

Classes Prépas Scientifiques *Le tout-en-1*

Pierre Grélias
Stéphane Rédoglia

**BCPST
VÉTO 2**

CHIMIE

Nouvelle
édition

**TRAVAILLER efficacement
RÉUSSIR les concours**

- La synthèse du cours
- Des conseils méthodologiques
- Des exercices et annales corrigés

**Annales
2015 - 2016**

Lavoisier
TEC & DOC

Classes Prépas Scientifiques *Le tout-en-1*

Chimie

BCPST-VÉTO

2^e année

Pierre GRÉCIAS
Agrégé de l'université
Professeur de chaire supérieure
*Spé PC**
Lycée Thiers, Marseille

Stéphane RÉDOGLIA
Professeur agrégé
Spé BCPST-VÉTO
Lycée Thiers, Marseille

Lavoisier
TEC & DOC

editions.lavoisier.fr

Classes Prépas Scientifiques *Le tout-en-1*

Un ouvrage par matière et par année comprenant :

→ *Une partie Capacités exigibles*

- Le **cours en questions** : pour retenir les points fondamentaux sous forme résumée
- Les **savoir-faire clés** : pour acquérir les méthodes de résolution

→ *Une partie Concours*

- **Pour maîtriser les bases** : pour mettre en pratique les repères précédemment acquis dans des exercices et problèmes de concours
- **Pour approfondir** : pour se mettre en situation de concours avec des sujets récents d'un plus haut niveau

Pour les étudiants des filières BCPST-VÉTO

PHYSIQUE

- *Physique BCPST-VÉTO 1*, S. Baude et P. Grécias
- *Physique BCPST-VÉTO 2*, S. Baude et P. Grécias

CHIMIE

- *Chimie BCPST-VÉTO 1*, P. Grécias, S. Rédoglia et V. Tejedor
- *Chimie BCPST-VÉTO 2*, P. Grécias et S. Rédoglia

MATHÉMATIQUES

- *Mathématiques BCPST-VÉTO 1*, J.-C. Martin, C. Bièche, J.-L. Clabecq, H. Guillaumie, M. Halberstadt, F. Raccaglia, A. Reissman, C. Schreiber et M. Tenti
- *Mathématiques BCPST-VÉTO 2*, J.-C. Martin, A. Reissman, H. Guillaumie, J.-L. Clabecq, M. Tenti et M. Halberstadt

BIOLOGIE-GÉOLOGIE

- *Biologie-Géologie BCPST-VÉTO 1*, J. Denoëud, C. Godinot, O. Guipponi, H. Moreau, M. Paulhiac-Pison et F. Tejedor
- *Biologie-Géologie BCPST-VÉTO 2*, J. Denoëud, C. Godinot, O. Guipponi, H. Moreau, M. Paulhiac-Pison, M.-L. Pons et F. Tejedor

Direction éditoriale : Fabienne Roulleaux

Édition : Élodie Lecoquerre et Laurence Sourdillon

Couverture et maquette intérieure : Isabelle Godenèche

Fabrication : Estelle Perez

Composition et illustrations : Softwin

© 2017, Lavoisier, Paris

ISBN : 978-2-7430-2293-8

Pour plus d'informations sur nos publications :



newsletters.lavoisier.fr/9782743022938

Avant-propos

Chers étudiants,

■ Cet ouvrage fait partie de la **nouvelle collection « Classes Prépas Scientifiques »**, **Le tout-en-1**, couvrant l'ensemble des classes préparatoires aux Grandes écoles scientifiques, et se donnant pour but de répondre à vos besoins en mathématiques, physique, chimie et biologie-géologie pour toute CPGE, **par une approche novatrice**.

Réduire le fossé ressenti entre

« suivre un cours » et « passer une épreuve de concours ».

■ La principale nouveauté des programmes officiels 2013/2014 est de fixer un **socle de connaissances** traduit par des **capacités exigibles** au niveau des concours.

L'étudiant doit acquérir une certaine autonomie dans sa progression vers les concours, aussi bien sur le plan théorique (**résolution de problèmes, approche documentaire**), que sur le plan expérimental (**compétences expérimentales**).

■ La structure de chaque ouvrage de cette nouvelle collection répond donc à un double objectif :

- **Vous aider à bien cerner les capacités exigibles**

La rubrique **Le cours en questions** met l'accent sur les notions de base favorisant ainsi l'apprentissage et la compréhension en profondeur du cours. Elle n'a néanmoins pas vocation à se substituer à un ouvrage de cours traditionnel. Sous forme de questions ponctuelles interactives, cette partie vous permet de *réfléchir et de mémoriser les fondamentaux*.

La rubrique **Les savoir-faire clés** structure les compétences à acquérir autour de quelques démarches fondamentales. Sous forme d'exercices soigneusement sélectionnés, cette partie vous permet de *comprendre les stratégies de résolution et de créer des réflexes méthodologiques essentiels*. Tous les corrigés sont agrémentés de nombreuses aides ponctuelles du type Conseils méthodologiques, Erreurs à éviter, Éléments à mémoriser, Techniques de calculs...

