - ri$. ri est la chute ohmique, r est la résistance interne de la pile, qui dépend de la nature des électrodes, de la composition de l'électrolyte, de la température et de la distance entre les deux électrodes. Le courant débité par la pile dépend des réactions électrochimiques.

Expérience : [14], p. 243 - Résistance interne d'une pile et [31], p. 190 : tracer de U en fonction de i, en déduire r.

Transition : conclusion sur les piles - la tension à vide s'obtient en lisant la différence des potentiels à courant nul. Lorsque la pile débite, la tension à ses bornes est inférieure, du fait des limitations cinétiques et de la chute ohmique. Ici on avait une réaction spontanée qui a permis de récupérer de l'énergie électrique, que se passe-t-il si on n'est pas spontané ? Peut-on forcer une réaction ? [4] p.329 blabla sur le recyclage des piles

---

2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique, l'électrolyseur

Les réactions red-ox nous ont permis d'exploiter l'énergie chimique délivrée sous forme d'énergie électrique. Une question naturelle est de vouloir convertir réciproquement de l'énergie électrique en énergie chimique.

2.1 Principe du fonctionnement, aspect thermodynamique

L'idée de l'électrolyse est donc de forcer une réaction thermodynamique défavorable pour qu'elle ait effectivement lieu. Prendre pour exemple l'oxydation et la réduction de l'eau, établir une échelle de potentiels à $pH = 7$ [$E^\circ_{H_2O/O_2} = 1,23 - 0,06pH$ V et $E^\circ_{H^+/H_2} = 0 - 0,06pH$ V] et montrer que la réaction est thermodynamiquement impossible. Dessiner la forme des courbes i-E de l'eau et montrer que si l'on impose une différence de potentiel suffisante, les réactions peuvent avoir lieu. Écrire les demi-équations, et faire l'expérience.

Expérience : Electrolyse de l'eau, papillon bleu. Voir [14], p. 202. Observer la production de dihydrogène et dioxygène, comparer les quantités de gaz produites. Interpréter en terme d'anode et de cathode. Interpréter la couleur de la solution aux électrodes en terme de pH.

Utilité pour la production d'hydrogène. Voir L'élémentarium

2.2 Rendement de l'électrolyse, aspect cinétique

Utilité principale de l'électrolyse : production de minerai, et dépôts (voir [36], p. 303). Par exemple, on peut protéger un métal par dépôt d'un autre métal aux propriétés différentes, par exemple du zinc sur du fer.

Expérience : Interrompre l'expérience d'électrolyse du sulfate de cuite ([14], p. 278).

On est alors automatiquement amené à se poser la question de l'efficacité de cette réaction : à quel point l'énergie électrique dépensée a bien servi à faire la réaction chimique attendue ? Définition et expression du rendement faradique in [41], p. 331.

Expérience : Pesée de l'électrode en aluminium, calcul du rendement faradique. Le rendement n'est pas de 100% car il y a des réaction parasite, notamment la réduction de l'eau

On explique qu'il faut appliquer $U = E_{eq1} - E_{eq2} + \eta_a - \eta_c + r\,i$ pour que la réaction se fasse (sur les courbes i-E), on a une résistance interne qui explique que $\eta_{faradique} < 1$. La différence de potentiel à appliquer est supérieure à la tension indiquée par la thermodynamique, du fait des surtensions et de la chute ohmique. Le choix de la nature de l'électrode est important pour sélectionner la réaction électrochimique qui se déroule lors d'une électrolyse, notamment ud fait des surtensions.

Transition : La dernière question qui se pose naturellement maintenant qu'on a vu les deux moyens de convertir l'énergie électrique en énergie chimique et réciproquement, c'est est-ce qu'il existe des systèmes capables de faire les deux successivement.

---

3 Cycles de charge/décharge, l'accumulateur

3.1 Condition de rechargeabilité d'une pile

Présentation générale dans [36], p. 227. Poser la question de la recharge d'un accumulateur, d'après [23], p. 246 (le schéma de la page 245 est instructif). Expliquer sur l'exemple de la pile Daniell que c'est le mur du solvant qui empêche de pouvoir la recharger.

