

# Liste de questions montage

Lucie Marpaux

October 2021

## 1 Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine (Gruber P131)

Questions :

- Nom ClO- ? Ion hypochlorite
- Interet de l'excès de ClO- ? C constante
- Toujours le droit de dire que  $v = \sum [ ]^\alpha$  ? Non, doit admettre un ordre
- Problème avec la solution de iode ? colorée donc il y a des I<sub>2</sub>.
- Pourquoi utiliser cette verrerie (éprouvette) pour verser KI ? Pas précis
- Couleur des ions iodates ? Incolore
- Qui est jaune, orangé ? I<sub>2</sub>
- KI en excès, est ce qu'on peut être sûr d'où on est dans le diagramme ?
- On a I- et I<sub>3</sub>-, où est on sur le diagramme ? Sur la frontière
- Sur le diagramme en acidifiant on passe de où à où ?
- Veq vers 10 bien ? Choix des quantités ?
- Pourcentage de l'eau de Javel, ça veut dire quoi ? Le degré chlorométrique de Gay-Lussac correspond au nombre de litres de chlore gazeux qu'un litre de solution ou d'extrait est capable de dégager en présence d'un acide dans des conditions normales de température et de pression. Autre définition : % de "chlore actif" défini comme la masse, en gramme, de chlore actif contenu dans 100 ml de liquide
- Estimation de l'incertitude ? Plusieurs gouttes
- En volume ? Une goutte : 0,05 mL.
- Contrôle de ce qui se passe en solution en faisant buller Cl<sub>2</sub> ?
- A quoi correspond le 50 dans la formule ? Facteur de dilution
- Comment réduire l'incertitude ? Voir avec GUM (utiliser de la verrerie plus précise, augmenter le volume équivalent...)
- Réactif coloré, suivi cinétique : que peut on dire de la coloration du produit ? Incolore
- On aurait pu le prévoir ? Oui car on a plus de conjugaison entre les systèmes
- Benzène coloré ? Non
- Produit absorbe où a priori ? UV
- Solution d'hypochlorite jaune, absorbe ? Oui, autour de 450 nm (couleur complémentaire)
- Grave ? Non car dilué donc faible absorbance et pas dans les mêmes longueurs d'onde.
- Exploitations différentes pour valider l'ordre 1 ? Méthode différentielle (on détermine v avec la pente et on trace ln(v)), temps de demi-réaction, méthode intégrale (celle qu'on a fait : on suppose un ordre et on le vérifie en traçant la droite correspondante)
- Comment on trouve k app ? Si c'est  $\alpha = 1$  kapp est égale à kapp' et c'est la pente de la droite (sinon il faut  $\epsilon$ )
- Quelles autres grandeurs on peut en tirer ? Les ordres partiels, la vitesse de réaction, vitesse initiale, temps de demi-réaction.
- Méthode avec les vitesses initiales ? Exploite plus v que les concentrations
- Grandeur caractéristique ? Temps de demi-réaction
- Temps de demi-réaction pour ordre 1 ?  $\ln(2)/k$
- Modélisation affine ou linéaire ? Affine pour 2 réactions concurrentes et linéaire pour k app
- Eau de Javel ? hypochlorite de sodium NaClO
- Dismutation en quelle espèce ? Pas de dismutation, en milieu acide on a médiamutation (avec Cl-)
- A la maison comment éviter l'instabilité de HClO ? Conservé au frais
- Pourquoi empois d'amidon coloré ? Complexation : complexe à transfert de charge

- Méthode pour calculer l'ordre partiel ? Méthode intégral
- Grave de louper les 1er points ? Non mais si trop grand on a une pente trop faible pour exploiter
- Nom de la méthode  $v=f(t)$  ? Différentielle
- Qu'est ce qu'il aurait fallu afficher pour vérifier que la droite est bien une droite ? Barre d'erreur
- Erythrosine interet ? Colorant alimentaire (médicament,...) à grande dose provoque de l'hyperactivité et problème de tiroïde

Remarques : Si trop de points : bruit trop gros, moins de points : lisser et ensuite prendre log Utilisation du spectro : faire un blanc de base (faire une ligne de base particulière) puis pas de blanc Démarrer : se règle à la longueur d'onde Faire le mélange et lancer l'acquisition Calcul :  $\ln(A - A_{infini})$  combinaison de courbes Exploitation de spectre : Menu pic et vallée (regler seuil) Pour regression = fermer le menu pic et vallée Dosage de la soude :  $V_{eq}$  attendu autour de 11,6 mL (avec  $V=10$  mL de dosé on obtient une concentration de 0, 725 M)

Conversion du titre en eau de Javel :  $1^\circ \text{ chl}$  (degré chlorométrique) = 0,317 % = 3,17 g/l = 3170 ppm, 1 % = 3,155° chl = 10 g/l = 10 000 ppm

Ajout d'acide ethanoïque pour être sur de ne pas former de  $\text{Cl}_2$  ? C'est KI qui sert à ne pas former  $\text{Cl}_2$  (médiamentation de  $\text{ClO}^-$  je suis d'accord). Je pense que l'acide éthanoïque sert juste à fixer le pH (en fait sert à avoir I3- coloré)

On trouve  $k_{app}$  de l'ordre de  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  on trouve un beta de 2 et  $\ln(k)=-1.86$

$\epsilon_{erythrosine} = 8.210^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 530 nm

## 2 Suivi conductimétrique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle (Dau-marie P71)

Questions :

- Quel métal pour les plaques du conductimètre ? Platine
- Normalement métal gris, pourquoi différent ici ? Platine platiné
- Tout est sans hotte avec acétone et produit orga ? A faire sous hotte
- Précautions à prendre pour thermostatier un becher ? ATTENTION acétone + plastique : fond (selon le plastique).
- En situation tout les élèves prélevent 1 mL dans un becher ? 1 becher pour tous et prélèvent tous dans le même ou pipetteur
- Quel type de loi pour l'évolution ? log
- Facteur de conversion grave dans la mesure ? Non, se simplifie
- 700 kJ/mol bien pas bien ? Bof (problème de conversion de regressi)
- Energie qu'on peut fournir avec la temperature ?  $k_B \cdot T$  donc  $10^{-21}$  J
- Pourquoi sous hotte puis non ? Acétone pas volatile dans l'eau ça va
- Gaine en plastique pourquoi ?
- Liquide dans quoi ?
- Pose problème si il en reste dans le milieu ?
- Pourquoi 2 sortes d'électrodes ?
- pH de base de 6,39 on s'y attend ?  $\text{CO}_2$  dissout dans l'eau
- Mélange homogène ?
- Pose problème si tertiobutyl pas totalement soluble ? Non (?)
- Evaluation des incertitudes
- Est ce que changer la temperature aurait pu faciliter la réaction ? Oui plus rapide si T augmente
- Relation linéaire entre  $\sigma$  et ce que le conductimètre donne à l'ordinateur ? Oui

Remarques : Etalonnage avec solution de KCl à T, choix du [KCl] pour avoir une conductivité proche (même gamme), acétone pour solubiliser le chlorure de tertiobutyl (sert à rien)

## 3 Etherification avec zéolithe (Gruber P365)

Zéolithe : Aluminium (acide de Lewis) piège l'eau au fur et à mesure

Questions :

- Comment on détermine la taille des pores ? silice mésoporeuse (tensioactifs) ou méthodes proposées repose sur les propriétés rhéologiques des fluides à seuil (type Bingham, Casson....) s'écoulant à travers l'échantillon poreux
  - ODG de 5 Å ? Une grosse molécule
  - Ici mésopores ? Non micropores
  - Role Zeolithe ? Activation nucléophile (Aluminium agit comme acide de Lewis) et capte l'eau
  - On peut le remplacer par un Dean Stark ? Non manque l'activation
  - Comment remplacer la zeolithe ? Dean Stark + Acide de Lewis
  - Pourquoi utiliser le dichlo ? Tfus bas et solubilise tout + pas d'affinité avec zéolithe
  - Risque dichlo ? CMR, dégagement de HCl si brûlé
  - On aurait pu faire la filtration autrement ? Oui sur papier filtre mais on veut rincer les billes ici
  - Pourquoi SN1 ? Groupement partant bof (hydroxyde) et site d'attaque encombré (Zéolithe) (Voir figure 4)
  - Façon de le montrer ? Etude cinétique donne l'ordre partiel par rapport aux réactifs ou trempe pour isoler l'intermédiaire réactionnel
  - Comment purifier le produit ? Colonne
  - Comment analyser l'intensité des taches en CCM ? Pas de réponse uniforme (ou avec le même composé si on était des robots on pourrait comparer)
  - Si zéolithe accepte l'eau, on ne peut plus le réutiliser ? En chauffant on peut libérer l'eau
  - Chauffer à combien ?  $T > 100^\circ\text{C}$  (chimiosorption) : 400-500 °C
  - Ratio aluminium/silicium ici ? Indiquer sur la boîte mais dans le Gruber 1/1
  - Zéolithe utilisées dans l'industrie ? Craquage (pétrochimie), lessives
  - Comment vérifier qu'il n'y a plus d'eau dans la zéolithe ? Solvant avec quantité d'eau connue / ATG
  - Quantité ajoutée importante ? Réaction en surface : beaucoup
  - Est ce que c'est vraiment un catalyseur ici ? Oui
  - Pourquoi révéler avec  $\text{KMnO}_4$  et UV ? (le désespoir) mais bien !
  - Sur que sorte pas en même temps ? Réactif plus retenu car protique
  - Nombre d'équivalent de cata ? 2 équivalents mais sites réactifs en surface donc pas précis
  - Comment calculer ? Utilisation des isothermes de Langmuir
  - Avantage zéolithe ? S'en débarasse facilement, pas toxique, accélère la réaction...
  - Comment être sûr que le produit ne reste pas piégé ? Taille des pores
  - Trop petit pores, réactifs ne rentrent pas, possible ? Oui, ne rentre pas.
  - Humidification filtre pourquoi ? Pour ne pas avoir du solide qui passe entre filtre et fond
  - Si retour d'eau, peut récupérer le produit ? Extraction liquide/liquide
  - Risque de mettre direct à l'étuve ? Si reste du dichlo oui : attendre
  - Séparation réactif/produit ? Non (d'après les analyses)
  - Méthode d'analyse pour savoir si que produit ou produit+réactif ? CCM, CVP, RMN
  - On peut utiliser pour faire des étheroxyde non symétrique de manière sélective ? Non
  - pKa de KOH et alcool/alcoolate ? 14 et 16/18.
- Remarques : Remplacer le ballon monocol par un tricol Avec IR on voit qu'il reste du ROH dans le milieu
- Remarque : pour la remarque sur l'huile visqueuse obtenue ajout d'heptane et évaporation car sinon interaction solvant-produit trop grande et il reste accroché.

## 4 Substitution nucléophile aromatique (Gruber P305)

Questions :

- Grands types de catalyse ? Catalyse hétérogène, homogène
- On peut utiliser n'importe quelle concentration ? Non doit rester faible
- Rendement quantique seule caractérisation de l'émission ? Non, spectre d'émission,
- Impuretés peuvent disparaître pendant la réaction ? Oui (ici les deux ont réagi)
- Quelles sont les impuretés ? Oligomère du produit (peut être)
- Comment faire le dépôt pour une grande quantité ? Dépôt solide
- Technique classique pour séparer les amines sur colonne ? Laver avec une base ou utiliser de l'alumine directement car elles se fixent sur la colonne
- Autres techniques de séparation ? HPLC chirale, filtration, extraction

- Technique de caractérisation plus efficace absorption ou fluo ? Fluo
- Comment on détecte le plus facilement ? Fluo : Why is fluorescence rather than absorption used for high-sensitivity detection ? Fluorescence is more sensitive because of the different ways of measuring absorbance and fluorescence. Light absorbance is measured as the difference in intensity between light passing through the reference and the sample. In fluorescence the intensity is measured directly, without comparison with a reference beam
- Rendement de fluo impacté par la pureté ? Oui si impuretés

Remarque : Garder le monocol Faire une colonne petite car très long à séparer. Ré-évaporer après colonne.

Remarque : bien pour la chimiosélectivité

## 5 Manipulation imposée : Dosage des ions citrates et de l'acide citrique d'un anticoagulant

- Moyen de vérifier la précision de la micropipette ? Peser

## 6 Activation nucléophile des alcools : Synthèse de Williamson (alternative JFLM P68) NON AUTORISE

- Domaine de la chimie où l'activation de fonction est centrale ? Chimie organique (synthèse peptidique)
- Autres fonctions activables ? Carbonyles, alcènes,...
- Comment on rend l'alcool meilleur groupe partant ? Réaction chlorure de sulfonate
- Active quelle réactivité ? Nucléofugacité
- Groupement activant pour les acides ? Synthèse peptidique avec amines
- Prise en masse après pesé, pourquoi ? Absorbe eau de l'air
- Composé qui absorbe l'eau ? Hygroscopique
- Produit soluble dans l'eau ? Non
- Réactif soluble dans l'eau ? Non
- Pourquoi quantité de réactif pas besoin d'être précis ?
- Réaction biphasique, que faire ? Agitation
- Insertion du réactif de cette manière là devant les élèves ? Non
- Comment faire ? Pipeter dans un récipient puis mettre de l'eau pour récupérer
- Changement de milieu, pourquoi ? Alcool + eau : 2 phases avec agitation : départ réaction : formation produit insoluble : prise en masse.
- Changement de couleur, pourquoi ?
- Diethyl ether en français ? Ether diéthylique
- Intérêt du produit ? Aucun
- Ether de pétrole c'est quoi ? L'éther de pétrole (appelé aussi gazoline, benzine ou ligroïne) est un mélange d'alcane plus ou moins complexe. L'appellation vient du fait qu'il s'agit de la fraction de distillation du pétrole ayant le même point d'ébullition (35 °C) que l'éther éthylique.

Remarques : Réactif toxique

## 7 Dosage de O<sub>2</sub> par la méthode de Winkler (JFLM P77, Cachau P413, Porteu (P251))

- Intérêt ? Potentiel pH et permet de conclure sur qualité de l'eau
- Que pour licence de chimie ou + vaste ? Environnement, biologie, biologie marine...
- Cristalliseur pourquoi ? Ça déborde
- Pourquoi ? Pour ne pas avoir de O<sub>2</sub> de l'air
- Comment choisir la masse de Mn<sup>2+</sup> à ajouter ? Connait des gammes
- Acide sulfurique à 9M, problème avec élèves ? En licence ça va
- Pourquoi bosser sous hotte avec acide concentré ?
- Problème d'être moins concentré ? On arrive pas à pH=2
- Méthodes concurrentes ? Oui : électrode de Kark/amperométrie (on fait deux points ; un saturé en O<sub>2</sub> et l'autre sans O<sub>2</sub> et on fait un point avec la solution). Ici but péda et toujours utilisé

- Pourquoi connaître la quantité de O<sub>2</sub> dans l'eau ? Pollution, eutrophisation (bactérie consomme du O<sub>2</sub>)
- Phénomène de raréfaction de O<sub>2</sub> dans l'eau ? Désoxygénation
- Exemples d'endroit où ça se constate ? Phénomène récent ? Oui rivière polluée

## 8 Aldolisation croisée (Blanchard P284)

Questions :

- Intérêt du composé ? Indicateur coloré
- Volume mesuré important ? Il faut 2 eq. mais oui.
- Qu'est ce qui se passerait si pas 2 eq ? On augmente le nombre de produits secondaires
- Pourquoi utiliser de la soude ? pK<sub>a</sub> acétone = 20, défavorisé mais on a quand même déprotonation par déplacement d'équilibre
- Pourquoi pas mettre une base plus forte ? Forcerait à travailler sous atmosphère inerte
- Qu'est ce que le LDA ? Comment il est préparé ? diisopropylamide de lithium, à partir du même composé avec un H et déprotonation par BuLi
- Quel type de soude ? 2M
- En excès ? Pas titrée avant mais aurait dûe
- Forme protonnée de l'indicateur ? Oxonium
- Problème de la CCM ici ? On a un solide donc compliqué à extraire du milieu pendant la réaction
- Rendement de la réaction ?
- Comment éliminer la soude ? Lavage EtOH et eau
- Pourquoi EtOH ? Enlève l'acétone et la soude
- Cinamaldéhyde ? Part avec EtOH
- Comment être sûr de se débarrasser de la soude ? Contrôle pH
- Incertitude T<sub>fus</sub> ? 1°C mais en fait 2 avec étalonnage
- Eluant pour CCM ? Apolaire : cyclohexane, polaire : acetate d'éthyle car carbonyle donc un peu polaire
- Problème RMN si trop concentré ? Pic trop large et saturation

Remarque : attention il y a une erreur dans le mécanisme du Blanchard à la 2<sup>ème</sup> étape (un O en trop)  
 Réaction sur aldéhyde car bien plus réactif que la cétone vis à vis de l'addition nucléophile

## 9 Réaction de Suzuki (Gruber P392)

- Problème du Pd dans l'industrie pharmaceutique ? Bof car problème de santé (intoxicatin métaux lourds : substitution des enzymes, minéraux, oxydants)
- Suzuki que sur les composés aryls ? Non (aryle est un terme générique utilisé pour désigner de manière générale un substituant aromatique) aussi sur alcènes.
- Pourcentage de Pd dans Pd/C ? 5%
- Pourquoi catalyse hétérogène ? Pd/C moins cher, pas de complexe (facile à enlever), plus stable à conserver, moins cher
- Il faut quoi pour une réaction de Suzuki ? Bon groupement partant, base (pour activé le bore), bore
- Nom du bore chargé négativement ? Borate
- Pourquoi P(Ph)<sub>3</sub> ? Pour réduire car se conserve mal en Pd(0) (s'oxyde)
- Pourquoi 3 équivalents de bases ? Un deprotonne le phénol (attention la fonction est une fonction phénol pas alcool), un nécessaire pour la transmétallation et un équivalent pour la formation du boronate
- Pourquoi on fait une CCM ici ? Pour contrôler l'avancement de la réaction
- Pourquoi on ne peut pas faire sur fritté ? Pd rentre dans le fritté
- Si un élève utilise un fritté et pas un buchner, comment faire pour récupérer le Buchner ? Traitement à l'acide pour les métaux
- Pourquoi EtOH et pas eau ? Les 2 biens a priori
- Impuretés ? Sels (d'iode), réactifs
- Information qu'on peut tirer du spectre RMN ? Toujours les H des aromatiques, comparaison à celui du Gruber

- Différence couplage Suzuki/ Autre réaction palladocatalysé ? Pas forcément de base, certains se font sur les alcynes et pas les mêmes substrats. Par exemple Still avec Sn, Negishi avec Zn...
- Choix d'éluant ? On aurait pu essayer avec un éluant protique
- Recherche à atteindre quel pH ? environs 9 (déprotonation réactif  $pK_a=10$ ), précipitation produit
- Pourquoi on ajoute de l'acide ? Enlève l'excès de  $K_2CO_3$ , fait précipiter le produit
- Inconvénient synthèse ? Cher
- Pourquoi Pd sur charbon ? augmente la surface spécifique
- On peut utiliser le Pt ? Plus cher
- Enjeux catalyse métallique ? Encore utile ? Oui
- Enjeux, domaine ? Organocatalyse
- Avec les métaux, vers quel type de système on s'oriente ? Alumine
- Acétate de Pd, quel autre catalyseur à base de Pd pour faire Suzuki ?  $Pb(OAc)_2$  (acetate de Pd) ou  $Pb(PPH_3)$  (tetrakis de palladium), trifluoroacetate de Pd...
- Pourquoi Pd ? Oxyde facilement (bon oxydant), bonne transmétallation
- Autres application complexe à base de Pd ? Hydrogénation
- Pourquoi capuchon ? Cellite volatile
- Risque cellite ? Comme silice, volatile
- Utilisé dans l'industrie ? Oui
- Loi qui dit que si impureté T diminue ? Abaissement cryométrique
- Autre méthode de mesure du point de fusion ? Méthode par capillaire (passe de opaque à transparent)
- Comment rendre la RMN plus propre ? Augmenter nombre de scans et augmenter la quantité de produit

Remarques : Prendre un ballon tricol Donne un exemple de composé pharmaceutique obtenu à partir de ce produit (bonne idée mais en prendre un simple) Autre façon de faire la manip' : Transférer la tête de filtration sur un autre filtre passer l'EtOH et récupérer le filtrat Sonogashira : alcyne Negishi : Zinc Stille : Sn Heck : Alcène

Catalyse hétérogène mieux car : pas de complexe (facile à enlever, pas à faire de colonne), + stable à conserver, - cher.