- **Vous préparer efficacement aux concours**

La rubrique **Pour maîtriser les bases** vous permet de vous entraîner sur des exercices et problèmes de concours très classiques, en utilisant les repères précédemment acquis. Cette partie propose des solutions totalement rédigées qui viennent *asseoir définitivement vos connaissances*. Nous avons soit utilisé des extraits récents des écrits ou oraux des concours toujours conformes au nouveau programme, soit créé de nouveaux exercices dans un nouvel esprit (*analyser un document, modéliser, valider*).

La rubrique **Pour approfondir** vous propose d'accéder à un plus haut niveau ou de vous confronter simplement à des situations nouvelles. Sous forme de textes de concours (des écrits ou des oraux) plus ouverts, ou sous forme d'approches documentaires nouvelles, cette partie nécessite souvent plus de réflexion, plus d'initiative, plus d'esprit critique, et *développe vos facultés d'adaptation ultérieures*.

■ **Cet ouvrage est un guide de travail complet** qui doit vous accompagner tout au long de votre année de prépa et vous permettre de passer de **l'apprentissage à l'autonomie** :

- **apprentissage** pour préparer vos colles et vos devoirs surveillés avec un découpage progressif selon l'avancement de votre cours ;
- **autonomie** avec des sujets plus ambitieux en cours d'année et en fin d'ouvrage, un dernier chapitre proposant des sujets très récents plurithématiques (concours 2015-2016) dans l'esprit du nouveau programme : **Fenêtre sur les concours actuels**. C'est désormais l'occasion de mettre en œuvre tous vos acquis.

■ **Vous trouverez dans Le tout-en-1 Chimie BCPST-VÉTO 2** les thèmes suivants : thermodynamique chimique (ouverture expérimentale avec l'étude des mélanges binaires et ouverture industrielle avec l'optimisation d'une synthèse), réactions en solution aqueuse (complexation, précipitation, oxydoréduction débouchant sur les diagrammes potentiel-pH) et chimie organique (compléments des mécanismes vus en 1^{re} année, chimie de synthèse et aperçu sur la chimie radicalaire), **couvrant la totalité du programme de chimie de votre filière**.

En conclusion, nous souhaitons vous remercier pour avoir choisi ce livre, et nous espérons qu'il vous apportera toute l'aide efficace souhaitée.

Il reste sans doute de nombreuses imperfections et nous vous serions reconnaissants de nous faire part de vos critiques et suggestions.

Les auteurs

Pierre Grécias

Stéphane Rédolia

Notation

La nature des textes insérés en marge ou décrochement est précisée par l'un des quatre logos suivants :



: résultat important (à mémoriser) ou remarque importante.



: conseil méthodologique ou commentaire sur le contenu d'un exercice.



: erreur à éviter.



: rappel concernant les techniques de calcul.

Table des matières

Avant-propos III

Outils préliminaires VII

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Chapitre 1 Thermochimie du premier principe
Capacités exigibles 1
Concours 15

Chapitre 2 Thermochimie du second principe
Capacités exigibles 31
Concours 47

Chapitre 3 Équilibres binaires
Capacités exigibles 65
Concours 86

Chapitre 4 Équilibres chimiques et déplacements
Capacités exigibles 103
Concours 117

RÉACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE

Chapitre 5 Réactions de complexation
Capacités exigibles 145
Concours 158

Chapitre 6 Réactions de précipitation
Capacités exigibles 181
Concours 195

Chapitre 7 Réactions d'oxydoréduction
Capacités exigibles 219
Concours 235

Chapitre 8 Diagrammes potentiel-pH
Capacités exigibles 263
Concours 278

CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre 9	Addition nucléophile suivie d'élimination	
	Capacités exigibles	311
	Concours	326
Chapitre 10	Création de liaison CC - Utilisation d'organométalliques	
	Capacités exigibles	347
	Concours	363
Chapitre 11	Création de liaison CC - Utilisation de carbanions stabilisés	
	Capacités exigibles	381
	Concours	394
Chapitre 12	Chimie radicalaire	
	Capacités exigibles	439
	Concours	448
	BILAN	
Chapitre 13	Fenêtre sur les concours actuels	465
	Index	548

Compétences expérimentales générales

1. Règles de sécurité au laboratoire

Tout étudiant doit apprendre à prévenir le risque chimique et à éviter tout impact sur l'environnement.

- **L'étudiant doit se protéger corporellement** par une tenue primaire couvrante (chaussures fermées, pantalon, haut à manches longues, cheveux attachés) et par une tenue secondaire de sécurité (blouse en coton à manches longues, gants selon besoins, lunettes de protection).
- **L'étudiant doit être conscient de deux types de dangers** : ceux liés à l'utilisation de *certaines réactifs ou solvants* (il faut donc éviter contact, ingestion ou inhalation) et ceux liés aux risques de *projections, brûlures, incendies ou explosions* lors de certaines manipulations.

