

Plans de leçons de Chimie

Agrégation de Physique

Aurélien Coillet

session 2007

Dans ce document vous trouverez les plans et références que j'ai établis et utilisés lors de mon passage de l'agrégation de physique en 2007. Bien sûr, ce recueil ne vient avec aucune garantie quant à la pertinence de son contenu scientifique, et il vous appartient de déterminer ce qui pourra vous être utile.

Ce document étant placé sous une licence libre creative common cc-by-sa, vous pouvez le modifier selon vos envies, le distribuer tel quel ou avec vos modifications pourvu que vous adoptiez la même licence et mentionnez mon nom.

Bonne lecture, bon usage et bonne chance pour le concours !



CC
SOME RIGHTS RESERVED

1 Solutions électrolytiques ; mise en solution d'espèces ioniques ou moléculaires (1^{re} S)

Biblio :

- Microméga Chimie 1^{re} S
- Sirius Chimie 1^{re} S
- JFLM

Plan :

- Intro

1. Mise en solution d'un solide ionique

- a) Solide ionique

Un solide est neutre, autant de charges + que -, modèle NaCl, interaction coulombienne.

- b) Dissolution dans l'eau d'un solide ionique

Le courant ne circule pas sans NaCl, circule avec. Tests caractéristiques d'ions, réprécipitation. Déf. solvant, soluté, électroneutralité.

2. Mise en solution d'espèces moléculaires

- a) Liaison covalente polarisée

Électronégativité avec classification, charge partielle. Exemple HCl, H₂O

- b) molécule polaire

Dipôle électrique permanent

- c) Dissolution d'un liquide moléculaire : H₂SO₄

Conduit le courant, exothermique, Héliantine devient rouge, Ba²⁺ devient BaSO₄

- d) Dissolution d'un gaz : HCl

Jet d'eau

3. Solvatation des ions

- a) Phénomène de solvatation

Orientation des dipôles, entourage des molécules

- b) Importance de la solvatation

exo-, endothermique

4. Concentrations

- a) Concentration en soluté aporté

- b) Concentration molaire effective des ions en solution

- Conclusion

2 La conductivité : conductivité d'une solution ionique et application à la détermination de concentrations (dosage volumétrique exclu) (1^{re} S)

Biblio :

- 1^{re} S Durupthy Chimie
- JFLM
- Microméga 1^{re} S

Plan :

- Intro
- 1. Électricité et solutions
 - a) Solutions conductrices
Exp. mesure I à V fixé pour eau, eau + NaCl, eau + éthanol \Rightarrow ions conduisent
 - b) Déplacement d'ions
électroforèse
- 2. Conductance d'une solution ionique
 - a) Résistance et conductance
 $I = GU$
 - b) Grandeurs d'influence
(S, l, C), température, nature du soluté
 - c) Courbe d'étalonnage
Faible concentration : $G = kC$
- 3. Conductivité
 - a) Définition
 $G = \sigma S/l$
 - b) Conductivité molaire ionique
Comp. H^+ , OH^- et autres ions
 - c) Autoprotolyse de l'eau
 - d) Dissociation de CH_3COOH
- Conclusion

3 Dosages directs par réactions acido-basique et d'oxydoréduction (1^{re} S)

Biblio :

- Microméga 1^{re} S

Plan :

- Intro
- 1. Dosages directs
 - a) Présentation
 - b) Tableau d'avancement
 - c) Équivalence
- 2. Suivi colorimétrique
diode par $S_2O_3^{2-}$
 - a) Principe
 - b) Réalisation
 - c) Interprétation
- 3. Suivi conductimétrique
Dosage déboucheur basique par HCl
 - a) Principe
 - b) Réalisation
 - c) Interprétation
- Conclusion

4 Le squelette carboné des hydrocarbures : relations structures-propriétés physiques, modification du squelette carboné (nomenclature exclue) (1^{re} S)

Biblio :

- Livres 1^{re} S
- JFLM

Plan :

- Intro
- 1. Squelette carboné
 - a) Représentations
Formule brute, semi-dév., dev., topologique
 - b) Les hydrocarbures
alcane, alcènes, cyclanes, saturation (sources = pétrole et nature)
 - c) Isoméries
constitution, chaîne, position, fonction, stéréoisomérisation (test alcènes)
- 2. Propriétés physiques
 - a) Solubilité, densité
Relier à la formule : longue chaîne = + dense, insoluble dans l'eau
 - b) Changement d'état
application distillation à réaliser (heptane + pentane)
 - c) Distillation du pétrole
- 3. Modification de la chaîne carbonée
 - a) Craquage et vapocraquage
casser les chaînes longues, équations
 - b) Ramification
reformage catalytique, amélioration chaîne
 - c) Élongation de la chaîne carbonée
polymérisation (à faire exp.), polystyrène
- Conclusion

5 Les grandes familles de réactions en chimie organique illustrées sur l'exemple des alcools (1^{re} S)

Biblio :

- Livres 1^{re} S
- JFLM

Plan :

- Intro
1. Oxydation des alcools
 - a) Oxydation totale
Combustion éthanol enflammé sur laine de verre, formation CO_2 et H_2O , production énergie (chaleur), source d'énergie du corps (réf. Parisi)
 - b) Oxydation ménagée en phase gazeuse
lampe sans flamme, caractérisation aldéhydes par réactif de Schiff
 - c) Oxydation ménagée en phase aqueuse
Alcool + KMnO_4 , distinguer selon la classe de l'alcool, tests, à quoi ça sert (réf. Parisi)
 2. Réaction de substitution
Synthèse du chlorure de tert-butyle (réf. Durupthy)
 3. Réaction de déshydratation
(réf. Durupthy)
- Conclusion
Récapitulation