## 10 Titrage de la vitamine C du jus de citron

- Nom de la forme oxydée de la vitamine C ? Acide déshydroascorbique
- Titrage colorimétrique avec empois d'amidon, c'est quoi l'amidon ? Polymère de glucose
- Pourquoi pas mettre l'empois dès le début ? Cinétique d'interaction lente
- Risque d'en mettre trop ?
- Se dégrade dans le temps le triiodure ? Non
- Autres molécules dans jus de citron ? Fructose/ Saccharose
- Pourquoi utiliser du thiosulfate ? Classique en ox/rd
- Donne quoi comme espèce ?

## 11 Lixiviation du cuivre (BUP 1997)

### Question

- En quoi est faite la spatule ? Aluminium ou acier inoxydable
- Bleu traditionnel qu'on attend pour le cuivre ? Oui
- Est ce que les quantités relatives sont représentatives ? La teneur en cuivre d'un minerai exploitable est comprise entre 0,7 et 2 %. Dépend des minerais mais pour certains quantité relative Cu/Fe réaliste.
- Intérêt de synthétiser le minerais et pas d'en prendre un ? On connaît sa composition pour rendement et diagrammes
- Comment faire si on a un minerai quelconque pour connaître le pH nécessaire ? Dosage
- Couleur dûe à quoi ? Oxyde de fer en suspension
- Qu'est ce que la celite ? Roche sédimentaire silicieuse d'origine organique et fossile
- Intérêt de la celite ? Evite que le solide bouche le fritté
- Procédé industriel ? pyrométallurgie, hydrométallurgie lixiviation en tas utilisée pour des minerais pauvres (teneur en Cu 0,2 %) (réduction par le fer : technique avec le fer blanc) de la lixiviation avec

agitation employée pour des minerais plus riches (celle de cette manip).

- Comment montrer qu'on a du cuivre? Ajout d'ammoniac (complexe bleu)
- Dépôt de cuivre rapidement? Lent mais on maximise le courant faradique
- Problème si on augmente  $i$ ? Chute ohmique augmente et le rendement diminue car on a réduction des  $H^+$
- Si il reste du fer? Potentiel fer à 0.77 et Cu à 0.34 donc réduction avant
- Précision papier pH? A 1 unité de pH près

Remarque : Impuretés qui peuvent être présentes à la fin de l'électrolyse : plomb (anode) Cuivre utilisé à la fin pas utilisable directement à cause de sa porosité Le cuivre, en présence de l'air atmosphérique, se recouvre d'abord d'une couche brun-noire d'oxydes ( $Cu_2O$  et  $CuO$ ) puis en présence d'humidité et des polluants comme  $SO_2$  en milieu urbain,  $Cl^-$  en milieu marin, il se forme une patine verte caractéristique d'hydroxysulfates  $Cu(OH)_x(SO_4)_y$  ou d'hydroxychlorures  $Cu(OH)_xCl_y$

Le cuivre est le meilleur conducteur électrique, après l'argent, ainsi qu'un très bon conducteur de la chaleur ce qui en fait le métal de prédilection pour les installations où les échanges thermiques sont nécessaires ET utilisé pour des alliages

Couleur du cuivre : configuration elec :  $3d^{10} 4s^1$ , gap faible (3eV) pour faire passer 3d à 4s énergie apporté par les photons bleu violets.

## 12 Manip imposée : Mesure du volume molaire d'un gaz

- Question de thermo ici?
- Loi fondamentale à mettre en évidence ici? Loi de Faraday
- Différents électrolytes supports essayés?  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$
- Comment améliorer le montage?
- Test simple pour reconnaître  $O_2$ ? Pop et rallumage de flamme

## 13 Réaction multicomposante de Biginelli (Actualité chimique mai 2009)

Questions

- Mécanisme? pas connu mais plusieurs voies proposées voir annexe 6
- Pourquoi cet équivalent de  $HCl$ ? Mécanisme pas très connu mais en excès expérimentalement ça marche
- Réaction multicomposante? D'un coup, avantage : Meilleur rendement
- Stoechiométrie? 1 de chaque sauf acétoacétate (pourquoi?) Hypothèse : intervient en tant que nucléophile mais il faut la version énolate et on a pas de base donc on il faut équilibre céto-énolique en défaveur de l'énol donc plus dur, un excès peut aider
- Critique en chimie verte d'avoir un réactif en excès? Problème d'économie d'atome mais pas large excès et urée biosourcée
- Intéret entonnoir? Pleins de vapeur (+ sous hotte)
- EtOH au microonde, problème de sécurité? Inflammable mais va pas brûler
- Différence micro-onde cuisine/ laboratoire? Pas les mêmes fréquences
- Caractérisation aux différentes étapes pour voir ce qui se passe? A faire
- Ajout EtOH, pourquoi en remettre le moins possible? Car après lavage à EtOH et chimie verte : moins de solvant
- Problème si plus de solvant? Réactifs plus en contact / brûle
- Pourquoi chauffage au microonde? Chauffe fort et partout
- Pourquoi plus rapide? Car chauffe fort
- On aurait pu faire cette réaction avec un autre solvant? Doit pas s'évaporer et doit être polaire pour être excité
- Intéret ethanol? Solvant polaire : solubilise
- Coût énergétique plus faible au micro-onde mais autres critères? Dans l'eau pour le classique
- Intéret du produit? Précurseur utilisé en pharmacie
- Date de nom de personnes qui ont introduit la chimie verte? 1998, Anastas et Warner
- Quels sont les douze principes? EA, catalyseurs, ...

- Exemple de réactions à bonne et mauvaise économie d'atome? Bonne : cycloaddition, mauvaise : Wittig
- Lien catalyse/chimie verte? Permet d'accélérer les réactions sans mettre un excès d'un des réactifs
- Est-ce qu'on est sûr que le produit est pur si Tfus est le bon? Pas si facile
- Que proposer pour voir si il reste de l'urée? RMN
- Quel RMN?  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$

Remarques faites à l'oral : Intérêt péda : chimie du quotidien Après recristallisation : produit blanc donc il y avait des impuretés Si manque beaucoup de produit resté dans l'erlen : utiliser esomère (filtration) déjà saturé en produit

## 14 Dureté de l'eau (Cachau A/B P253)

- Pourquoi ce ligand? Réaction quantitative, univoque, rapide, complexe formé stable
- Complexe d'association pour former le complexe?  $10^8 - 10^{10}$
- Degré d'oxydation stable des alcalino terreux? +II
- On dose les 2 ions ou 1 seul? Les 2 sur le premier
- Structure du complexe? Scanner la page du Cachau A/B
- Nom acide carboxylique déprotonné? Carboxylate
- Comment le complexe se réarrange avec la forme  $\text{HY}^{3-}$ ? Si protoné 1 fois, EDTA est pentadentate donc on peut avoir une structure type pyramide simple à base carré ou une autre géométrie pour 5 ligands coordonnés
- Qu'est-ce qui explique la couleur du NET? Très conjugué HO-BV
- Qu'est-ce qui explique le changement de couleur? On a au départ la formation du complexe rouge correspondant à  $[\text{MgI}]$ - (I étant l'indicateur coloré NET) puis on ajoute l'EDTA et on forme les complexes  $\text{CaY}$ - PUIS  $\text{MgY}$ - (Y étant l'EDTA). A la fin du titrage tout les  $\text{MgI}$  ont été transformés en  $\text{MgY}$ - et l'indicateur coloré est seul donc bleu (non complexé).
- Rose couleur du complexe ou du NET? Du complexe : transfert de charge ou ligand-ligand
- Comment distinguer les deux? Selon le epsilon voir dans remarques générales (fin du document)
- Sans regarder le spectre? En changeant le ligand, si c'est du ligand ligand on notera un changement plus net que si c'est transfert de ligand vers métal
- D'un point de vue péda que dire des courbes? Couleurs des courbes correspondant pas au couleur des complexes
- Commenter l'utilisation d'incertitude rectangulaire : maximise l'incertitude
- Autre méthode pour titrer ions  $\text{Ca}^+$  et  $\text{Mg}^+$ ? Toujours avec l'EDTA mais autre manière : Conductimétrie, potentiométrie, ... Par précipitation je pense aussi

## 15 Oxydation des sels de Seignette (Artero P135)

- Tartrate peut avoir combien de ligands coordonnées? 6 ou 4
- Pourquoi changement de couleur? Mélange rose et vert
- Faire un témoin avec cobalt II? Oui mais pas assez stable
- Vert avec  $\text{H}_2\text{O}$  ou tartrate? Tartrate
- Nombre possible de ligand tartrate? 3
- Comment le déterminer? Méthode de Job
- Méthode de Job? Spectro UV-vis
- Au début gaz?  $\text{O}_2$  car dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- C'est quoi TOF? Autres mesures possibles? TON
- Pourquoi 2 mesures différentes? si c'est pour TON et TOF c'est juste qu'ils ne veulent pas dire la même chose : le TON c'est sur la durée de vie du catalyseur et le TOF sur sa performance
- Il faut chauffer? Oui
- Pourquoi ne pas dépasser une certaine T? Dégrade réactif
- Pourquoi 2 bandes sur spectre UV-vis? 2 Transition d-d pour complexe de cobalt
- UV Vis pour tartrate? Le faire
- Si on change le % molaire est-ce que ça change le TOF? Non si normalisé par rapport à la masse de cata

- Si on veut faire de la chimie verte ? Catalyseur
- Même réaction en catalyse hétérogène ?
- Calcul de volume max de CO<sub>2</sub> ?  $PV=nRT$  avec  $n$  = quantité du réactif limitant
- Justification verrerie ? Pas hyper homogène en chauffage
- Temperature à une influence ? Oui agit sur la cinétique
- Loi qui relie la proba de rencontre avec T ? Théorie état de transition
- Plus simple ? Arrhénius
- Si T importante, adaptation montage ? Bain marie ou bain thermostaté
- Calcul de TON ? Pas possible à avoir
- Interet de diviser par 4 TON ? Normliser avec coefficient stoechimétrique
- Relier à quelle constante de réaction ? si c'est le TON je dirai contante d'équilibre  $K^\circ$ , le TOF pourquoi pas la constante de vitesse ; ce sont des hypothèses
- TON surestimé ou sous-estimé ? Surestimé (diminue vers la fin)
- Avec quels étudiants ? L3
- Sel de cobalt dangereux ? CMR (reprotoxique)
- Loi de vitesse ? Complexe
- Thermomètre dans bain plutot que ballon ? Peut se faire dans ballon
- Change quelque chose si on change l'énantiomère de sel de Seignette ? Influence de la stéréosélectivité : probable
- Controle du pH intervient dans la réaction ? Oui (acide tartrique)
- Mesure du pH avant/après ? Le faire
- Temps où ça ne se passe pas trop, nom ? Initiation
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> condition de stockage ? Frigo
- Pourquoi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pas stable ? Ox plus dismutation
- Interet du sel de Seignette ? sel de seignette est aussi utilisé pour ses propriétés piezoélectriques, et est utilisé pour piéger aluminium en fin de réactions telles que la réduction par Li AlH<sub>4</sub> par exemple. Aussi additif alimentaire (antioxydant) et régulateur de pH.
- Sel de Seignette chiral ? Oui avec les acides tartriques
- Pourquoi on remplace facilement l'eau par un ligand ? Car labile et effet chelate
- Réaction se fait sans cata ? Non
- Géométrie du complexe ? Octaedrique
- Interet industriel ? Non car on a production de CO<sub>2</sub>
- Sur que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en excès ? Non, on aurait pu faire de l'iodométrie

Remarques : ligand bidentate Attention ici on ne peut pas mesurer de TON mais des TOF à chaque instant.

## 16 Manipulation imposée : Déshydratation du 2 methylbutan-2-ol

Deplacement equilibre Point d'ébullition des deux composés ? Comment on explique la différence ? Autre produit possible ? Calcul de la conversion ? Interet industriel ? Pb de chauffer une ampoule ? Si volatile : gaz Mecanisme ?

## 17 Synthèse de l'acétate de benzyle (Gruber P403)

- Autre exemple de solvant orga moins dense que l'eau ? Ether diéthylique, THF, Cyclo
- Exemple solvant orga plus dense que l'eau ? dichlorométhane, chloroforme, DMSO
- Sans Dean-Stark quel rendement ? Pour un mélange équimolaire 67 % max
- Réaction se fait pas sans Dean Stark ? Si mais avec rendement moins bon
- Utilisée pour quoi l'esterification ? Synthèse de composés odorants
- Interet du produit ? Odeur de tête (la plus rapide, celle quand on ouvre le parfum)
- Autres odeurs ? Odeur de coeur et de fond (de plus en plus long a s'exprimer mais de plus en plus tenace)
- Définition bonne agitation ? Met en contact les réactifs
- Coefficient de partage ? Rapport des activités d'un soluté entre deux phases
- Dangerosité produit ? Irritant yeux et voies respiratoires

- Pourquoi on utilise l'APTS ? Soluble dans solvant orga + fort
- Pourquoi c'est important que ce soit saturé ?
- Monter jusqu'à quelle hauteur la CCM ? 3/4
- Comment on qualifie la catalyse par l'acide ? Homogène
- Qu'est ce que ça change sur la réactivité de l'acide ? Active l'électrophilie du carbone
- Différence électrophilie et acido/basicité de Lewis ? Nucléophilie : cinétique, acido/basicité : thermo (les 2 liés)
- Justification CCM : Acetate est un ester : accepteur de LH, acide recoit et donne des LH donc plus fixé.
- Fonction acide de l'APTS ? Acide paratoluène sulfonique : OH attaché à un S
- Pourquoi cette longueur d'onde pour révélation ? Parce que les molécules absorbent dans cette gamme.
- Catalyse général ou spécifique ici ? Générale
- Addition ou élimination limitante ? Addition (spécifique : solvant protoné est le catalyseur)

Protocole doublé les quantités. Rendement esterification max : 60 % (mais dépend de l'alcool). Faire avec et sans Dean Stark. Dean Stark : mettre alu (+laine de verre). Réaction s'est peut être fait dans l'autre sens en ajoutant l'eau à la fin Lavage :  $\text{HCO}_3^-$  pour faire passer l'acide en phase aqueuse. Acide carboxylique sort moins fort car la liaison est plus faible car on a déprotonation ( $\text{C}=\text{O}-\text{O}^-$ , conjugaison affaiblit) et liaison H.

## 18 Mesure de l'acidité volatile d'un vin (Cachau A/B P260 (totale, ne pas faire) et 266 (volatile))

- Principe entrainement à la vapeur ? Hydrodistillation mais plus respectueuse
  - Pourquoi papier alu ? Perte thermique
  - Choix de la concentration soude ? environs égale à la concentration en acide du vin
  - Pourquoi pas dosé le vin directement ? Il y a d'autres acides
  - Lesquels ? acides acétique, acide lactique, acide tartrique, acide succinique, acide malique, acide citrique, dioxyde de carbone et de soufre.
  - Précision burette ? Marqué dessus
  - soude étalonnée avant ? Oui avec acide oxalique
  - Phénophtaléine on peut l'utiliser en TP ? Non CMR
  - Quoi utiliser d'autre ? BBT (bleu de bromothymol)
  - Amélioration ? Plus isolé le montage
- Ne pas faire l'acidité volatile mais l'acidité totale.

## 19 Séparation des ions $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Co}^{2+}$ sur résine échangeuse d'ions chlorure (chimie tout P97, Fosset P230)

- Même précaution ou pas par rapport à d'autres chromato ? Interaction plus forte
- Expliquer couleur ? On forme des complexes
- Co(II) ou Co(III) ? 2 car on forme  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
- Choix des cuves ? Plastique
- Choix de longueurs d'onde ? Coloré dans le visible donc 400-800 nm
- Pourquoi il y a plusieurs bandes ? Transfert de charge / d-d
- Critère transfert de charge vs d-d ? intensité (coefficient d'absorption)
- Modif du protocole pour être quantitatif ? Avoir une concentration connue
- On veut le nickel et le cobalt ? Acier et batterie/catalyseur

Remarque : pour avoir une absorbance en dessous de 1 pour  $\text{Ni}^{2+}$  il faut une concentration d'environ 0,1 M. Pour HCl il faut une concentration 100 fois moins élevée donc 10-3 mol/L.