L'étudiant doit *observer les étiquettes* des produits utilisés (phrases H, mentions de danger et phrases P, conseils de prudence), et connaître *les pictogrammes les plus classiques* (Fig. 1).

Pictogrammes à connaître



Figure 1

- **L'étudiant doit penser à son environnement** : toujours laisser une *paillasse propre*, toujours veiller à minimiser les rejets de produits toxiques (*pollution*), et pour cela effectuer un *traitement des déchets* pour les rendre peu nocifs, puis placer ces déchets dans des *recipients poubelles* prévus à cet effet.

2. Mesures et incertitudes

- **Une grandeur est mesurable** si l'on peut définir l'égalité et le rapport de deux grandeurs de son espèce (en pratique, comparaison par rapport à une grandeur étalon). La valeur numérique d'une *grandeur dimensionnée* n'a de sens que si elle est suivie de son *unité*.
- **Chiffres significatifs d'une grandeur mesurée** : toute grandeur est mesurée avec une *précision limitée*. Le dernier chiffre significatif donné doit être le premier entaché d'erreur.

On appelle *chiffre significatif* tout chiffre non nul, ainsi que les zéros s'ils sont situés à droite d'un chiffre non nul.

Exemple : $m = 0,0350$ g correspond à trois chiffres significatifs. On adopte usuellement la notation scientifique (intervalle $[0, 10[$ suivi d'une puissance de 10), soit $m = 3,50 \cdot 10^{-2}$ g.

- **Définitions en métrologie** : une grandeur G que l'on veut mesurer s'appelle *le mesurande*. Les diverses opérations de mesure pour déterminer une valeur g_i de G constituent *le mesurage*. Si le mesurage était parfait, on obtiendrait la valeur vraie g_{vrai} de G . Le mesurage parfait n'existant pas, il y a donc toujours une erreur de mesure ($E_R = g_i - g_{\text{vrai}}$).

Le résultat final doit se mettre sous la forme :

$$G = (g \pm \Delta g) u_G$$

avec g résultat de mesure le plus proche possible de g_{vrai} , Δg incertitude de mesure et u_G unité de G .

La précision est donnée par l'*incertitude relative* : $\frac{\Delta g}{g}$.

- **Erreurs de mesure** : on distingue les *erreurs systématiques* E_{RS} (dus à un défaut de justesse de la méthode de mesure ou de l'appareil de mesure, ce que l'on appelle un biais de mesure) et les *erreurs accidentelles* E_{RA} (dus à des causes non prévisibles ou aléatoires). On peut corriger les premières mais pas les secondes.

L'*incertitude* caractérise la dispersion des mesures. Lorsqu'elle est évaluée à partir de N mesures par des méthodes statistiques, on l'appelle *incertitude de type A*. Lorsqu'elle est évaluée à partir d'une seule mesure et par des méthodes probabilistes, on l'appelle *incertitude de type B*.

- **Mesure de type A : approche statistique**

Si l'on effectue un grand nombre de mesures indépendantes (N) d'une même grandeur dans les mêmes conditions, l'analyse statistique donne la valeur moyenne \bar{g} et la variance σ (correspondant à la racine carrée de la moyenne du carré des écarts).

$$\bar{g} = \frac{1}{N} \sum_1^N g_i \quad \text{et} \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_1^N (g_i - \bar{g})^2} .$$

La *théorie statistique* montre que la meilleure estimation de la dispersion pour une série de mesures est l'écart-type expérimental s_{exp} (noté σ_{N-1} dans les calculatrices ou fonction ECARTYPE dans les tableurs) :

$$s_{\text{exp}}^2 = s^2(g) = \frac{1}{N-1} \sum_1^N (g_i - \bar{g})^2 .$$

Mais si nous recommençons une série de N mesures, nous ne trouverons pas exactement la même moyenne. Néanmoins, la dispersion des moyennes sera bien moins forte que la dispersion d'une série de mesures, ce qui

se traduit par la loi statistique : $s^2(\bar{g}) = \frac{1}{N} s^2(g) = \frac{1}{N} s_{\text{exp}}^2$.

L'*incertitude type* est définie statistiquement comme l'écart type relatif à la valeur moyenne et peut être estimé par :

$$\Delta g = \frac{s_{\text{exp}}}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_1^N (g_i - \bar{g})^2} .$$

Ces *divers calculs* se font à l'aide d'une calculatrice ou d'un tableur (sur Excel, fonctions MOYENNE et ECARTYPE), qui nous donnent la valeur moyenne et l'écart type expérimental.

Si l'on effectue un *petit nombre de mesures*, il faut multiplier l'incertitude type par un coefficient d'élargissement k de Student. On définit l'*incertitude type élargie*.

Dans un cas usuel, on refait 10 fois la mesure et on souhaite un niveau de confiance de 95 % : $k \approx 2$.

