

# **Leçons de chimie**

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Energie chimique</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Structure spatiale des molécules</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Acides et bases</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Oxydants et réducteurs</b>	<b>13</b>
<b>5</b>	<b>Chimie analytique quantitative et fiabilité</b>	<b>16</b>
<b>6</b>	<b>Cinétique et catalyse</b>	<b>18</b>
<b>7</b>	<b>Séparations, purifications, controles de pureté</b>	<b>22</b>
<b>8</b>	<b>Stratégie de synthèse</b>	<b>25</b>
<b>9</b>	<b>Molécules d'intérêt biologique</b>	<b>28</b>
<b>10</b>	<b>Solvants</b>	<b>31</b>
<b>11</b>	<b>Corps pur et mélanges binaires</b>	<b>34</b>
<b>12</b>	<b>Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique</b>	<b>36</b>
<b>13</b>	<b>Determination de constantes d'équilibre</b>	<b>38</b>
<b>14</b>	<b>Cinétique homogène</b>	<b>40</b>
<b>15</b>	<b>Évolution et équilibre chimique</b>	<b>43</b>
<b>16</b>	<b>Diagramme potentiel-pH (construction exclu)</b>	<b>45</b>
<b>17</b>	<b>Corrosion humide des métaux</b>	<b>47</b>
<b>18</b>	<b>Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique</b>	<b>49</b>
<b>19</b>	<b>Solubilité</b>	<b>50</b>

# 1 Energie chimique

**Niveau** Lycée

**Prérequis**

- Equilibre chimique
- Reaction d'oxydoreduction

## Remarques

Leçon expérimentale : concentration sur la pedago, OdG, culture G rappeler Q (Nernst possible mais STL, STI2D sinon.

**Message**

**Bibliographie** Cachau RedOx, bouquin T STL

## Introduction

Avec l'enjeu du réchauffement climatique et le nécessaire retrait des énergies fossiles du mix énergétique se pose le problème du stockage de l'énergie. En effet les énergies fossiles sont facilement stockable avant d'être brûlé mais l'énergie électrique produite par les centrales nucléaires et les éoliennes doit être consommée en temps réel. La solution la plus courante est l'utilisation de batterie. Nous allons donc étudier ici leur fonctionnement.

## Remarques

Relire comment fonctionne la batterie lithium ion et les piles duracell

## Écran

Image illustration Energie et batterie

## 1 Évolution des réactions chimiques

### 1.1 Quotient de réaction

Rappel sens de  $Q$   $Q < K$  évolution spontanée dans le sens des produits  $Q > K$  évolution dans le sens des réactifs pour suivre le sens direct il faut donc la forcer.

### 1.2 Généralité sur la conversion et le stockage d'énergie

## 2 Réaction spontanée : pile

### 2.1 Pile Danièle

Présentation des deux couples et des demi eq électroniques

Schéma de la pile au tableau et dire que les électrodes font partie des couples redox. Électrode de première espèce (seconde : calomel sat (sel peu soluble avec ion commun en sol 'effet ion commun), 3ème Pt et 4ème spécifique à un type d'ion  $\text{LaF}_3$  pas de réaction oxred).

L'anode est le siège de l'oxydation (pile : -)

La cathode est le siège de la réduction (pile : +)

### Écran

Animation pile Daniele [https://www.pccl.fr/physique\\_chimie\\_college\\_lycee/lycee/terminale\\_TS/daniell.htm](https://www.pccl.fr/physique_chimie_college_lycee/lycee/terminale_TS/daniell.htm)

**Transition :** A présent mettons en oeuvre la pile Daniele et mesurant son potentiel.

## 2.2 Mesure d'une fem

Retour sur l'animation : 2 bechers qui avec concentration égale  $Q=1$  (notion de **terminale**) « K sens direct!

MAIS on a seulement les demi-equations dans les bechers, il faut donc un pont salin pour fermer le circuit. Sans lui  $V=0$  sinon  $V=1,1 \text{ V}$ .

Allumer une ampoule?

## 3 Réaction forcée : électrolyse

### 3.1 Principe

**Électrolyseur :** Dispositif permettant de canaliser le flux d'électrons d'une réaction doxydo-réduction forcée à travers un circuit électrique. Il n'est plus nécessaire de séparer les réactifs.

### Écran

Animation pile Daniele en charge [https://www.pccl.fr/physique\\_chimie\\_college\\_lycee/lycee/terminale\\_TS/daniell.htm](https://www.pccl.fr/physique_chimie_college_lycee/lycee/terminale_TS/daniell.htm)

Quantité d'électricité transférée

### 3.2 Mise en oeuvre : Électrolyse de l'eau

Cathode RedOx

Demi eq cathode / anode et reac total  
Tableau d'avancement

### 3.3 Mesure d'une charge accumulée

Manip(quantitative) : retrouver la constante de Faraday en mesurant le volume de dihydrogène formé  $n(e^-) = 2n(\text{H}_2) = 2V_{\text{H}_2}/(V_m)$  avec  $V_{\text{H}_2}$  le volume de dihydrogène formé et  $V_m=24 \text{ L.mol}^{-1}$  le volume molaire du dihydrogène. Donc on a :  $F=Q/n(e^-)=I \cdot dt$  avec  $V_{\text{H}_2}$  la durée de l'électrolyse. On mesure  $V_{\text{H}_2} = 2.3 \text{ ml}$  (incertitude à  $0.1 \text{ ml}$ )  $I = 62 \text{ mA}$  (incertitude à  $1 \text{ mA}$ )  $dt = 5 \text{ min}$  (incertitude à  $1 \text{ s}$ ) On obtient  $F_{\text{exp}} = 97\,043 \text{ C.mol}^{-1}$  (incertitude à  $4512 \text{ C.mol}^{-1}$ )

## Conclusion

Ouverture sur l'accumulateur au Pb. Montrer que l'électrolyse de l'eau n'est pas un accumulateur.

### Voir ce qui fait un bon accumulateur

#### Écran

Batterie de voiture et batterie Li-ion et combustion (T STL) pouvoir calorifique

# Structure spatiale des molécules

**Niveau** Lycée (STL uniquement)

## Prérequis

- Nomenclature
- Formule brut
- Notion d'isomère
- Représentation de Lewis
- VSEPR
- Isomère de constitution
- Couche électronique

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** Manuel de STL Term et Première

**Lancer la manip en arrivant!**

## Expérience

**Mesure pouv rotatoire** (de Lorentz) R et S Limonene mesure dans éthanol (concentration a peu près en volume). Faire le blanc à l'éthanol

## Introduction

On a vu dans les cours précédents comment représenter et nommer les molécules. Cependant, toutes nos représentations étaient planes ce qui est en réalité assez rare. Dans cette leçon on va apprendre à représenter et nommer la géométrie des molécules dans l'espace. Ensuite on va discuter des effets de leur configuration sur leur propriétés physico-chimique et biologiques.

## 1 Représentation spatiale et géométrie des molécules

### 1.1 Représentation de Cram

- liaison dans le plan du tableau en trait plein
- liaison en arrière triangle en tiret
- liaison en avant triangle plein

Exemple acide  $\alpha$ -aminé alamine : formule brute au tab et application Cram dans un cube pour la 3D

**Transition :** Comment connaître la géométrie de la molécule.

### 1.2 Carbone asymétrique et chiralité

**Définition :** carbone asymétrique est une carbone tétraédrique avec quatre substituants différents.

**Definition :** un objet est chiral si il n'est pas superposable à son image par un miroir plan. Autrement il est dit achiral.

**rem :**

- une molécule avec **un** carbone asymétrique est chirale
- A l'inverse une molécule qui possède des centres, des axes inverse de symétrie supérieur à deux ou des plan de symétrie est **achirale**
- Il existe également des molécules chirales sans carbone asymétrique (garder allène, helicène et binap)

### Expérience

Utilisation dans modèle 3D avec l'**alanine**

**Transition :** On voit que l'image miroir d'une molécule chirale est un isomère de ce dernier. C'est bien la structure de ces molécules qui les différencies

## 2 Stéréoisomère

Isomère de constitution si on échange deux sub sans carbone asymétrique.

Si on ne change pas la nature des liaisons mais qu'on les réarrange dans l'espace on parle de **stéréoisomérisie**.