Pour comprendre ce qui se passe :



- Sur un diagramme énergétique on voit comment la thermicité? Différence d'énergie entre état initial et final
- Comment savoir expérimentalement si nombre d'extraction suffisant? Analyse des phases (CCM, IR...)
- 1er lavage à l'eau, sert à quoi? Enlever les sels
- Sous quelle forme sont les sels?  $Cl^-$ ,  $Al^{3+}$
- Pourquoi trouble? Emulsion ou oxyde d'aluminium
- Aucun risque de plusieurs addition? Défavorisée car les 2 substituants ont des effets antagonistes. le produit acylé étant désactivé par rapport au substrat, seule la monoacylation est observée
- Substitution électrophile facile à faire en général? Non spécifique aux aromatiques
- Pour composés aromatiques facile à faire Substitution nucléophile? Non car plutôt électrophile
- Exemple de  $S_NAr$ ? Oui: P305 Gruber: intermédiaire de Meisenheimer
- Produit sous quelle forme? Solide
- Al en quantité cata mais en g, pourquoi? Forme des adduits
- Nombre d'éq? Au moins 1
- Meilleure extraction beaucoup ou peu de solvant? Beaucoup car concentration fixée par K
- Acidification pourquoi? Pour pas avoir de solide car on forme  $Al(OH)_3$  en milieu basique: évite une filtration

Remarque: tout ce qui touche le chlorure d'acyle doit être nettoyé à la soude. Dégageant gazeux:  $HCl$   
 Mécanisme:

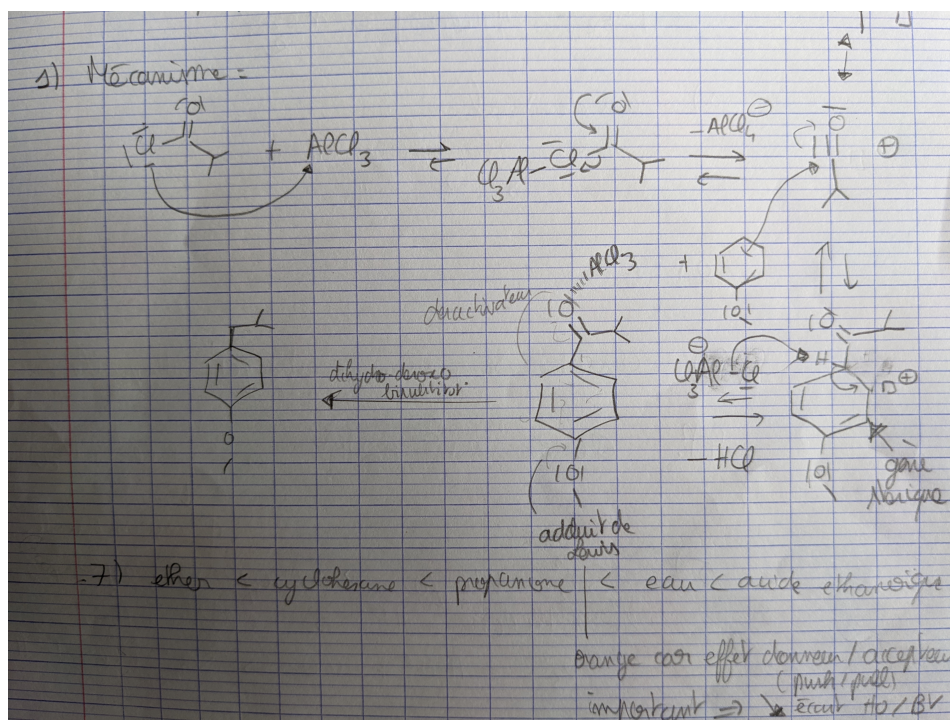


FIGURE 1

## 21 Réduction de la 4 nitroacétophénone par Sn (microchimie P170)

- Solvant? Eau
- Est ce que tout les frittés se valent? Non la porosité change (4 plus petits trous que 1)
- Courant en lycée? Non on a des Buchner au lycée
- Equivalent moins cher? Buchner
- Comparaison de rendement par rapport à la préparation? 9%
- Chimiosélectivité, pourquoi? Radicalaire: Plus grosse densité électronique sur  $NO_2$
- Réaction de quel type? Radicalaire, oxydation de l'étain.
- Radicalaire: courant comme réaction? Pas les plus utilisés mais importante notamment pour les polymères

- Sélectivité ici ? Chimiosélectivité
- Utilisation de l'étain courant pour les élèves ? Non
- En enseignement filtration avec fritté ? Non
- Eau récupéré dans l'erlen coloré : c'est du produit ?
- Filtration à chaud, pourquoi ? Reste du produit + étain
- Classique filtration à chaud ? Non
- Caractérisation intéressante pour les étudiants ? RMN, IR
- Sn : Microchimie (Voir Fiche Tim ou Marion Mélanie) et JCE

## 22 Mesure de la constante globale de formation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ (Daumarie P122)

- $Ag^+ + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$ , n'importe quel point fonctionne, pleins de points pour plus de précision
- Qu'est ce qu'il y a dans chaque demi pile ?
- Pourquoi la solution est noir ?
- Quel couple d'oxydo réduction de l'ammoniac ?
- Quel outil pour prédire l'oxydoréduction ? Stabilité (potentiels)
- Différence adduit/Complexe ? Adduit : Complexe de coordination mais complexe différent de l'adduit
- Si pas d'adduit quel mode d'association ? Pi stacking, complexe de charge
- Commenter le fait de ne pas porter de gant : Ici ammoniac pas concentré.
- Détermination de quoi avec la manip ?
- Suppose que Ag sous la forme  $Ag^+$  ?
- Choix de méthode de détermination entre tangente et dérivée ? Dérivée car pas la même stoechiométrie
- Conditions pour utiliser la méthode des tangentes ? Même stoechiométrie
- Justifier le choix des électrodes
- Autres types d'électrodes
- Ici électrode de 1ère espèce (métal + ion associé) : directement indicatrice du potentiel
- Conditions pour un titrage ? Rapide, totale, univoque (que la disparition d'une espèce)
- Si pas rapide, pose problème ? Rapide par rapport au mode de détection
- Est ce que la redissolution gêne le titrage ?
- Si vous obtenez 1,5 moléc : vous faites quoi ? Refaire la manip'
- Est ce qu'il y a besoin que tout l'argent soit consommé ?
- Pose problème si c'est le cas ? Beta plus défini
- Estimation de l'erreur
- Définir ce qu'est une équivalence : tout les réactifs ont été consommés (pas voté)

## 23 La solubilité de l'acide benzoïque (Actualité chimique Mars 2003 P31)

- Intéret du bain thermostaté ? Thermostat too much
- Qu'est ce que vous aller faire ici ? Dosage solution saturée
- Rappelez acide/base de bronsted ? Accepte ou donne des protons
- Pourquoi le choix de la T ambiante ? Car le plus simple
- Méthode pour s'assurer qu'on ne prend aucun cristaux en prelevant ? Filtrer (toujours)
- Avec les autres T ça a marché ?
- Acide benzoïque à l'air libre problème ? Oui forme solide se sublime, volatile
- Pourquoi sous hotte pour la dissolution ? Car se sublime autour de 100°C
- Qu'est ce qu'un indicateur coloré ? Couple d'espèce chimique dont l'interconversion dépend des conditions et dont les couleurs sont différentes
- Une espèce ou plusieurs espèces ? Deux espèces (pas la même formule brut)
- Autres indicateurs colorés ? Et ici ? Phénophtaléine, ici BBT
- Comment on les choisit ? pKa du couple dosé dans la zone de virage
- Quelle quantité en général ? Négligeable devant concentration des espèces
- Est ce que l'indicateur perturbe l'équilibre ? Oui mais on en met peu donc peu

- Commenter le temps que met la couleur à disparaître ? On approche de l'équilibre si met longtemps à disparaître
- Est ce que  $k_1 = k_{-1}$  ? Non pas forcément
- Commenter l'intensité de la couleur de la solution
- Est ce que vous êtes à l'équilibre ou passé ?
- Mettre une goutte dans la soude
- Sur que la soude est à 0,1 mol/L sans incertitude ? Non se détériore (réagit avec le CO<sub>2</sub>)
- Est ce qu'il y a des informations sur la bouteille qui aurait pu vous aider ?
- Même si titré, la soude à une concentration stable ? Concentré= CO<sub>2</sub> réagit : change la concentration
- Qu'est ce qui arrive à la soude ? Elle est hygroscopique mais aussi insable car réagit avec CO<sub>2</sub> (carbonatation de la soude : forme Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- Eau acide ou base ? Ni l'un ni l'autre
- CO<sub>2</sub> acide selon Bronsted ou Lewis ? Les 2
- Rectangulaire maximise ou minimise les erreurs ? Maximise
- Quel avantage triangulaire ? Minimise les incertitudes
- Nom de la distribution rectangulaire ? Uniforme
- Suppose que toutes les valeurs sont ? Equiprobable
- Volume de la goutte compte dans l'incertitude ? Oui
- Comment connaître sa contribution ? Mesurer son volume/ sa masse
- Type B ? Type A fait par le fabricant
- Est ce que le constructeur la prend en compte ? Non car dépend de l'expérimentateur
- Quand on verse comment s'assurer qu'on a bien la goutte qui tombe ?
- Prise en compte dans l'incertitude ou prise en compte dans la lecture ?
- Est ce que la constante est reliée à l'acidité ? Constante thermo depend que de T
- En quoi la mesure de solubilité certifie si l'acide est fort ? Ne l'assure pas
- Commenter "relativement" linéaire ? Donner r<sup>2</sup>
- Qu'est ce qui vous dit qu'avec 3 points on obtient une droite ? Au moins 4 c'est mieux
- Qu'est ce qu'on extrait de la droite ? Pente donne  $\Delta rH$
- Commenter son signe ? inférieur à 0
- $\Delta rH < 0$  implique quoi ? Exothermique
- Plus favorable à chaud ou à froid ? A froid
- Solubilité : concentration totale en sel ? Concentration totale en l'espèce dont on parle en phase aqueuse et sa base conjuguée
- Comment on ferait pour prélever à haute T ? Chauffer pipette
- Solubilité des gaz, evolution avec T ? CO<sub>2</sub> s diminue quand T augmente
- On fait bouillir l'eau pour éliminer les gaz ? Oui, ou barbotage, mise sous vide...
- A T ambiante on peut filtrer puis prélever plutôt que filtre sur pipette ? OUI (à faire)

## 24 Nitration du toluène (Chimie organique expérimentale, Blanchard p.135)

- Lien entre cette manip' et le titre du sujet ? Intermédiaire de Wheeland
- Pourquoi un seul groupement s'ajoute ? Car après l'ajout d'un des NO<sub>2</sub> celui ci destabilise les positions ortho para puisqu'elles deviennent en partie "+" et que la formation du carbocation est l'étape cinétiquement déterminante (ATTENTION différence entre activant et désactivant)
- Comment on se positionneraient ? En ortho para quand même car méthyl donneur par hyperconjugaison et effet activant plus fort que désactivant
- Expliquer le degazement important : CO<sub>2</sub>
- Si c'est des élèves ? Ajouter petit à petit dans des erlenmeyer
- Manipulation à faire avec des élèves ? Dans quel cadre ? Oui L3, régiosélectivité
- En remettant la phase aqueuse, l'eau dans acide danger ? Oui, faire l'inverse.
- Couleur due à quoi ? NO<sub>2</sub><sup>°</sup>
- Qu'est ce qui est colorée et lié aux nitrates ? NO<sub>2</sub><sup>°</sup>
- Est ce que vous allez devoir mettre beaucoup de sulfate de Mg ? Normalement non
- Est ce que le fait d'obtenir une substance colorée était prévisible ?
- Expliquer CPV ? Coefficient de partage entre phase stationnaire et phase mobile : gaz vecteur

- Comment s'assurer que c'est bien cet ordre là ? Avec un étalon et avec les substances déjà isolées.
  - Est ce qu'avec des molécules totalement différentes on pourrait obtenir les mêmes proportions ? Possible
  - Pourquoi rapport des aires = Rapport quantité produit ? Car structures proches, Aire = A x quantité
  - Comment s'appelle A ? Coefficient de réponse
  - Lié aux constantes cinétiques ? Non
  - Mécanisme de cette réaction ? Voir sur site (et Wikipédia)
  - Contrôle de la réaction ? Stérique pour para par rapport à ortho, méta défavorisée intermédiaire de Weiland
  - Si groupement méthyl encombré, pourquoi 2 fois plus d'ortho ? 2 positions ortho mais moins que 2 fois plus
  - Solvant d'extraction ? Justifier choix
  - Pourquoi ouvrir le robinet quand on agite ? Car surpression due au solvant qui est à l'équilibre à pression de vapeur saturante
  - Pourquoi nitrotoluène préfère la phase orga à la phase aqueuse ? Beaucoup de carbone (comme benzène)
  - Couleur des impuretés ? Expliquer couleur jaune :  $HSO_4 + HNO_3 = NO_2, NO_2 \text{jaune}$
  - Interet présechage ? Mettre moins de  $MgSO_4$
  - Pourquoi  $NaCl$  ? Pression osmotique : eau sors de la phase orga va en phase aqueuse
  - Comment on explique le solvant est plus volatile ? Tension de vapeur saturante
  - Pour pétrole comment ils font pour séparer les différents composés ? Distillation
  - Discuter de la forme des pics ? On s'attends à des triangles ? Non on s'attend à des gausiennes (lien avec loi binomial dans la théorie des plateaux)
  - Choix des paramètres pour avoir une bonne séparation : Tfour et intro, P<sub>gaz</sub> vecteur, gaz vecteur, longueur colonne, type de colonne
  - C'est quoi le petit pic juste après l'ether ? Toluène
  - Critères permettant une bonne séparation ? Résolution supérieur à 1,5 avec résolution = différence de temps de rétention sur somme des largeur de bandes à mi hauteur
  - Comparer temps de rétention avec quoi ? temps mort
  - Que se passe-t-il lors de l'ajout de la solution de carbonate de sodium ?  $CO_2$
  - Nommer cette opération et le gaz formé : Neutraliser la phase acide
- Remarque : Equation de Van Deemter relie la hauteur de plateau à la vitesse du gaz vecteur

## 25 Extraction des ions $Al^{3+}$ de la Bauxite (BUP)

- Qu'est ce qu'une roche ? Matériaux naturels généralement solides et formés, essentiellement ou en totalité par un assemblage de minéraux, comportant parfois des fossiles, du verre résultant du refroidissement rapide d'un liquide (ou pirre formé de minéraux)
- Où on trouve de la bauxite au naturel ? les lieux principaux de production actuels se situent en Australie, Jamaïque, Guinée et Brésil
- D'où vient le nom ? 1ère réserve dans les baux de provence
- C'est une roche ? Oui et un minerais
- Minerais ? Roche, mineral ou association de mineraux contenant un ou plusieurs elements chimiques utiles en teneurs suffisamment importantes pour permettre leur exploitation.
- Est ce que tout les minerais sont des mineraux ? Mineral = substance chimique cristalline formée par un processus géologique donc non.
- Nom  $S(OH)_3 / Al(OH)_3$  ? Hydroxyde de soufre et d'aluminium
- Réaction chimique qui lie  $Al_2O_3$  et  $Al(OH)_3$  ? Réaction acide base
- Comment obtenir  $Al_2O_3$  à partir de  $Al(OH)_3$  ? Chauffer  $1000^\circ C$
- Pourquoi broyer ? Augmenter la surface de contact
- Habituel de dissoudre des oxydes métalliques dans la soude ?
- Méthode pour savoir si quelque chose est soluble dans l'eau ? Diagramme de prédominance
- On attends quel pH ? Supérieur à 9
- Soude à 1 molaire, pH ? 14
- Différence fondamentale Al et Fe ? Al bloc p Fe bloc d

- Pourquoi c'est rouge ? Complexe
- Pourquoi les métaux sont colorés dans l'eau ? Forme des complexes
- Comment on fabrique du verre frité ? Le frittage est un procédé de fabrication qui consiste à chauffer et comprimer ces particules de verre avec un liant comme le glycérol qui se détruit sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce avec des interstices de taille égale
- Pourquoi ça filtre ? Les particules solides sont trop grosses pour passer à travers mais pas l'eau
- Comment récupérer Al à partir d' $Al(OH)_3$  ? Quelle réaction rédox ? procédé par électrolyse en sels fondus :  $2/3 AlOH_3$  donne  $4/3 Al$  et à l'anode :  $C + O_2$  donne  $CO_2$
- Facile de faire du fer à partir de rouille ? Non, stable thermodynamiquement
- Quel type de pollution ?
- Pourquoi acide sulfurique ?
- Propriété de l'acide sulfurique que ne possède pas le chlorhydrique ?
- Peut être plus quantitatif ? pH mètre
- Pourquoi c'est chaud ? Réaction acide base exothermique

## 26 Titrage d'une solution contenant des ions Fer(II) et Cobalt(II) (Gruber P71)

- Différence dosage/titrage ? Dosage : on détermine une quantité de matière, titrage met en jeu une réaction chimique ou biochimique
- Intérêt du dosage ? On remonte à la concentration mais aussi au constante d'équilibre. C'est un dosage qui marche bien et est utilisé en titrage indirect de produits. ET intérêt de la complexation par l'orthophénantroline.
- Avec quel métal on trouve le cobalt ? Cu, Ni, Pb, Ag et Fe.
- Choix des électrodes ? Electrode de Pt et ECS car disponible et surtension pas trop élevées
- Electrode à hydrogène utilisé ? Electrode normal à hydrogène oui (réalisation pratique de la standard) mais peu car contraignante
- Pourquoi orthophénantroline utilisé ici ? Complexe les métaux et coloré
- Pourquoi prélevé dans un becher ? Évite le risque de casser la verrerie
- Même concentration solution cerium et A ? Oui
- Pourquoi à même concentration solution de Co pale / Ce très colorées ? Ions cerium complexés par les ions sulfates donc probablement transition d-d (ou transfert de charge)
- Transition responsable de la couleur ? d-d
- Incertitudes ?
- C'est quoi une verrerie in ? Construite afin de contenir la quantité indiquée
- Lecture plus facile sur ce type de burette que le bas du ménisque ? Oui avec flèche bleue
- Couple rédox de la réaction ?  $[Co(Phen)_3]^{3+}/[Co(Phen)_3]^{2+}$  et  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$
- Sur que c'est le complexe à 18 électrons ? Pas forcément le plus stable : règle des 18 électrons plus large
- Est ce que les règles des 18 électrons est absolue ? Non
- Comment on dose dans l'industrie ? Avec des machines
- Pourquoi on peut titrer les ions Ce sans complexation ? La réaction dans l'autre sens est thermodynamiquement favorisé (cinétiquement ?)
- On pourrait s'en servir en quantité catalytique ? Oui indicateur coloré
- Pourquoi choisir la méthode des tangentes ?
- Autre méthode ? Dérivée