6 Étude de l'eau de Javel : obtention, propriétés, dosage (T SMS)

Biblio :

- Physique-Chimie T SMS Nathan
- BUP 792, l'eau de Javel : sa chimie et son action biologique
- 100 manipulations de chimie générale et analytique, Mesplède et Randon

Prérequis :

- oxydoréduction
- acidité

Plan :

- Intro
Étiquette → soulève question auxquelles on répondra pendant la leçon
- 1. Obtention
 - a) Définition et historique
 - b) Préparation d'une eau de Javel
Exp. avec le tube en U + interprétation. Exp. avec agitation $\text{Cl}_2 + \text{HO}^- \rightarrow \text{ClO}^-$
- 2. Propriétés
 - a) Propriété oxydante
 - i. Oxydation des ions Fe^{2+}
 - ii. Oxydation des ions I^-
 - iii. Conséquences
Blanchit, détache, désinfecte (eau de Dakin), oxydation lente de l'eau, oxyde métaux
 - b) Propriétés basiques
Papier pH, couple acide-base, ne pas mettre acide
- 3. Dosage
 - a) Définitions
Pourcentage massique, degré chlorimétrique, extraits de Javel et eau de Javel
 - b) Principe du dosage
Dosage en retour par I^- et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, expliquer étapes
 - c) Détermination pourcentage massique
- Conclusion
Retour à l'étiquette

7 Principe et applications de la spectrophotométrie (T S et spé)

Biblio :

- Livres T S : Microméga, Durupthy
- Spécialité physique-chimie T S Microméga
- Mesplède et Randon : A00 manips de chimie générale et analytique
- JFLM

Prérequis :

- Programme de 1^{re} S physique et chimie
- réactions lentes

Plan :

- Intro
- 1. Spectrophotométrie
 - a) Intéraction lumière-matière
exp. : décomp. lumière, avec cuve de KMnO_4 , CuSO_4 , étoile des couleurs
 - b) Le spectrophotomètre
mesure I pour λ donnée, $A = \log(I_0/I)$, nécessité blanc
 - c) Absorbance
 $A \in [0, 2]$, varie avec solution, λ (spectre), l , C (étalonnage sur KMnO_4 + eau de Dakin) $\Rightarrow A_\lambda = \epsilon l C$, additivité
- 2. La spectrophotométrie, un outil pour le chimiste
 - a) Suivi d'une réaction lente
exp. Mesplède p 199, réaction $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sur I^- , cinétique de réaction
 - b) Dosage par étalonnage du fer dans le vin
Microméga Spé p 126
 - c) Détermination pKa BBP
Exp. JFLM
- Conclusion

8 Constante d'acidité : applications (T S)

Biblio :

- Livres T S
- JFLM

Prérequis :

- Acide-base 1^{re} S
- Réactions non totales

Plan :

- Intro
1. L'eau solvant
Durupthy
 - a) Autoprotolyse de l'eau
 - b) Produit ionique
 - c) Échelle de pH
 2. Constante d'acidité
 - a) Définition
 - b) Relation pH-pKa
exp JFLM
 - c) Diagramme de prédominance
 - d) Taux d'avancement
 3. Réactions entre 2 espèces de couples différents
mélange 2 couples, détermine état final
- Conclusion

9 Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acido-basique (T S)

Biblio :

- livres T S
- JFLM

Prérequis :

- acidité
- spectrophotométrie

Plan :

- Intro
- 1. Généralités
 - a) Première approche
choux rouge (réf. Sirius)
 - b) Définition
IC naturels, de synthèse, bicolore, unicolore, HInd/Ind⁻
- 2. Étude d'un indicateur coloré
 - a) Étude préliminaire
spectrophotométrie, $A = \epsilon l[\text{espèce colorée}]$, couleur complémentaire, mesure à Ind⁻ max.
 - b) Diagramme de distribution des formes acides et basiques
réf. Durupthy, tracer Ind⁻ % = $f(\text{pH})$ et HInd, diagramme de prédominance, pKa de l'IC
 - c) Zone de virage
Déf. $\text{pKa}+1 \gtrsim \text{pH}$, principaux IC
- 3. Choix et utilisation
 - a) Conditions d'utilisation
faible concentration, changement rapide et lisible de couleur
 - b) Choix
Zone de virage \in saut de pH, préparation : suivi pH métrique d'un dosage
 - c) Autres applications
papier pH
- Conclusion

10 Cinétique de réaction (catalyse exclue) (T S)

Biblio :

- Livres T S
- JFLM

Prérequis :

- Spectrophotométrie
- Avancement chimique
- Oxydoréduction et acides-bases

Plan :

- Intro
- 1. Transformations lentes et rapides
 - a) Facteur temps
Définition réactions lentes et rapides, exemples dans la vie de tous les jours
 - b) Facteurs cinétiques
 - a) Température (réf. Sirius), b) Concentration (réf. Sirius)
- 2. Suivi temporel d'une transformation
 - a) Méthodes de suivi
Réf. Sirius, méthode physiques et chimiques, puis réf JFLM, spectrophotométrie, tracé $C = f(t)$
 - b) Exploitation
Avancement de réaction, déf. vitesse, calcul de la vitesse sur l'exemple, temps de 1/2 réaction (réf. Durupthy)
- 3. Interprétation microscopique
 - a) Collisions et chocs efficaces
agitation moléculaire, chocs
 - b) Explication facteurs cinétiques
- Conclusion