On va s'intéresser aux stéréoisomères de configuration qui nécessitent une rupture de liaisons

### Attention

On ne parle que de couple ou de relation de stéréoisomérisie pas un prop de la molécule

### 2.1 Enantiomères

La première catégorie enantiomère

**Def :** Si deux stéréoisomères sont l'images miroir l'un de l'autre  
Ils ont des prop physico-chimique très proche!

### Remarques

Retour sur le modèle **alanine**

**Transition :** Comment nommer les deux membres du couple?  
Configuration absolu C\* : règle CIP (Cahn Ingold **Prelog**)

On les classe par Z croissant!

On parle de **stéréodescripteur**

On obtient donc le vrai nom UPAC (R ou S) acide 2-aminopropanoïque

### Écran

Enantio sur résumé!

## Limonène

### Écran

Presentation sur slide

### Expérience

#### Hydrodistillation des ecorses d'orange

<http://lfrdrdc.org/wp-content/uploads/2016/01/TP-Oranges.pdf>

éplucher 6 oranges et éviter le blanc pour hydrodistillation 3h pour 70 mL (mettre peu d'eau dans le ballon 3/4 des ecorses) :

- petit ballon (25 cL ou moins
- chauffe ballon
- reflux
- thermo en haut de la colonne
- tube à essai grand
- élévateur
- ampoule de coulé pur l'eau

**Séparation de phase : ampoule à décanter** Ajout d'ether pour faire passer l'huile en phase orga.

**Attention** bien nettoyer tube à essai il reste des gouttes d'huile.

**Attention** gros dégagement gazeux dans l'ampoule. Conserver une partie de l'huile pour refaire l'exp devant le jury.

Finalement evap rotatif pour garder que l'huile CCM au permanganate **codepo** (produit, codepo, R limonene, S limonene

## Cas plusieurs carbone asymétrique

A partir de deux C\* on est plus forcément chiral!

Exemple : acide tartrique



### Écran

Acide tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque)

Quand on a deux stéréodescripteurs opposés on obtient un composé du **meso** achiral!!

## 2.2 Diastéréoisomères

**Def :** A l'opposé les stéréo de config qui ne sont pas énantiomères sont diastéréoisomères

**Exemple :** acide tartrique

### Écran

Acide tartrique + dia

**Autre exemple :** acide fumarique et maléique attention introduire Z et E

### Écran

acide fumarique et maléique + résumé

### Expérience

Banc Kofler sous hotte acide maléique 131 °C (fumarique sublimation 200 °C) avec Flexcam

## Conclusion

On a vu que la compréhension de la structure spatiale nous permet de différencier des isomères. D'ailleurs l'exemple de l'acide tartrique est histo

### Remarques

La fermentation des jus de raisin produit sur la surface interne du récipient une croûte blanche de tartrate d'acide de potassium ou tartre brut. Ce dernier, bouilli en présence d'acide chlorhydrique dilué, précipite sous forme de tartrate de calcium, par addition d'hydroxyde de calcium.

Si les diastéréoisomères diffèrent on peut les séparer mais les énantiomères très compliqués (relire comment) exemple thalidomide (il faut en garder en tête)

### Écran

Tableau récapitulatif

On a aussi vu les conformations et configuration chaise en 1ère (biochimie)

Niveau Lycée

Prérequis

- Reaction chimique
- Tableau d'avancement

Message

**Bibliographie** Physique Chimie Term Nathan 9782091729251, Maréchal, Cachau AB, bouquin Term STL

## Introduction

S'appuyer sur le fait que *l'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

### Écran

Exemple

## 1 Solution et espèces acido-basique

### 1.1 pH d'une solution aqueuse

#### Expérience

Test produit du quotidien (HCl, NaOH, Ajax vitre, vinaigre blanc) avec infusion choux rouge. Comparer papier pH (**Cachau Acide/Base p165**) Faire la recherche **Indicateur universel** pour le papier pH

### 1.2 Couple acides / bases

Définitions (acide, base, couple) d'après Johannes Brønsted (1923). (**relire Lewis**)

### 1.3 Réaction d'un acide avec l'eau

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

#### 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 réactions a été totale, mais pas l'autre.

Donc pas le même  $x_{max}$

**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"?

## 2 Acides et bases fortes

### 2.1 Définitions et exemples

Def et que se passe-t-il lors du mélange?

### 2.2 Réaction d'un acide fort avec une base forte

Quasi-totale et exothermique

**Transition :** de toute évidence ce n'est pas le cas de l'acide éthanoïque

## 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 co-existent. Exemples : acide éthanoïque, ammoniac, carbonate, hydrogénocarbonate, etc... donner les couples!

### 3.2 Constantes d'acidité

Henderson-Hasselbalch

#### Expérience

Expérience : Détermination du pKa du couple acide acétique/ion acétate, Cachau AB, p137.

Diagramme pKa

### 3.3 Contrôle du pH

#### Expérience

**Étude du tampon  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  (Physique Chimie TS, Collection Dulaurans-Durupthy, Hachette p 175)** Ne faire que les tampons A et B, voire que le A.

Pas forcément besoin de préparer 250 mL de solution!

"Solution non-tampon" de référence : diluer de la soude jusqu'à avoir un pH voisin de 10.

La relation de Henderson-Hasselbalch (**attention pas au prg verif Term STL**) 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 quantifié la notion d'acide et de base, et vérifié que notre définition 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 et ligand.

Il faut connaître les principaux systèmes qui jouent le rôle de tampon en milieu organique : carbonate, phosphate, hémoglobine...

### 3 *Acides et bases*

- Voir BUP694, p. 665 pour les indicateurs colorés naturels
- Revoir les  $pK_a$  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!).

# Oxydants et réducteurs

**Niveau** Lycée

**Prérequis**

- Constantes d'équilibre
- Réactions acido-basiques
- Notion de titrage

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** Expériences de la famille Red-Ox Cachau De Boeck, Chimie organique expérimentale Blanchard Hermann, poly Emilie

## Introduction

On parle couramment de loxydation d'un métal (fer oxyde = rouille), ou encore des vertus anti-oxydantes de certaines boissons : application en biologie, métallurgie, piles/batteries

## 1 Oxydants et Réducteurs

### 1.1 Définition d'oxydant et réducteur, analogie avec les couples acide-base

Aujourd'hui on définit un oxydant par sa capacité à capter des électrons mais avant on considérait des échanges d'O

On a une particule échangée → analogie A/B

**Def :** deux espèces forment un couple ox/re si ils sont liées par un échange d'électrons. L'oxydant est l'accepteur et le réducteur est le donneur.

#### Attention

L'ordre donneur accepteur inversé par rapport à A/B

**Transition :** Pour caractériser les membres du couple on utilise le nombre d'oxydation

Parlez demi eq

Précisez l'électronéutralité eq total

### 1.2 Nombre d'oxydation (et illustration de l'oxydation d'un alcool : éthylotest)

- Isoler les espèces covalentes (pas les ions)
- Écrire la formule de Lewis de la molécule considérée
- L'atome possédant la plus forte "tendance" à prendre les électrons
- NO = différence nombre élec avec état neutre

#### Écran

électronégativité : simple attraction du nuage électronique niveau lycée

**Exemple :**  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$

Au cours d'une reac le NO change NO(Ox)>NO(Red)

### Application

#### Écran

ethylotest

## 2 Transfert électronique et piles

### 2.1 Demi eq electronique

$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  exemple plus complexe

On eq O pui  $\text{H}^+$  et puis la charge

Reducteur s'oxyde et devient un oxydant **et** créé un reducteur (en reduisant un oxy) d'où le nom

### 2.2 Definition potentiel d'oxydo-reduction

On def un potentiel asso à un couple et donc à une demi eq dans leur etat standard.  
C'es un potentiel donc def rapport à un ref ESH. Elle fixe le 0V (à voir en TD **relire wiki**)  
Ca nous permet de predire le sens des reac en comparant les potentiels standard

### 2.3 Etude d'une pile Daniell

Etudier systeme pile Daniell

#### Expérience

##### Pile Daniele : Cachau Redox

Équation chimique et but de la manip : On étudie une pile  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \parallel \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , dont on détermine la force électromotrice au voltmètre.