## 27 Manipulation imposée : Réduction de la 4 nitroacétophénone par $NaBH_4$ (Gruber P247)

- Qu'est ce qu'on aurait pu prendre d'autre comme reducteur ? Sn pour autre sélectivité pu  $LiAlH_4$
- Etapes d'après ?
- Qu'est ce que le coeff de partage ? Rapport des activités d'un soluté dans 2 phases

- Interet de faire une chromatographie ? Suivre la réaction
  - Comment être sûr que c'est un proton associé à un alcool ? En IR bande large autour de 3000cm<sup>-1</sup>
- Remarque : prendre un ballon tricolore (reflux après) Bien pour chimiosélectivité

## 28 Oxydation du menthol avec l'acide hypochloreux (Porteur de Buchère P320)

- BBT ? Bleu de Bromotymol
- Comment vous déterminez la stoechiométrie de la réaction ? Faire les demi équations
- Acide en excès, pourquoi il n'y en a plus ? Lavage à la soude
- Air réducteur traditionnel ? Non
- Vous avez changé d'éluant entre les CCM ?
- Quel est la proticité de la réaction ? WTF
- Pourquoi co-dépot sur CCM ? Pour voir si l'élution c'est bien faites
- Comment ça marche révélation CCM ? Composé fluo sur la silice et quand les composés sont dessus absorbe l'UV donc rien à fluorescer
- Comment fonctionne KMnO<sub>4</sub> en révélation CCM ? Oxydation non ménagée des produits puis chauffage forme MnO<sub>2</sub> brun
- Solvant de réaction ? Acide ethanoique
- Pourquoi 20 mL pour extraire ? Volume à pas besoin d'être précis. Ici assez pour pouvoir séparer dans l'ampoule à décanter et pas trop pour pas gacher
- Montre phase aq et phase orga où elles sont etc.
- C'est quoi une hémisynthèse ? Petite modif sur une structure proche
- Menthol présent dans la nature ? Constituant de la menthe poivrée
- Quelle famille de composé ? Terpènes
- Que signifie (-) dans (-) menthol ? Levogyre
- Pourquoi on en a pas devant menthone ? On ne sait pas laquelle on obtient
- A quoi ça sert le lavage ? A enlever les composés qu'on ne veut pas (les impuretés)
- Diff entre extraction et lavage ? Extraction on récupère le produit qu'on veut, avec lavage on enlève les impuretés
- On s'attend à un rapport frontal plus ou moins grand par rapport au menthol ? Diminution polarité du menthol au menthone
- Qu'est ce qui est responsable de l'émulsion ? Densité des phases proches
- Elle est stable ? Non
- Est ce que ça peut être dangereux (de faire des ajouts dans l'ampoule) ? Oui si surpression
- Autre méthode d'analyse pour avoir une idée de la pureté ? Indice de réfraction
- Pourquoi pas pouvoir rotatoire ? Parce que pas quantitatif (espèces différentes)
- Quel est cette étape ? Prélavage
- Sechage : comment évaluer la quantité à ajouter ? Jusqu'à ce que le mélange soit pulvérulent
- Pourquoi pas en ajouter plus pour être sûr ? On peut
- Comment marche le polarimètre ? Angle de reflection limite
- Méthode très ou peu sensible aux impuretés ? Très
- Moyen industriel de production de la soude ? Procédé chlore-soude : électrolyse du sel :  $2 Na^+ + 2 HO^- + Cl_2 = ClO^- + Cl^- + H_2O + 2 Na^+$
- Décomposition de l'eau de javel ?  $2 Na^+ + 3 ClO^- = Na^+ + ClO_3^-$  (chlorate de sodium) +  $2 Na^+ + 2 Cl^-$  (sel) ET  $2 Na^+ + 2 ClO^- = O_2 + 2 NaCl$
- Pourquoi acide ethanoique ? Pour éviter de se mettre en milieu basique car alors I<sub>2</sub> donne IO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui est incolore ( la forme dominante de l'acide hypochlorite est donc ClOH)
- Sulfite de sodium oxydant ou réducteur ? Réducteur
- Couple redox mis en jeu ? SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (sulfate)
- Pourquoi cyclohexane ?
- Role de l'acide acétique ? Solubilise eau de javel, produit et réactifs et possibilité de traitement facile.
- Pourquoi on utilise l'acide acétique glacial ? Car cristallise si T < 16,7°C
- Pourquoi neutraliser ? Pour les traitements des bidons.

Remarque : Degré chlorométrique : 18 chlorométrique ici pour 1 litre de solution à 0°C et P=1,013 10<sup>5</sup>

Pa on forme 18 L de Cl<sub>2</sub>  $n_{Cl_2} = \frac{PV}{RT} = 0,73 = n_{ClO^-}$

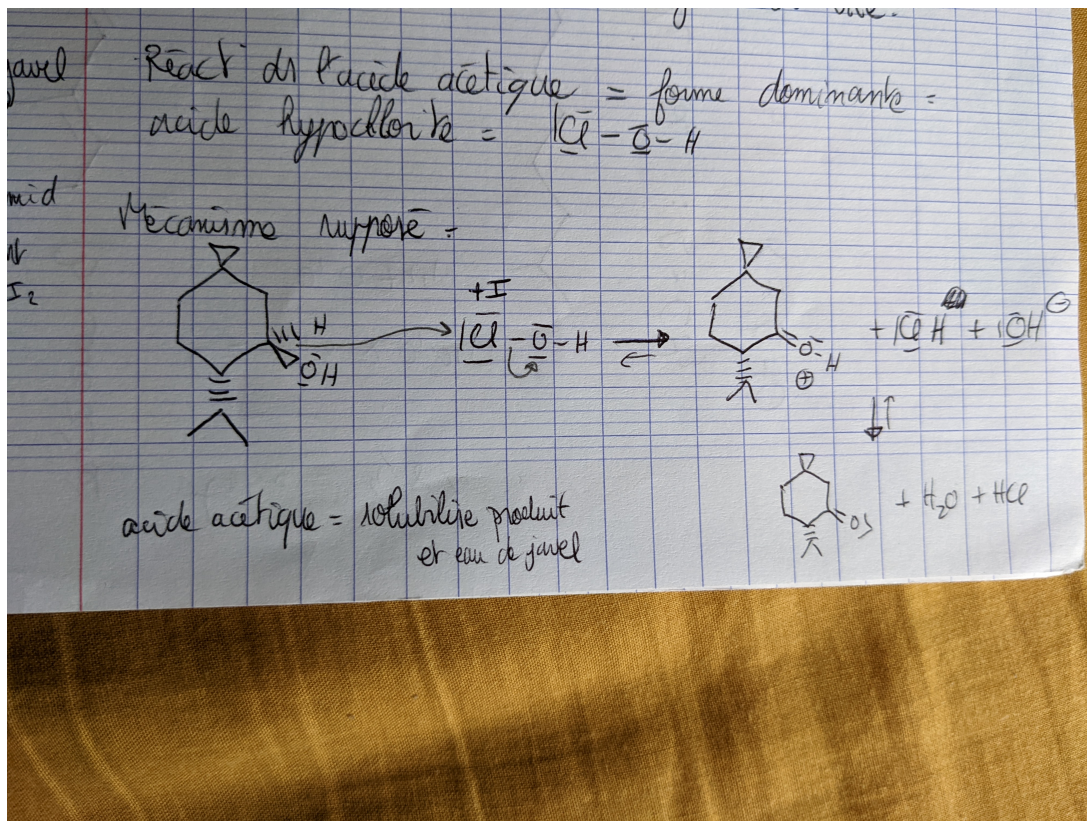


FIGURE 2

Pour tester si on est encore en milieu ox : papier iodo amidonné. On fait des microextraction car mélange eau de javel/ Acide.

## 29 Réduction sélective de la 4-nitroacétophénone

- De quelle manière tu peux connaître le degré d'oxydoréduction ?
- Ça pourrait être autre chose (le solide) ?
- Quelles espèces d'étain apparaissent dans la réaction ? 4 ou 0
- Pourquoi la solution est trouble ?
- Qu'est ce que tu veux récupérer ?
- Intéret de la réaction ? Par rapport à NaBH<sub>4</sub> ? Chimiosélective
- Pourquoi le sel d'étain est chimiosélectif ?
- Est ce qu'il existe des réactions où d'après les potentiels standards ça devrait marcher mais en fait non ?
- Phase de séchage ?
- Evaporateur rotatif sert à quoi ?
- Pourquoi rotatif : Pourquoi on diminue la pression ?
- Comment étalonner banc Koffler ?
- Pourquoi impuretés font diminuer la T<sub>fus</sub> ?
- Est ce qu'il y a des données qui permettent d'identifier les bandes IR ?
- Pourquoi on change de freq entre menthone et produit de cette réaction ?

## 30 Détermination du pKa du BBT (Cachau Acide base P132)

- Pourquoi la solution est rouge ? Ethanol car pas très soluble dans l'eau (ANNABELLE) : aucune idée, les formes acides et basiques du BBT sont jaune et bleu peut être que entre ça passe par du rouge mais j'y crois peu
- Peu soluble dans l'eau ? Si

- T'as choisi toi meme les concentrations des solutions ? Non
- Pourquoi il y a toujours 2 concentrations différentes ? Pour chaque pH
- Expliquer pourquoi tu utilises cette verrerie ?
- Solution tampon ? solution dont le pH varie peu lorsque l'on y ajoute une faible quantité d'acide ou de base, ou lorsqu'on la dilue légèrement
- Comment sont elles faites ? Elle contient un acide faible et sa base conjuguée dans des proportions voisines
- Normal d'ajuster le trait de jauge avec le bout dans la solution ? Non
- Point de vue sécurité pour des élèves, consigne ? Gant, loin des sources de chaleur, lunette, blouse
- Notamment avec propipette ? Se placer en haut
- Pourquoi pas utiliser la solution tampon pour remplir toute la fiole ? Absorbe trop
- Moyen de verifier pH de la solution ? pHmètre
- Borne au niveau des longueurs d'onde ? 400 à 700 nm suffisant
- Idée du max d'absorption ? Couleur complémentaire de celle visible
- Pourquoi réaliser un blanc ? Corrige les imperfections de la cuve et du solvant
- Que font les rayures sur les cuves ? Diffusion
- Ré-expliquer la loi de Beer Lambert ?
- Accessible en lycée ? Au niveau des couts oui
- Un système plus conjugué que l'autre ? Oui le bleu
- Discuter incertitudes
- Quel type de titrage utilisé ? pH-métrique avec un saut de pH entre inférieur à 6 et supérieur à 6 et avec un bon saut de pH vu la gamme de pH
- Nom de la détermination de concentration ? Dosage par étalonnage
- Que mesure l'appareil en pratique ? F La transmittance :  $I/I_0$  différent de l'absorbance :  $\log(I/I_0)$
- Condition pour avoir un point isobestique ? Que 2 espèces en présence
- De quelle nature sont les tampons ?
- Si problème de tampon, que faire ? Faire le blanc avec les tampons
- Avec des élèves vous auriez fait comment ? Incertitude de type A
- Qu'est ce qu'une valeur aberrante ? Pas dans l'écart type
- Variation de temperature joue sur l'absorbance et pas sur la constante ? Nom car T de la lampe ici pas de la solution
- Coupure cuve en plastique ? Autour des UV

### 31 Transposition de Claisen (Drouin P215)

- Interet de l'ajout de Soude ? Déprotonation phénol
- Est ce qu'on est vraiment sur une synthèse respectueuse ? Non car pas que économie d'atomes, pb solvant : éthylène glycol pas biosourcé
- Cyclohexane vs dichlorométhane ? Cyclohexane pas si mal
- Problème de solvant chloré ? Normalement séparation solvant orga/chloré(halogéné) : pas brulé car libère des CFC.
- Est ce que biosourcé = chimie verte ? Non (on en a pas assez arbre et écorce)
- Solvant biosourcé par excellence ? Limonène
- Nouveau solvant/ Solvant alternatif ? Liquide ionique/ dipeutectique : dur de s'en débarasser donc colonne
- Moyen de traiter eau + ethylène glycol ? Lavage, présechage et sechage
- Chimie verte : que faire avec les déchets ? Réutiliser
- Optimisation du rendement de l'extraction ? Plus petite et plus de fois
- Quel phénomène ? Coefficient de partage
- Pourquoi utiliser le sulfate de sodium anhydre ? Il coordine des molécules d'eau
- Pourquoi Mg capte plus d'eau ? Acidité de Lewis : Mg deux lacunes et Na 1 seule et Mg moins soluble donc capte plus d'eau.
- Facteurs cinétiques ? Mg plus rapide
- Critère limitant du sulfate de magnésium ? Complexe l'azote
- Comment fonctionne la réfractométrie ? 2 prismes + produits : Snell Descartes, + selection longueur

- d'onde avec filtre
  - D, c'est quoi le D? La raie du sodium
  - Pourquoi ici ça marche quand même, même en lumière blanche? Il y a un filtre
  - Combien de chiffre significatifs sur la mesure? Faire les incertitudes
  - Pourquoi si solvant polaire ça migre plus? Car phénomène de remplacement
  - Moyen de vérifier qualitativement que ça a marché? Tests caractéristiques
  - Test caractéristique des alcools? Test avec chrome, phénol, fer, test de Lucas (alcool tertiaire)
  - Pourquoi la réaction a pas marché? Activation thermique insuffisante
  - Pourquoi on utilise la soude? Déprotonne : produit passe en phase aqueuse
  - HCl? On reprotonne : repasse en phase orga
  - Principe du spectro IR? Voir Méthodes
  - Spectro IR, fonctionne tous pareil? Non transmission et adsorption
  - Idée d'amélioration? Faire les bons lavage
  - Pourquoi 10 minutes RMN? Meilleure résolution
  - Quel signal doit bouger entre réactif et produit?
  - Calibration?
  - Principe RMN?
- Remarque : Oxyde d'allyle et de phényle

## 32 Couplage enzymatique pour la dimérisation de la vanilline (Gruber P370)

- Exemples d'oxydants classique polluant et toxique?  $MnO_4^-$  /  $CrO_3$
- Chimie verte pour cette réaction? Pas de T qui augmente ( $40^\circ C$  max), enzyme
- Pourquoi si on redescend ça précipite pas? Cinétique
- Comment on purifie les enzymes? Chromato par exclusion stérique
- Quel catégorie? Protéine
- Comment on sait qu'il y a eu la réaction? Précipité apparait
- Pour des étudiants, dans quel sens on fait le montage? De bas en haut
- Est ce qu'on a cherché à récup' le catalyseur? Est ce qu'on aurait pu? Où est il? Dans l'eau
- Pourquoi ce serait problématique?
- Risque pour l'enzyme de l'eau oxygéné? Plus dans les conditions biologiques donc peut la déstructurer
- Intéret de triturer? Augmenter la surface de contact
- Economie d'atome pour cette réaction? Excellente : On ne compte pas le catalyseur et on perd de l'eau qu'on ne compte pas non plus (et légère)
- Co-dépot? Permet de voir si il y a un problème d'éluant
- Structure DMSO? Voir internet (pas confondre avec DMF)
- Dans le vivant, réaction radicalaire, problème? Généralement très réactif
- Comment avoir un meilleur spectre? Secher sur une plaque et concentrer plus, champ B plus fort.
- B joue sur quoi?
- Dans le cycle cata le radical est sur Fe? Non ligand autour (le mettre sur le schéma)
- Couplage radicalaire avec enzyme en milieu bio? Oui
- Réactivité en milieu bio de l'enzyme? Peroxydase : fait ça de base
- Pour CCM produit + polaire que réactif mais ici moins soluble dans l'eau pourquoi? Mélevée
- Genant si pas tout en solution? Non, déplacement de la réaction
- Exemple en photochimie? AIBN
- Et en dehors de polymérisation? Activation oxygène

## 33 Etude cinétique de la saponification de l'acétate d'éthyle (Cachau Acide base P168)

- Très soluble l'acétate d'éthyl? Non
- Dans le Cachau : Avec et sans catalyse

### 34 Etude cinétique de la saponification de l'acétate d'éthyle (Fosset P331)

- Etalonnage nécessaire ? Rapport conductance mais valeur à l'infini (pas besoin)
  - Comment étalonner ? KCl
  - Il reste une goutte c'est normal ? Verrerie out
  - Evolution conductivité ? Diminue : on passe de OH<sup>-</sup> à acetate
  - Pourquoi conductivité HO<sup>-</sup>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> si élevé ? Mécanisme par saut de Grotius
  - Mode de déplacement quand espèce chargé de champs elec ? Migration
  - Interet pour étudiant ? 1ère année de prépa (cinétique), 2ième année (méca (orga))
- Remarques : Voir exploitation Lise MC9