11 Catalyse et catalyseurs ; applications (T S)

Biblio :

- Tomasino Chimie T S
- Autres livres T S
- JFLM

Prérequis :

- Cinétique chimique

Plan :

- Intro
- 1. La catalyse
 - a) Mise en évidence expérimentale
Oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée, catalyse par Co^{2+} . Définitions
 - b) Les différents types de catalyse
 - i. Catalyse homogène
Dismutation H_2O_2 par ions Fe^{3+}
 - ii. Catalyse hétérogène
Dismutation H_2O_2 par le platine
 - iii. Catalyse enzymatique
Dismutation H_2O_2 par catalase
- 2. Propriétés de la catalyse
 - a) Un caractère purement cinétique
 - b) Influence de la quantité de catalyseur
 - c) Spécificité et sélectivité du catalyseur
- 3. Applications
 - a) Dans l'industrie chimique
 - b) Le pot catalytique
 - c) Biochimie
 - d) Dans la vie de tous les jours
- Conclusion

12 Estérification et hydrolyse des esters

Biblio :

- Livres T S : Mesplède, Tomasino, Microméga
- CD Microméga

Prérequis :

- Chimie organique 1^{re} S
- Cinétique
- États d'équilibre, constante d'équilibre

Plan :

- Intro
- 1. Les esters
 - a) Présentation
RCOOR., avec modèle, nomenclature, propriétés et esters courants
 - b) Estérification
Synthèse de l'ester à odeur de Jasmin : éthanoate de benzyle
 - c) Hydrolyse
Simulation avec le CD
- 2. Équilibre chimique, rendement
 - a) Mise en évidence expérimentale
Expérience de Mesplède, dosage acide $\Rightarrow n/3$ acide, $2n/3$ ester, constante de réaction
 - b) Rendement
Déf. et calcul
- 3. Contrôle de l'évolution de l'équilibre
 - a) Influence de la température
Simulation avec le CD, facteur cinétique, ne modifie pas le rendement
 - b) Catalyse
Déf. catalyseur, simulation (cat= H^+), facteur cinétique, ne modifie pas le rendement
 - c) Déplacement de l'équilibre
constante d'équilibre, excès d'un réactif, enlève l'eau \Rightarrow Dean-Stark
- Conclusion

13 Saponification des esters. Les savons : préparation à partir des triglycérides, mode d'action (T S)

Biblio :

- Livres T S
- Vieux Durupthy

Prérequis :

- Hydrolyse des esters
- Acides-bases

Plan :

- Intro
- 1. Contrôle de l'hydrolyse des esters
 - a) Changement de réactif
rappel rendement, facteurs cinétiques, catalyse. Obj. : rendre réaction inverse impossible (réf. Tomasino)
 - b) Hydrolyse basique des esters
Manip. Parisi, interprétation Tomasino. Équation, transfo totale car pas de réaction inverse
- 2. Saponification des corps gras
 - a) Les corps gras
triglycérides, formé à partir du tryglycérol, dans les graisses
 - b) Fabrication des savons
Déf. savon (Parisi), équation, relargage. Manip Tomasino, chauffage, relargage, tests carac. : mousse, ions métal. Industrie
- 3. Structure et mode d'action
 - a) Propriétés et structure
Tomasino, lipophylle, ...
 - b) Mode d'action
Détergence
- Conclusion

14 L'aspirine : synthèse, dosage, formulations (T S et spé)

Biblio :

- Livres S + spé
- Vieux Durupthy
- BUP 776

Prérequis :

- Fonctions chimiques
- Formation et hydrolyse esters
- Acides-bases

Plan :

- Intro
- 1. Synthèse de l'aspirine
 - a) Principe actif, historique
Vieux Durupthy, BUP
 - b) Synthèse en laboratoire : estérification
BUP. Équation, montage, synthèse, purification et carac.
 - c) Synthèse industrielle
Vieux Durupthy
- 2. Formulation
 - a) Définition
 - b) Solubilité et absorption
 - c) Diverses formulations
- Conclusion

15 Piles : mise en jeu de réactions chimiques spontanées (T S)

Biblio :

- Microméga T S
- Durupthy T S

Prérequis :

- Cours de 1^{re} S d'oxydoréduction
- Équilibre chimique et critère d'évolution spontané du système
- Cours de physique sur les dipôles électriques

Plan :

- Intro

1. Transfert spontané d'électrons

- a) Transfert direct

Couples dans le même becher, équation, transfo. spontanée sans absorption d'énergie

- b) Transfert indirect

Pont salin, demi-pile (déf.) et pile

- c) Définitions

Pile, demi-pile, pont salin, écriture symbolique

2. Fonctionnement d'une pile

- a) Circulation des porteurs de charge

réactions aux électrodes, déf. anode, cathode, mouvement électrons et ions

- b) fem et résistance interne

$U = E - rI$, dépend du choix des couples, du pont salin

- c) Quantité d'électricité

3. Piles usuelles

Transparent

- Conclusion

16 Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées (T S)

Biblio :

- Parisi Terminale S, Nathan
- JFLM

Plan :