Présentation des couples et ecriture standard pile (les deux à 1M) (et l'expliquer)

#### Écran

Pile

Justif sens par regle du gamma (**comme A/B**)

On mesure  $\Delta E = 1.099 \text{ V}$  egale  $\Delta E^0$

**Transition :** Pourquoi  $\Delta U = \Delta E^0$

### 3 Titrage redox

#### 3.1 Equation Nernst

Chaque demi eq potentiel égalisé  
 Ecrire Nernst  $\frac{RT}{n\mathcal{F}}$  avec  $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A$   
 $\Delta E = E_2 - E_1$  d'où la valeur obtenu

#### 3.2 Titrage cerimétrique des ions Fer (II) dans un agent anti-mousse

Demi eq et  $K = 4,7 \cdot 10^7 \gg 1$  utilisation pour le titrage

##### Expérience

##### Titrage redox des ions Fe(II) dans un produit anti-mousse - Cachau RedOx

Équation chimique et but de la manip :

$2\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$   
 Titrage cerimétrique : réduction des ions Fe(II) par les ion Cerium(IV)  
 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$   
 Suivi potentiométrique de la réaction de titrage, repérage de l'équivalence par saut de potentiel.

### Conclusion

- Reac ox -> rouille
- Pile c'est une reac OxRed hors eq c'est ça qui fait une densité de courant
- AntiOx : comme on a vu en reac en bio ox -> radicaux libres en générale ox corrosif
- pas que négatif permet la respiration!
- électrolyse inverse pile -> sens inverse

applications de la chimie redox dans le monde du vivant (transport d'O<sub>2</sub> dans le sang par l'hémoglobine **relire wiki**), en industrie (plaquage de métaux, piles), enjeu économique important (lutte contre la corrosion)

**Niveau** Lycée**Prérequis**

- Loi de Kohlrausch
- Tableau d'avancement
- Réaction acido-basique
- Réactif limitants
- Proportions

**Message** Lire le CR de Martin! et spécialement**Bibliographie** Chimie analytique Generale Charlot-Masson, Analyse Chimique Quantitative de Vogel Chap 10**Expérience****Dosage Winkler : Le maréchal p78****Expérience****Dosage Winkler : Le maréchal p78****Introduction**

Dans l'industrie pharmaceutique comme dans l'industrie alimentaire, il est important de connaître avec précision les quantités de matière introduites. Une soupe ne doit être ni pas assez, ni trop salée. Et un médicament doit contenir assez de principe actif pour être efficace mais pas trop sinon c'est un poison. La précision est essentielle. La branche de la chimie qui s'occupe de mesurer avec précision les quantités de matière s'appelle la chimie analytique. Elle utilise les dosages

**Définition :** Un dosage est une méthode visant à déterminer avec précision la quantité de matière d'une espèce chimique dans un mélange. Dans le cadre de cette leçon nous étudierons uniquement des solutions aqueuses, et dans ce cas connaître la concentration d'une espèce en solution nous permettra de remonter à la quantité de matière en connaissant le volume de solution.

**1 Dosage par étalonnage conductimétrique****1.1 Principe loi de Kohlrausch**

formule générale  
Exemple de l'eau salée

**1.2 Mise en œuvre expérimentale**



### Expérience

#### Dosage serum phy : Le maréchal p78

[https://physique-chimie.discip.ac-caen.fr/IMG/html/dosage\\_conduc\\_caen.html](https://physique-chimie.discip.ac-caen.fr/IMG/html/dosage_conduc_caen.html)

Physique-Chimie Tle S, collection ESPACE, Bordas.

**Transition :** On voit que cest lent. Il faut des solutions étalons. Une autre méthode de dosage plus rapide existe : les titrages.

## 2 Dosage par titrage

### 2.1 Titrage colorimétrique

#### Expérience

##### Dosage Winkler : Le maréchal p78

#### Expérience

Idem avec Dozzzaqueux! Ok

### 2.2 Notion déquivalence

Tableau avancement Winkler et relation equivalence

### 2.3 Titrage conductimétrique

Rupture de pente très precis. Avantage linéaire (si le changement de volume est prise en compte) pas besoin de bcp de pt contrairement colo et on n'est précis qu'a la goutte

#### Expérience

##### Titrage conductimetrique Dozzzaqueux

Expliquer le changement de pente

## Conclusion

#### Écran

Résumé

**Niveau** Lycée**Prérequis**

- Tableau d'avancement et équilibre chimique
- Reaction acide/base et d'oxydo-reduction
- Loi Beer Lambert

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres**Bibliographie** Physique chimie TS, Dulaurans Durupthy, Ha-chette 2012, PCSI Dunod, Mesplede, Chimie inorganique Grard, Sirius TS Nathan 2017

## Introduction

Durée des réactions chimiques jamais vraiment étudiée, alors que c'est important dans la vie de tous les jours

Réfrigérateur : réactions de dégradation lentes

Synthèses industrielles : réactions les plus rapides possibles  
Objectif : quantifier la rapidité et identifier les facteurs importants.

### Expérience

Réaction rapide/lente :  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Ag}^+$  ;  $\text{I}^-$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

### Lancé la manip

### Expérience

Suivi cinétique par spectrophotométrie de la réaction  $\text{I}^-$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  **Mesplede p199**

## 1 Description qualitative de la vitesse d'une réaction

### 1.1 Réaction rapide ou lentes

### 1.2 Suivi temporel d'une réaction

Retour sur le suivi cinétique

## 2 Facteurs cinétiques

### 2.1 Influence de la température

### Expérience

Ions iodure et peroxydisulfate dans un bécher à  $70^\circ\text{C}$  et dans un bécher à  $0^\circ\text{C}$ .

La réaction a une énergie d'activation de quelques dizaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , donc on s'attend environ à un doublement de la vitesse tous les  $10^\circ\text{C}$ .

### Écran

Animation Flash simulant une réaction chimique : [https://www.pccl.fr/physique\\_chimie\\_college\\_lycee/lycee/terminale\\_TS/facteur\\_cinetique\\_temperature.htm](https://www.pccl.fr/physique_chimie_college_lycee/lycee/terminale_TS/facteur_cinetique_temperature.htm).

Montrer que pour des concentrations égales, le temps de demi-réaction diminue lorsque la température augmente car les chocs sont plus nombreux.

## 2.2 Influence de la concentration

### Écran

Animation Flash simulant une réaction chimique : [https://www.pccl.fr/physique\\_chimie\\_college\\_lycee/lycee/terminale\\_TS/facteur\\_cinetique\\_concentration.htm](https://www.pccl.fr/physique_chimie_college_lycee/lycee/terminale_TS/facteur_cinetique_concentration.htm).

Montrer que pour des températures égales, le temps de demi-réaction diminue lorsque la concentration augmente car les chocs sont plus nombreux.

**Transition :** Sans modifier les conditions physiques de la réaction, peut-on améliorer sa cinétique?

## 3 Utilisation d'un catalyseur

Présentation eau oxygène désinfectant  
Eq de décomposition mais il ne se passe rien

### Expérience

Dissmutation eau oxygénée **voir diagramme potentiel pH pour moi**

### 3.1 Catalyse homogène

#### Expérience

Dissmutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  : ajout d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (Mesplede p 212)

On pourrait aussi mettre des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , la catalyse fonctionnerait de même (les deux réactions seraient les mêmes, voir remarque).

Utiliser une solution diluée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  !

Si on le souhaite, on peut caractériser le gaz produit en plaçant une allumette : en effet  $\text{O}_2$  agit comme comburant.

Montrer à côté du  $\text{H}_2\text{O}_2$  sans ions fer, comme témoin.

La couleur orangée est due aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  en solution ; vu que l'on met des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ici, on s'attend à une couleur plutôt verte

### Écran

On peut probablement expliquer cette catalyse par deux réactions :  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  réagissent pour former  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , puis  $\text{H}_2\text{O}_2$  réagit avec  $\text{Fe}^{3+}$  pour former  $\text{O}_2$  et reformer  $\text{Fe}^{2+}$ . C'est expliqué pour la catalyse de l'oxydation des ions iodure par le peroxydisulfate dans [2] p 237. On peut aussi faire la catalyse dans l'autre sens, en ajoutant des ions  $\text{Fe}^{3+}$

### 3.2 Catalyse hétérogène

#### Expérience

Dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  : ajout de Pt (Mesplede p 212)

- Une fois la réaction faite, montrer que l'on peut récupérer le fil de platine. On peut même montrer qu'il n'a pas changé de masse.
- Ajout de très peu de  $\text{MgO}$  très efficace!