3.2 Étude et caractéristiques d'un accumulateur

[36], p. 229 et L'élémentarium - Accumulateur au plomb cf. **slide**. Équations au cours de la charge et de la décharge, voir [41], p.274 - tous les calculs de thermodynamique y sont faits, et idem, p. 335, on voit la cinétique et le fait que la présence d'eau à l'anode abaisse le rendement faradique, **slide**. Tout facteur tendant à diminuer le rendement faradique à une électrode lors de la charge d'un accumulateur limite les performances de celui-ci.

Comparer la quantité d'électricité massique de divers accumulateurs : Nickel/cadmium, à hydrure, au lithium.

Conclusion : récap leçon + c'est un grand enjeu économique de pouvoir stocker l'énergie (batterie) et la restituer en temps voulu. [4] p.335 bilan accumulateurs.

BONUS :

- Connaitre aussi le fonctionnement et les équations des piles à combustibles
- Piles réelles : pas de pont salin car représenterai une résistance trop grande. Les réactifs sont souvent à l'état solide, et l'électrolyte est gélifié, dans un seul compartiment.
- Selon le temps on peut jeter un oeil au
- site de la société chimique de France.

LC n° 28 : Solubilité (CPGE)

NIVEAU :

CPGE - Cette leçon s'appuie sur le programme de MPSI , paragraphe « Réactions de dissolution ou de précipitation ». Celui-ci autorise à introduire les notions de constante de dissolution, produit de solubilité, condition de précipitation, domaines d'existence et facteurs influençant la solubilité. Une approche documentaire est proposée sur le traitement des eaux.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Dissolution de $NaCl$ dans l'eau.
- Produit de solubilité de l'acide benzoïque, in [28] B. Fosset, p. 106 (éventuellement)
- Solubilité de PbI_2 dans [6], p. 250

PRÉREQUIS :

- Solvatation
- Solutions aqueuses
- Tableau d'avancement
- Équilibre

PLAN :

1. Équilibre hétérogène en solution
2. Étude des paramètres d'influence
3. Application industrielle

BIBLIOGRAPHIE :

- [27] Chimie Tout-en-un MPSI/PTSI (3ème édition)
- Chimie 1ère année MPSI/PTSI Collection référence prépas, Pierre Grécias, Edition Tec& Doc, Lavoisier
- [12] Chimie : Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, A. Burrows et al., p.742
- [35] G. Michard, *Equilibres Chimiques dans les eaux naturelles*
- [34] J. Mesplède, 100 Manipulations de chimie générale et analytique, Bréal
- [14] Les expériences de la famille Red-Ox, Cachau
- Chimie 1re année MPSI/PTSI Compétences prépas, le cours de référence, P.Grécias, S.Rédoglia

IDÉES À FAIRE PASSER :

On s'attache à formaliser une notion instinctive pour les étudiants (sel dans l'eau..)

Introduction : Lorsque l'on met du sel ou du sucre dans l'eau, on voit peu à peu le solide disparaître. Ce solide n'a pas pour autant disparu : on dit qu'il est solubilisé. Cependant, lorsque l'on continue à ajouter du solide, au bout d'un moment celui-ci cesse de se solubiliser : on observe alors un précipité dans la solution. On dit que la solution est saturée.

Expérience : solubilité du sel dans l'eau. Prendre garde à avoir une solution préparée depuis longtemps pour montrer que la non dissolution du solide n'est pas un effet cinétique. Ca marchera aussi avec ObI_2 ou l'acide benzoïque...

Introduire la composition des coquillages et le problème que pose la dissolution des coquilles dans la mer. Ces coquilles sont constituées de calcaire de formule $CaCO_3$, qui sera le solide d'étude. PWP + explication du principe.