### 35 Verification de la loi de Kohlrausch - Daumarie P133

- Capteur mesure quoi ? Une résistance
- Rapport avec la conductivité ? Lien avec la conductance  $G = I/U$  et donc conductivité électrique :  $S = G \cdot L/S$  avec L distance et S la section.
- On peut remonter à la mobilité des ions ? Non
- C'est quoi du platine platiné ? Platine recouvert par électrolyse ou chimiquement de platine divisé
- Surface de l'électrode ? Pas plane mais electrospecific coloïdale
- Gradient de T, que faire ? Utiliser des bechers thermostaté
- Au lycée, 2ème loi de Kohlrausch ou 1ère ? 1ère
- Lien rayon hydrodynamique/conductivité ? Stokes (mais ici trop petit)
- Justifier le choix de la conductivité pour mesurer la concentration en espèce ? Grandeur physique qui varie lineairement avec concentration
- Pourquoi on attend que ça se stabilise ? Car solution doit être homogène
- Quel paramètre on cherche à fixer ? Conductivité
- Incertitudes ?
- Pourquoi KCl et NaCl et pas d'autres sels ? Electrolytes forts
- Pourquoi on doit le ré-étalonner régulièrement ? Dérive
- sa réponse change ? S'abime et des facteurs environnementaux changent
- Est ce qu'un thermomètre est un capteur ? Oui
- Propriétés des matériaux qui change avec T ? Densité, masse volumique
- Conductivité augmente toujours avec T ? Non pas pour les métaux
- Important les semi-conducteurs ? Oui, panneaux solaires (par exemple)
- Pourquoi arrêter l'agitation ? Car plus de mal à se stabiliser
- Exemple d'électrolyte faible ? Acide acétique
- Quel type de loi ? Dilution d'Ostwald (racine de  $C/1 +$  racine de C)
- Pourquoi on cherche des dépendances affines ? Parce que facile à verifier

### 36 Electrode sélective Loi de Nikolsky (ref : Voir site)

- D'où vient la relation de Nikolski ? il s'établit au niveau de la membrane un équilibre d'échange de l'ion, tout comme dans la relation de Nernst on a un équilibre au niveau de l'électrode pour le couple oxydant/réducteur
- D'où vient la diff' de potentiel ? Différence de potentiel pour homogénéiser
- On sait déterminer la concentration que d'espèce chargée ? Non (colorimétrique par exemple)
- Autre grandeur qu'on peut mesurer pour remonter à une concentration dans une autre phase ? CPV, absorption
- Capteur qui mesure la pression, capteur chimique ? Non physique
- Pourquoi on fixe la force ionique ? Debye-Huckel (coeff d'activité lié à la force ionique)
- Autres électrodes spécifiques utilisées ? pHmètre
- Comment qualifier l'aptitude d'un capteur à sélectionné une espèce cible ? Spécificité
- ECS utilisée au lycée ? Pourquoi ? Non, Hg
- Un élève casse une ECS sur sa paillasse, que faites vous ? Sortir de la classe, demander de l'aide au techniciens

- Pourquoi y a de l'iode dans le sel de table ? Crétinisme ( carence d'iode ) qui créer des problèmes de thyroïde et prévention nucléaire.
  - Affiche la vitesse de rotation, capteur ? Induction
  - Propriété physique qui génère une variation avec le mouvement ? Induction
  - Intervalle de confiance ?
  - Incertitude pour dilution successive ? Oui elle augmente
  - Couple redox en jeu ? Aucun
- Remarques : Les ions pouvant perturber la mesure du potentiel sont appelés ions interférents

### 37 Manip imposé : cycloaddition 1,3 dipolaire

- Pourquoi c'est jaune ? NOx ( dégradation de la triéthylamine ) (à distiller)
- On utilise pas de dichlo au lycée ? Non
- Quelle classe pour CCM ? Lycée voir collège
- Autre chose à faire à part couper les bords pour s'assurer qu'on a une élution homogène ? Saturé en solvant (avec papier joseph) : Loi de Raoult : On établie l'équilibre liquide-vapeur sur toute la hauteur du becher
- Pourquoi Mg est plus efficace que Na ?
- Proton intéressant à observer en RMN ?
- Ca veut dire quoi controle cinétique ?
- Comment on voit un déblindage ? Decalage déplacement chimique

### 38 Voltamétrie cyclique et détermination du coeff. de diffusion du ferrocène (Miomandre P363)

- Pourquoi ne pas mettre que du ferrocène ? Acétonitrile est un electrolyte
- Solubilité d'NaCl dans EtOH absolue ? Très peu soluble
- Qu'est ce que l'ordinateur contrôle ? Impose une tension (qui change graduellement)
- Pourquoi 3 électrodes ? Pour ne pas faire circuler du courant dans l'ECS ce qui fausserait le potentiel
- Pourquoi E compris entre 200 et 800 mV ? Pas taper les murs du solvants
- C'est quoi le pas d'échantillonnage ?
- Définition analogique/numérique ? Continu/discret
- Condition pour reconstruire le signal ? Shannon  $fE > 2 f_{max}$  (du signal analogique)
- Pourquoi ne pas agiter ? On veut étudier la diffusion

### 39 Manip' imposée : Adoucissement d'une eau minérale par une résine échangeuse d'ions

- Interet d'adoucir l'eau ?
- On peut doser l'un et pas l'autre ? Oui, faire un suivi conductimétrique
- On passe d'une eau très dure à une eau très douce ?
- On fait la difference au gout ?

### 40 Réaction par activation photochimique : Isomérisation de l'acide maléique (Blanchard P99)

- C'est quoi l'eau de brome ?  $Br_2$  et eau
- Etonnant que ça fasse 2 phases ? Montre l'utilité de  $Br_2$  (mais mieux de melanger quand même)
- Pourquoi utiliser eau de brome plutot que  $Br_2$  ?  $Br_2$  toxique
- Autres espèces qui mettent en jeu ce système de réactions ? Photoionisation cis-trans
- Collision pour radicalaire ? NON seulement pour terminaison
- Différence de  $T_{fus}$  ? Un qui fait des liaisons intra (acide maléique) donc pas de LH dispo en intermoléculaire donc  $T_{fus}$  plus basse

- Décoloration de l'eau de Brome? Caractérisation de quoi? Test des alcènes : "Le test fonctionne du fait de la capacité qu'a le dibrome de se lier aux composés organiques insaturés au niveau de leurs liaisons doubles pour former un composé halogéné. "
- Justifier le choix de la lampe et de la verrerie? UV car  $\lambda_{UV}$  correspond à l'excitation, verrerie en quartz parce que n'absorbe pas dans l'UV.
- Ordre de grandeur de l'énergie de vibration? une 100 aine de  $\text{cm}^{-1}$
- Addition du brome sur l'alcène pas possible? Si, possible
- Et pour un système bien conjugué? Pas favorisé

Remarque : faire sans  $\text{Br}_2$  pour montrer l'intérêt ou sans lumière. Différence de solubilité : acide maléique : moment dipolaire plus élevé : plus soluble dans l'eau et LH intramoléculaire donc première acidité exaltée avec l'eau.

#### 41 Synthèse et caractérisation de complexes de cobalt (Gruber-Etude des propriétés optiques de quelques complexes du cobalt P201)

- Complexes classiques connus du cobalt, qui peuvent changer de couleur en fonction de paramètres comme T? Complexe de Werner
- Pour la manipulation originale qui était  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  : qui oxyde le cobalt?  $\text{NO}$  qui vient de  $\text{NO}_2$ - qui a été réduit par l'eau.  $\text{NO}$  forme des gaz roux type  $\text{NO}_x$
- A quoi on peut s'attendre sur le spectre UV-vis si il y a du précipité? Absorbe partout pour les différentes tailles (comme particules d'or) bandes larges.
- On se place en champ fort ou faible? Le seul autorisé de spin est la transition champ fort (ou faible vérifié)
- Risque de remplacement de ligands par  $\text{H}_2\text{O}$ ? existe, à vérifier en terme de constante de partage.

#### 42 Détermination de la stoechiométrie d'un complexe de fer manip94 (Jean Francois le Maréchal - Détermination de la stoechiométrie du complexe fer(III)/thiocyanate par la méthode de Job)

- Particularité du ligand? Coordination par S ou N (thiocyano ou thiocyanato)
- Comment on sait lequel est le site de coordination? IR regarder la liaison CN
- Pourquoi on veut déterminer la stoechiométrie? Calcul de la constante thermo (et info sur géométrie)
- Type de transition? d-d
- Grave de pas avoir de réaction totale? Non

On est à l'équilibre : fraction molaire à l'équilibre maximal (mais pas total)

Remarque : faire le spectre de la solution initiale pour voir si absorbe à la longueur d'onde voulue.

#### 43 Manipulation imposée : Détermination de la teneur en eau de la margarine

- C'est quoi la margarine?
- A T ambiante elle est quasi liquide, que faire? Ajout d'acides gras
- Quelles type de fonction sur acide gras?  $\text{C}=\text{C}$  sur la chaîne
- Nombre de  $\text{C}=\text{C}$  influence sur  $T_{\text{fus}}$ ? Diminue quand le nombre de  $\text{C}=\text{C}$  augmente.
- Pourquoi on obtiendrait plus ou moins d'eau?
- Limites de cette méthode? Limiter au binaire alors que d'autres espèces présentes
- A quel point le considérer comme binaire est éloigné de la réalité? Ça va car seulement des acides gras et le reste est volatile.

#### 44 Diels-Alder (protocole Naia Annabelle)

- Pourquoi ces molécules sont intéressantes? Groupes électrodonneur sur diène et électroattracteur sur dienophile

- Comment vérifier que à reflux ? T et ébullition
- Reaction marcherait sans solvant ? Oui
- Role solvant ? Mettre en contact les réactifs
- En pratique qu'est ce qui fausse T ? Courant d'air, lavage à l'EtOH
- T la bonne permet de conclure ? On a pas les réactifs
- Qu'ajouter comme caractérisation ? IR-RMN
- H équivalents ? Non diastéréotopique
- Pourquoi ? Pas de plan de symétrie
- Vérification expérimentale sur la qualité des réactifs ? RMN, IR
- Peut être hydrolyse de l'ester ? Oui, on remarquerait la bande OH
- En quoi manip intéressante pour les élèves ? Suivi CCM
- Diels-Alder à quel niveau ? Quel moment ? 2<sup>ème</sup> année CPGE, fin d'année
- Point fort d'un TP Diels-Alder ? Partie informatique (orbitale, réactif, produit)
- Quel logiciel ? Hulus, Huckel electron pi, orbimol, hyperchem, spartam
- Que une HO et une BV à considérer ?
- Expérimentalement comment savoir quelle configuration obtenue ?
- Molécule chirale ? Oui mais on obtient un racémique
- Qu'est ce qu'on lave ?
- Sur que toutes les espèces révélées par lampe UV ? Oui : beaucoup conjugaison HO-BV proche
- Recristallisation technique que les étudiants doivent connaître ?
- A quoi sert la lavage au toluène ?
- Point ébullition toluène ?
- Plaque sur laquelle est pesée le produit ? Plaque poreuse
- Pic DMSO ?

#### 45 Séparation des pigments d'épinards (Chimie du petit déjeuner, Terrien, p.271 ; Florilège de chimie pratique, Daumarie, p.167)

- Pourquoi ce mélange là ? Pourquoi ces solvants ? Ethanol déshydrate, dichlo extrait les pigments
- Quel genre d'interaction avec la silice ? Liaison hydrogène et VdW
- Atomes impliqués dans les liaisons OH au niveau de la silice ? SiOH (O ou H)
- Qu'est ce qui se passe sur la CCM ? Capillarité, phénomène de remplacement
- Autres composés (hors silice) comme phase stationnaire ? Alumine
- Justifier hauteur de l'éluant
- Quel est le composé coloré qui n'a pas migré ?
- Pourquoi le mettre sur la paroi ?
- Comment avez vous fait en pratique pour monter la colonne ?
- Pourquoi pas tout déposer ? Migration pas homogène
- Risque de diluer le dépôt ? Séparation à commencé pour ce qui touche la silice. Pas pour le reste.
- Parler des 2 autres types de chromato : Exclusion stérique = séparation stérique : sert à avoir des masses, Echangeuse d'ions : électrostatique
- Expliquer couleur jaune du beta carotène et chlorophyle : conjugaison forte transition pi pi\* pour les deux
- Comment expliquer qu'on a 2 max d'adsorption ? 2 composés (beta carotène et chlorophyle)
- En terme pédagogique, vous le feriez à quel niveau ? L3 pour la technique de chromato sur colonne
- Comment faire avec des molécules non colorés ? CCM
- Quelles analyses ? CCM
- Comment restreindre l'analyse ? Faire des spots sur CCM et voir en UV
- Pourquoi ne pas mettre des UV sur la colonne ? Question sécurité
- Si on voulait récupérer chlorophyle comment faire ? Evaporer le solvant
- Comment vérifier la pureté des produits ? UV vis (pas pureté), indice de réfraction
- Utilité de la première extraction à l'éthanol ? Retire l'eau
- Pourquoi utilise-t-on le dichlo comme solvant d'extraction des deux pigments ? Car interaction apolaire (grandes chaînes apolaires)
- Pourquoi peut il être nécessaire d'utiliser MgSO4 ? Pour éliminer toute trace d'eau

- Pourquoi ne pas chauffer le bain de l'évaporateur rotatif? Parce que pigments fragiles
- Pourquoi enrober les piluliers dans du papier aluminium? Pour éviter la décomposition spontanée
- Eluant permettant une séparation sur colonne chromatographie? 40/60 (ether/acétate)
- Pourquoi utiliser l'aluminium? Acide de Lewis
- Qu'est ce qui justifie que la colonne va marcher? CCM
- Pourquoi utiliser l'alumine? Change les interactions (peut être pas acide)
- Quel type d'alumine? Basique
- Critère sur une CCM pour qu'une colonne se passe bien? Différence de  $r_f$  assez importante mais il faut que les deux puissent bouger et  $r_f$  pas trop élevé pour éviter que ce soit trop rapide
- Mot pour capacité de l'éluant à emporter le produit? Eliotropie
- Dans quel ordre on descend?
- Famille de molécule pour les beta carotène et chlorophyles? Terpène, organométallique
- Chlorophylle aromatique? Non
- Toujours fonctionnelle après? Non
- RMN? Non car pleins de produits.

Remarques : Craquelures dans la colonne peuvent être dues à un changement d'éluant. Composés photosensibles entourer les taches sur CCM Composé jaunes en dessous : carotène oxygéné Chlorophylle : complexe de métal + ligand chlorine

## 46 Dosage de l'acide acétique dans un vinaigre (Des expériences acide-base, Danielle Cachau Hereillat P259)

- Choix de la dilution? Test préalable pour avoir un volume équivalent relativement grand
- Sans ça, (test préalable), comment? Etiquette
- Dosage par quelle solution? NaOH
- Pourquoi acide oxalique pour titrer la soude? Solide pas hygroscopique : précis
- Dans le cadre du lycée, vous le feriez devant? (le titrage de la soude) non mais pas passé sous silence
- D'un point de vue pédagogique, vous montreriez les trois? Oui pour les comparer et voir les différences en terme d'incertitude
- Risque de voir pH/colorimétrie/conductimétrie? Peuvent se mélanger entre tous
- A quel moment on voit la conductimétrie? Mesure conductimétrie en terminale. Continu par un courant alternatif, trop lent : accumulation, trop rapide : capacité (platine platiné (plaque))
- Pourquoi étalonner le pH mètre? Si pas besoin de valeurs précises on a pas besoin. On étalonne pour avoir le  $pK_a$  etc.
- On s'attend à quoi pour l'évolution de la conductivité? On crée des ions  $CH_3CO_2^-$  et on ajoute  $Na^+$  donc conductivité augmente puis augmente plus car on ajoute  $OH^-$  et  $Na^+$  et  $OH^-$  a une conductivité plus grande que l'acétate.
- Pourquoi  $HO^-$  conductivité plus importante que les acétates? On transfère les  $H^+$  entre molécules d'eau
- Nom du phénomène? Mécanisme par saut de Grotthius
- Comment marche le pH mètre? Voltmètre avec potentiel en verre et ECS. Potentiel électrode en verre créer par la différence entre l'intérieur et l'extérieur d'une membrane de verre fine (potentiel de membrane)
- Domaine de fonctionnement de l'électrode de verre? entre  $pH=0,5$  jusqu'à  $pH=12$  : erreur alcaline
- Justification du choix de l'indicateur coloré? Phénophtaléine car au début  $pH$  déterminé par acide acétique/acétate donc  $pH=pK_a + \log(A/HA)$  et à la demi équivalence on a la même concentration des deux et  $pK_a$  acide acétique/acétate = 4.8 puis après l'équivalence dicté par  $HO^-/H_2O$  donc 14. En dessous de  $pH=8$  phénophtaléine incolore puis rose en basique.
- Pourquoi changement de couleur? Passe de acide à basique
- Quantité utilisé? Peu pour ne pas perturber le dosage (c'est une autre espèce chimique peut perturber le  $pH$ )
- Différence volume équivalent/ volume de fin de titrage? Volume équivalent théorique et volume de fin de titrage expérimental
- Aux volumes faibles : autre saut/rupture de pente : pourquoi? Dosage des ions  $H^+$  présent dans l'eau (autoprotolyse de l'eau)

- A pH=2, y a quoi comme espèce en solution ?  $\text{H}_3\text{O}^+$  (eq  $\text{H}_2\text{O}$ ) et acide partiellement dissocié
- Manière quantifié ses erreurs d'imprécisions ? Regressi le fait
- Pourquoi marqué AS ? Classe de verrerie
- Bilan sur les 3 méthodes ? Laquelle est la plus précise ? La plus précise est la méthode des tangentes (faire les pentes max et min) et erreurs sur regressi.

## 47 Silylation des alcools silylation du glucose (Drouin P238)

- Pourquoi choisir un mélange de 2 composés avec du Si ?
- A quoi ça sert de protéger toutes les fonctions alcools ? A rien, on peut en déprotéger une et pas les autres
- Dans le cas du glucose ?
- Ordre pour mettre les aiguilles ? Entrée avant sortie
- Expliquer comment faire une synthèse sous atmosphère inerte :
- Interet de degazer ? Evite surpression
- Quel problème si présence d'eau ? Réagit avec composé 1
- Formerait quoi ?
- Autre utilisation du HMDS ?
- pKa base ?
- Pourquoi la pyridine comme base et pas une autre ? Chlorure de pyridine précipite
- A quel niveau on pourrait faire cette manipulation ?
- Nom de l'équilibre entre les 2 formes du glucose ? Mutarotation
- Pourquoi la forme  $\beta$  est majoritaire dans la nature ? Effet anomérique et moment dipolaire plus grand
- Pourquoi ici  $\alpha$  majoritaire ?
- Comment on départage les pics  $\alpha$  et  $\beta$  en RMN ?
- Interet de protéger par un ether silylé ? Base, oxydant, réducteur
- Pourquoi ce groupement silylé et pas un autre ?
- Comment choisir le groupement protecteur ? Orthogonal aux autres, facile à déprotéger....
- Comment être sur que la réaction s'est passé ?
- Quelles seraient les fonctions protégées en premier ?
- Quelle technique de caractérisation pour vérifier que la réaction est finie ? Test de Lucas, permanganate
- Comment enlever la pyridine ? (Autre que évaporer ?)
- Trace de chloroforme : vient d'où ?
- Sattelites dues à quoi (RMN) ?
- Pourquoi le silicium ?
- D'autres avec réactivité intéressante ?