Utilisation pour les pots catalytiques (d'où augmentation surface contact car : au lieu de rejeter des gaz dangereux pour l'environnement comme  $\text{NO}$  et  $\text{CO}$ , on réalise les réactions suivantes, qui peuvent avoir lieu grâce à la catalyse hétérogène :

$2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$  (réduction de  $\text{NO}$  par  $\text{CO}$ , catalysée par le rhodium ou le palladium),  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$  (oxydation de  $\text{CO}$  par  $\text{O}_2$ , catalysée par les métaux précieux comme le rhodium, le palladium ou le platine). Voir [4] pour plus de détails

### 3.3 Catalyse enzymatique

#### Expérience

Dissmutation eau oxygénée catalysée par la catalase (catalase wiki : elle fonctionne comme  $\text{Fe}^{2+}$ )

Intérêts de la catalyse enzymatique : très efficace, basse température, peu de rejets et spécifique dans certains cas. (TS enseignement scien 2012 Nathan p 270)

#### Écran

tab récapitulatif catalyseur (TS enseignement scien 2012 Nathan p 270)

## Conclusion

Ouverture sur les lois de vitesse afin d'être plus quantitatif et de mettre en avant différents comportements

#### Remarques

- 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 peroxydisulfate, il faut mettre une concentration très élevée d'iode. Pas question d'en parler bien sûr mais il y a alors dégénérescence de l'ordre et on se ramène à un 1/2 du 1er ordre que l'on compare avec la valeur théorique (attention la constante  $k$  est devenue  $unk$  à cause de la dégénérescence!).
- Pour la manip au spectro, prendre pour concentration de la solution de peroxydisulfate  $0,001 \text{ mol/L}$  et pour la solution de iodure de potassium  $1 \text{ mol/L}$
- Pour la préparation de la solution de iodure mettre du iodure en excès (35 mL de iodure environ, 63 mg de  $\text{I}_2$  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  $C = 0,005 \text{ mol/L}$  en triiodure). L'idée est d'avoir des ions triiodure en solu-

tion 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

# Leçon 7

## Séparations, purifications, contrôles de pureté

Niveau CPGE

### Prérequis

- Mécanique du point
- Th généraux de mécanique
- Electrostatique

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** [1] Thomas BARILERO, Aurélie DELEUZE et Matthieu ÉMOND. Travaux pratiques de chimie tout prêts. Éditions rue d'Ulm, 2009. [2] Anne-Sophie BERNARD et al. Techniques expérimentales en chimie. Dunod, 2018. [3] Mireille BLANCHARD-DESCE et al. Chimie organique expérimentale. Hermann, 1987. [4] André DURUPHTY, Thierry DULAURANS et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique. Hachette Education, 2012. ISBN : 2011355745. [5] Jacques MESPLÈDE et Christine SALUZZO. 100 manipulations de chimie. Bréal, 2002. [6] Mathieu RUFFENACH, Thierry CARIAT, Valérie MORA et al. Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique. Bordas, 2012

## Introduction

### Écran

Présentation de la synthèse du paracétamol

### Écran

Présentation du processus

### Attention

Séparer une partie prod pour buchner et recristal une partie et étuvage

## 1 Séparation

### 1.1 Séparation liquide/solide

#### Expérience

Filtration du résultat du paracétamol **100 manipulations de chimie : Organique et inorganique, J. Mesplède, Bréal Mesplède p212**

Bien faire la diffusion filtration et essorage Büchner

### Écran

Büchner

## 1.2 Séparation liquide/liquide

### Écran

Présentation séparation épinards

### Écran

Présentation colone

### Attention

Ne pas trop développer les aspects techniques de la préparation colone (dire quand même qu'on veut éviter les fissures)

### Expérience

Séparation pigment des épinards **Florilege Daumarie p167** spectro des fractions  
Relire [2]

**rem :** On peut répéter le processus pour séparer

### Écran

Spectro UV fraction on montre la pureté

**Transition :** UV semble être une méthode de contrôle de pureté + après avoir extrait il faut vérifier pureté cf réaction toxique

## 2 Contrôle de pureté

### 2.1 Caractérisation structurale

On a vu UV

### Écran

Spectro IR (identification des groupes) et RMN (position des groupes) identification du composé et identification de pics non attendus

### 2.2 Réfractométrie

### Écran

Une espèce a un indice de réfraction caractéristique vérifier pureté cf viticulteurs

### 2.3 Mesure $T_{fus}$

Avoir déjà fait le produit du paracétamol déjà fait

## 3 Purification

### 3.1 Recristallisation

Si on a des impuretés piégées on recristallise (cf Anne Sophie)

### 3.2 Purification sur colonne

Si on répète l'opération on peut aussi purifier **et** contrôler la phase liq mais solide aussi si solubilisé

### 3.3 Distillation

Distillation simple schéma au tableau

Repose sur la diff T ebu attention si pas fragile à la température

#### Écran

distillation fractionnée

## Conclusion

#### Écran

Schema conclusion

Ouverture séparation d'énantiomères importance toxicité! Séparation colonne chirale ou réaction formée diastéréo (méthode Pasteur 10% des racémiques conglomerat) sinon composé (mélange). Problème synthèse car nature souvent résolue

#### Écran

Electrode sélective

#### Expérience

Mesure de la température de fusion du paracétamol synthétisé

#### Expérience

Recristallisation du paracétamol **100 manipulations de chimie : Organique et inorganique, J. Mesplède, Bréa Mesplède p212**



**Niveau** Lycée

**Prérequis**

- mécanisme réactionnel
- acide aminé : liaison peptidique, constante de réaction
- groupe fonctionnelle
- cinétique chimique

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** Belin T spécialité physique, JFLM chimie orga, tech exp A. S. Bernard

## 1 Introduction

Def synthèse? Besoin stratégie? Chimie industriel minimisé les coup et eco. **Adaptation synthèse de la RnD**

Fab prod d'intérêt a partir reactif Labo test bio prod médicament eco, secu eco adapté du plan donné par le chimiste rnd selection/prod bcp/prod vite

## 2 Choix du protocole

**Synthèse : ethanoate d'éthyle**

acide + alcool = eau

rapport prix, toxicité et quantité (stoechiométrie pour eco)

### Expérience

**JFLM! ou TS Belin p248, 1ère Sirius** Montage à reflux pas de perte réactif (eco eco)

**Transition :** Question pourquoi on chauffe? 5min

## 3 Aspect cinétique : optimisation vitesse formation

Intéressant industrie car le temps s'accumule

4 conditions expérimentales chauffe ou pas ou acide fort on fait combinaison des 2 devant le jury.

Influence température et acide fort (arrête synthèse à **30 min**)

Tableau d'avancement puis titrage de l'acide restant!

### Écran

cal volume équivalent

exploitation

T et acide fort augmente rendement

Def catalyseur :

**Transition :** On veut opti le rendement transition

## 4 Opti rendement

**Def rendement :** quant experimental sur quant th reac total

Balon 4 sensé arriver à l'eq : raison diff de 1 car perte de manipulation mais principalement car reac équilibré

- On peut mettre un excès 1 reactif mais pas écolo déchet. Sinon extraire reac en cours de reaction
- On extrait l'eau cf dean stark. On montre ça par le quotient reactionnel. Explication du montage, présentation sur slide
- On peut mettre un excès 1 reactif mais pas écolo déchet. Sinon extraire reac en cours de reaction

Après il faut encore purifier et identifié mais comme on l'a dit perte de prod pendant manip.

**Transition :** On peut aussi avoir synthèse sélective

## 5 Optimisation par sélectivité

### 5.1 Synthèse sélective

Synthèse paracétamol : opti comme précédemment

On peut un type prod car deux site donneur -> reacti chimiosélectif (**def**)

Anydride ethano l'est

On ne peut pas toujours trouver un réactif chimiosélectif

**Transition :** pas tjr possible reac chimioselec, il faut proteger

## 5.2 Protection et déprotection

Création liaison peptidique avec paracetamol (2 acides aminés)

4 possibilités pour ces deux molécules

On protège couple non voulu pour qu'ils ne réagissent pas.