1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

1.1 Réaction de dissolution et précipitation d'un solide dans l'eau

[27], p. 467 - Certaines espèces sont peu solubles en solution aqueuse car difficilement solvatées : un précipité peut alors apparaitre dans le milieu de sorte qu'on obtient un équilibre hétérogène entre le solide et des espèces en solution. On s'intéresse ici à des solides ioniques : en solution on a les ions constitutifs du précipité (mais on pourrait aussi avoir des équilibres avec les solides moléculaires).

Expérience : [3], p. 742 - Équilibre pour le calcaire $CaCO_{3(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}$

Constante d'équilibre K_s à définir sur l'exemple du calcaire puis donner la formule générale. (Prendre la solubilité donnée sur wikipédia : dans l'eau : 14 mg·L-11 à 20 °C pour avoir une valeur de Ks ou prendre la valeur de [27], p.

480, pKs à 20°C). K_s est défini à l'équilibre donc on prend soin de prendre la concentration à l'équilibre ! Rajouter un exemple : le sel, notre exp d'intro. [2] p. 244

Transition : dans quels cas observons-nous un précipité ?

1.2 Condition d'existence du solide

[27], p. 469 - K_s vérifiée que si le solide est effectivement présent, mais ce n'est pas toujours le cas : si faible quantité de solide, la solution n'est pas saturée. Il faut un critère permettant de savoir si le solide est présent ou pas en solution aqueuse.

[2] p.244 déduire le critère $Q > K_s$ pour observer précipitation. Outil pour comprendre l'évolution d'un équilibre de dissolution : Diagrammes d'existences.

[27], p. 469-470 et [2] p. 248 prendre l'exemple du calcaire et fixer une des deux concentrations d'ions et en déduire le diagramme en fonction du pKs. [4] p.6 trouver les concentrations dans l'eau. On a pas celle pour CO_3^{2-} car trop faible (l'eau n'est pas basique au point d'avoir beaucoup de CO_3^{2-} donc on fixe celle pour $Ca^{2+}_{(aq)}$ pour dessiner le diagramme.

1.3 Solubilité

[27], p. 471 - Définition de la solubilité et corollaire. Tableau d'avancement et calcul de la solubilité du calcaire dans l'eau. Prendre l'exemple du PbI_2 en plus pour avoir un cas avec des coefficients stœchiométriques différents de 1.

Expérience : [6] p. 250 - Détermination de la solubilité de PbI_2 par conductimétrie. PWP

Transition : L'équilibre de dissolution est décrit par une constante thermodynamique K_s, qui ne dépend que de la température. Quelle est l'influence de la température sur la solubilité ? Il y a-t-il d'autres paramètres influents ?

---

2 Étude des paramètres d'influence

2.1 Influence de la température

Expérience : [5] p.109 On utilise un décapeur thermique pour chauffer une solution contenant $PbI_{2(s)}$. On observe alors la dissolution du précipité.

A traiter de manière qualitative : on n'a pas la thermo en MPSI pour l'expliquer. Mais savoir refaire la démo avec la loi de Van't Hoff ([2] p. 247). Lorsqu'on chauffe la solubilité augmente car la dissolution est endothermique. C'est une propriété dont on se sert dans la technique de recristallisation (vue au lycée) : lorsqu'on chauffe notre produit et les impuretés sont solubles dans le solvant, en refroidissant, seules les impuretés restent solubles dans le solvant, et le solide d'intérêt se reforme.

Attention ! Le calcaire est une exception : en chauffant il devient moins soluble. C'est pour ça que dans la bouilloire on voit des morceaux de calcaire alors qu'on ne les voit pas dans l'eau du robinet.

Transition : quel autre paramètre ? L'eau de mer est salée : elle contient d'autres ions : effet d'ions communs.

2.2 Effets d'ions communs

[27], p. 472 - Exemple sur $NaCl$ ou $CaCo_3$ en rajoutant du Ca^{2+} avec la concentration donnée dans [4] p. 6.

Diminution de la solubilité par effet d'ions communs. Cette observation justifie la nécessité de préciser la composition de la solution dans laquelle le solide est solubilisé.