- Intro
- 1. Transformations forcées
 - a) Des transformations spontanées aux transformations forcées
Nécessité énergie
 - b) L'électrolyse
Électrolyse de NaCl
 - c) Évolution du quotient de réaction
 - d) Exemples et applications
Eau de Javel, production de zinc, photosynthèse
- 2. Accumulateurs
 - a) Principe
 - b) Exemple : accumulateur au plomb
Exp. (JFLM) + transparent accu commercial
- Conclusion

17 Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires et ménagers (T S et spé)

Biblio :

- Terminale S et spé physique : Galiléo et Sirius

Prérequis :

- Acides-bases
- Oxydoréduction
- Suivis pH-métrique et conductimétrique

Plan :

- Intro
- 1. HCO_3^- dans l'eau du boisson
Titration par acide fort avec suivi conductimétrique
 - a) Étude qualitative
 - b) Protocole
 - c) Expérience et résultat
- 2. Teneur en ammoniac de l'ammoniaque de droguerie
Galiléo T S spé
 - a) Étude qualitative
 - b) Protocole
 - c) Expérience et résultat
- 3. Teneur en vitamine C d'un jus de citron
Sirius T S et spé
 - a) Importance de la vitamine C
 - b) Protocole
 - c) Expérience et résultat
- Conclusion

18 Contrôle de qualité de l'eau (T S et spé)

Biblio :

- Livres T S et spé
- JFLM

Prérequis :

- Dosages acido-basique
- Dosages conductimétrique

Plan :

- Intro

Tableau de valeurs autorisées

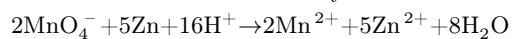
1. Mise en évidence de la composition

- a) Acidité : CO_2 et HCO_3^-

Prendre pH au paier pH de l'eau minérale, puis présence CO_2 par eau de chaux

- b) Absence de l'ion nitrate par test zinc-permanganate

Utiliser Contrex. nitrate catalyse la réaction



- c) Présence de l'ion sulfate SO_4^{2-}

Utiliser Contrex. Acidifier et dégazer pour enlever CO_2 , puis ajouter Ba_2^+

2. Dosage de quelques ions

- a) Dosage de HCO_3^- par la soude. Suivi pH-métrique et conductimétrique

Saint Yorre. 1^{er}saut mesurable avec pH-mètre, le deuxième est déterminé par conductimétrie

- b) Dosage de Cl^- , dosage de Mohr

Saint Yorre, réf. JFLM

- c) Dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA

Contrex. Attention, dosage pas facile, bien comprendre les histoires de tampon

- Conclusion

Faire transparent pour expliquer des choses sur les ions qu'on dose ou met en évidence.

19 Contrôle de qualité du vin (T S et spé)

Biblio :

- Microméga Spé T S
- JFLM
- Bordas travaux pratiques
- BUP 775

Prérequis :

- Dosages acides-bases
- Oxydoréduction
- Spectrophotométrie

Plan :

- Intro
 - Avec fiche d'analyse dans les transparents
- 1. Détermination du titre alcoométrique
 - a) Généralités
 - Définition degré alcoolique (Gay-Lussac), à quoi sert l'alcool, législation
 - b) Principe du dosage
 - Bordas
 - c) Expérience
 - Bordas
- 2. Dioxyde de soufre
 - a) Rôle de SO_2 dans le vin
 - JFLM, BUP
 - b) Protocole
 - JFLM
 - c) Expérience
 - JFLM
- 3. Élément fer dans le vin
 - a) Du fer dans le vin ?
 - Casse ferrique (JFLM, BUP)
 - b) Principe
 - Microméga ou BUP
 - c) Expérience
 - Microméga ou BUP
- Conclusion

20 Colorants : extraction, synthèse, dosage (T S et spé)

Biblio :

- T S spé
- Florilège chimie pratique
- Chimie des couleurs et des odeurs
- Chimie organique IUT tome 2
- 400 manips commentées de chimie

Prérequis :

- Bases orga
- Niveaux d'énergie, lien avec la lumière

Plan :

- Intro
 - Historique, vie de tous les jours
- 1. Colorants et pigments
 - a) Définitions
 - Colorants - pigments
 - b) Différents types de colorants et pigments
 - Alimentaires, E1XX, textiles, capillaire, chimiques, pigments naturels, peinture, ... Formules de certains colorants sur transparent
 - c) Notion de couleur et relation structure-couleur
 - Étoile des couleurs, spectre, alternance doubleliaison - simple liaison
- 2. Extraction
 - a) Différents types d'extractions
 - Extraction par solvant, hydrodistillation
 - b) Extraction et séparation chlorophylle et β -carotène
 - réf. Florilège, identification avec spectre
- 3. Synthèse
 - a) Synthèse de la phénolphtaléïne
 - réf. 400 manips. Mesure du pH de virage
 - b) Synthèse de l'indigo
 - réf. Chimie des couleurs et des odeurs
- Conclusion

21 Arômes et conservateurs : extraction, synthèse, dosage (T S et spé)

Biblio :

- Microméga Spé
- Travaux pratiques de physique-chimie 2^e, 1^{re}, T Bordas
- Ellipses chimie spécialité Carrier Fort

Plan :