Def : alpha aminé (voir ce que sont

*Changer cette partie avec acetalysation*

### Expérience

Synthèse de léthanoate déthyle (cf CR Izia)

## Conclusion

- On peut jouer sur diff para pour optimiser la synthèse
- cinétique, rendement, selectibilité, environnement
- enzyme catalyse eco respo

**Niveau** Lycée**Prérequis**

- Stéréochimie
- Groupe caractéristique
- Oxydoreduction

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres**Bibliographie** Poly Emilie, PCSI Dunod, Cachau redox (solub iPb), Cachau AB (intro), Daumarei partage I2 et pile FeI

## Introduction

### 1 Acide aminé

#### Écran

#### 1.1 Définition

def : acide carbo avec sur même carbone groupement amine si  $\alpha$

#### Écran

Schema acide aminés

500 acides aminés 149 dans les protéines 22 chez les eucaryotes!

#### Écran

Schema proteine

9 sont dit essentiel à l'homme car apport extérieur!

Mais il y en a qui ont des application bio en elle meme Gabapentine. Il est utilisé comme antiépileptique, antalgique, co-analgésique

#### Écran

Gabapentine

**Transition :** On va regarder cette liaison

## 1.2 Peptides

Def : liaison covalente entre amine primaire et acide carbo

Les protéines sont de long assemblage de une ou plus chaîne peptidique plus de 100 AA via liaison peptidique!

Les protéines sont les outils pour le corps humain : transport info, métabo et cata enzymatique (qui sont des prot).

On va voir la preuve de la présence d'une liaison peptidique en la cassant par hydrolyse

### Expérience

Hydrolyse de l'aspartame augmenter les quant 50% (M. Ruffenach, T. Cariat, and V. Mora. Physiue Chimie. Tle S. Bordas, 2012)

**Transition :** On voit qu'il s'agit de molécule complexe on peut se poser la question de sa chiralité

## 1.3 Stéréochimie

Rep Cram puis Fisher plus utilisé en biochimie (définir le plan d'observation!)

### Dessin au tableau

Notation LD à la place RS. On remarque de la bio a brisé la sym et fonction plutôt

Pour l'aspartame 4 stéréo car 2 site stéréogène un sucre, un amer et les autres rien

**Transition :** Comment la chimie agit sur le corps : médicament

## 2 Santé et médicament

### 2.1 Synthèse du paracétamol

**Def :** Principe actif thérapeutique

Excipient additif

Un médicament c'est avant tout un principe actif

### Expérience

Synthèse paracétamol (FlorilègeDaumarie )  
Essorage Buchner

### 2.2 Contrôle de qualité

Nécessaire car ingestion et danger réactif

### Expérience

Etuvage et Kofler (170 C)  
Parler moment où ça agit avec excipient

## 2.3 Rendement

Def rendement :  
Identification du reactif limitant  
Critique

**Transition :** On peut soigner mais on peut aussi prévenir!

## 3 Hygiène : antiseptique et savon

### 3.1 Antiseptique savon

Def antiseptique :  
Exemple betadine

#### Expérience

Presence de I2 test thiosulfate

Presence I2 reaction OxRed attaque moleule orga ( Chlorhexidine = miscelle parois bactérie cassé) (derivé chloré et I2 ox = pont disulfure) Ne pas en parler Dakin derivé chloré (hypo chlorite dde sodium)

### 3.2 Savon

Principe attaque graisse et permet de l'éliminer avec de l'eau  
Def graisse : acide gras structure acide carbo avec longue chaine de carbone (partie hydrophile et phobe) peut miscible avec l'eau donc diff à enlever

#### Écran

Principe savon miscelle

#### Expérience

Illustration avec Ricard

#### Expérience

Saponification (JFLM p99)

## Conclusion

**Thalidomide :** médicament chiral danger tetragene! Separation important. En 2000 on arrive a ne faire que le L mais il se racemise dans le sang. Par contre à l'étude pour traitement des tumeurs.

# 10 Solvants

**Niveau** CPGE

**Prérequis**

- Interactions intermoléculaires
- Polarité des molécules
- Conductimétrie
- Cinétique chimie (constante de vitesse)

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** [1] Pauline BACLE et Nicolas LÉVY. Solvants et chimie verte 3/3 : Des solvants alternatifs à verts. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-organique/methodes-et-outils/solvants-et-chimie-verte-33-des-solvants>. [2] Aurélien BAILLY. Forces intermoléculaires et solvants. 2018. [3] Anne-Sophie BERNARD et al. Techniques expérimentales en chimie. Dunod, 2018. [4] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. Florilège de chimie pratique, deuxième édition. Hermann, 2002. [5] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2016. [6] Bruno FOSSET et al. Chimie tout-en-un MPSI-PTSI. Dunod, 2004. [7] Alain RABIER. Quelques expériences illustrant la notion d'isomérisme Z-E. In : Bulletin de l'Union des physiciens 777 (1995). [8] John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2019.

## Introduction

### 1 Caractéristiques des solvants et dissolution

#### 1.1 Moment dipolaire et ionisation

##### Écran

Moment dipolaires de quelques solvants ([5] p 384 et [8] p 15-16)

**Transition :** Une fois les ions formés, il y aura une interaction Coulombienne entre eux. Voyons l'effet du solvant sur cette interaction.

#### 1.2 Permittivité relative et dissociation

##### Écran

- Valeur de  $\epsilon_r$  pour différents solvants
- Processus complet de dissolution

### 2 Solvation

##### Écran

Processus de solvation

### 3 Solvants et affinités entre espèces chimiques

#### 3.1 Classification des solvants

##### Écran

Exemple acide fumarique et maléique

##### Écran

Classification complete solvant

#### 3.2 Miscibilité entre solvant

##### Expérience

Réactivité du fer avec iode (Sarrazin p123)

Explication pas à pas

### 4 Application en laboratoire

#### 4.1 Extraction liquide-liquide

Ampule a decanté : on exploite diff solub et non miscibilité!

**Transition :** Importance du solvant lors d'une réaction chimique?

#### 4.2 Influence sur la cinétique et la réactivité

Stab prod et choix SN1 ou SN2 (attention HP)!

**Exemple :** Hydrolyse du chlorure de tertibutyle ([4] p 71) **Faire exp?**

**Transition :** Intervient aussi dans l'identification et la séparation

#### 4.3 Choix d'un éluant

Faire si on a le temps ou sacrifier l'expérience au dessus

##### Expérience

Comparaison de l'éluant pour l'efficacité d'une CCM

Dépôts : alcool benzylique et benzaldéhyde

Éluants : acétate d'éthyle et cyclohexane, en proportions (1,0), (0,1) et (12,12)

Mesurer les rapports frontaux.

Tester en préparation le temps que prend la manip afin de la lancer au bon moment.

On a les données suivantes (issues de [8]) :



## Conclusion

Ouverture chimie verte : critère, CO<sub>2</sub> super critique (extraction caféine) (**lire solvant ionique**)

- Essentiel industrie labo (le médium)
- Ouverture sur l'importance du solvant en spectroscopie (décale les raies, en ajoute) Cf RMN ou en catalyse (possibilité de faire de la catalyse par transfert de phase, ayant lieu à l'interface entre deux solvants).

cf CR de Fred

**Niveau** CPGE (PSI)**Prérequis**

- Potentiel chimique
- Variance
- Thermo chimie
- Thermo système monophasés

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** [1] Andy BURROWS et al. Chimie 3. de boeck, 2012. [2] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. Florilège de chimie pratique, deuxième édition. Hermann, 2002. [3] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC-PC\*. Du-nod, 2014. [4] Reggie L. HUDSON, Vicki Perez OSBURN et Robert BRASHEAR. A eutectic mixture with medicinal applications. In : Journal of Chemical Education 67.2 (fév. 1990), p. 156. DOI : 10.1021/ed067p156. [5] Tristan RIBEYRE. Chimie PC. de boeck, 2014. [6] poly d'C. Colonna

**TODO : tracer de vrais diagrammes (ChimGéné ou VLE-Calc) pour les slides****Attention**

- Bien utiliser les fractions massiques et non molaires, seules celles-là sont au programme PSI.
- Corps simple : un seul élément.
- Corps pur : un seul constituant.