- **Mesure de type B : évaluation probabiliste**

Le cas usuel correspond à une *distribution rectangulaire de largeur a*, c'est-à-dire que l'opérateur utilise un appareil dont le plus faible écart de graduation ou de pas de lecture est a (on passe de la lecture de la valeur $g_1 = x_1$ à

la valeur $g_2 = x_1 + a$). Un cas équivalent est celui où l'opérateur se sert de matériel dont le constructeur a précisé la classe donnant l'erreur maximale $\pm \Delta_c$, donc un intervalle de largeur $2\Delta_c = a$.

Dans tous ces exemples, la grandeur G peut *a priori* prendre de manière équiprobable toute valeur de l'intervalle de largeur a . On appelle cette loi de probabilité *la loi uniforme*.

On démontre alors que l'écart type, donc *l'incertitude type*, est égal à la demi-largeur divisée par $\sqrt{3}$.

$$\Delta g = \frac{a/2}{\sqrt{3}} = \frac{a}{\sqrt{12}} = 0,29a \quad \text{ou} \quad \Delta g = \frac{\Delta_c}{\sqrt{3}} = 0,58\Delta_c .$$

Exemples usuels :

– *un thermomètre* : le pas de lecture est de $a = 0,01$ °C. Une température mesurée de 23,47 °C (donc comprise entre 23,465 et 23,475 °C) a une incertitude type de $\frac{0,01}{2\sqrt{3}} = 0,003$ °C ;

– *une verrerie de précision* (pipette jaugée, fiole jaugée) de classe A mesure un volume avec une précision de 0,2 %. Pour une fiole jaugée de 100,0 mL de classe A : $\pm \Delta_c = \pm 0,2$ mL. L'incertitude type est de $\frac{0,2}{\sqrt{3}} = 0,12$ mL ;

– *une burette graduée* n'a qu'une précision (intrinsèque) de 0,5 % ;

– *une balance*, précise au mg, mesure $m = 1,097$ g. La masse m est comprise entre 1,0965 et 1,0975 g, soit une distribution rectangulaire et $\Delta m = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ g = 0,29 mg.

• Évaluation sur une mesure indirecte : incertitude composée

Dans le cas le plus fréquent, on effectue *une seule expérience* et la grandeur à mesurer G est une fonction de plusieurs grandeurs A, B, C, \dots directement mesurables et indépendantes.

Si $g = f(a, b, c)$, l'incertitude type sur g se déduit des incertitudes $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ et de *la loi dite de propagation des incertitudes* :

– expression algébrique *de type somme* : $g = a + b + c$, ou $g = a + b - c$

$$\Delta g = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta c)^2} ;$$

– expression algébrique *de type produit* : $g = abc$, ou $g = \frac{ab}{c}$

$$\Delta g = g \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2} .$$

Exemples usuels :

– mesure d'une masse par différence : $m = m_2 - m_1 \Rightarrow \Delta m = \sqrt{(\Delta m_1)^2 + (\Delta m_2)^2}$;

– titrage colorimétrique $C_a = \frac{1}{V_a} C_b V_b \Rightarrow \frac{\Delta C_a}{C_a} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_b}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_b}{V_b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_a}{V_a}\right)^2}$.

3. Validation d'une loi – Régression linéaire

• **Loi modèle** : l'étude d'un système physico-chimique nous amène à poser *des lois empiriques*. Ces lois sont considérées comme exactes dès l'instant où elles sont vérifiées à la précision que permet le mesurage.

• **Validation de la loi** : supposons qu'une grandeur y ne dépende que d'une grandeur x et que toutes deux soient mesurables, et sans biais de mesure. Un cas simple est de supposer que y est une fonction affine de x et donc de poser $y = ax + b$.

En réalité, même si cette loi est valide, les points expérimentaux ne sont jamais rigoureusement alignés. Il en résulte :

$$y_i = ax_i + b + \varepsilon_i \quad \text{où} \quad \varepsilon_i \quad \text{est une erreur aléatoire.}$$

En l'absence de matériel informatique ou de calculatrice, le tracé se fait sur une *feuille de papier millimétré*. On vérifie alors la validité de notre hypothèse, droite $y = f(x)$, et lorsque notre hypothèse est bonne, on détermine graphiquement la pente $\frac{\Delta y}{\Delta x} = a$ et l'ordonnée à l'origine b .

- **Tableur-grapheur – Régression linéaire**

- *Utiliser un tableur* : il s'agit d'un logiciel qui crée des tableaux de données et qui permet de les transformer. Le plus général est Excel. À l'ouverture de la page d'accueil, apparaît une feuille de calculs avec colonnes (repérées par des lettres majuscules) et lignes (repérées par des nombres). Leur croisement constitue une cellule (ex : la cellule F3).

Après avoir entré vos données expérimentales sur vos deux premières lignes, vous pouvez ainsi créer de nouvelles lignes, avec la fonction que vous souhaitez vérifier.

