

CAPES / Agrégation • Classes préparatoires

**400 manipulations
commentées de
CHIMIE
DES SOLUTIONS**

volume 1

de l'Expérience au Concept

Jean-Pierre BAYLE



CAPES / Agrégation • Classes préparatoires

400 manipulations
commentées de
CHIMIE des SOLUTIONS

volume 1

de l'expérience au concept

Jean-Pierre BAYLE
Agrégé de l'Université
Maître de conférences à l'université Paris XI



Du même auteur aux éditions ellipses

- **100 dosages commentés de Chimie organique,
De l'expérience au concept - Capes/Agrégation/Classes prépas,
272 pages, 2008**
- **400 manipulations commentées de Chimie organique - volume 2,
De l'expérience au concept - Capes/Agrégation/Classes prépas,
648 pages, 2008**
- **400 manipulations commentées de Chimie organique - volume 1,
De l'expérience au concept - Capes/Agrégation/Classes prépas,
656 pages, 2006**
- **Exercices corrigés de Chimie organique -
De l'application au concept - Licence/Classes prépas,
416 pages, 2002**
- **Chimie organique - Cours et exercices corrigés,
Du concept à l'application - Licence/Classes prépas,
Jean-Pierre Bayle, Jean-Marie Péchiné, 144 pages, 1995**

Remerciements

Mes remerciements les plus vifs vont aux deux personnes
qui ont lu et relu le manuscrit :
Cécile CANLET et Karine LEBLANC

ISBN 978-2-7298-70386

©Ellipses Édition Marketing S.A., 2011
32, rue Bargue 75740 Paris cedex 15



Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Introduction

Dans les trois premiers volumes de la série "*de l'expérience au concept*", 147 thèmes ont été abordés détaillant des synthèses organiques reproductibles et des dosages simples de chimie organique.

Ce quatrième volume regroupe 12 thèmes portant sur le dosage et l'étude de propriétés chimiques de quelques composés minéraux et d'usage courant.

Quel est le contenu de ce livre?

Ce livre regroupe dans un espace limité un grand nombre de manipulations inédites, simples, reproductibles, détaillées et largement commentées qui proviennent de la littérature spécialisée non accessible pour la plupart des élèves ou étudiants. Ces manipulations sont en grande partie des dosages qui utilisent des réactions chimiques totales, instantanées et caractérisées à l'équivalence par un changement net d'une des propriétés chimiques ou physiques de la solution. En général, différentes méthodes de dosages de la même solution sont présentées afin de vérifier la pertinence des méthodes utilisées.

Les manipulations présentées sont classées par thème autour d'un composé chimique minéral ou d'un produit de la vie quotidienne. Chaque dosage illustre une propriété chimique précise et unique. Des questions en relation directe avec le dosage permettent d'analyser pas à pas les résultats expérimentaux présentés (ou ceux équivalents obtenus par l'étudiant). D'autres questions connexes permettent d'aller plus loin dans la compréhension de la propriété chimique abordée dans la manipulation.

La sécurité en TP de chimie doit être une préoccupation constante. Les manipulations décrites dans cet ouvrage ont été choisies en essayant de minimiser les risques, c'est-à-dire :

- en évitant les produits toxiques et polluants autant que faire se peut et, lorsque cela n'a pas été possible, en expliquant clairement dans le texte la manière de manipuler ces produits et de les éliminer.

- en manipulant sur des faibles quantités, ce qui permet de diminuer les conséquences des accidents et de simplifier l'élimination des déchets.

Les modes opératoires ont été choisis pour leur simplicité, leur reproductibilité et leur aspect pédagogique. Ainsi des indices de difficulté (*) et d'intérêt pédagogique (©) permettent à l'étudiant de choisir la manipulation à effectuer.

Quel est le but de ce livre?