## 48 Réaction de Horner-Wadworth-Emons (Gruber P276)

- pKa du proton en  $\alpha$  du phosphore ? environ 10
- Pourquoi DMF ? Aprotique, capacité à dissocier les réactifs donc augmente la réactivité
- C'est quoi ?
- Comment on choisit un solvant ?
- Sous-produit ?
- Pourquoi c'est jaune ? Cinnamaldehyde/phosphate
- Pourquoi 1,2 eq de tBuOK ?
- Pourquoi on utilise le phosphore ?
- ODG énergie de P-O ?
- Risque retour d'eau ?
- Comment vérifier rapidement qu'il y a encore ou non du phosphore ?
- Méthode analytique ? RMN du phosphore
- Caractérisation du produit final ?
- Formation de l'alcène E, comment le vérifier ?
- Autre réactivités du phosphore ? Wittig,  $\text{PPh}_3$  bon ligand, Mitsunobu
- Pourquoi Tfus diminue si produit impure ?

- Pourquoi l'eau augmente T<sub>fus</sub> d'un composé solide? Energie de Koffler dissipée dans le changement d'état de l'eau
- Autre technique de purification? Recristallisation
- Interpretation des différents changements de couleur? Différentes molécules avec + ou moins de double liaison (Peut être sel de phosphonate aussi)
- Pourquoi faut il refroidir? Pourquoi boucher lors du refroidissement? Réaction acide/base exothermique, condensation donne eau
- Pourquoi fait on la réaction dans le DMF? Stabilise le carbanion, polaire (pouvoir dissociant donc plus réactif) / aprotique (augmente la nucléophilie)
- Pourquoi lave-t-on le produit avec de l'eau? Du méthanol froid? Pour enlever la base, puis aldéhyde car polaire

Remarques : Conditions qui augmente la réversibilité de la réaction augmente la proportion de E, Contrôle cinétique (T), Wittig classique avec ylure non stabilisé donne Z (orbitales + stérique)

Ici on utilise cette version car on obtient pas d'ylure de phosphine qui est dur à s'en débarasser. Réaction acide base avec alcoolate donne un ylure de phosphonate. (proton acide du phosphonate : pK<sub>a</sub>=13)

La HWE donne l'isomère E, contrôle stéréochimie. Phosphonate s'active facilement (avec base soluble, pas trop trop forte)

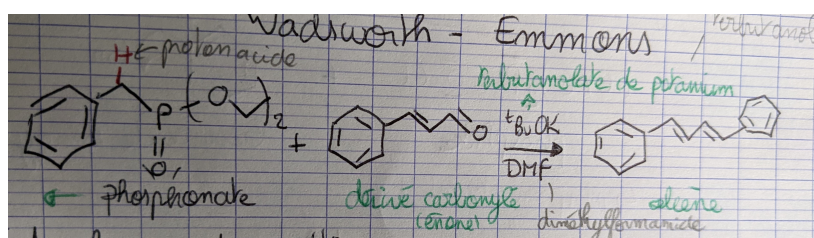


FIGURE 3

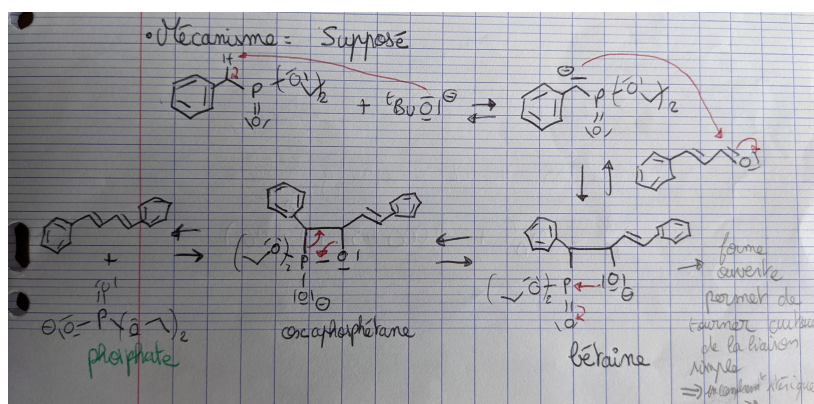


FIGURE 4

## 49 Manipulation imposée : Constante d'association de $[Ag(NH_3)_2]^+$

- Pourquoi mettre des gants?
- Pont salin coloré pourquoi?
- Faire attention à quoi pour un titrage?
- Comment faire un bon zero?
- Problème si il y a une bulle? Pas de volume constant
- Pourquoi cette concentration? Pour avoir un V<sub>eq</sub> grand
- Sources d'incertitudes? Concentration de la solution
- Comment faire pour verifier la concentration de la solution?
- Avec quoi?
- Pourquoi devient marron?
- Qu'est ce qu'il y a dans le becher?

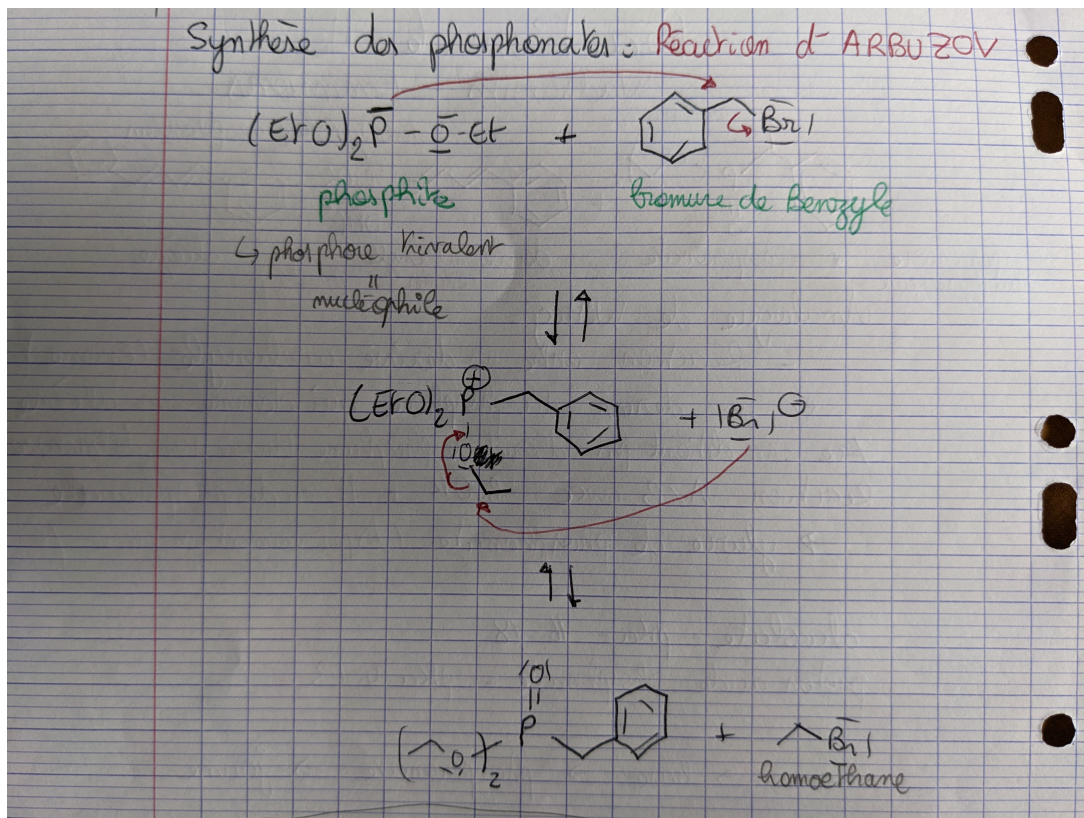


FIGURE 5

- Forme pas les autres complexe ?
- Dans quel sens varie le potentiel ? Nernst
- Petite goutte problème ? Non si cohérent
- Pourquoi rapprocher les points vers l'équilibre ?
- Courbe permet d'accéder à d'autre grandeur que la constante d'association ?
- Pourquoi solution faussée ?
- Complexe formé incolore, on s'y attends ?
- Couples oxydoreduction dans cette manip' ?
- Autre méthode de titrage ?
- Critère de selection d'une réaction de titrage ?

## 50 Détermination d'un coefficient de partage par RMN

- Autres techniques pour calculer le coefficient de partage ?
- Quelle filière ? IUT, 1ère année, BTS métiers de la chimie
- Fait à interval espacé ? Nop
- Avec quoi couplé cette manip ? Incertitude

## 51 Synthèse et titrage de la Javel Cachau Redox P338 et 391

- Choix de la tension ? 5-6 Volts assez grand pour que ça aille vite (et supérieur à la différence entre  $H_2/H^+$  et  $Cl^-/Cl_2$  et surtensions au cas où.
- Ici tension minimale à appliquer ? Pourquoi 4V ici ? Sacrifice rendement pour que ça aille plus vite
- Pourquoi générateur de tension plutôt que courant ? Mettre diagramme  $i=f(E)$  et dire que comme ça on est sûr d'être où il faut
- Quel chiffre quantitatif on cherche à la fin ? Rendement faradique
- Comment on aurait pu s'arranger pour avoir le rendement faradique facilement ? Imposer  $i$
- Comment on est certain de qui est l'anode et qui est la cathode ? Cathode branché sur - donc reçoit des électrons. Anode branché sur +.

- Degagement gazeux à l'anode, c'est quoi?  $O_2$
- Moyen de caractériser le  $Cl_2$ ? Papier iodo amidonné
- Coloré, quel type de transition? Due au  $Cl_2$ :  $\pi^* \sigma^*$  (voir diagramme orbitalaire  $Cl_2$ )
- Quels orbitales + hautes occupés pour les halogènes?  $Pi^*$
- Solution de KI à 15 %, important? 0,1 mol/L (15 g de KI dans 100g de solution) Voir dans remarques générales
- Propriété simple recherché pour la solution de KI? Excès
- Autre rôle de la solution de KI? Former  $I_3^-$  soluble dans l'eau (contrairement à  $I_2$ )
- Interet du large excès? Voir réponse avant
- Caractéristique de  $I_2$ ? Solubilité de  $I_2$ ? Insoluble
- Ajout d'acide: qu'est ce qui se passe dans le becher? Voir avec le diagramme E-pH mais on forme  $I_2$  (on avait avant formé  $I_3^-$  et  $Cl^-$ )
- Pourquoi cet acide? Parce que pas assez acide pour former  $Cl_2$  si il en reste (toxique)
- Bulle, que faire? Se mettre sous hotte (?)
- Nom du type de titrage? Indirect
- Avec quoi réagit l'empois d'amidon?  $I_2$  forme un complexe
- Structure de l'empois? Polymère de glucose
- Quoi en tirer en terme de conversion d'énergie? Revient à la quantité produite, rendement faradique + faire comparaison entre electrode
- D'où viennent les pertes? De la formation de  $O_2$
- Incertitudes?

## 52 Pile Daniell (Cachau redox P243), Mesplède

- Quelle masse? (de quoi?)
  - Quelle concentration dans la pile? 0.1 mol/L
  - Comment différencier à l'oeil sulfate de cuivre anhydre ou non? Anhydre blanc, hydraté bleu
  - d'où vient la couleur? Complexe
  - Quelle couleur pour le sulfate de cuivre anhydre? Blanc
  - Quelle réaction? Cathode réduction du cuivre donc on forme Cu, anode Zn on forme  $Zn^{2+}$
  - Etat standard des différentes espèces? Cu, Zn solide à T, P standard,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  solution à 1 M mais idéale
  - Ici enthalpie standard? Non
  - Du coup quoi? Enthalpie tout court
  - Meilleur choix entre mettre un volume précis en prélevant plusieurs fois ou imprécis mais Vimprécis? Hypothèse  $d=1$  (m précis)
  - Pourquoi éviter de pipetter dans la fiole jaugée? Risque de casse
  - Raison pour que le volume mis dans le calo soit si grand?
  - Justification choix des quantités?
  - Avantages/inconvénients de petite/grande quantité?
  - Exploitation de la manip, quel principe?
  - Qu'est ce que vous utilisez pour mesurer T?
  - Pourquoi thermocouple et pas thermomètre? Plus précis
  - Pourquoi secouer le calorimètre?
  - mA/h (batterie) qu'est ce que ça signifie?
- Remarques : Resistance pour avoir la caractéristique de la pile mais marche pas

## 53 Synthèse de l'acétate de vanilline

- Qu'est ce qu'un agent de transfert de phase?
- Coloration noir due à quoi?
- Filtration sur cellite, explication à des élèves?
- Quand on verse  $H_2SO_4$ , laiteux, pourquoi? Souffre colloïdale
- Solvant de substitution au dichlo?

NON AJOUTE

## 54 polymérisation radicalaire en émulsion du styrène (Drouin P190 et 79)

- Comment se déclencherait la polymérisation du polystyrène? Variation de T
- Inhibiteur fonctionne comment? Réagit avec radical styrène
- Que contiennent les différentes phases? Pour le traitement de l'inhibiteur : Styrène dans la phase orga et inhibiteur dans phase aqueuse
- Couleur? Changement des orbitales
- Concentration inhibiteur/styrène? Peu
- Pourquoi encore un lavage à l'eau? Deux lavages plus efficace qu'un (coefficient de partage)
- Pourquoi radicaux réactifs? Ils le sont pas tous, electron celibataire non apparié
- Ex radicaux donneur et attracteur d'électron? AIBN (donneur alkyl)
- AIBN stable? Bof (réactif) mais se forme
- Nom orbitale occupée par l'électron? SOMO
- RMN pourquoi on voit qu'un pic pour l'inhibiteur? Faible intensité
- Combien de pics attendus pour styrène? 6
- Pourquoi on en a plus? Début de polymérisation : chaîne
- Pourquoi cet amorceur? Solubilité, structure proche du tensioactif
- Interet initiateur plutot qu'un autre? Polymérisation emulsion : soluble dans l'eau
- Quantité exact de styrène importante? Joue sur grandeur des chaînes mais ODG suffisant (pas de caractérisation précise ici)
- Comment gerer la taille des polymères? En fonction de la concentration en tensioactifs
- Concentration micellaire critique à quelle T? C'est important? Oui augmente avec T mais ici on voit l'émulsion donc pas de problème
- Qu'est ce qui permet de dire qu'on a commencé la réaction? Diffusion (couleur bleu : diffusion de Rayleigh)
- Interet d'une taille contrôlée de polymère? Propriétés différentes
- A quoi ressemble le monomère du styrène?
- Utilité inhibiteur? Pour empêcher la polymerisation
- Commenter les teintes : rouge=radical, jaune=oligomère
- Pourquoi réactif incolore de base? Pas d'oligomère de base
- Nommer les différentes étapes d'une réaction radicalaire : amorçage, propagation, terminaison
- Comment s'assurer que la réaction est terminée? Prise en masse
- Diffusion de Mie ou Rayleigh? Les 2 (l'un après l'autre)
- Role saumure? Enleve eau dans polymère
- 2 type de synthèse, différence? Interet?
- Aucun contrôle sans AIBN? Contrôle sur quoi? Polydispersité, forme... avec solvant, quantités initiales.
- Méthode pour déterminer la masse molaire? Chromatographie d'exclusion stérique, viscosimètre...
- Pourquoi important de connaître la polydispersité? Car impose les propriétés
- Caractérisation polymère?
- De quoi dépend degré de polymerisation moyen? Synthèse (concentration, ratio initiateur)
- Etonnant de devoir ajouter un composé polaire?
- De quoi dépend l'interaction de type London? Distance, de la polarisabilité.