Exemple : loi supposée $y = kx^n$. On la linéarise selon $\ln y = \ln k + n \ln x$. Si l'on pose $Y = \ln y$ et $X = \ln x$, on retrouve Y fonction affine de X , soit $Y = aX + b$.

- *Un tableur est toujours couplé à un grapheur*. Il suffit de demander au logiciel l'insertion d'un graphique, en choisissant les axes, et le mode de représentation graphique. Le plus parlant est de faire apparaître les points expérimentaux, soit sous Excel :

Insertion/Graphique/Nuage de points XY, tout en demandant une courbe continue.

- *Le but est de vérifier notre hypothèse de linéarité*. La méthode mathématique est celle de la *régression linéaire*. On cherche la « meilleure droite » passant au plus près des points expérimentaux, que l'on appelle la droite des moindres carrés. Cette droite minimise la somme des carrés des distances des points expérimentaux à la droite ajustée. Le logiciel effectue cette « régression linéaire » et nous donne l'équation de la droite ainsi que le coefficient de corrélation r qui est un indicateur de la qualité de la droite. Si y est une fonction croissante (respectivement décroissante) de x et parfaitement corrélée, alors $r = 1$ (respectivement $r = -1$).

On utilise plutôt le coefficient de détermination r^2 qui lui est compris entre 0 et 1.

Sous Excel : Formules/Insérer une fonction/ la liste apparaît : choisir DROITEREG, COEFFICIENT DETERMINATION.

En cinétique chimique par exemple, la loi est considérée vérifiée, avec des instruments de mesure de qualité et en l'absence de biais de mesure, lorsque $r^2 > 0,99$.

4. Choix du matériel et appareils de mesure divers

4.1 À propos de volumes et de masses

- **Stocker un volume** : on utilise selon les quantités tube à essais, bécher, erlenmeyer, verre à pied ou cristalliseur.

- **Mesurer un volume connu** : pour des *mesures approximatives* (réactifs en excès, solvants), on utilise une éprouvette graduée ; pour des *mesures précises*, on utilise la *verrerie In* (pour volume intérieur) comme les fioles jaugées et la *verrerie Ex* (pour volume expurgé) comme les pipettes jaugées ou pipettes graduées.

- **Effectuer une dilution** : soit $v_F = 100$ mL d'une solution fille de concentration souhaitée $C_F = 0,020$ mol.L⁻¹, à préparer à partir d'une solution mère étalon ($C_M = 0,10$ mol.L⁻¹). Il s'agit d'une dilution au 5^e. Il faut donc prélever un volume v_P tel que $C_M v_P = C_F v_F$, soit $v_P = 20$ mL.

On utilise alors une pipette jaugée de 20 mL pour le prélèvement que l'on place dans une fiole jaugée de 100 mL et que l'on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- **Mesurer un volume inconnu** : par exemple, pour le volume équivalent lors d'un titrage colorimétrique, on utilise une burette graduée. La lecture doit se faire avec l'œil situé dans le *plan tangent au bas du ménisque* (Fig. 2).

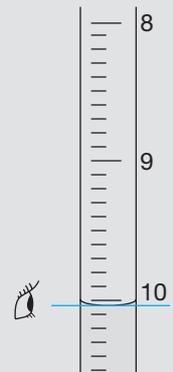


Figure 2

Lecture de 10,1 mL

- **Réaliser un titrage volumétrique** : le bécher sous la burette contient un volume précis du réactif titré et un barreau aimanté de forme cylindrique. L'agitation magnétique doit être régulière sans être violente. L'ajout d'un indicateur coloré permet de détecter l'équivalence.

- *Un premier titrage rapide* permet de voir si les concentrations titrant/titré sont adaptées ou pas. Une bonne adaptation correspond à un titrage à mi-burette. Si le virage a lieu dès les premières gouttes, le titrant est trop concentré. Si le virage n'a pas eu lieu au bout d'une burette, le titré est trop concentré. Dans les deux cas, il vous faut effectuer une dilution.

- *Un second titrage précis* à la goutte près permet de noter le volume équivalent et d'en déduire la concentration inconnue. Puis vider le reste de la burette et la rincer à l'eau distillée.

- **La mesure d'une masse** se fait par pesée à l'aide d'une balance électronique.

Soit à préparer $V_M = 1,000$ L d'une solution mère d'hydroxyde de sodium $C_M = 0,1000$ mol.L⁻¹. Sachant que la masse molaire du corps pur solide NaOH est de $M = 40,00$ g.mol⁻¹, il faut donc peser une masse m telle que : $m = nM = C_M V_M M$, soit $m = 4,000$ g.

- Utiliser donc une *balance de précision*. Placer un verre de montre ou une soucoupe en plastique sur le plateau et tarer la balance. Puis à l'aide d'une spatule, placer le solide dans son support pour atteindre la valeur désirée.