Transition : enfin on a vu dans l'intro que l'augmentation de CO2 acidifiait les océans, entrainant la dissolution du calcaire dans le but de contrer cette acidification

2.3 Influence du pH

[27], p. 480-482 - Présenter la solubilité suivant les pH et le graphe et mettre en lien avec l'acidification des océans et la présence ou non de calcaire solide. Dans le Mesplède [34], p. 187 il y a une expérience quantitative sue la dépendance de la solubilité avec le pH mais je pense pas qu'on ait le temps de la faire.

Transition : Trouver une application des équilibres de solubilité : On ne veut pas polluer les océans et on veut de l'eau potable : assainir l'eau.

---

3 Application industrielle

[7] p. 438 Traitement des eaux usées. PWP. On peut prendre comme exemple et évoquer plus ou moins rapidement selon le temps :

- L'élimination de la dureté de l'eau
- La précipitation des métaux

Conclusion : Les étudiants doivent retenir qu'un équilibre de dissolution est défini par une constante thermodynamique Ks et que cet équilibre est également quantifié par la solubilité s d'une espèce. Il existe de nombreux facteurs influençant la solubilité : la température, le pH, l'effet d'ions communs, mais également la complexation. Nous avons vu une application industrielle de la solubilité (assainissement des eaux), mais il en existe d'autres. On peut par exemple citer le procédé Bayer pour la production d'aluminium, où le but est de séparer l'aluminium du fer dans un minerai appelé Bauxite. Pour effectuer cette séparation, on fait précipiter sélectivement le fer et l'aluminium (voir BUP). Pour comprendre une telle séparation, nous avons besoin de ce que l'on appelle les diagrammes E-pH, représentant le potentiel de la solution en fonction du pH. L'étude de ces diagrammes fera l'objet d'un prochain chapitre.

BONUS :

1. A quelques exceptions près (notamment celle du calcaire), la solubilité d'un solide augmente avec la température - ces réactions sont endothermiques.
2. Données sur la constitution en ions de l'eau de mer dans le livre [35] Michard, Équilibres Chimiques dans les eaux naturelles p. 6.
3. A lire pour être calé sur le calcaire et les équilibres
4. On peut enlever l'effet d'ions communs si la leçon est trop longue
5. Bup vie d'aluminium.

LC n° 29 : Cinétique électrochimique (CPGE)

NIVEAU : CPGE

On trouve cette leçon aux programme de MP ou de PSI, celui de PSI étant plus complet car il évoque l'utilisation de la loi de Fick dans l'analyse des paliers de diffusion.

MANIPULATIONS & RÉFÉRENCES ASSOCIÉES :

- Corrosion d'un clou en fer au contact du Cuivre ou du zinc (cf. Corrosion) ou clou dans l'acide sulfurique (diluée?), et mise en contact avec le platine.
- Synthèse de l'eau de Javel, in [14] RedOx 2nde édition, p. 264.
- Relevé des courbes i-E du fer et de l'eau, [14] RedOx 2nde édition, p. 226.

PRÉREQUIS :

- Réactions d'oxydo-réduction
- Électrochimie : piles, électrolyseurs
- Thermodynamique de l'oxydo-réduction
- Cinétique chimique.

PLAN :

1. Spécificités de la cinétique des réactions électrochimiques
2. Interprétation des courbes i-E
3. Utilisation des courbes i-E

BIBLIOGRAPHIE :

- [14] Famille RedOx, 2nde édition
- [20] HPrépa, PC-PC*
- [26] Dunod PSI, nouveau programme
- [37] Chimie 2ème année PSI-PSI*, Nouvelle édition, Lavoisier, tec&doc

IDÉES À FAIRE PASSER :

Cette leçon vient compléter l'étude déjà menée de la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction.

Introduction : L'idée est de prolonger le cours d'électrochimie et compléter l'étude thermodynamique des réactions d'oxydoréduction par celle de la cinétique de ces réactions.