Il y a un gouffre abyssal entre l'expérimentation effectuée dans les laboratoires de recherche et les instituts d'enseignement ou lycées. Ce dernier provient en grande partie de la sophistication des techniques expérimentales mise en oeuvre par les chercheurs pour répondre à leurs interrogations. Cela veut-il dire que la compréhension expérimentale de la réalité chimique est hors de portée des élèves ou étudiants? Bien sûr que non, à chaque niveau d'interrogation correspond une expérimentation nécessitant un appareillage adapté. Et les

concepts de base de la réalité chimique enseignés jusqu'à un niveau avancé n'ont pas besoin de sophistication technologique. Les manipulations présentées dans ce volume utilisent donc le matériel de base présent dans la plupart des services d'enseignement et lycées :

- le pH-mètre, le mV-mètre, le conductimètre et le spectrophotomètre.

Ces instruments bien que simples et limités permettent cependant de mesurer précisément l'évolution d'une propriété du milieu chimique sous investigation. L'évolution de la mesurable doit donc être comprise et analysée tout au long de l'expérimentation. L'expérimentation doit permettre à l'élève ou à l'étudiant d'apprendre à se poser et à répondre à des questions.

Rappelons que la réussite d'une manipulation réside dans :

- la définition du but au travers d'une question.
- l'aptitude manipulative.
- la compréhension du protocole.
- l'approche déductive des faits expérimentaux.
- l'utilisation de modèles pour élaborer la réponse à la question posée.
- la critique des résultats obtenus.
- la capacité de croiser les connaissances.

S'interroger. Toute manipulation doit commencer par une question. Que vais-je démontrer expérimentalement? Cette interrogation doit rester humble, car il est impossible de déduire un concept complexe à partir d'une expérimentation réalisée sur un coin de paille. D'autant qu'en chimie, il est rare que les ions ou molécules réagissent aussi simplement que ne l'indique l'écriture de l'équation chimique. Cette interrogation doit être axée sur la propriété chimique ponctuelle que l'on veut mettre en évidence dans la manipulation. Pour répondre à son interrogation, il faut évidemment que l'étudiant mène à son terme la manipulation.

Manipuler. Trouver dans la littérature un protocole fiable et détaillé n'est pas si aisé. Il est alors important de le suivre à la lettre afin d'obtenir des résultats reproductibles. Bien sûr, l'aptitude manipulative est un pré requis indispensable pour obtenir des résultats cohérents et celle-ci ne s'invente pas, mais résulte d'une pratique assidue. En effet, il apparaît qu'en TP, les difficultés rencontrées sont parfois théoriques, mais surtout pratiques, trop d'étudiants manquent d'automatismes, montrant qu'ils n'ont pas correctement assimilé les pratiques fondamentales du laboratoire et qu'ils sont incapables de faire fonctionner en même temps la tête et les bras.

Analyser. La compréhension de l'utilité de chacune des étapes du protocole donne de précieux renseignements sur les entités chimiques mises en réaction. Trop d'étudiants suivent le protocole sans s'interroger sur les conséquences chimiques des opérations qu'ils réalisent. L'étude critique du protocole est donc indispensable avant toute manipulation.

Observer. L'observation des phénomènes est la première des qualités indispensables à tout expérimentateur. Ainsi, le changement de couleur, l'apparition ou disparition d'un précipité indiquent des changements macroscopiques du système qui doivent être appréhendés à leur juste valeur et permettre à l'étudiant d'écrire des réactions chimiques en rapport.

Corréler. Il est fondamental que les étudiants s'entraînent à corréler les faits expérimentaux aux connaissances théoriques apprises en cours. Cette corrélation est longuement détaillée dans les solutions développées à partir des résultats expérimentaux présentés à la fin de

chaque thème. Il est toujours intellectuellement satisfaisant pour un étudiant de choisir une manipulation en rapport avec son interrogation, de la réussir et de pouvoir convaincre un auditoire de la pertinence de ses résultats.