- Utiliser ensuite un *entonnoir à solide en plastique* pour transférer le solide pesé dans une fiole jaugée de 1 L. Ne pas oublier de rincer le verre de montre ou la soucoupe à l'eau distillée que l'on récupère dans la fiole jaugée. Puis compléter au trait de jauge.

4.2 À propos d'appareils de mesure (notices fournies)

Il vous faut savoir mesurer potentiel, pH, conductivité, ou absorbance d'une solution.

- **Potentiomètre** : appareil de mesure de type voltmètre, mesurant la différence de potentiel (ou tension) entre deux électrodes plongeant dans la solution d'étude :

- *une électrode dite de référence* car de potentiel constant. Le plus souvent, il s'agit d'une électrode au calomel saturé (noté ECS) correspondant à un fil de platine au contact de mercure liquide, chlorure mercurique ou calomel $Hg_2Cl_{2(s)}$, et chlorure de potassium saturé ($E_{ECS} = 0,25$ V à 25 °C) ;

- *une électrode de mesure* ou indicatrice de concentrations d'espèces en solution.

Pour suivre la concentration en ion Ag^+ par exemple dans un *titrage par précipitation*, on utilise une électrode d'argent. Le potentiel à 25 °C se met sous la forme :

$$E = E^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \log [Ag^+].$$

Pour suivre la concentration d'un couple redox en solution, par exemple Fe^{3+}/Fe^{2+} dans un *titrage par oxydo-réduction*, on utilise une électrode inerte de platine. Le potentiel de l'électrode indicatrice se met à 25 °C sous la

forme : $E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$.

Aucun étalonnage préalable n'est nécessaire, mis à part un réglage de température.

- **pHmètre** : appareil de mesure de type voltmètre, mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans la solution d'étude :

- *une électrode de référence* : de même nature qu'en potentiométrie ;

- *une électrode indicatrice* de la concentration des ions H_3O^+ , dite électrode de verre car elle se termine par un bulbe (petite boule) de verre contenant une solution d'acide chlorhydrique de concentration fixée : cette électrode, suite à un équilibre membranaire, prend un potentiel fonction affine du pH de la solution.

On remplace fréquemment ces deux électrodes par une sonde pHmétrique ou électrode double combinée contenant à la fois indicatrice et référence. On obtient dans les deux cas : $\Delta E = a + b \text{pH}$, et pour passer en lecture directe de pH, il faut donc fixer les valeurs de a et b par étalonnage à l'aide de deux solutions tampons.

- **Conductimètre** : appareil de mesure de type ohmmètre qui mesure la résistance R ou la conductance $G = \frac{1}{R}$

d'une portion de solution comprise entre les deux lames de platine (de surface S en regard et distantes de ℓ) d'une cellule conductimétrique.

La tension entre les lames est de type alternatif de façon à éviter toute réaction aux électrodes (électrolyse). La solution se comporte comme une simple résistance.

Résistance : $R = \rho \frac{\ell}{S}$ avec ρ résistivité de la solution en $\Omega \cdot m$. Conductance : $G = \sigma \frac{S}{\ell}$ avec $\sigma = \frac{1}{\rho}$ conductivité de la solution en $S \cdot m^{-1}$.

La conductivité de la solution est liée à la présence des ions selon la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i, \text{ avec } C_i \text{ en } \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ et } \lambda_i^0 \text{ conductivité molaire standard de l'ion } i, \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Si l'on veut effectuer une mesure absolue de conductivité (pour déterminer une constante d'équilibre par exemple), il faut un étalonnage préalable : utiliser une solution de chlorure de potassium étalon ($\text{KCl } 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et mesurer la température à $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ près. Ajuster à l'aide du bouton constante de cellule la valeur lue à la valeur fournie dans les tables à cette température. L'appareil est désormais prêt pour toute mesure absolue.

L'étalonnage n'est pas nécessaire dans le cas d'une mesure relative n'utilisant que la proportionnalité à la conductivité, par exemple un suivi cinétique qui fait apparaître un rapport de conductivités, ou un titrage conductimétrique qui visualise un saut à l'équivalence.

Noter une différence importante avec pHmétrie ou potentiométrie. Agitation coupée pour éviter convection forcée et bulles d'air lors d'une mesure.

- **Spectrophotomètre** : une substance reçoit un rayonnement électromagnétique et absorbe certaines radiations. Soit I_0 l'intensité lumineuse d'un faisceau monochromatique (longueur d'onde λ) à l'entrée d'une cuve de longueur ℓ , contenant une substance absorbante dissoute en concentration C dans un solvant non absorbant. Soit I_t l'intensité à la sortie de la cuve ou intensité transmise. L'appareil peut fonctionner en transmittance ou absorbance :

- transmittance : $T_{(\lambda)} = \frac{I_t}{I_0}$ (sans dimension et nécessairement compris entre 0 et 100 %) ;

- absorbance : $A_{(\lambda)} = -\log T_{(\lambda)}$ (sans dimension et non bornée en théorie ; en pratique saturation vers 2).