**Introduction****Expérience**

Lancer le tracé de la courbe de refroidissement.

**1 Corps pur****1.1 Diagramme de phase****1.2 Notion de variance****1.3 Courbe d'analyse thermique**

**Transition :** On a étudié un seul corps pur, voir ce qu'il se passe pour des mélanges. Montrer le eutectique de menthol/phénol : c'est plus compliqué que ça n'en a l'air...

### Expérience

Expérience2 :mélange phénol + menthol Même si les composés du mélange ne sont pas des métaux, ils me semblent appropriés pour montrer l'obtention d'une fusion par mélange solide/solide. Il faudrait néanmoins mieux le montrer et le commenter. Il serait plus approprié d'utiliser une FlexCam au moment de faire le mélange, en ayant bien insisté au préalable sur la nature solide des deux composés et en ayant éventuellement montré la mesure d'une température de fusion au banc Koffler pour l'un d'eux. On peut également mesurer la température du solide fondu.

## 2 Mélanges miscibles

### 2.1 Courbes d'analyse thermique

exemple Cu/Ni

#### Écran

Courbes de refroidissement d'un mélange de solides miscibles.

### 2.2 Diagramme à simple fuseau

Exemple Cu/Au

## 3 Mélanges non miscibles

### 3.1 Courbes d'analyse thermique

#### Expérience

Expérience3 :courbe de refroidissement d'un mélange étain/plomb Incontournable, évidemment.

#### Écran

Diagramme à miscibilité nulle.

### 3.2 Composés définis

## Conclusion

Explication salage route

#### Écran

Diagramme à miscibilité nulle de NaCl et H<sub>2</sub>O

Alliage métallurgie

#### Écran

Diagramme Mg/Si ([5] p 45). Le composé défini mis en jeu, Mg<sub>2</sub>Si, est un matériau prometteur pour la réalisation de générateurs thermoélectriques

Leçon  
**12**

# Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique

Niveau CPGE

Prérequis

- Premier principe
- Calorimétrie
- Réaction acide-base

Message Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

Bibliographie [1]Danielle CACHAU-HEREILLAT.Des expériences de la famille Acide-Base. de boeck, 2005. [2]Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD.Florilège de chimie pratique,deuxième édition. Hermann, 2002. [3]André DURUPHTY et al.Hprépa Chimie 1ère année MPSI-PTSI. Hachette, 2003. [4]Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE.Chimie tout-en-un PSI. Dunod,2014. [5]Pierre GRÉCIAS.Chimie MPSI-PTSI. Tec & Doc, 2009.[6]John RUMBLE, David LIDE, Thomas BRUNO et al.Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2019.

## Introduction

### Écran

Melange acide base forte exothermique

## 1 Description thermodynamique d'une réaction chimique

### 1.1 Grandeurs de réaction

### 1.2 Etat standard et enthalpie standard de réaction

## 2 Effets thermiques pour une transformation isochore

### 2.1 Transformation en réacteur isobare et isotherme

### 2.2 Détermination d'une enthalpie standard de réaction par calorimétrie

### Expérience

Détermination de l'enthalpie de formation de l'eau **Cachau acide base p129**

On trouve le bon ODG mais pas la valeur exacte c'est normal il y a des pertes/ dissipation

## 3 Calcul de l'enthalpie de réaction et loi de Hess

### 3.1 Enthalpie standard de formation

### 3.2 Détermination de $\Delta_r H_{deg}$ par la loi de Hess

### Expérience

Mesure indirecte d'une enthalpie de réaction  $\text{MgO}$  **Cachau redox**

On trouve le bon ODG mais pas la valeur exacte c'est normal il y a des pertes/ dissipation

### Conclusion

- On a seulement fait des bilans d'énergie : pour aller plus loin et voir quel est le sens spontané d'évolution d'une réaction chimique, il faut appliquer le second principe.
- Cela nous amènera à définir les entropies standard de réaction et à étudier l'objet central en thermochimie : l'enthalpie libre standard.

Niveau CPGE

Prérequis

- Thermochimie
- Réaction acido-basiques
- Réaction d'oxydoréduction

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** [1] Chimie PC/PC\*, Tristan Ribeyre, De Boeck (2014). [2] Chimie physique expérimentale, Bruno Fosset et al., Hermann. [3] Des expériences de la famille Réd-Ox, Danielle Cachau-Herreillat. [4] Chimie Tout-en-un PCSI 4<sup>e</sup> édition, Dunod, 2016. [5] La Chimie Expérimentale - Chimie générale, Jean-François le Maréchal, Dunod, 2000.

**Plan Julien Froustey**

## Introduction

Définition thermochimique de la constante d'équilibre

### 0.1 Application de la définition thermodynamique

Mesure de  $\Delta_r G$  deg à l'éq  $f_{em} = f_{emstd}$  et donne K

#### Expérience

Expérience Force électromotrice de la pile Daniell (**Cachau RedOx p 217**)

Commencer, avant l'explication théorique, par relever la fém puis chauffer de 10°C.

Mettre quelques gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d'hydroxyde.

On s'attend à une fém d'environ 1.1 V.

## 1 Détermination par mesure de quotients réactionnels

On veut K il faut mesurer les concentrations à l'éq

- Méthode destructive : titrage
- Méthode non destructive : application des lois de Beer-Lambert, Kohlraus...

### 1.1 Mesure de concentration par titrage

**Expérience**

Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque (**Bernard p89**)

Pour prélever la solution saturée, mettre un papier ltre plissé au bout de la pipette jau-gée. Titrage **colorimétrique** avec du BBT.

En préparation, avoir fait le même titrage mais avec suivi pH-métrique.

Si on fait la manipulation à plusieurs températures : penser à rincer la pipette de prélèvement si le solide précipite à l'intérieur, et ajouter de l'eau afin que tout soit bien dissous.

**1.2 Mesure de grandeurs reliées aux concentrations****Mesure pH****Expérience**

Détermination du  $K_a$  de l'acide benzoïque Sur la courbe de titrage pH-métrique (en préparation), repérer le pH à la demi-équivalence. Valeur attendue : 4,2

**Conductimétrie : loi de Kohlrausch****Expérience**

Détermination des  $pK_s$  de  $PbI_2$  (**cacheau redox p 250**)

- Étalonner le conductimètre en préparation Mesurer la conductivité
- Au tableau, écrire l'équilibre, montrer que  $K_s = 4s^3$ . Par loi de Kohlrausch, obtenir la relation  $\kappa = 2s(12Pb^{2+} + 4I_2)$ .
- Si y a un problème avec l'expérience, on peut réaliser à la place la détermination du produit de solubilité du sulfate de plomb ([1] p 104)

**2 Variation avec la température**

Présentation loi de Van't Hoff

**Expérience**

Pluie d'or qualitative pour réintroduire de p temp et faire le cal pour l'acide **Marechal, p. 229**

**Expérience**

Solubilité de l'acide benzoïque et température [2] p 106

- Dans l'approximation d'Ellingham,  $\ln K \text{ deg} = \frac{\Delta_r H \text{ deg}}{RT} + \frac{\Delta_r S}{R}$
- On trace donc  $\ln K_s = f(1/T)$ .
- Valeur du livre :  $\Delta_r H \text{ deg} \approx 22,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Conclusion**

Au cours de cette leçon, on a déterminé de nombreuses constantes d'équilibre (toutes celles au programme en gros) : réaction d'oxydo-réduction, constante d'acidité, produit de solubilité. Message important : elles ne dépendent que de la température. Si ces grandeurs thermodynamiques renseignent sur l'état d'équilibre atteint, comment celui-ci est-il atteint? En combien de temps? Cette étude relève de la cinétique chimique.

**Niveau** CPGE**Prérequis**

- Mécanique du point
- Th généraux de mécanique
- Electrostatique

**Message** 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.

**Bibliographie** [1] Jean BOTTIN et Jean-Claude MALLET. Cours de chimie Tome 1. Dunod, 1988. [2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC-PC\*. Dunod, 2014. [3] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2016. [4] Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. 100 manipulations de chimie générale et analytique. Bréal, 2004.

