

Centrale

Tp chimie

Autour d'un Complexe $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$

Il fallait trouver a et b

b avec l'équation de formation du complexe

Au niveau de la Synthèse du complexe il fallait

Adapter un protocole en changeant les quantités et en pesant avec la balance adaptée afin d'obtenir une certaine quantité de complexe, le rendement indicatif étant donné

Ensuite il fallait Trouver a :

1e méthode : titrage EDTA indicateur coloré

2e méthode : titrage A/B acide nitrique pour dissoudre puis soude

Ces titrages étaient accompagnées de calculs théoriques pour remonter à la valeur de a, avec incertitude

Ce tp n'était pas une franche réussite..

Oral chimie info

Pas d'informatique

Autour de Synthèse du nylon

On nous donnait la Réaction de formation d'un oxime

Propanone (A) + hydroxylamine (Y) = oxime (B) + H_2O

On disposait de la Courbe donnant la vitesse de formation de B en fonction de pH

On avait un Maximum pour $\text{pH}=2$ et une vitesse quasiment nulle des qu'on s'en éloignait légèrement

Données : pK_a +HO/BV de Y et de A et AH^+

-Analyser qualitativement puis quantitativement l'allure de la courbe

-Donner l'expression de la vitesse initiale de la réaction en considérant l'addition nucleophile de Y sur A et en considérant les réactions A/B instantanées

Ensuite on avait le Protocole de formation de l'oxime avec quantités de matière des réactifs et la Masse oxime formée

Rendement ?

Puis spectre RMN de la cyclohexanoxime obtenu à partir de cyclohexanone et de l'oxime

Justifier 4 signaux avec intégration (1 2 2 6)

Ensuite protocole pour obtenir une molécule dont je ne me souviens plus du nom avec notamment de l'acide methasulfonique puis une basification du milieu par de l'ammoniac

Elle est utilisée dans la synthèse du nylon et est similaire à la cyclohexanone mais avec un cycle à 7 et un azote donc dans le cycle à côté de l'oxygène (je vous la mets en pièce jointe)

Analyser le protocole et proposer mécanisme de la formation de cette molécule sachant que lagrandissement de cycle se produit après départ de la molécule d'eau

Montrer que on peut alors polymériser le nylon en milieu très fortement basique (NH_2^-) avec cette molécule et que l'eau est un poison de cette réaction

Exercice plutôt difficile j'ai trouvé

J'ai eu une bonne discussion avec l'examineur mais je n'ai pas énormément avancé dans l'exercice

Pour X Oral de chimie

2 exercices (un d'orga et l'autre de Chimie générale)

Je commence par la partie orga

1/ chemin de Synthèse du butan 1,4 dial a partir de l'ethyne sans aucun schéma donné , il fallait adopter une démarche retro synthétique

2/ cette fois ci on a un chemin de Synthèse fourni à partir du butan 1,4 dial

On devait trouver la formule de 2 intermédiaires avec mécanismes afin d'arriver après chauffage en milieu basique à un composé cyclique donné (ce dernier mécanisme était d'ailleurs une decarboxylation car on faisait partir 2 molécules de CO₂)

Je vous joindrais les différentes molécules mais l'examineur ma demandé de passer à la suite au moment où j'arrivais au 2e intermédiaire

2e Exercice

On nous donne la composition massique en pourcentage pour C H O et N ainsi que 4 signaux RMN : C 66%
H 10% O 12% N 11% (a peu près)

1.9ppm (s, 3h)

2.5ppm (s,3h)

2.8ppm(s,6h)

6,8ppm(s,1h)

Trouver la formule de la molécule

Dans l'ensemble j'ai été plutôt très peu guidé par l'examineur

Il m'a simplement indiqué le pKa des protons de l'ethyne et la possibilité d'une analogie avec un organomagnésien

J'ai eu également tres peu de questions vraiment marquantes il m'a simplement demandé en toute fin d'oral si on pouvait conclure sur le caractère Z ou E de la double liaison de la formule que j'avais trouvée

J'ai répondu qu'on aurait pu utiliser les couplages autour de la double liaison mais que comme on avait ici uniquement des singulets et aucun couplage entre protons ça me semblait compliqué

Tp chimie

J'ai eu un tp de chimie organique à l'ESPCI ou je devais synthétiser une molécule C à partir de B (je vous les joins)