Pour une solution assez diluée et homogène, l'absorbance d'une solution s'exprime selon la loi de Beer-Lambert :

$$A_{(\lambda)} = \sum_i \varepsilon_{i(\lambda)} \ell C_i \text{ avec } \ell \text{ longueur de cuve traversée, } C_i \text{ concentration de l'espèce } i \text{ absorbante, et } \varepsilon_{i(\lambda)} \text{ coefficient d'extinction molaire de l'espèce } i \text{ variant avec } \lambda.$$

Après avoir fait le zéro en absorbance avec le solvant (*faire le blanc*), la mesure de l'absorbance d'une solution permet à longueur d'onde fixée de suivre les concentrations, en cinétique chimique ou dans les dosages par étalonnage ou titrage (chimie générale).

4.3 Montages de chimie organique

- Les compétences expérimentales **spécifiques à la chimie organique**, choix des solvants et montage à reflux, méthodes d'extraction et de purification (distillation fractionnée, hydrodistillation, entraînement hétéroazéotrope, recristallisation fractionnée), ont été insérées dans les chapitres correspondants de chimie organique **9** à **12** et dans le chapitre **3** « Équilibres binaires ».
- Vous trouverez ci-après, pour les **méthodes spectroscopiques**, des tables d'analyse IR et RMN.

Annexe IR

Liaison	Nature	Nombre d'ondes cm^{-1}	Intensité
O – H alcool libre	Valence	3 580-3 670	F ; large
O – H alcool lié	Valence	3 200-3 400	F ; large
N – H amine	Valence	3 100-3 500	m
imine			
N – H amide	Valence	3 100-3 500	F
C – H alcyne	Valence	3 300-3 310	m ou f
C – H alcène	Valence	3 000-3 100	m
C – H aromatique	Valence	3 030-3 080	m
C – H alcane	Valence	2 800-3 000	F
C – H aldéhyde	Valence	2 750-2 900	m
O – H acide carboxylique	Valence	2 500-3 200	F à m ; large
C \equiv C	Valence	2 100-2 250	f
C \equiv N	Valence	2 120-2 260	F ou m
C = O anhydride	Valence	1 700-1 840	F ; 2 bandes
C = O chlorure d'acide	Valence	1 770-1 820	F
C = O ester	Valence	1 700-1 740	F
C = O aldéhyde et cétone	Valence	1 650-1 730	F
		abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	
C = O acide	Valence	1 680-1 710	F
C = C	Valence	1 625-1 685	m
C = C aromatique	Valence	1 450-1 600	variable : 3 ou 4 bandes
N = O	Valence	1 510-1 580	F ; 2 bandes
		1 325-1 365	
C = N	Valence	1 600-1 680	F
N – H amine ou amide	Déformation	1 560-1 640	F ou m
C – H alcane	Déformation	1 415-1 470	F
C – O	Valence	1 050-1 450	F
C – C	Valence	1 000-1 250	F
C – F	Valence	1 000-1 040	F
C – H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 690-770	F ; 2 bandes
C – H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-810 680-725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C – H aromatique trisubstitué	Déformation	770-800 685-720	F et m ; 2 bandes
1, 2, 3		685-720	
1, 2, 4	Déformation	860-900 800-860	F et m ; 2 bandes
1, 3, 5	Déformation	810-865 675-730	F ; 2 bandes
C – Cl	Valence	700-800	F
C – Br	Valence	600-750	F
C – I	Valence	500-600	F

Annexe : résonance magnétique nucléaire ^1H

Déplacements chimiques moyens de quelques espèces de protons (δ est exprimé en ppm par rapport au tétraméthylsilane ($\text{CH}_3)_4\text{Si}$ pris comme référence). R est un radical aliphatique saturé, Ar est un radical aromatique.