Critiquer. L'apprentissage de la chimie doit s'appuyer sur l'expérience, sinon cela conduit au dogmatisme et conduit souvent les étudiants à douter de ce qu'ils mesurent quand le résultat est en contradiction avec ce qui a été appris en cours. Un exemple frappant réside dans la valeur du pH à la demi-équivalence : l'expérience montre que la valeur expérimentale relevée est souvent assez loin de $\text{pH} = \text{p}K_a$, en tout cas en-dehors de l'incertitude expérimentale. L'étudiant que l'on interroge sur ces différences est déstabilisé et commence par accuser l'appareillage, les solutions, avant de pouvoir comprendre qu'il est piégé par ses propres connaissances basées sur des modèles simplifiés. L'enseignement s'il ne s'appuie pas sur l'expérience a trop tendance à faire croire (par omission) que la réalité doit suivre le modèle... Alors que tout expérimentateur apprend qu'une fois les causes d'incertitudes éliminées, la réalité expérimentale indique souvent que les modèles enseignés sont simplistes ou imparfaits. Cette interrogation sur la validité des modèles est fondamentale en science, puisque c'est grâce à elle que les concepts ont pu évoluer.

Quel est le public de ce livre?

Ce livre s'adresse aux étudiants de classes préparatoires, de licence et master de chimie, et surtout aux étudiants préparant les concours de recrutement : **CAPES** de Sciences Physiques et **Agrégation** de Chimie.

Pour conclure, insistons sur le fait qu'il est impossible de comprendre une science expérimentale en se contentant de connaissances glanées au tableau, dans un livre ou sur internet, il est indispensable de se confronter au réel de la paillasse, d'obtenir des résultats fiables, puis de s'interroger. La compréhension ne pouvant venir que de la corrélation entre expérimentation et connaissances.

J.P. BAYLE

Orsay le 15 Septembre 2011

Sommaire

XIV- Les manipulations

148	- Les complexes I_2X^- et le Iugol .	3
149	- Le sel de table iodé et fluoré.	26
150	- L'acide phosphorique et les sodas	48
151	- Le dichloroisocyanurate de sodium et les pastilles d'eau de Javel .	66
152	- L'eau de Javel .	83
153	- L'eau de Dakin .	102
154	- L'acide borique et le borax.	114
155	- Le ferrocyanure de potassium.	131
156	- Le chlorure de cobalt.	160
157	- Le thiosulfate de sodium.	208
158	- Le dihydrogénopyrophosphate de sodium et la levure chimique.	236
159	- Le sulfate de cuivre pentahydraté et la bouillie bordelaise.	277

XV- Les index

XV-1.	Les réactifs et les substrats.	325
XV-2.	Les mots-clefs.	335

Les abréviations

AB :	acide-base
ABi :	acide-base intramoléculaire
AdEl :	addition-élimination
AE :	addition électrophile
AN :	addition nucléophile
AR :	addition radicalaire
dnl :	doublet non liant
E₁ :	élimination d'ordre 1
E₂ :	élimination d'ordre 2
EN :	électronégativité
ET :	état de transition
FL :	forme de Lewis
FM :	forme mésomère
FR :	forme réelle
FT :	forme tautomère
IR :	intermédiaire réactionnel
OA :	orbitale atomique
OM :	orbitale moléculaire
SE :	substitution électrophile
SEAr :	substitution électrophile aromatique
SN :	substitution nucléophile
SNAr :	substitution nucléophile aromatique
SN₁ :	substitution nucléophile d'ordre 1
SN₂ :	substitution nucléophile d'ordre 2
SR :	substitution radicalaire

Ac :	groupement acétyle -CO-CH₃
Bu :	groupement butyle -C₄H₉
DMF :	diméthylformamide
DMSO :	diméthylsulfoxyde
Et :	groupement éthyle -C₂H₅
Me :	groupement méthyle -CH₃
NBS :	<i>N</i> -bromosuccinimide
Ph :	groupement phényle -C₆H₅
Pr :	groupement propyle -C₃H₇
Pyr :	pyridine
THF :	tétrahydrofuranne
trityl :	groupement trityle -C(C₆H₅)₃
Ts :	groupement tosyle -p-SO₂-C₆H₄-CH₃