**Plan HR****Expérience**

Oxydations des ions iodure par les ions peroxodisulfate. Meplède 100 manip p.199.  
On fait un suivi de l'absorbance au cours du temps de la réaction doxydoréduction :  $2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  La solution, initialement incolore, se colore en jaune par la formation de diiode. En dégénérescence de l'ordre, on utilise ensuite une méthode (méthode différentielle par exemple) pour confirmer un ordre partiel 1. On détermine alors la constante de vitesse de la réaction.

**Introduction****Expérience**

Comparaison des vitesses de réaction :  
-  $2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , qui est lente  
-  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{AgI}(\text{s})$ , qui est rapide. Prendre  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{KI}$  comme réactifs.

**1 Cinétique d'une réaction chimique****1.1 Vitesse volumique de réaction**

Définition mathématique et introduction du temps e demi vie

**1.2 Méthode de suivi**

Prsenter les différentes methodes de suivi

**Expérience**

Lancer l'acquisition de la courbe de  $A = f(t)$  pour la réaction ([4] p 199).  
- Savoir que la substance colorée est en réalité le complexe  $\text{I}_3$ , mais ne pas en parler.



**Écran**

Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de chaque méthode

**Transition :** Peut-on prédire la valeur de la vitesse à partir des connaissances sur la réaction ?

## 2 Concentrations et vitesse de réaction

### 2.1 Notion

#### Expérience

Tubes à essai d'ions iodure et peroxydisulfate à différentes concentrations. Montrer que la réaction n'a pas la même vitesse

**Transition :** Comment remonter à chaque ordre partiel ?

### 2.2 Réduction à un ordre unique

Dégénérescence de l'ordre explication à faire pour tout les reac

**Transition :** Maintenant qu'on a simplifié le problème, il nous reste tout de même à obtenir l'ordre. Cependant, on sait le faire car on a une équation différentielle avec un seul paramètre à présent.

### 2.3 Détermination d'un ordre de réaction

#### Expérience

Ajustement exponentiel de la concentration en ions peroxydisulfate (tracer le logarithme et montrer qu'on obtient une droite).

- Ne pas utiliser le  $\epsilon_\lambda$  donné dans [4], mais plutôt y remonter en connaissant la concentration finale en  $I_2$ .
- On n'utilise pas la concentration initiale en  $S_2O_8^{2-}$  pour faire le tracé mais la concentration finale en  $I_2$ .
- La valeur choisie pour  $\epsilon_\lambda$  n'a en fait aucun effet sur la pente obtenue à la fin

#### Remarques

- On peut avoir des ordres négatifs ! Par exemple, la conversion de l'ozone en dioxygène  $O_3(g) \rightarrow O_2(g)$  a pour vitesse  $v = [O_3]^2/[O_2]$ .
- Un ordre 0 correspond à une catalyse hétérogène (par exemple) : on peut ajouter des réactifs, mais on est limité par la quantité de catalyseur uniquement.

**Transition :** Une fois la cinétique décrite, on s'intéresse aux paramètres qui permettent de la faire varier.

## 3 Influence de la température

### Expérience

Réaction à plusieurs températures. Si on a le temps, on peut faire l'horloge chimique, obtenir  $k(T)$  et remonter à l'énergie d'activation par ajustement. Sinon, on fait seulement la réaction dans plusieurs tubes à essai, chauffés ou non

### Conclusion

Pour améliorer la cinétique, on peut utiliser des catalyseurs.

Niveau CPGE

Prérequis

- Thermochimie PP et SP
- Solubilité
- Réaction A/B
- Grandeurs (standard ou non) de réaction

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** [1] Chimie tout-en-un PC/PC\*, Dunod, 2014. [2] Cours de chimie 2<sup>e</sup> année, Bottin, Mallet, Fournié, Dunod, 1991. [3] Étude de l'équilibre entre  $\text{NO}_2(\text{g})$  et  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ , J. Jézéquel, H. Monin-Soyer, G. Dupuis, BUP n°879. [4] Chimie PC/PC\*, Tristan Ribeyre, De Boeck (2014). [5] Chimie physique expérimentale, Bruno Fosset et al., Hermann. [6] Chimie3, Burrows et al., De Boeck (2012).

**Plan julien**

## Introduction

### Expérience

Équilibre entre  $\text{NO}_2(\text{g})$  et  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  (Johann JÉZÉQUEL et Hélène MONIN-SOYER. *Étude de l'équilibre entre  $\text{NO}_2(\text{g})$  et  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$* . In : Bulletin de l'union des physiciens 879 (2005))

Préparer plusieurs bains, à 0°C, 25°C et 60°C

L'équilibre  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$  On observe donc un changement de teinte normalement assez net entre le bain le plus froid et le plus chaud. Voir pour les résultats que l'on est censé avoir

Donner l'équation de la réaction au tableau. On voit que la composition d'un système à l'équilibre dépend de paramètres extérieurs (ici la température par exemple). Comment caractériser l'équilibre et l'évolution vers celui-ci ? On va utiliser les outils de la thermodynamique chimique pour répondre à ces questions.

## 1 Évolution vers l'équilibre

### 1.1 Potentiel thermodynamique adapté

Justif. choix de  $G$

### 1.2 Critère d'évolution

Explication du critère d'évo

### 1.3 Constante d'équilibre

### Expérience

#### Mesure du pKa de l'acide benzoïque

- Préparer devant le jury une solution à 102 mol.L1 d'acide acétique
- Mesure du pH, on remonte  $K_a$

Evolution du système avec Q et K et schéma

## 2 Déplacement d'équilibre

### 2.1 Effet de la température : variation de K

#### Expérience

Évolution du pKs de l'acide benzoïque en fonction de T ([5] p 106)

- Face au jury, prendre le point à température ambiante, avec le pipetage dans le filtre.
- Remonter à rHetrS. On n'a pas vraiment de valeur tabulée, ce qui fait qu'il est difficile de comparer à quoi que ce soit d'autre que les données expérimentales présentes dans [5].

Loi Van't Hoff admise

**Transition :** On peut à présent expliquer l'expérience introductive

#### Expérience

Effet de la pression sur l'équilibre  $N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$  ([6])

Compresser une seringue, montrer les deux phases : assombrissement car la densité volumique de particules augmente, puis éclaircissement lorsque l'équilibre a lieu.

Montrer aussi des photos sur l'écran afin de comparer efficacement, ou la vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y> (minute 1 :27)

## Conclusion

# Diagramme potentiel-pH (construction exclu)

**Niveau** CPGE

**Prérequis**

- réactions doxydoréduction, pr
- principe de construction dun diagramme EpH.

**Message** Cette leçon se focalisera sur la lecture et l'utilisation de diagrammes potentiel-pH. Pour rappel, c'est simplement une échelle deEen ordonnée, un diagramme de prédominance enpH en abscisse.

**Bibliographie** [1]Chimie tout-en-un PCSI, Dunod (2016).[2]La Chimie Expérimentale - Chimie générale, Jean-François le Maréchal, Dunod, 2000.[3]Loxydoréduction - Concepts et expériences, Jean Sarrazin.[4]Chimie 2eannée MP-MP\* - PT-PT\*, H-Prépa (2004).[5]L'Élémentarium, Société Chimique de France.[6]Une vie de zinc, J.-L. Vignes, BUP n°770.