- Intro
- 1. Arômes
 - a) Définition
 - b) Extraction du limonène
Microméga
- 2. Conservateurs
 - a) Définition
 - b) Synthèse de l'acide benzoïque
Bordas, ellipses
 - c) Dosage de l'acide ascorbique
Bordas
- Conclusion

22 Dosages indirects (T S et spé)

Biblio :

- Livres T s et spé
- JFLM
- 100 manips de chimie générale et analytique, Mesplède et Randon

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Acides-bases

Plan :

- Intro
- 1. Définition
Déf., 2 types : par retour et par excès. Intérêt de ces dosages
- 2. Exemples
 - a) Dosage des ions chlorures — méthode de Charpentier-Volhard
JFLM ou Livres Spé
 - b) Dosage eau de Javel par iodométrie
Mesplède
 - c) Dosage de l'acide acétylsalicylique dans un comprimé d'aspirine
Livres T S

Calculs d'incertitudes, digressions sur ce qu'on dose, etc. : faut meubler...
- Conclusion

23 Structure électronique et géométrie des molécules ; illustrations expérimentales des relations structures-propriétés (MPSI-PTSI)

Biblio :

- Tec & Doc chimie sup MPSI PTSI
- Cours de chimie physique, Paul Arnaud
- JFLM

Prérequis :

- Architecture de la matière (orbitales atomiques)
- Classification périodique

Plan :

- Intro

1. Liaison chimique et modèle de Lewis

a) Préalable

Atomes : électrons de cœur et de valence, réf. Tec & Doc, on tend à la structure du gaz rare. Liaison covalente : minimum d'énergie et mise en commun de $2e^-$

b) Modèle de Lewis

Principe dans le Tec & Doc, règle de l'octet et duet, distinction covalence coordinance, déf valence, charge formelle, *exemples*, calcul des formules de Lewis

c) Conséquences

Donne répartition des e^- \Rightarrow explications des propriétés. Longueur de liaison, polarité, solubilité (exp jet d'eau ammoniac et diiode dans eau et cyclohexane)

d) Extension et limites

Liaison H : déf, explique diff T_{eb} H_2O et H_2S , exp acide fumarique et maléique sur banc Kofler. Mésonérie : reprendre exemple des 2 acides. Limites : benzène, paramagnétisme O_2 (exp) (réf Arnaud)

2. Théorie VSEPR

a) Nécessité d'une approche géométrique

Polarité de H_2O , exp

b) Théorie VSEPR

Ballons de baudruche, exemples sur différentes molécules

- Conclusion

24 Étude expérimentale du caractère évolutif des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique (MPSI-PTSI)

Biblio :

- Tec & Doc chimie PCSI, Grécias (violet)
- Bréa chimie PCSI Architecture moléculaire, chimie organique, Mesplède (orange)

Prérequis :

- Atomistique
- Terminale S

Plan :

- Intro
Grécias
- 1. Analyse de la classification
 - a) Description par période
Grécias
 - b) Description par colonne
Grécias
- 2. Propriétés oxydoréductrices
 - a) Propriétés physiques atomiques
EA, PI, χ (Milikan)
 - b) Caractère rédox
famille alcalin (Na dans l'eau), halogènes (Grécias)
- 3. Propriétés des oxydes
 - a) Caractère métallique
Déf dans le Mesplède
 - b) Propriétés acido-basiques des oxydes
Grécias, liaison ionique \rightarrow liaison covalente. Oxyde basique \rightarrow oxyde acide
- Conclusion

25 Cristaux métalliques (MPSI-PTSI)

Biblio :

- Gréacias-Didier, chimie sup MPSI-PTSI, Tec & Doc

Prérequis :

- Éléments de cristallographie
- État solide

Plan :

- Intro
- 1. Notions de cristallographie
 - a) Rappels
Maille, réseau, motif. Métal = cristal simple car motif = 1 atome
 - b) Empilements compacts
Sphères dures, construction des plans ABC et ABA
- 2. Les 3 principaux réseaux métalliques
 - a) Cubique faces centrées
atomes/maille, coordinance, compacité, densité
 - b) Hexagonal compact
 - c) Cubique centré
Conclure avec le tableau de Mendeleïev des différents cristaux
- 3. Alliages - Sites
 - a) Alliage de substitution
2 types de sites (tétra et octa)
 - b) Alliage d'insertion
- Conclusion

26 Enthalpie de réaction : mesure et applications (MPSI-PTSI)

Biblio :

- JFLM
- Chimie PCSI Bréal
- HPrépa Chimie II PCSI

Prérequis :

- Thermodynamique physique MPSI

Plan :

- Intro
- 1. Rappel
 - a) Cadre et hypothèses
HPrépa. Système fermé, pression constante (monochore), approx gaz=GP, phase condensée incompressible
 - b) Variation de H
Déf $\Delta_r H^0$ et C_p , déf chaleur de réaction, endothermique, exothermique
 - c) Loi de Kirchiff, loi de Hess
- 2. Mesure de $\Delta_r H^0$ par calorimétrie
 - a) Le calorimètre
Présentation, dessin, mesure de la masse en eau
 - b) Mesure de l'enthalpie de réaction de $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
JFLM. Remarques sur les erreurs : masse en eau, thermalisation, ... Tracer des *droites*
 - c) Mesure de chaleur latente de changement d'état
Cyclohexane (JFLM) ou eau
- 3. Applications
 - a) Température de flamme
Chimie PCSI Bréal
 - b) Consommation d'une automobile
HPrépa
 - c) Fabrication d'acétylène
HPrépa
- Conclusion