Remarque : Soude à 1 M déprotonne l'inhibiteur Marquer le monomère du styrène sur une fiche AIBN = azobisisobutyronitrile Saumure : destruction des micelles Eau : excès d'ion EtOH? Elimine l'eau (présechage) + trace tensioactif Radicalaire : réagit que avec ceux du mini réacteur qu'est la micelle Ballon : seul ratio : initiateur + monomère (+ on en déclenche en même temps + les chaînes seront courtes)

## 55 Etude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

- Difficultés potentielles de cette manipulation? Mesure pouvoir rotatoire
- Interet peda? Illustre polarimètre, cinétique + bio
- Qu'est ce que vous changeriez?
- Catalyseur apparait dans la loi de vitesse? Loi de vitesse différentes mais ordre global souvent le même car mécanisme différent

## 56 Corey Bakshi Shibata (Drouin p98)

- Quelle quantité de proline ? 1,6 eq
- A quoi elle sert ? Complexe avec le borane : induit la chiralité
- A la fin on récupère quoi ? Alcool
- Problème de tout faire passer d'un coup ? On perd du produit
- Solvants ? THF et toluène
- Emulsion régulière avec THF ? Doublet libre mène a des interactions donc oui
- Emulsion eau THF ? Réponse d'avant
- Critère d'émulsion ? Densités proches
- Détermination expérimentalement nombre d'extraction nécessaire ? CCM phase orga
- Mécanisme séparation sur CCM ? Selon les interactions avec la silice protique polaire et phénomène de remplacement
- Sur quoi ça joue d'en mettre trop ? Forme une trainée
- Pourquoi laisser "chauffer" la lampe ? Pour qu'elle soit stable en terme de longueur d'onde
- Consigne de sécurité ? Quel niveau ? Borane s'enflamme donc attention à l'eau, atmosphère inerte donc aiguille donc dangereux
- Principe fonctionnement réfractomètre ? 2 prismes + produits : Snell Descartes, + selection longueur d'onde avec filtre
- Technique de caractérisation pour trouver l'eau ? CCM FAUX car eau absorbe pas en UV
- En RMN différents produit/réactif ? Un H en plus (hors celui de l'alcool qui est labile)

## 57 Synthèse et dédoublement d'un mélange racémique d'un complexe $Ni(Phen)_3^{2+}$ (Girard)

- Pourquoi nichel et tartrates s'associent ? Forme un complexe avec un environnement octaédrique et complexe à 18 electrons (8 electrons pour  $Ni^{2+}$  et ligands L 2 electrons par N)
- Complexe avec orthophenantroline de base, est ce qu'on peut encore parler d'énantiomères ? Non
- Définir énantiomère/ Diastéréoisomères ? L'énantiométrie est une propriété de certaines molécules stéréoisomères, dont deux des isomères sont l'image l'un de l'autre dans un miroir plan, mais ne sont pas superposables
- Couleur ? Transition d-d
- Pourquoi ça précipite ? On a formé deux dia donc interactions/propriétés différentes (LH de même nature, peut être moment dipolaire)
- Différence macroscopique entre + et - ? Non
- Solvant pour blanc ? Acétone

## 58 Manipulation imposée : Diels-Alder (NAIA et Annabelle)

- Produit dicté par l'eq ou cinétique ? Contrôle cinétique
- Selectivité ? Regioselectivité, stéréoselectivité (endo) et pas d'énantioselectivité - Diastéréoselectivité
- En condition thermo ? 50/50
- Solvant ? Aprotique polaire (affinité avec produit)
- Autre molécule produit minoritaire ? Approche exo
- Quel est le cycle le plus stable ? Groupe en position équatorial
- Cas contrôle cinétique, comment trouver la régioselectivité ?
- Combien de temps à l'étuve ?
- Pourquoi on met à l'étuve ?
- Apport de l'anhydride ?
- Technique pour prouver qu'on a l'un et pas l'autre ? RMN

## 59 Formation d'une sonde fluorescente par réduction de l'anthrone en anthracène (Gruber P287)

- A quoi sert le Cu ? Cocatalyseur
- Zn ? Reducteur car en excès (ou Zn réduit Cu)
- Ajout de HCl formation de ? H<sub>2</sub> (suivi de réaction)
- Pourquoi essorage à EtOH et pas toluène ? Pour secher le produit
- D'où vient la fluorescence de l'anthracène ? Conjugaison
- Comment éviter que tout passe ? Fritté
- Pourquoi couper l'eau ? Maximiser contact produit - solvant
- Comment faire si on ne connaît pas T<sub>fus</sub> ? 1er passage rapide puis deuxième plus précis
- Pourquoi  $(n/n_{ref})^2$  dans la formule ? Car réfraction
- Toxicité cyclohexane ? Ça va
- Hexane ? terrible
- $\lambda$  supérieur pour fluorescence % à l'absorption, normal ? Oui energie plus faible
- Pourquoi plusieurs bandes ? Transition vibronique
- Explication bande plus ou moins large ?
- Quelles sont les transitions ?
- C'est quoi le rendement quantique ? Quantifie le nombre de photons émis sur ceux absorbés
- Ce qui est pas émis devient quoi ? Processus non radiatif (vibration)
- La molécule reste excité ? Non
- définition aromaticité ? Huckel : nombre d'électrons
- Quelles propriétés ? Cyclique plan doubles liaisons conjuguées
- Pour analyser composés aromatique ? Bien visible en RMN (protons à 7 ppm)
- Pourquoi soude ? Déprotone réactif
- pKa ? 15/20 car base conjuguée stabilisée par délocalisation
- Aromatique toxique ? Oui car plan donc s'insère dans ADN
- Type d'interaction avec ADN ? Pi stacking avec base azoté (intercalant ADN)
- Pourquoi cyclohexane CCM ? Apolaire et aprotique (comme produit)
- Eluant ? Mélange cyclo/diethylether

Remarques protocole : prendre un tricol, besoin de plus de 30 minutes de chauffage, HCl dans le ballon pas sur le filtre, CCM marche bien

## 60 Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or par la méthode de Turkévitch (BUP 107 P327)

- Pourquoi dilution par 10 ? Permet d'avoir des valeurs d'absorbance cohérente
- Valeur limite spectro ? 1 car logarithmique
- Technique pour être sûr d'avoir les ions à la surface de la nanoparticule ? IR, potentiel zeta
- Autre méthode ? ATG
- Cuves en plastique ou autre ? Plastique car on est dans l'eau
- Condition plastique ? Eau et visible (pas UV)
- Possible de faire des nanoparticules qui émettent ? Oui quantum dot
- Définition matériau ? Destiné à une application
- Mais moléc médicinale matériau ? Doit avoir une forme macro ; Notion d'assemblage d'entité
- Role tensioactif ? Citrate de sodium à la fois reducteur et stabilisant donc permet le controle de la taille des particules
- Pourquoi selon la quantité de citrate ça change la forme ? Selon la quant
- Role du sel ? Augmente la force ionique
- Taille seule propriété physique qui influe sur la longueur d'onde d'absorption ? Non aussi forme
- On passe à particule 2D, qu'est ce qu'on attend sur les propriétés ? Dédoublment des pics
- Plus simple de faire des sphériques ? Dépend de la synthèse
- Différence nanoparticule de C ou d'or en propriété elec ? Or bon conducteur (car
- Effet coucher de soleil, quel type ? Diffusion
- Explication forme du spectre ? Bandes larges car taille pas parfaitement uniforme

- Méthode pour donner la taille ? Microscope elec, DLS
- Modèle pour tracer la droite  $\max(\lambda)=f(\text{taille})$  ? MiePlot qui se base sur la théorie de Mie : diffusion d'une onde electromag.
- Qu'est ce qui étudie l'effet plasmon dans un objet connue ? Vitrail
- Pour forcer l'agregation des particules comment on ferait ? Centrifugation, ajout d'antisolvant (destabilise l'interaction solvant - particule) mais attention pas vraiment un solvant.
- Autre méthode analyse ? ATG, voltacyclique, physisorption N2
- Autre type de matériau inorga ? Composites/hybrides/résines/céramiques
- Utilisation en catalyse ? Bien par petite taille (portion des atomes en surface augmente) et photocatalyse (plasmodique)
- Nom pour diversité de taille ? polydispersité (pour polymère) sinon dispersion
- On peut combiner orga/inorga pour faire de nouveau matériau ? Oui
- Type de lampe ? Tungstène halogène (vis) et deutérium (UV)
- Diffusion gène absorption ? Oui mais ligne de base corrige
- Stabilité suspension colloïdale ? Durée ?

Remarque : Solution 2 plus grosses car moins de stabilisant ; Attention ici spectre d'extinction : absorption + diffusion Solution de citrate : 500 mg de citrate dans 50 mL d'eau Laver la verrerie avant avec  $HNO_3$

## 61 Manip imposée : Tracé du diagramme binaire durène-phénanthrène (JCE, vol 78, n°7 P961)

- Utilisation diagramme binaire ? Rationnalisation nombre de paliers
- Montage Absorption, Emission, Diffusion (MC5)

## 62 Détermination du pourcentage d'ionisation de polyacrylate (BUP)

- Pourquoi pas faire un titrage par NaOH ? Car peut saponifier les chaines ester du polymère
- Comment on synthétise le polymère ? Anionique (différente manière)
- Interaction pour asorber l'eau ? Electrostatique
- Role du sel ? Creer de l'espace, écarte les chaines
- Autres réaction avec polymère qu'A/B ? Saponification
- Genant ? Oui (mais que les réticulations pas le polymère en soit)
- Polymère utilisé dans les couches, risques ? Irritant
- Principe du titrage (pour élèves) ? Pourquoi passe du bleu au jaune ? Titrage en retour. On passe d'un pH basique à acide (en dessous de 8) car couple prédominant passe de  $OH^-$  à  $H_3O^+$
- Pourquoi faire colorimétrique et pas pHmétrique ? pHmétrique bof car visqueux donc fixe les saletés sur electrode mais en théorie oui
- Autres méthodes ? Conductimétrique bof car diffuse peu
- Alternative pour cette réaction ?
- Lien protonation et absorption ? Si déprotonné absorbe plus car plus de répulsion entre chaine qui va donc vouloir absorber de l'eau
- Dureté, élasticité, quoi d'autres comme propriétés ? Tacticité chimique

Capable d'absorber plusieurs centaines de fois leurs masses en eau. Les polyacrylates ont été synthétisés par KERN selon une polymérisation par voie thermique de l'acide acrylique et du divinylbenzène en solution aqueuse. PUIS photochimique. Absorption dépend de la densité de charge de polymère, reticulation, force ionique du liquide absorbé.

pKa acide carboxylique entre 4 et 5.

## 63 Dédoublage du binaphtol (Drouin P396)

- Appartient à quelle famille ? Le réactif chiral (1)
- Pas d'interaction entre S et (1)
- Différence de solubilité joue sur l'équilibre ? Oui
- Pourquoi quand on met de l'acétate d'éthyle ça ressolubilise ? Casse l'interaction avec HCl

- Comment s'appelle la pyridine ? Azine
- Pourquoi changer de solvant ? Car acétonitril et eau miscible : pas séparable
- Différence acetal d'éthyl et acetonitrile ?  $\epsilon$  et polarité
- Différence énantiomère/ molécules chirales ? Pas superposables à son image
- Strictement même rf pour énatio ? Non
- Enantiomère ont toujours propriétés physique différentes ? Sauf réaction avec composés chirals
- Chiralité axial, toujours le cas ? Les autres ? Planaire, centrale, helicoïdale
- Pourquoi (R) précipite ? Dia donc propriete physique différente
- Pourquoi concentration précise ? Loi de Biot
- Technique pour montrer qu'on a (R) ou (S) ? RMN, HPLC chiral, CPV chiral

## 64 Synthèse de Michael enantioselective (JCE) - PAS VOTER

- Régiosélectivité, énantioselectivité, outil pour le visualiser ? Orbitales
- $\text{LiAlH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Li}(\text{OH})$
- Autre réactif avec même type de régioselectivité ? Organocuprate (HSAB)
- Types d'interaction avec silice ou alumine ?
- Comment on se débarrasse du malonate d'éthyl ? Pas colonne

## 65 Influence de la précipitation sur le potentiel d'électrode du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ (Cachau Redox P240)

- Pourquoi cette manipulation ? Solubilité élevée et sel en phase aqueuse
- Important de faire une dilution précise ? Permet de verifier la linéarité
- Risque d'avoir un pont salin trop grand ? Pas de courant qui passe, R trop grand
- Si on inverse les bechers ?  $\Delta E < 0$
- Pourquoi la solution se trouble après ajout de  $\text{HNO}_3$  ? Diffusion de Mie /opalescence/ effet soleil couchant
- Précipité blanc qui devient noir problème pour la manip ? Non échelle trop courte
- Information de  $K_s$  sur solubilité réelle ? C'est la même
- Sources d'erreurs sur cette manip ? Calcul avec GUM : concentration des solutions
- Mesure de  $K_s$  par un dosage ? Pas ici  $K_s$  trop grand + on a d'échantillon + coeff de corrélation augmente (moins d'erreur stat)

## 66 Réduction diastéréosélectives du camphre à l'aide d'hydrures (Drouin)

Version avec L-séléctride P104 :

- Pourquoi travaille-t-on à  $0^\circ\text{C}$  et sous azote ? L-selectride inflammable
- Pourquoi utilise-t-on un bain glace-eau et pas juste un bain de glace ? Pour immerger plus
- Quelle est l'utilité de chacun des deux ajouts (soude puis eau oxygéné) ? Neutraliser  $\text{O}^-$  formé et  $\text{H}^+$  restant
- Comment déterminer quelle est la phase organique ? Pourquoi ajoute-on du diethyl éther pour la séparation et non pas du THF ? Test de la goutte d'eau
- Pourquoi utilise t on une solution saturée de chlorure de sodium ? Faire partir les dernières trace d'eau
- Test caractéristique des cétones pourrait mettre en évidence la disparition totale du camphre ? DNPH
- Quelle est la face du camphre la plus encombrée ? Supérieur, exo donc attaque en endo
- Quel serait donc le produit majoritaire ? Exo (on prend en compte le OH et pas H)
- Quelle est la différence entre pouvoir rotatoire spécifique et pouvoir rotatoire ? pouvoir rotatoire dépend de la concentration pas pouvoir rotatoire spécifique
- Ou est ce qu'on trouve du camphre dans la vie de tout les jours ? Pharmaceutique

Version avec borohydrure de sodium P101 :

- Risque  $\text{MeOH}$  ? Cécité
- Pourquoi pas utiliser l' $\text{EtOH}$  si moins toxique ? Cinétique

- Faire deux grandes catégories pour le matériel ? Equipement de protection individuel et collectif (EPI et EPC)
- Ajout à la spatule, moyen mieux vu que exothermique ? Même chose mais plus doucement ( ?)
- Si la réaction s'emballe 1er reflexe ? Fermer la hotte + sortir de la salle
- Risque ether de pétrole ? Peut provoquer somnolence ou vertiges. Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. En raison du coefficient de distribution n-octanol/eau, l'accumulation dans les organismes est possible
- $FP < 30^{\circ}C$ , qu'est ce que ça veut dire ? Point éclair
- Risque des alcanes ? Inflammable
- Qu'est ce que l'ether de pétrole ? Mélange d'alcane
- Différence point éclair et point d'autoinflammation ? Le point d'éclair ou point d'inflammabilité (en anglais : flash point) correspond à la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique telle qu'une flamme pilote, mais pas suffisamment pour que la combustion s'entretienne d'elle-même (pour ceci, il faut atteindre le point d'inflammation). Si l'inflammation ne nécessite pas de flamme pilote, on parle alors d'auto-inflammation. Le point d'éclair est inférieur au point d'inflammation qui est à son tour inférieur au point d'auto-inflammation.
- Ether de pétrole particulier ? Point éclair bas
- Qui approche le plus du visible camphre ou bornéol ? Camphre (plus "conjugué")
- Tétrahydroborure de sodium pas soluble donc on ajoute de l'eau glacée, pourquoi ?
- Lampe UV risque ? Peau et yeux
- Révélation permanganate risque ? Si on chauffe peut s'emballer
- Alternative au dichlo ? Cyclohexane
- Cyclohexane moins risqué vis à vis de quel risque ? Pas cancerigène
- Pourquoi ? Dichlo CMR
- Différence cancerigène/mutagène ? Cancerigène : provoque un cancer, mutagène : provoque des mutations dans l'ADN
- Risque surpression ? Avec lycéen ? explosion
- Important de contrôler le volume mis pour l'extraction ? Oui, pour réduire la quantité de déchet
- Permanganate volatile ? Non car ion
- Qu'est ce qu'on obtient sur on laisse des semaines ?  $KMnO_4$  solide + eau évaporée
- Pourquoi ce n'est pas possible d'utiliser tout les hydrures du bore ? Lequel est le plus réactif ?  $NaBH_4$ ... Plus réactif par conjugaison :  $NaB(OMe)H_3$  et moins réactifs (stérique) :  $NaB(OMe)_3H$
- Pourquoi on travail à  $0^{\circ}C$  ? Car si plus la réaction suivante avec le méthanol est possible (forme H2)
- Si il reste du camphre pose problème ?
- $NaHCO_3$ , à quoi il correspond ? Acide ou base : papier pH. (agent neutralisant)
- pKa sel de bore ? pKa élevé (10-20)
- Quel espèce du bore on obtient à la fin ?  $NaB(OMe)_2(OH)_2$  surement
- Après traitement ?  $B(OH)_4^-$

Remarque : Eluant : ether de pétrole / acetate d'ethyl (80/20) On peut mettre un réfrigérant à air pour éviter les reflux si ça s'emballe ou non car peu de risque

On obtient majoritairement l'isobornéol (OH vers le haut) et pas le borneol. En CPV (logiciel : postrun) : isobornéol puis bornéol. Si on voulait le savoir expérimentalement : les injecter séparément. Valable que avec des structures proches ou faire un étalonnage.

Comportement pulvérulent : le sel se balade à l'intérieur

$NaBH_4$  : tétrahydroborate de sodium Pour justifier que c'est un dia : Plusieurs  $C^*$  et on en change qu'un seul Epimère : 2 molécules qui diffèrent par la configuration d'un seul centre stéréogène.

Mécanisme :

Justification de l'hydrure de Bore utilisé :

Pourquoi on travail à  $0^{\circ}C$  ? Car si plus la réaction suivante avec le méthanol est possible :  $NaBH_4 + H_2O : H_2 + NaBH_3(OH)$  Avec  $LiAlH_4$  dans le THF mais hydrolyse en +.

On a une approche selon l'angle de Burgi Dunitz :  $BV = \pi^*CO$

CCM : 95/5 ether de petrole/ acetate d'ethyle, révéler avec  $MnO_4$  donne tache jaune :  $MnO_2$ .

Approche exo défavorisé par gêne stérique (approche endo, par en dessous privilégié)

Réaction stéréosélective : réaction qui abouti préférentiellement à un (ou plusieurs) stéréoisomères parmi d'autres. (on obtient pas tout les stéréoisomères) ICI elle est diastéréosélective car on a des dia. à la fin.