## 1 Stabilité des espèces

### 1.1 Dismutation et mediamutation

#### Expérience

dismutation de liode en milieu basique **Sarrazin p128**

### 1.2 Supperposition des diagrammes

#### Expérience

réactivité du fer avec liode **Sarrazin p123**

### 1.3 Quelques aspect du phénomène de corrosion

ChimGénéSuperposition des diagrammes Fe et H<sub>2</sub>O

**Transition :** Outil utile pour identifié les zone de stabilité. Mais on peut aussi l'ut pour le controle de qualité

## 2 Technique de contrôle : dosage Winkler

### 2.1 Principe

### 2.2 Mise en oeuvre

### Expérience

Dosage du dioxygène dans leau du robinet par la méthode de Winkler (**Marechal p 77**)

Principe :

- Oxydation du manganèse en milieu basique :  $O_2(aq) + 2H_2O(l) + 4Mn(OH)_2(s) = 4Mn(OH)_3(s)$
  - Passage en milieu acide :  $Mn(OH)_3$  et  $Mn(OH)_2$  donnent  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{2+}$
  - Réduction des ions  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{2+}$  par I en excès
  - Dosage du I<sub>2</sub> ainsi formé par S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> : on a  $O_2(aq) \rightleftharpoons 4S_2O_3^{2-}$  et même  $[O_2(aq)] \rightleftharpoons 2[I_2(aq)]$
- Face au jury, réaliser l'acidification et le dosage. On peut montrer par exemple le brunissement dans un bécher à côté.
- On peut facilement obtenir une valeur de O<sub>2</sub> dissous un peu élevée. Leau du robinet est probablement de bonne voire très bonne qualité, mais cette valeur est notamment due au dioxygène de l'air étant dissous dans la solution.
- On ne peut pas avoir oxydation de I<sub>2</sub> par O<sub>2</sub> en IO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour deux raisons : on est en milieu acide, et il y a blocage cinétique.
- Il n'est pas clair que l'on forme réellement  $Mn(OH)_3$  en milieu basique ; il peut s'agir de  $MnO(OH)_2$ , voir [https://en.wikipedia.org/wiki/Winkler\\_test\\_for\\_dissolved\\_oxygen](https://en.wikipedia.org/wiki/Winkler_test_for_dissolved_oxygen).

**Transition :** Aussi utile processus de raffinage

## 3 Application industrielle : hydrométallurgie du zinc

### Conclusion

Uniquement des considérations thermodynamiques ici. La cinétique joue en fait un rôle parfois déterminant, comme cela sera vu dans de prochains cours (en classe supérieure).

**Niveau** CPGE**Prérequis**

- Réactions doxydoréduction
- Diagrammes E-pH
- Courbes courant-potentiel
- Électrolyse (rendement faradique)

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** [1]Andy BURROWS et al.Chimie 3. de boeck, 2012. [2]Danielle CACHAU-HEREILLAT.Des expériences de la famille Réd-Ox. de boeck, 2007. [3]André DURUPHTY et al.Hprépa Chimie 2ème année MP-MP\* - PT-PT\*. Hachette, 2004. [4]Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LA-HITÈTE.Chimie tout-en-un PC-PC\*. Du-nod, 2014. [5]Pierre GRÉCIAS et Vincent TEJEDOR.Méthodes & Annales - Chimie MP-MP\* - PT-PT\*. Tec & Doc, 2009. [6]Jacques MESPLÈDE et Jérôme RANDON. 100 manipulations de chimie générale et analytique.Bréal, 2004.[7]Jean SARRAZIN et Michel VER-DAGUER. Loxydoréduction, concepts et expériences. ellipses,1991.

**voir plan de Guilhem plus Flade**

## Introduction

- Enjeu industriel majeur : plus de 20 % de la production de fer sert actuellement à remplacer du fer ayant rouillé ([1] p 798). Coût de plusieurs dizaines de milliards deuros par an à l'échelle mondiale ([4] p 336).
- On va donc naturellement utiliser la chimie pour comprendre le phénomène et trouver des moyens de se protéger.

## 1 Phénomène de corrosion

### 1.1 Définitions

#### Expérience

Corrosion du fer en milieu acide (**Mesplede p 172**)

- Montrer le chapelet de bulles
- Même clou en milieu basique, montrer que le chapelet de bulle n'est plus présent?
- Cela permettrait d'amener les domaines de corrosion, passivation et immunité.

### Expérience

Zones décrouissage dun clou (**Sarrazin p 290 ou Cachau redox p 156**)

Identifier les zones bleues avec la formation de  $\text{Fe}^{2+}$  et les zones roses avec la formation d'ions  $\text{HO}^-$  (par les deux couples de leau en milieu basique).

Relier cela à l'oxydation du fer et à la réduction du dioxygène.

Une explication quantitative de ce qu'il se passe peut aussi être trouvée dans **Hprépa Chimie 2ème année MP-MP\* - PT-PT\*. Hachette, 2004 p 218**. Ici, les zones où l'oxydation a lieu sont les zones qui ont été mécaniquement déformées lors de la fabrication du clou : cela les a déstructurées cristallographiquement et a réduit la couche d'oxyde passivant qui les protégeait.

### Expérience

Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc (**cachau redox p 232**)

Ne faire tourner l'électrolyse que 15 minutes

Attention au sens des électrodes !

Ici la concentration en zinc n'est pas constante dans la solution, contrairement à l'exemple que donne **Hprépa Chimie 2ème année MP-MP\* - PT-PT\*. Hachette, 2004 p 218**



# Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

**Niveau** CPGE (MP)

**Prérequis**

- Réactions doxydoréduction
- Potentiels de Nernst
- Courbes courant-potentiel
- Thermochimie

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** [1] Michel BROUSSELY. *Les accumulateurs lithium-ion*. In : L'Actualité Chimique 356-357 (2011), p. 135-136. [2] Danielle CACHAU-HEREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox. de boeck*, 2007. [3] Didier DEVILLIERS et Éric MAHÉ. *Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques*. In : L'Actualité Chimique 262 (2003), p. 31-40. [4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un MP-PT*. Dunod, 2014. [5] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PC-PC\**. Dunod, 2014. [6] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. Dunod, 2016. [7] Tristan RIBEYRE. *Chimie PC. de boeck*, 2014.

## Expérience

Force électromotrice de la pile Daniell (**Cachau p 217**)

Mettre une ou deux gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d'hydroxydes

Mesurer la tension en circuit ouvert, comparer à la fém.

## Expérience

Détermination de la résistance interne de la pile Daniell (**Cachau page 217**).

- Les points peuvent beaucoup bouger en 4 heures : ne pas hésiter à en prendre 3 ou 4 face au jury s'ils ne tombent pas bien sur la droite.

- Pour limiter la chute ohmique, on peut augmenter la concentration des solutions.

## Expérience

Électrolyse de l'eau : (**JFLM p187**) BBT Cuve électrolyse générateur

# 19 Solubilité

**Niveau** CPGE

**Prérequis**

- Mécanique du point
- Th généraux de mécanique
- Electrostatique

**Message** Application de la mécanique newtonienne pour décrire le mouvement des astres

**Bibliographie** Perez Meca, PCSI Dunod, BFR Meca 1

## Expérience

Dissolution de NaCl (ou acide benzoïque ou  $\text{PbI}_2$ ) dans l'eau  
 Montrer la limite de solubilité. Préparer une solution saturée témoin agitée depuis longtemps pour parer la remarque "si ça se trouve vous avez pas agité assez long-temps".  
 Première définition semi-quantitative de la solubilité : quantité de solide que l'on peut dissoudre dans une solution

## Expérience

Détermination de  $K_s$  de l'acide benzoïque (**Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006 p 106, Bernard p 89**)  
 Le faire uniquement à température ambiante. Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée.  
 Titrage colorimétrique avec du BBT.  
 Mentionner que pour des espèces chargées, on pourrait aussi accéder à la concentration en mesurant la conductivité (pensée pour ce bon vieux  $\text{PbI}_2$ ).

## Expérience

Expérience de la pluie dor (**Maréchal p 229**)  
 Commencer à chauffer assez tôt afin d'éviter de devoir attendre 3 minutes face au jury...

## Expérience

Solubilité de l'acide benzoïque en fonction du pH (**Mesplède p 187**)

- Cette manipulation est qualitative.
- On mesure d'abord à  $\text{pH} \approx \text{p}K_a$  : la valeur du pH provient uniquement de  $\text{PhCOOH}$ , et la concentration en acide benzoïque  $c_0 = c \cdot 10^{-2} \text{pH}/K_a$  vaut environ  $c \cdot K_s$ .
- On ajoute de la soude : le pH augmente
- On sature la solution à nouveau, de façon à avoir la concentration en acide benzoïque de nouveau égale à  $K_s$  (car  $K_s$  ne dépend pas du pH).
- On a donc bien  $s = c_0 (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a})$ .
- Attention ! La valeur donnée par le Mesplède indiquerait que le  $K_s$  de l'acide benzoïque vaut 0.069 à température ambiante, alors qu'il vaut plutôt 0.0296 (valeur obtenue à partir de **Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006 p 107...** à tester)

## Conclusion

Ouvrir sur les dosages par précipitation : la solubilité est aussi très importante en chimie analytique!