Expérience (à lancer pour plus tard) : Lancer la synthèse de l'eau de Javel, **sans oublier de déclencher le chronomètre!**

Expérience (introductive) : Clou en fer plongé dans l'acide sulfurique. Thermodynamiquement on devrait avoir réaction mais elle n'a pas lieu. En revanche, elle a lieu si le fer est au contact d'un fil de platine.

1 Spécificités de la cinétique des réactions électrochimiques

1.1 L'intensité comme mesure de la vitesse de réaction

[26], p. 300 - Appliqué à la réaction de réduction des ions H^+ : $2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$ (ou sur l'oxydation du fer). La vitesse de la réaction de réduction est la dérivée de l'avancement $v = -\frac{d\xi}{dt}$. (Disparition de l'oxydant)

[20], p. 376 - Algébrisation de l'intensité (cf. **slide**) : l'intensité algébrique i du courant électrique traversant l'interface électrode-solution est comptée positivement dans le sens électrode -> solution.

- **A l'anode** (oxydation) les électrons libérés par l'espèce Red1 sont captés par l'électrode donc dq (négative) traverse l'interface dans le sens solution -> électrode. **L'intensité est donc positive**.
- **A la cathode**, les électrons vont de l'électrode vers l'espèce Ox1 en solution, dq (négative) traverse l'interface dans le sens électrode -> solution : **l'intensité est négative**.

La quantité d'électrons mis en jeu dans la réaction pendant dt est $nd\xi$ (ici, $n = 2$), il lui correspond une charge algébrique $dq = nd\xi N_A(-e) = -nFd\xi$. Avec F, la constante de Faraday $F = 96500$ C.mol^{-1}. Cette charge algébrique traverse l'interface dans le sens électrode -> solution : $I = dq/dt = -nFd\xi/dt = nFv$.

1.2 Relevé des courbes courant-potentiel

[20], p. 378 - Contraintes sur le relevé, nécessité du montage à 3 électrodes et description sur **slide**.

[26], p. 302 - Ces 3 électrodes sont connectées à un appareil appelé potensiostat : l'appareil impose une différence de potentiel entre E_T et CE jusqu'à obtention de la valeur demandé par l'utilisateur. La lecture simultanée de l'intensité traversant l'E_T et la CE et la différence de potentiel entre E_T et E_R permet de tracer la courbe i-E.

Expérience (Courbe i-E) : Relevé des courbes i-E pour Fe^{2+}/Fe^{3+} in [14], p. 226. Montrer la courbe d'oxydation et de réduction sur la courbe obtenue, revenir sur l'algébrisation de i : $i_a > 0$ et $i_c < 0$.

Transition : Comment ces courbes peuvent-elles nous aider à comprendre les observations expérimentales ?

---

2 Interprétation des courbes i-E

La réaction qui se déroule à la surface de l'électrode a deux caractéristiques essentielles : elle s'accompagne d'un transfert d'électrons à l'interface et elle nécessite l'échange de matière entre la solution homogène et la surface de l'électrode. Voir **slide**.

2.1 Influence du transfert de charge

[20], p. 380 - Définition des systèmes électrochimiques, puis des systèmes rapides et lents selon l'allure des courbes i-E sur **slide** : c'est le cas du fer, montrer la courbe i-E que l'on vient d'obtenir.

Attention : le caractère lent ou rapide est caractéristique d'un système électrochimique (couple redox **ET** électrode) puisqu'un même couple redox peut avoir des comportements différents sur des électrodes différentes.

Transition : Si le potentiel appliqué à l'électrode devient important (devant la surtension du couple sur cette électrode), le processus de transfert de charge devient rapide et cesse d'être l'étape cinétiquement déterminante. C'est le transfert de matière qui devient limitant.

2.2 Influence du transfert de matière

[20], p. 381 - Processus assurant le transfert de matière.

[26], p. 304 - **slide** : Palier de diffusion sur la courbe obtenue en manip.

[26], p. 305 - Cas où il n'existe pas de palier de diffusion, **slide** : mur du solvant de l'eau ou avoir tracé la courbe i-E pour l'eau en préparation

Expérience : Illustrer le mur du solvant sur une courbe i-E déjà tracée.