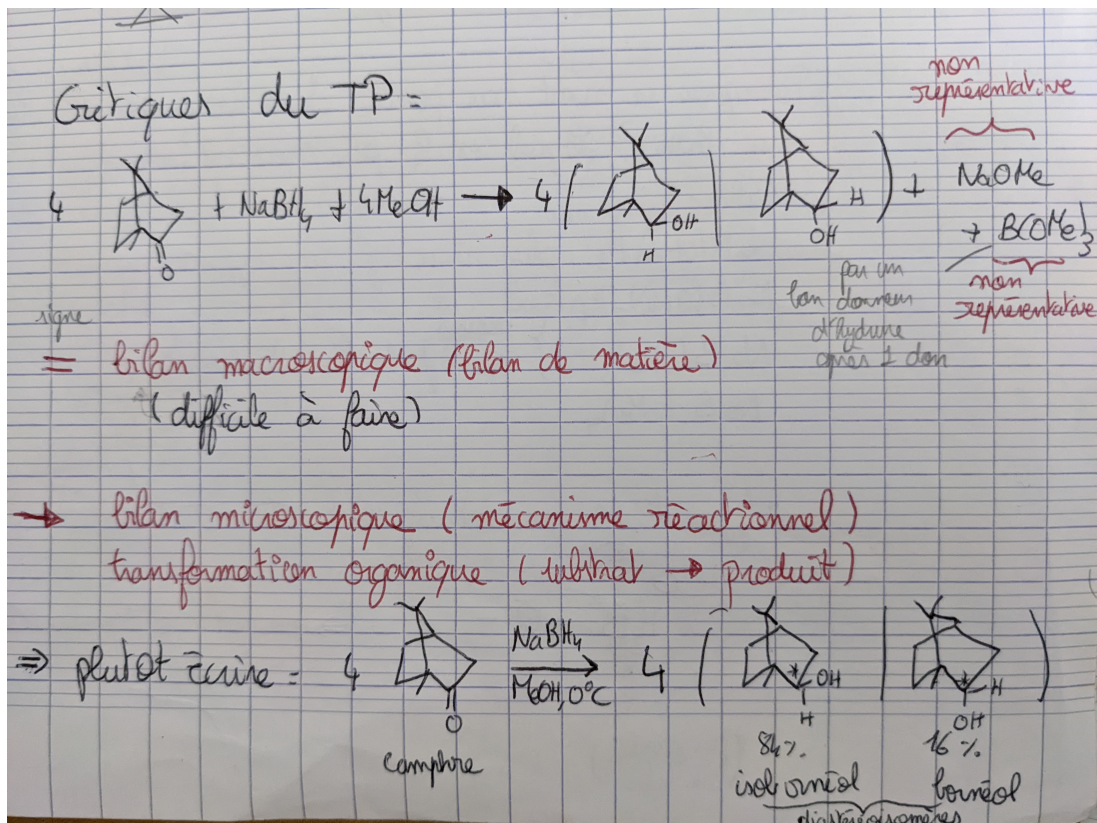


FIGURE 6 – Façon d'écrire, équilibre microscopique

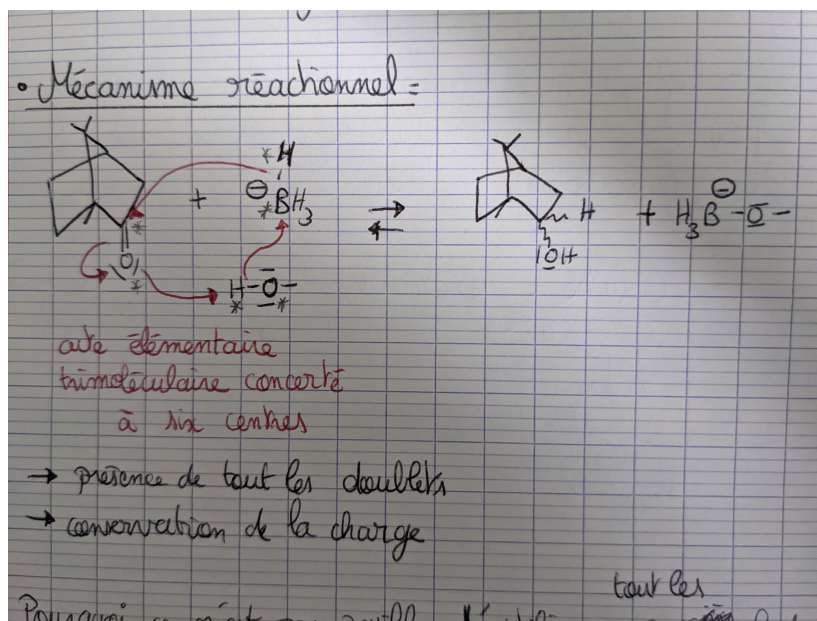


FIGURE 7

Séréosélective : on se concentre sur les produit. Réaction stéréospécifique : si la stéréochimie du substrat (substrat donne produit) influence celle des produits.

Réaction énantiospécifique car si on prend l'énantio du camphe on obtient les énantio des produits. ICI elle est ENANTIOSPECIFIQUE.

On peut mettre un réfrigérant à air pour éviter les reflux si ça s'emballé ou non car peu de risque Graisse : plus étanche mais risque de pollution Epimère : deux molécules qui diffèrent par la configuration d'un seul centre stéréogène Deux types d'orbitales atomiques qui interagissent :  $\sigma$  et  $\sigma^*$  (conjugaison s de H et p du B), l'indice de liaison de BH est diminuer par l'hyperconjugaison entre B et O. Approche endo favorisée

Réaction stéréosélective : réaction qui abouti préférentiellement à un (ou plusieurs) stéréoisomères parmi d'autres (on se concentre sur les produits) ici diastéréosélective

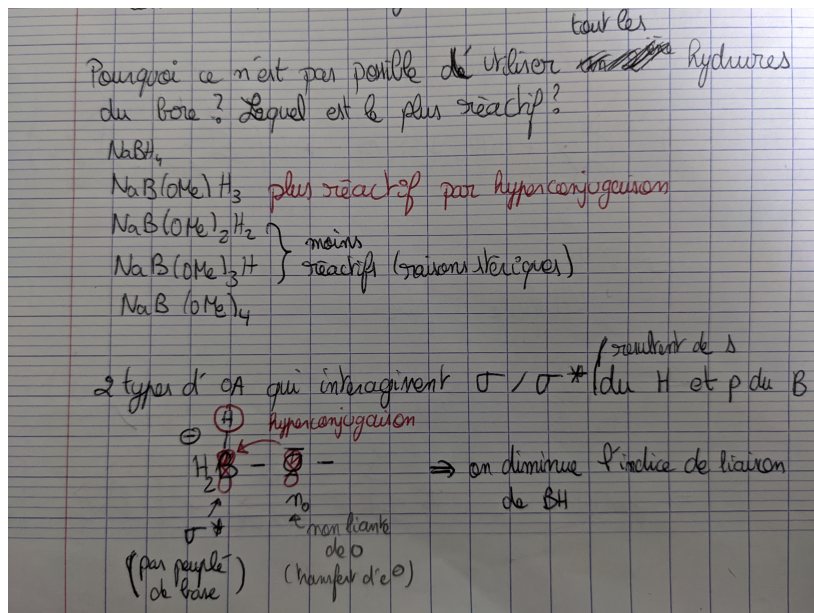


FIGURE 8

Réaction stéréospécifique : Si la stéréochimie du substrat influence celle des produits Ici énantiospécifique car si on prend l'énantio du camphre on obtient les énantio des produits

Formule pour déterminer la proportion d'iso :

$$x_{iso} = \left( \frac{\alpha}{IC_{tot}} - [\alpha_{bor}] \right) \frac{1}{[\alpha_{iso}] - [\alpha_{bor}]}$$

## 67 Synthèse et titrage d'un organomagnésien (Gruber P379)

- Gaz formé pour  $\text{RMgX} + \text{acide}$  ?
  - Grave d'être en milieu acide ? Hydrolyse le  $\text{RMgX}$
  - Pourquoi attaque 1-2 plutôt que 1-4 ? Mou/mou Dur/dur (contrôle de charge et pas orbitaire)
  - Pourquoi  $\text{NaCl}$  présechage alors que déjà hydrogencarbonate ?  $\text{NaCl}$  saturé permet d'être neutre, hydrogencarbonate : passe d'acide à base faible
  - Comment faire cette manipulation avec une classe ?
  - Genant si on met 2 fois moins de solvant ? Non tant que tout est immergé
  - Phase où l'acide de Lewis entre en jeu ? Solvant stabilise (mais sinon non)
  - Est ce que c'est pas une réaction redox ? Si ( $\text{Mg}(0)$  donne  $\text{Mg}^{2+}$ )
  - Trouble due à quoi ? Réaction acido basique : formation de magnésie
  - Comment on choisit le nombre d'équivalent ?  $\text{Mg}$  en léger excès
  - Pourquoi pas 2 équivalents ? Sécurité
  - Risque si en grand excès en synthèse ? Double addition 1,2 et 1,4
- Remarque : solvant acide de Lewis  $\text{RMgX} + \text{eau}$  donne alcane

## 68 Lactonisation de Bayer Villiger

- En CCM ?  $\text{Mcpba}$  serait resté en bas et acide associé car liaison H, cétone moins polaire que l'autre montre plus
  - Pourquoi utiliser les sulfites ?
  - Pourquoi 2 eq de  $\text{mcpba}$  ? Pas pure plus instable : pour être sûre d'en avoir
  - Commenter d'un point de vue chimie verte ? Mauvaise économie d'atome, solvant en moins
  - A quoi sert le solvants ? Température (absorbe la T et la fixe reflux), mise en contact
  - Utilisation erlen/becher pour extraction ?
  - Intérêt de faire des lactones ? Précurseur de chimie des polymères
- Hydrogencarbonate prendre un erlen, ne jamais utiliser d'hexane (cyclohexane ou éther de pétrole)

## 69 Détermination de la composition d'un laiton - Barilero P13

- Dissolution de Zn/Cu ? Oxydation
- Comment faire cette dissolution ? Avec thiosulfate dans une fiole de garde et réfrigérant
- Cohérent max à 800 nm et apparait bleu ? oui (absorbe rouge)
- Coeff d'extinction molaire ?
- Utilisation courante EDTA ? NET dosage dureté de l'eau, présent dans le savon
- Pourquoi modélisation affine ou linéaire ? Affine car peut être erreur systématique + problème de blanc si b très grand
- Tamponné ? Oui pH=5
- Nom NO ? Monoxyde d'azote
- Qu'est ce qui justifie la toxicité du NO ? C'est un radical, s'attache à l'hémoglobine et se détache pas (mais attention il nous en faut un peu quand même)
- Risque NO<sub>2</sub> ? Réagit avec eau dans les poumons et forme de l'acide.
- Important d'agiter ? Oui pour mettre en contact les réactifs
- Pourquoi HNO<sub>3</sub> et pas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ? Acide ET oxydant
- 2 fioles, efficacité de la 2ième ? A l'air de moins servir car moins de couleur
- Couleur jaune thiosulfate ? Non incolore
- Dans quel sens on fait pour arreter et recuperer le produit ? Commence par ouvrir à gauche
- Mécanisme implosion ? Sous pression aspire les gaz donc chauffe : implosion (et quand les gaz sont aspiré créé une surpression donc explosion)
- Gestion des déchets ? Acido basique
- On met acide et base ensemble ? Non (exoT)
- Dechet solides ? Poubelle
- Autre type de déchets pas liés à des produits chimiques ? Dechet electronique, DIB : déchet industriel banal
- Cu et Zn même toxicité ? Empoisonnement métaux lourds : remplace les alcalino terreux (prot, terminaison nerveuse) (Hg, Pb, Cd). On utilise EDTA pour complexer
- Documents reglementaires à avoir dans un établissement ? Registres
- Personnes avec roles spéciaux en cas de risques ? Techniciens

Remarques : Attention peut contenir d'autres métaux Utilisation de gardes : thiosulfate, soude, anti retour (soude pour NO qui forme HNO<sub>3</sub>) Pour arreter : spetum puis percer

## 70 Détermination de la CMC du SDS - Fosset P391

- Que veux dire S du SDS ? Sodium dodecyl sulfide
- C'est quoi un tensioactif ? Un tensioactif ou agent de surface (surfactant en anglais) est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles
- Comment on sait que c'est homogène ? A l'oeil
- Dangereux le SDS ? Non, présent dans les savons
- Comment savoir qu'on est au dessus de la CMC ? Bulles qui se forme
- Définition CMC ? Concentration à laquelle on forme la 1ère micelle
- Ecrire les lois utilisés : loi de Kohlrauch, loi de Fick
- Pourquoi dépend de T et du récipient ? T car si T assez grand peut compenser l'énergie de surface
- Qu'est ce qui impact la conductivité ? Force ionique, espèces...

Remarques : peu agiter et faire des incertitudes de type A Ecrire les lois utilisés : loi de Kohlrauch, loi de Fick Attention la CMC dépend de T : doit être supérieur ou inférieur à T de Krafft

## 71 Nanoparticules d'argent BUP

- C'est quoi le mécanisme de croissance ? Modèle formation de nanoparticule ? Mécanisme de formation de Oswald : Germination, croissance ( $C_{germes}$  en fonction du temps augmente puis diminue après le pic de nucléation)
- Pourquoi on a pas une cmc ? Ce sont pas des amphiphiles il forme pas de micelles

- Nom point de démarrage? Point de nucléation
- Comment une taille change une longueur d'onde? Phénomène de résonance Plasmon
- Comment mesurer la taille de la particule? Spectro elec, DLS, ...
- Marche avec toutes les nanoparticules? Métalliques
- Role Br-? AgBr à l'interface : bloque la croissance
- Pas des couleurs stables? On peut les stabiliser
- Comment? Stabilisant + figé en gel
- A quoi sert H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>? pour la forme
- Solution? Non suspension colloïdale
- Eau c'est quoi? Phase liquide dispersante
- Différence avec ce qui est montré avant? Technique de caractérisation différentes, composés métalliques et non amphiphile
- Solution limpide ici, pourquoi lait pas limpide? Dépend de la taille : diffusion
- Types de diffusion? Rayleigh (petites particules 10aine de nanomètre,  $\lambda$  puissance -4) et Mie (plus grosse : 0,1 à 10 fois la longueur d'onde)
- Intensité diffusée en fonction des longueurs d'ondes? Mie
- Dans quel cycle? 1ère L1
- Pourquoi porter des gants? Ox/Red puissant
- Problème de AgNO<sub>3</sub>? Comburant, corrosif, toxique

## 72 Manip qualitative

- Explication clou courbé? On a des défauts dans le plan cristallin donc moins de coordination donc plus facile d'y accéder
- De base où est travaillé le clou? Au bout (pour donner la forme)

Remarque : le gel peut ne pas bien prendre car trop chaud Phénophtaléine devient rose en milieu basique  
Attention des fois clous protégés Pour montrer les défauts pour clou courbé : mettre des coups de tenailles.

## 73 Potentiel de Flade (Fosset P283, Cachau Redox P268)

- Pourquoi taille de la contre électrode importante? Pas qu'elle soit limitante pour i
- Rôle électrolyte support? Fixer la force ionique et mettre des ions de la solution (transport du courant)
- Concentration en HNO<sub>3</sub>? Environs 6 mol/L
- Pourquoi fixer la force ionique? 1 seul mode de transport (migration)
- Conséquence vitesse de balayage? Dépend de la vitesse du phénomène qu'on veut observer
- Importance d'agiter? Doit pas trop agiter pour pas être en convection forcée
- Définition potentiel de Flade? Au max du pic ou en bas (potentiel dit critique (noté Ecrit et appelé potentiel de flade) où on observe une chute drastique du courant de dissolution)
- Comment changement de surface déplace un potentiel? Pleins de défauts puis on fait et défait les même chose 1er mieux passivé
- Qu'indique la pente à l'origine? Protection du fer (par oxyde de fer)
- Qu'est ce que tu corrodes? Surface
- A priori on devrait réduire l'eau? Non surtension sur fer
- Potentiel de Flade modélisable? Non
- Quand on plonge dans l'acide nitrique on passive, comment? Couche de passivation (on a pas que oxyde)
- Qu'est ce qui se passe si on immerge moins le clou? i diminue

## 74 Courbe d'Evans Fe/Zn (Fosset P281)

- Pourquoi le potentiel d'électrode positif pour Zn et plus élevé que celui du fer? Logique? Non
- Potentiel de corrosion correspond à quoi? Contact entre les deux métaux? On court circuité pour vérifier ou on les met en contact

Remarque : 20 mA de corrosion, beaucoup. Remarque : ne pas faire dans une fiole jaugée Relier à une vitesse d'usure

## 75 Diagramme E-pH du fer

- Point de vue peda mieux? Electrode de verre + ECS
- Comment on voit la diff absorption/diffusion? Lumière direct ou indirect
- Couleur?  $\text{Fe}^{3+}$  avec beaucoup de base  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  puis  $\text{Fe}^{3+}$  puis  $\text{Fe}^{2+}$

## 76 Constante de partage du $I_2$ (Daumarie P125)

- ODG solubilité de l'iode dans l'eau?  $s = 0,330 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
  - Quantité iodure de potassium importante? Non
  - Pourquoi ajouté  $I^-$ ? Former  $I_3^-$  et ainsi pousser  $I_2$  en phase aqueuse
  - couleur violette due à quelle transition? Transition  $\pi^* \sigma^*$
  - Qu'est ce qui est opaque? solide
  - Lequel?  $I_2$
  - Précaution à prendre? Sous hotte car se sublime, gant
  - Pourquoi prélever 50 et pas 5 mL? Incertitudes
- Remarque : manip à faire sous hotte

## 77 Synthèse d'une silice mésoporeuse

- Combien de site réactif % à celui d'avant? 4 à la place d'1
- Impact sur la réaction?
- Pourquoi ça mousse? Présence de CTAB
- Comment on trouve la taille de cette silice? Quantité de matière
- Tailles des pores? Tensioactifs
- Nom synthèse silice mise en oeuvre? Sol-Gel
- Polymère inorga hyper-utilisé? Verre
- Problématique si il reste du CTAB?
- Comment s'en débarrasser? Calcination possible car polymère inorga
- Autres liaisons responsables en IR?
- Matériau cristallin? Amorphe? Existe? Il existe des polymères qui présente une cristallinité ici amorphe.
- Utilité nitrate d'argent?

## 78 Synthèse eau de Javel

- Choix des electrodes et surtensions? Courbes courant potentiel, rendement faradique avec des electrodes différentes
- Si un eleve est exposé à du  $\text{Cl}_2$ ? Centre antipoison

## 79 Questions générales

- pHmètre juste un voltmètre?
- On pourrait le faire avec un voltmètre? Non car il faut une adaptation d'impédance (voltmètre impédance pas assez élevée)
- Utilisation des gants? Nitrile : résiste pas au base concentrée (utiliser en orga), Latex : eau
- Si on se renverse de l'acide dessus qu'est ce qui se passe? Pas grand chose : peau : glycol : saponification avec soude. Acide corrosif à partir de 1M, base=0.1 M.
- Coefficient d'absorption molaire selon le transition? Transfert de charge : autorisé de spin et de symétrie : de  $10^3 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\pi\pi^*$  de  $10^3 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , de n à  $\pi^*$  de  $10^2 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (interdit de symétrie), transition d-d : interdit doublement interdite  $10^{-3} 1 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , si autorisée de spin :  $0 10 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

## 80 Remarques générales

Avantage titrage à courant imposé : plus de problème de saut brutal / de potentiel mixte (donc on augmente la sensibilité) Carey Bakshi Shibata marche pas (pas bon réactif : effet Thorpe Ingold, dans le Drouin) Papier iodo amidonné : milieu oxidant (bleu) Indice de réfraction à 20 degré = indice de réfraction à  $T + 0,00045 * (T-20)$