En parallèle je devais déterminer le n pour ces molécules à l'aide d'un titrage A/B sur A par NaOH la concentration massique de A étant donné

On nous proposait 3 indicateurs colorés classiques et il fallait donc choisir le bon

Dans la 1e étape de la synthèse on prélèvait du NaH qu'on l'avait par du pentane puis qu'on disposait dans l'éther avec B une autre molécule dont je me souviens plus le nom mais que je vous enverrai

On agitait pendant 1h puis on évaporait l'éther qu'on remplaçait par le THF (question de l'examineur sur pourquoi ce choix)

On ajoutait également du paraformaldehyde puis on chauffait pendant à nouveau 1h

Ensuite on évaporait le THF et on extrayait 3 fois le phase organique à l'aide de Et₂O qu'on évaporait à nouveau afin d'obtenir le brut réactionnel

Ensuite il y avait une CCM et une filtration bûcher mais je n'ai pas eu le temps de finir

ADS

Le dossier était constitué de 3 articles plutôt longs et pas simples à comprendre de l'actualité chimique sur le thème des cellules photovoltaïques hybrides organique-inorganique

Le 1er article (de 2015) nous présentait 3 types de cellules pouvant être des alternatives aux cellules de silicium

Les cellules organiques OPV les cellules à colorant DSSC et les perovskites (?)

Le 2e article mettait en avant le fonctionnement des cellules tandem et de ses contraintes

Le dernier (plus récent 2018 il me semble) nous présentait notamment le RK1 comme colorant intéressant et ayant connu une application industrielle

J'ai été pris par le temps et la fin de mon exposé n'était pas fou surtout visuellement mais j'ai plutôt bien répondu aux questions de l'examineur

Ces questions étaient plutôt variées allant des problèmes causés par l'exploitation du silicium à des questions bien plus complexes sur la bande interdite d'un semi conducteur

La majorité des questions étaient cependant des questions "classiques" de chimie organique, que ce soit trouver le degré d'oxydation pour le métal d'un complexe, mettre en avant le caractère électrophile d'un groupement ou encore d'expliquer une étape d'une synthèse en mettant en avant le caractère acide d'un proton

Les questions étaient donc plus liées au cours en lui-même qu'à mon exposé

2

TP mines -Ponts

Bonjour,

Mon tp traitait du catechol

Une première partie demandait de comparer les pKa du catechol avec celui du phénol pour avoir une idée du déroulement du titrage de la molécule par la soude, qu'il fallait ensuite réaliser par pH-métrie

Il fallait en déduire le pKa du catechol (2 solutions tampons étaient disponibles pour l'étalonnage du pH-mètre)

Une deuxième partie traitait de la cinétique de l'oxydation du catechol par l'air : on demande d'écrire cette réaction, puis de déterminer la cinétique de cette réaction en mélangeant le catechol avec une enzyme par spectrophotométrie

Une première question faisait faire le suivi cinétique sur 10 min de ce mélange + de l'eau distillée vs une solution tampon, afin de déterminer l'influence de la solution tampon sur la cinétique de la réaction.

On devait ensuite redémontrer l'expression de la vitesse initiale de Michaelis-Menten avant de déterminer K_m et v_{max} en suivant, par spectrophotométrie toujours, 6 solutions de concentrations en substrat différentes et choisies par l'élève.

Enfin, une dernière partie demandait de faire le suivi cinétique de 4 autres réactions pour déterminer la valeur d'autres grandeurs dont je ne me rappelle pas.

Il y avait 13 questions en tout

En espérant que ce soit compréhensible.

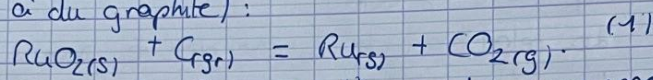
Cordialement,

3

Chimie Centrale Autour du Ruthénium

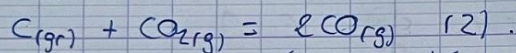
A) 1) Configuration électronique du Ruthénium:
 $[Kr] 4d^7 5s^1$. Interpréter.

2) On considère la réaction du RuO_2 avec du coke (assimilé à du graphite):



Comment favoriser thermodynamiquement la réaction?

3) Il s'ensuit la réaction:



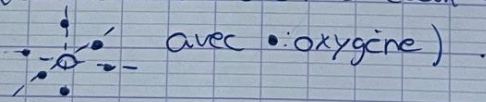
Nombre de degré de liberté du système (réactions (1) et (2)).