27 Illustrations expérimentales et applications des réactions de complexation (MPSI-PTSI)

Biblio :

- Chimie tout en 1 Fosset
- JFLM
- Mesplède Chimie PCSI Thermo, cinétique, équilibre chimique, Bréal
- Livre 1^{re}S science expérimentale Nathan

Prérequis :

- Spectrophotométrie

Plan :

- Intro
- 1. Équilibre de complexation
 - a) Couple donneur-accepteur
Exp cuivre JFLM, puis Bréal. Couleur, solubilité, nature accepteur-donneur, ligands, nomenclature.
Exemples
 - b) Constante d'équilibre
Bréal, exp. stœchiométrie complexe $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$. Complexes successifs, exp Ni
 - c) Domaines de prédominance
Bréal, diagramme pour le nickel
- 2. Applications
 - a) Complexes du vivant
hémoglobine et chlorophylle. Réf chimie tout en 1 et science exp 1^{re}S
 - b) Dureté de l'eau
JFLM
- Conclusion

28 Principe et illustrations des dosages par précipitation (MPSI-PTSI)

Biblio :

- Bréal Chimie PCSI Mesplède
- JFLM
- Livres de spécialité de T S

Prérequis :

- Équilibre acido-basique, complexation et précipitation
- Dosages acido-basiques

Plan :

- Intro
- 1. Généralités
 - a) Rappels
Bréal + exp dans le JFLM
 - b) Principe d'un dosage
- 2. Dosage d'un mélange d'ions halogénure (Potentiométrie)
 - a) Principe
 - b) Réalisation
JFLM
 - c) Interprétation
Dét pKs
- 3. Dosage des ions SO_4^{2-} par les ions Ba^{2+} (Conductimétrie)
 - a) Principe
 - b) Réalisation
T S spé
- 4. Dosage de Volhard (Colorimétrie)
 - a) Principe
 - b) Réalisation
JFLM
- Conclusion

29 Principe et illustration des dosages rédox par potentiométrie

Biblio :

- Grécias chimie Sup MPSI-PTSI
- Mesplède PCSI Chimie : thermodynamique, cinétique, équilibre chimique, solution aqueuse. Bréal
- Sarrazin oxydoréduction
- Mesplède 100 manips de chimie générale et analytique

Prérequis :

- Oxydoréduction (équilibre, piles, prévision)

Plan :

- Intro
- 1. Dosage des ions fer (II) par les ions permanganate
 - a) Présentation du dosage - équation
Doser solution de sel de Mohr, on utilise le cérium IV. Équation de réaction, constante de réaction
 - b) Électrodes
Rappel : Loi de Nernst, piles et 1/2 piles, piles 1^{re}2^e3^eespèces, ECS
 - c) Suivi expérimental
Tracer la courbe puis commenter. Déf et détermination volume équivalent
 - d) Étude théorique
Étude du potentiel en fonction de $x = V/V_e$. Réf Grécias. Détermination E^0 des couples, discussion sur les erreurs
- 2. Dosages successifs de Fe^{2+} et de l'orthophénantroline ferreux
 - a) Présentation
Mesplède (manips) et Sarrazin. Équations, dosage, schéma
 - b) Tracé et interprétation
Détermination stoechiométrie $\text{Fe}(\text{oPh})_x^{2+}$. Détermination E^0
- Conclusion

30 Cinétique homogène : étude expérimentale et mécanismes réactionnels (MPSI-PTSI)

Biblio :

- Gréacias Didier chimie Sup MPSI-PTSI tec & Doc
- Livres T S
- Florilège de chimie pratique Daumarie
- HPrépa chimie I PCSI

Prérequis :

- Vitesse de réaction
- Spectrophotométrie, conductimétrie

Plan :

- Intro

1. Étude expérimentale

a) Rappels de cinétique

Vitesse volumique, ordre partiel, ordre global, loi d'Arrhénius. Très Bref

b) Méthodes expérimentales

Mesure de l'avancement. Méthodes chimiques : dosage, trempe, dilution. Méthodes physiques : pression, colorimétrie, spectro, conductimétrie, ... Ne perturbent pas le système. Exp I^- par $S_2O_8^{2-}$

c) Détermination des ordres

i. Par rapport à $S_2O_8^{2-}$

Dégénérescence puis différentielle et intégrale

ii. Par rapport à I^-

d) Détermination de k

Mesplède. Mesure de k pour différentes T , remonter à la loi d'Arrhénius et E_a

2. Mécanismes réactionnels

a) Processus élémentaire

HPrépa et Tec & Doc. Déf profil réactionnel, coordonnées de réaction, énergie activation et état de transition. Exemple SN_2

b) Intermédiaire réactionnel

Tec & Doc. Différents intermédiaires, approx états quasi-stationnaires

c) Mécanismes réactionnels

Réactions par stade, $N_2O_3^- \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ ou SN_1 . En chaîne, synthèse HBr

- Conclusion

31 Illustrations expérimentales et applications des lois de déplacement des équilibres (MP-PSI-PT)

Biblio :

- JFLM
- BUP 879 et 755
- Livres de chimie T S (Dean Stark)
- HPrépa thermodynamique chimique PC 2^eannée

Prérequis :

- Thermochimie (variance notamment)
- Équilibre chimique

Plan :