Protons CH_3 liés à un C tétraédrique	δ	Protons CH_2 liés à des C tétraédriques	δ	Protons CH liés à des C tétraédriques	δ
$\text{CH}_3 - \text{C}$	0,9	$-\text{CH}_2 - \text{C}$	1,3	$\text{CH} - \text{C}$	1,5
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{C}$	0,95-1,1	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} = \text{C}$	1,3		
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{O}$	0,95-1,1	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} = \text{O}$	1,5		
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$	1,15	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$	1,7		
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{NH}_2$ (ou NR_2)	1,15	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{NH}_2$ (ou NR_2)	1,3		
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{Ar}$	1,25	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{Ar}$	1,6		
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH}$ (ou OR)	1,15-1,3	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH}$ (ou OR)	1,8	$\text{CH} - \text{C} - \text{OH}$	1,6-2
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{Cl}$	1,5	$-\text{CH}_2 - \text{C} - \text{Cl}$	1,7	$\text{CH} - \text{C} - \text{Cl}$	1,6
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{NO}_2$	1,6				
en α d'une insaturation		en α d'une insaturation		en α d'une insaturation	
$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$	1,6	$-\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C}$	2,1-2,3	$-\text{CH} - \text{C} = \text{C}$	2,5
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C}$	1,8	$-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C}$	2,6	$-\text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$	2,7
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$	2,0	$-\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$	2,4		
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{OR}$	2,0	$-\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{OR}$	2,2		
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{OH}$	2,1	$-\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{OH}$	2,35	$\text{CH} - \text{CO} - \text{OH}$	2,6
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2$ (ou NR_2)	2-2,1	$-\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$ (ou NR_2)	2,1-2,2		
$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$	2,0	$\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$	2,4		
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{R}$	2,1-2,2	$-\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}$	2,4	$\text{CH} - \text{CO} - \text{R}$	2,5-2,7
$\text{CH}_3 - \text{Ar}$	2,3-2,4	$-\text{CH}_2 - \text{Ar}$	2,7	$\text{CH} - \text{Ar}$	3
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{Ar}$	2,6	$-\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Ar}$	2,9	$\text{CH} - \text{CO} - \text{Ar}$	3,3
		$\text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C}$	2,9		
		$\text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O}$	3,1-3,2		
		$\text{O} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O}$	3,4		
		$\text{O} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{N}$	3,4-3,5		
liés à un hétéroatome		liés à un hétéroatome		liés à un hétéroatome	
$\text{CH}_3 - \text{SH}$ (ou SR)	2,0-2,1	$-\text{CH}_2 - \text{SH}$ (ou SR)	2,4-2,5	$\text{CH} - \text{SH}$ (ou SR)	3,2
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ (ou NR_2)	2,1-2,3	$-\text{CH}_2 - \text{NH}_2$ (ou NR_2)	2,5	$\text{CH} - \text{NH}_2$ (ou NR_2)	2,9
$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{COR}$	2,8-2,9	$-\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{COR}$	3,3	$\text{CH} - \text{NH} - \text{COR}$	3,8-4,1
$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	3,0	$-\text{CH}_2 - \text{Cl}$	3,6	$\text{CH} - \text{Cl}$	4,0
$\text{CH}_3 - \text{OR}$	3,3	$-\text{CH}_2 - \text{OR}$	3,4	$\text{CH} - \text{OR}$	3,7
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	3,4	$-\text{CH}_2 - \text{OH}$	3,6	$\text{CH} - \text{OH}$	3,9
$\text{CH}_3 - \text{OCOR}$	3,7	$-\text{CH}_2 - \text{OCOR}$	4,2	$\text{CH} - \text{OCOR}$	4,8-5,1
$\text{CH}_3 - \text{OAr}$	3,8	$-\text{CH}_2 - \text{OAr}$	4,0	$\text{CH} - \text{OAr}$	4,0
$\text{CH}_3 - \text{NO}_2$	4,3	$-\text{CH}_2 - \text{NO}_2$	4,4	$\text{CH} - \text{NO}_2$	4,5-4,7

protons liés à un C insaturé	δ	Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement de la nature du solvant et de la concentration.			
$-\text{C} \equiv \text{CH}$	1,8-3,1				
$-\text{C} \equiv \text{CH}$	4,5-6,0				
ArH	6,5-8,2				
Benzène	7,27				
$\text{N} = \text{CH}$	6,8-8,2				
$\text{RCH} = \text{O}$	9,5-10,0				
$\text{ArCH} = \text{O}$	9,7-10,5				
		OH		NH	
		alcool (ROH) :	0,7-5,5	amine aliphatique (RNH_2 , RNH^-) :	0,6-5,0
		phénol (Ar OH) :	4,5-7,1	amine aromatique (ArNH_2 , ArNH^-) :	2,9-4,7
		oxime ($\text{C} = \text{NOH}$)	8,5-12,0	amides ($-\text{CO} - \text{NH}_2$, $\text{CO} - \text{NH}^-$) :	6,0-8,5
		acide ($\text{R} - \text{CO} - \text{OH}$) :	10,5-12,5		
		énol ($\text{C} = \text{OH}$) :	15-20		

Le tout-en-1

CHIMIE

Retrouvez dans cet ouvrage :

- **La synthèse du cours**
Pour apprendre et comprendre, sous forme résumée, **les points fondamentaux à retenir.**
- **Des savoir-faire clés et conseils méthodologiques**
Pour acquérir plus d'**efficacité dans votre travail.**
- **Des exercices et annales corrigés**
Des sujets **découpés par chapitre**, exploitables au fur et à mesure de l'année, ainsi que les **annales complètes** des nouveaux programmes.

Conformes aux nouveaux programmes, les ouvrages de la collection s'appuient sur une équipe d'auteurs expérimentés, professeurs de classes préparatoires et membres des jurys de concours sachant conjuguer rigueur et efficacité.

Également disponibles pour votre filière :

Maths – Physique – Biologie-Géologie

prepas.lavoisier.fr

editions.lavoisier.fr



978-2-7430-2293-8