Transition : Comment peut-on se servir de ces courbes pour prédire les comportement de différents systèmes, et notamment expliquer la manip d'intro.

---

3 Utilisation des courbes i-E

3.1 Électrolyse

Comment les courbes i-E nous renseignent-elles sur les conditions d'électrolyse ? L'interprétation pour se paragraphe est décrite à la page de la synthèse de l'eau de Javel dans [14].

Expérience (Électrolyse) : Synthèse de l'eau de Javel, à lancer au début de la leçon, cf. [14], p. 264. Voir aussi le livre d'A.-S. Bernard [8] au chapitre *électrolyse*.

Dans un premier temps, on place au tableau les différents couples en jeu sur un axe de potentiels standards (les données sont dans le Cachau-RedOx, au cas où en **slide** bonus) ; on entoure les espèce présentes. On peut alors afficher sur **slide** les courbes i-E d'intérêt et étudier ce qu'il se passe. Thermodynamiquement on devrait avoir oxydation de l'eau à l'anode et réduction de H^+ en H_2 mais du fait de la surtension du couple O_2/H_2O sur le graphite c'est en fait Cl^- qui s'oxyde en Cl_2. A la cathode la thermodynamique et la cinétique s'accordent sur la réduction de H^+ en H_2, il y a donc production de HO^-. Il y a ensuite dismutation du dichlore en milieu basique en ions chlorure et hypochlorite. On obtient de l'eau de Javel :

$$H_2O_{(l)} + CL^-_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$$

Calcul de rendement : Détermination de $n_{(théo,ClO^-)} = IT/2F$ et dosage des ions hypochlorite par colorimétrie à l'aide de KI + thiodène [14], p. 292 pour déterminer n_{exp}. Calculer le rendement faradique.

3.2 Retour sur l'expérience introductive

On va expliquer les observations de la manipulation introductive grâce aux courbes i-E. Courbes i-E, de H^+/H_2 sur le fer et le platine sur **slide** : notion de potentiel mixte. En fait c'est la corrosion du fer

---

Conclusion : Recap sur la leçon + les courbes i-E c'est important car elles expliquent les phénomènes de corrosion et permettent de les prévenir !

BONUS :

1. On peut voir le Bottin-Mallet 2 pour des précision, et le Ribeyre, toujours source de bonnes idées.
2. Pour les considérations théoriques sur le tracé des courbes i-E, voir la page Wikipédia pour l'équation de Butler-Volmer.

Bibliographie

[1] S. Antczak and J.-F. Le Maréchal. *Physique-chimie, Tle S.* Hatier, 2012.

[2] S. Antoniotti. *Chimie verte, chimie durable.* Ellipses, 2013.

[3] G. Asch and coll. *Les capteurs en instrumentation industrielle.* Dunod, 2006.

[4] P. W. Atkins. *Chimie physique.* de Boeck, 2013.

[5] J.-L. Azan. *Physique Chimie 1reSTL, 1reSTI2D.* Nathan, 2011.

[6] R. Barbe and J.-F. Le Maréchal. *La Chimie Expérimentale*, volume 2. Chimie organique et minérale. Dunod, 2007.

[7] X. Bataille, C. Bazot, and coll. *Physique Chimie 2e.* Belin, 2010.

[8] A.-S. Bernard, S. Clède, M. Emond, H. Monin-Soyer, and J. Quérard. *Techniques expérimentales en chimie.* Dunod, 2018.

[9] M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, and S. Palacin. *Chimie organique expérimentale.* Hermann, 1987.

[10] J. Bottin and J.-C. Mallet. *Cours de chimie. Tome 1.* Dunod, 1988.

[11] J. Bottin, J.-C. Mallet, and R. Fournié. *Cours de chimie. 2e année.* Dunod, 1991.

[12] A. Burrows, J. Holman, A. Parsons, G. Pilling, and G. Price. *Chimie : introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique.* de Boeck, 2012.