- Intro
- 1. Loi de déplacement et équilibre
 - a) Déplacement et rupture d'équilibre
Déf déplacement équil. et rupture équil., $\delta S = \frac{dAd\xi}{T} > 0 \Rightarrow dAd\xi > 0$. Hprépa PC
 - b) Loi de Le Chatellier et Van't Hoff
- 2. Introduction ou extraction d'un composé
 - a) Introduction d'un composé actif
 $\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^-$, ajout HCl. Effet ion commun
 - b) Introduction d'un composé inactif
HPrépa. Doser plusieurs dilutions d'acide faible par soude, comparer avec $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow$ Loi de dilution d'Oswald
- 3. Influence de la température et de la pression
 - a) Influence de la température en solution aqueuse
JFLM, Cobalt et thyocyanate chauffé et refroidi
 - b) Influence de la pression et de la température en phase gazeuse
BUP, $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$
- 4. Applications
 - a) Recristallisation
JFLM, pluie d'or
 - b) Dean-Stark
Terminale S
- Conclusion

32 Mélanges binaires : équilibre liquide-vapeur ; applications (liquides non-miscibles exclus) (MP)

Biblio :

- HPrépa chimie 2^eannée MP-PSI-PT

Prérequis :

- Thermochimie

Plan :

- Intro
- 1. Généralités
 - a) Variance
Paramètres intensifs et formule pratique
 - b) Application aux systèmes binaires
Étude variance en fonction des phases
- 2. Diagrammes binaires
 - a) Mélange liquide idéal
Déf $P = f(x_i^l)$ et $f(x_i^v)$, $T = f(x_i^l)$. Équations des isothermes, dessins, tracé des isobares à partir des courbes de refroidissement puis lecture
 - b) Moments chimiques
 - c) Mélanges réels
azéotrope ou pas
- 3. Applications
 - a) Principe de la distillation simple
 - b) Distillation fractionnée
 - c) Distillation fractionnée et azéotropie
- Conclusion

33 Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham ; application à la pyrométallurgie (MP-PSI)

Biblio :

- Chimie cours 2^eannée Dunod
- Chimie MP-PT HPrépa
- Chimie Spé PC-PC* Tec & Doc
- BUP 766, Une vie de zinc
- Chatellet

Prérequis :

- Thermodynamique chimique
- Oxydoréduction
- Construction des diagrammes d'Ellingham

Plan :

- Intro
Intérêt industriel, Dunod
- 1. Diagramme d'Ellingham
 - a) Rappels
 $\alpha M + O_2 \rightleftharpoons M_\alpha O_2$, $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$, approx Ellingham, déf corrosion
 - b) Représentations graphique
Transparent, métaux nobles, réducteurs, changement d'état, pente
 - c) Domaines de prédominance et d'existence
HPrépa, calcul de variances, parle de cinétique
 - d) Les couples du carbone
HPrépa, pas de gros calculs
- 2. Réduction des oxydes métalliques
 - a) Motivation et principe
Obtentino métal, choix économiques, cinétiques et chimique (pureté). Ellingham permet de calculer $\Delta_r G^0$
 - b) Réduction par un métal : aluminothermie
Chatellet
 - c) Réduction par H₂
 - d) Réduction par le carbone
finir par le tableau du HPrépa
- 3. Pyrométallurgie du zinc
 - a) Le zinc dans l'industrie
BUP, flotation
 - b) Grillage du zinc
 $ZnS \rightarrow ZnO$
 - c) Réduction
Plein de données et de dessins
- Conclusion

34 Hydrométallurgie du zinc (PSI)

Biblio :

- BUP 770
- Livres T S spé
- Chimie 2^eannée HPrépa MP-PT
- Chimie 2 Dunod
- Perrin

Prérequis :

- Diagrammes potentiel-pH
- Intensité-potentiel

Plan :

- Intro

Transparent avec données sur le zinc industriel et sur sa fabrication

1. Grillage

$ZnS \rightarrow ZnO$

2. Lixiviation

- a) Diagramme E-pH du zinc

Mise en solution en milieu acide

- b) En laboratoire

Manip calcine + H_2SO_4 sous agitation puis filtration. Espèces en solution filtrées

- c) En industrie

- i. Lixiviation neutre

- ii. Lixiviation acide

- d) Élimination de Fe^{3+}

mise en évidence Fe^{3+} , puis jarosite, filtrage

3. Cémentation

- a) Principe

Courbes I-E pour voir qu'on peut tout enlever sauf Mn_{2+} . Ajout de poudre de Zn puis filtration

- b) Illustration expérimentale

Ions Cu^{2+} présents avant, absent après

4. Électrolyse

- a) Principe

- i. Point de vue thermodynamique : réactions aux électrodes

- ii. Point de vue cinétique : courbe intensité-potentiel

- b) Pratique

Anode Pb et cathode Al

- Conclusion

Aspects économiques, schéma des opérations

35 Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (PSI)

Biblio :

- HPrépa et Grécias PC-PC*
- JFLM
- Sarrazin oxydoréduction
- Pourbaix Atlas
- BUP 770
- Dunod MP-PT

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Construction des diagrammes E-pH

Plan :