Quel volume réactionnel et quantités initiales choisir pour obtenir 10 mol de $Ru_{(s)}$? (Initialement: que du $RuO_{2(s)}$, $C_{(gr)}$ sous vide, $T = 950K$).

B) 4) On a une maille de $Sr_4Ru_4O_8$ (que je ne saurais pas refaire) qu'on nous présente comme une maille de $Sr_xRu_yO_z$. Retrouver x, y, z .

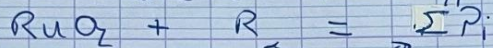
5) Calculer la masse volumique de cette espèce.

6) Calculer le degré d'oxydation du Ruthénium (un atome de Ru était entouré comme ça:



Peut-on définir la liaison Ru-O comme ionique?

c) On a une réaction de type :



les 2 étaient donnés
mais je ne m'en souviens
pas

On nous donnait la courbe $\frac{1}{[\text{RuO}_2]}(t)$ en fonction
du pH également



À partir des courbes, déterminer la loi de
vitesse. La réaction est-elle un acte élémentaire?

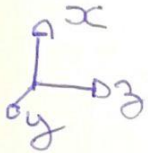
Données:

- * Masses molaires de Ru, Sr, O.
- * $d_f a$
- * ΔG_f° et S_m° des espèces impliquées dans la réaction (1) partie A.
- * Pour la réaction 2 on nous donne $\log K_2^\circ = \frac{9141}{T} - 9,382$. ($T \in [500\text{K}, 2000\text{K}]$).
- * On nous donnait les dimensions de la maille : $a = b = 387\text{pm}$, $c = 1273\text{pm}$.

Electrolyse pour former Cl_2 .

1) À températures et pressions ambiantes, pour quelles raisons Cl_2 est à l'état gazeux et I_2 à l'état solide?

2) Faire le diagramme des OM de Cl_2 .
(question supp: pourquoi les orbitales moléculaires π_x^* , π_y^* sont plus basses en énergies que σ_z^* (σ_z^* étant l'orbitale résultant des deux $3p_z$))



3) Cl^- : cubique face centrée.
 Na^+ : sites octaédriques.

masse volumique de NaCl(s) ?

Données: $M(\text{Cl})$, $M(\text{Na})$, $R(\text{Na}^+)$, $R(\text{Cl}^-)$, N_A

4) Solubilité de NaCl(s) dans l'eau pure à 25°C . Donnée: K_s

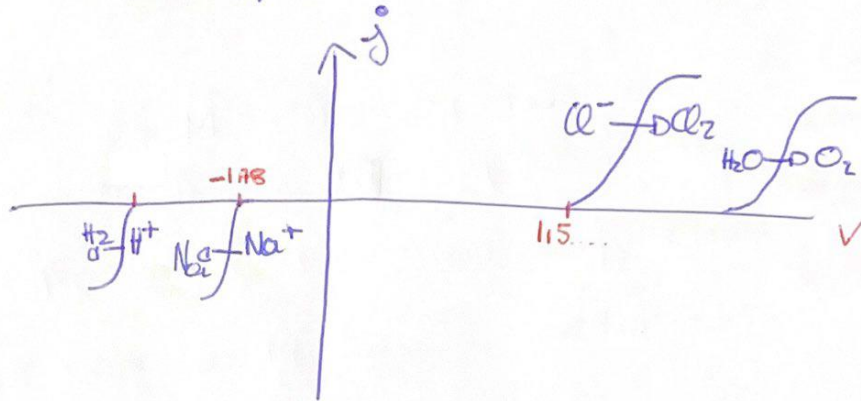
Comparer avec la solubilité expérimentale à 25°C (qui est plus grande) et la valeur de la concentration en ions Na^+ et Cl^- (qui est inférieure).

Electrolyse avec une cathode en mercure (formation de Na(Hg)) et une anode en titane de surface.

5) Faire l'équation de la réaction avec des considérations purement thermodynamique.

6) Une autre réaction a lieu. Expliquer pourquoi calculer la tension à imposer.

Données: Courbes courant potentiel: avec ~~condensation~~



$$E^{\circ}(\text{Na}^+/\text{Na}) = -1.17 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.14 \text{ V}$$