[13] D. Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Acide-Base*, volume 2e édition. De Boeck, 2005.

[14] D. Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox*, volume 2e édition. De Boeck, 2011.

[15] M. Capon, V. Courilleau, and C. Valette. *Chimie des couleurs et des odeurs.* Cultures et Technique - Nantes, 1993.

[16] F. Daumarie, P. Griesmar, and S. Salzard. *Florilège de chimie pratique. 59 Expériences commentées.* Hermann, 2002.

[17] T. Dulaurrans and A. Durupthy. *Physique-chimie TS. Enseignement de spécialité.* Hachette, 2012.

[18] F. Dunac and J.-F. Le Maréchal. *Expériences de chimie. Aspects pédagogiques et séquences d'enseignement.* Dunod, 2019.

[19] J.-P. Durandeau. *Physique-chimie. 1re STI2D/STL.* Hachette education, 2011.

[20] A. Durupthy. *Hprépa, Chimie PC-PC*.* Hachette, 2004.

[21] A. Durupthy, A. Casalot, and A. Jaubert. *Chimie. 1re année PCSI.* Hachette, 1995.

[22] A. Durupthy, J. Estienne, and M. Giacino. *Chimie. 1re année MPSI-PTSI.* Hachette, 2003.

[23] B. Fosset, J.-B. Baudin, and Lahitète F. *Chimie, tout-en-un. MP/MP*.* Dunod, 2014.

[24] B. Fosset, J.-B. Baudin, and Lahitète F. *Chimie, tout-en-un. PC/PC*.* Dunod, 2014.

[25] B. Fosset, J.-B. Baudin, and Lahitète F. *Chimie, tout-en-un. PCSI.* Dunod, 2014.

[26] B. Fosset, J.-B. Baudin, and Lahitète F. *Chimie, tout-en-un. PSI/PSI*.* Dunod, 2014.

[27] B. Fosset, J.-B. Baudin, and Lahitète F. *Chimie, tout-en-un. MPSI.* Dunod, 2016.

[28] B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson, and C. Mingotau. *Chimie physique expérimentale.* Hermann, 2006.

[29] F. Girard and J. Girard. *Chimie organique et générale : des expériences pour mieux comprendre!* de Boeck, 2015.

[30] P. Grécias and S. Rédoglia. *Chimie PC/PC*. Tec&Doc.* Lavoisier, 2014.

[31] J.-F. Le Maréchal and B. Nowak-Leclercq. *La Chimie Expérimentale*, volume Chimie générale. Dunod, 2000.

[32] B. Marsat and J.-M. Niederberger. *Physique et chimie. Enseignement commun STL/STI2D.* Casteilla, 2012.

[33] E. Martinand-Lurin and R. Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique.* de Boeck, 2012.

[34] J. Mesplède and C. Saluzzo. *100 manipulations de chimie. Chimie organique et inorganique.* Bréal, 2002.

[35] G Michard. *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles.* Publisud, 1989.

[36] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault. *Électromchimie.* Dunod, 2005.

[37] S. Olivier, H. Gié, and J.P. Sarmant. *Physique Spé. PSI, PSI*.* Tec & Doc, 2000.

[38] V. Prévost. *Physique Chimie 2de.* Nathan, 2017.

[39] V. Prévost and N. Coppens. *Physique Chimie Term S.* Nathan, 2017.

[40] V. Prévost and B. Richoux. *Physique Chimie 1re S.* Nathan, 2011.

[41] T. Ribeyre. *Chimie. Un accompagnement au quotidien. PC/PC*.* De Boeck, 2014.

[42] M. Ruffenach, T. Cariat, and V. Mora. *Physiue Chimie. Tle S.* Bordas, 2012.

[43] B Salamito, S. Cardini, D. Jurine, and M.-N. Sanz. *Physique, tout-en-un. PCSI.* Dunod, 2013.

[44] J Sarrazin and M. Verdaguer. *L'oxydoréduction.* Ellipses, 1991.

[45] D. Voet and J. G. Voet. *Biochimie.* de Boeck, 2005.