- Intro
- 1. Lecture des diagrammes E-pH
 - a) Utilisation des diagrammes E-pH
À l'équilibre, même potentiel et même pH. Exp Sarrazin avec $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et I_2/I^-
 - b) Corrosion
HPrépa, exemple du fer (diagramme du Dunod), exp avec le fer
- 2. Dosage Winckler
 - a) Présentation
 $[\text{O}_2]_{aq} = kP_{\text{O}_2}$ normalement, $[\text{O}_2]_{aq}$ diminue avec la pollution. E-pH Mn, O_2 et I_2
 - b) Expérience
JFLM
 - c) Exploitation
- 3. Hydrométallurgie du zinc
BUP 770
 - a) Présentation
Zn dans l'industrie
 - b) Étapes
- Conclusion

36 Applications des courbes intensité-potentiel (PSI)

Biblio :

- JFLM
- HPrépa chimie 2^eannée

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Électrolyse
- Tracé des courbes intensité-potentiel

Plan :

- Intro

1. Courbes intensité-potentiel

a) Rappels

$\frac{1}{2}$ réaction rédox produit e^- , mesure du courant donne vitesse de réaction \rightarrow trace $I = f(E)$. Systèmes lents/rapides, surtensions, réactions allant sur chaque partie de courbe, courant de saturation, diffusion

b) Utilisation

2 couples rédox, $I_a = I_c$, réaction rapide, lente, infiniment lente, non naturelle \rightarrow électrolyse et spontanée

2. Action des acides sur les métaux

Action du couple H_3O^+/H_2 sur métal, exemple Pb^{2+}/Pb , étude thermodynamique (HPrépa), pas d'attaque, sauf avec fil platine \rightarrow explication $I = f(E)$ et trajet des e^- . Blocage cinétique

3. Application à l'électrolyse

a) Utilisation des courbes intensité-potentiel

$U_{ac} = E_a - E_c + \eta_a - \eta_c + RI$, dessin, équation

b) Électrolyse de NaCl

Dans tube en U (livres T SMS) avec phenolphthaleine et indigo. Tracé des courbes

c) Piles et électrolyseurs

Distinguer les 2, pertes dues aux surtensions, ...

4. Application à l'hydrometallurgie du zinc

Étapes, mélange d'ions métalliques, électrolyse avec courbes, cémentation puis électrolyse

- Conclusion

37 Corrosion humide du fer. Protection du fer par le zinc (PSI)

Biblio :

- Sarrazin oxydoréduction
- JFLM
- Dunod chimie 2^eannée
- HPrépa 2^eannée MP-PT-PSI
- Tec & Doc PC

Prérequis :

- Diagrammes E-pH, $I = f(E)$ et Ellingham
- Oxydoréduction

Plan :

- Intro
- 1. Corrosion humide du fer
 - a) Définition
Diagramme E-pH du fer, domaine de passivation, définitions (Dunod), exp Fe dans HCl
 - b) Étude cinétique
Mise en évidence de facteurs cinétiques et utilisation des courbes $I(E)$
 - c) Corrosions uniforme et différentielle
HPrépa, exp goutte et clou, interprétation
- 2. Protection du fer par le zinc
 - a) Anode sacrificielle
Tec & Doc et Dunod
 - b) Dépôt de zinc
Galvanisation, électrozingage, différence avec dépôt de nickel, passivation du zinc
- Conclusion

38 Exemples de mécanismes en chimie organique : additions électropyles sur la liaison double C=C (PSI)

Biblio :

- HPrépa PCSI et PC-PC*
- Blanchard, chimie organique expérimentale
- Drouin, mécanismes en chimie organique
- Grécias chimie PSI

Prérequis :

- Alcanes
- Isomérisation
- Substitutions nucléophiles

Plan :

- Intro
- 1. Structure et propriétés de la double liaison carbone-carbone
 - a) Présentation
Géométrie, liaison courte, angles, moment dipolaire, liaison σ , liaison π , propriétés physiques similaires aux alcanes
 - b) Réactivité
HPrépa, base de Lewis, caractère nucléophile
- 2. Addition de dihalogènes
exp introductive : alcène dans dibrome, équation
 - a) Généralités sur l'addition
Réaction exothermique, définir addition électrophile, influence des R_i , ...
 - b) Mécanismes et étude cinétique
HPrépa
 - c) Stéréochimie
- 3. Addition des halogénures d'hydrogène
 - a) Mécanisme et cinétique
 - b) Exemples
 - c) Addition radicalaire
- Conclusion

39 Conformations et configurations : illustrations expérimentales (PSI)

Biblio :

- HPrépa chimie 2^e année PSI-PSI* Durupthy
- Tec & Doc chimie sup PCSI Grécias
- Blanchard chimie organique expérimentale

Prérequis :

- Chimie PSI 1^{re} année
- Formules planes semi développées
- Représentations de Cram et Newman

Plan :

- Intro
Rappel des représentations de Cram et Newman
- 1. Conformations
 - a) Éthane
HPrépa, aspects énergétiques, déf conformère (minimum local d'énergie)
 - b) Butane
- 2. Isomérisation de configuration : énantiomérisation
 - a) Définition
HPrépa, déf configuration, énantiomérisation, chiralité
 - b) Composés à un carbone asymétrique
 - c) Règles de Cahn, Ingold, Prelog
Rectus, sinister
 - d) Propriétés des énantiomères
odeur de menthol, limonène, pouvoir rotatoire
- 3. Diastéréoisomérisation
 - a) Définition
HPrépa
 - b) Composés à 2 carbones asymétriques
 - c) Diastéréoisomérisation Z ou E
HPrépa, exp acide fumarique et maléique
- Conclusion
Tableau récapitulatif Tec & Doc