

# Manipulations imposées Capes 2021-2022

## Déroulement d'un TP :

Les postes de TP sont installés et ne doivent être ni modifiés ni déplacés.

Un compte-rendu sera exigé et noté pour chaque TP même pour les binômes préparant des montages.

Les comptes-rendus comprendront :

- Une introduction expliquant le but du TP
- la préparation expérimentale des manip et des solutions.
- la présentation des dispositifs expérimentaux (électrodes, branchements)
- Les résultats sous forme de graphique si possible
- l'analyse des résultats
- la conclusion sur le TP et sur d'éventuelles implications.

Ces comptes-rendus devront être rendu en fin de TP, Ils doivent être considérés comme des outils d'appréhension de problèmes scientifiques et exige un travail préalable pour une maîtrise satisfaisante.

## Liste de TP

### pH - conductimétrie

- \*- Détermination du pKa d'un indicateur coloré (BBP) par spectrométrie Visible (Florilège).
- \*- Tracé du diagramme de « Flood » (variation du pH en fonction de la dilution) pour deux acides forts et deux acides faibles.
- \*- dosage d'un mélange HCl acide acétique (pH et conductimétrie)
- Dosage d'une solution d'acide phosphorique (pH et conductimétrie) Dosage de l'acide phosphorique dans le coca.

### Potentiométrie

- \*- Dosage potentiométrique Fe(II) + (o-phen ) indicateur par le cérium (Sarrazin p 86).
- \*- Dosage de Cl<sup>-</sup> dans l'eau ou dans sérum physiologique (méthode de Mohr, suivi potentiométrique) (La Chimie expérimentale, Chimie générale (p88-92)). Dosage par conductimétrie.
- Electrodes de mesure et électrodes de référence..

## **Spectrophotométrie**

- \*- Méthode de Job.
- \*- Loi de Beer Lambert, limitations d'appareil, limitations de la loi. Dosage par utilisation d'une courbe étalon.
- Cinétique  $S_2O_8^{2-}$  / I- suivi par spectro ( $S_2O_3^{2-}$  pour vitesse initiale).

## **Chimie organique, séparation et extraction**

- \*- Aldolisation croisée (Blanchard p284) et réduction du benzile par le Borohydrure de sodium (Blanchard p 303).
- \*- Cannizzaro sans solvant.
- tests Fehling, tollens, identification par spectro, CCM.
- \*- Synthèse et distillation du formiate d'éthyle, synthèse de l'acétate de benzyle avec un dean stark.
- Saponification, synthèse de l'acide acétylsalicylique.
- \*- Distillation fractionnée d'un mélange zéotropique (eau / acétone) (Chavanne, Beaudoin et al. 1991). Distillation fractionnée d'un mélange hétéroazéotropique (eau / triéthylamine) (dosage de l'hétéroazéotrope par pH-métrie).
- \*- Réaction sans solvant (Pierre étienne).

## **Piles-Accumulateurs, Courbes I=f(E)**

- \*- pile de type Volta (Cu / Mg), pile Daniell, pile Leclanché et pile à combustible.
- Fonctionnement et rendement de l'accumulateur au plomb courbe I=f(E).
- \*- électrolyse de l'eau à la main, mesure des surtensions, détermination de la cst de Faraday.
- dosage de I dans la Bétadine.
- \*- Pile Danniell. Electro raffinage du cuivre, synthèse et dosage de l'eau de Javel.

## **Titrages**

- \*- de  $Al(III)NO_3$  par la soude.
- \*- de  $H_2O_2$  (Vanish) par  $KMnO_4$  ou par KI (Le Maréchal and Nowak-Leclercq 1999)
  - Aller retour d'un comprimé d'acide ascorbique par pHmetrie.
- \*- Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler



Démontrer la formule et déterminer le pKa de l'indicateur coloré, pourquoi parle-t-on de pseudo pKa) ?.

Montrer la signification et l'importance du point isobestique.

Expliquer le rôle de l'acétate de sodium (Pka acide acétique= 4.8).

### Tracé du diagramme de « Flood » (variation du pH en fonction de la dilution) pour deux acides forts et deux acides faibles.

(Pka acide acétique= 4.8) (Pka acide formique= 3.7)

Préparer des solutions  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide formique, d'acide acétique.

Préparer deux solutions  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique.

Les solutions mères 1 mole l<sup>-1</sup> vous sont fournies pour les acides forts.

L'acide formique et l'acide acétique fournis sont des produits purs

- Expliquer les manipulations utilisées pour l'obtention des solutions diluées et faire vérifier vos résultats par l'enseignant.

- Mesurer le pH de toutes ces solutions puis tracer la courbe  $\text{pH} = f(-\log C)$ .

-A partir de ces courbes en déduire la fonction f puis proposer des modèles en accord avec cette fonction.

- Réfléchir aux concentrations utilisées et à la validité des modèles et des mesures à hautes dilutions.

### Dosage d'un mélange HCl acide acétique (pH et conductimétrie).

Les solutions mères 1 mole l<sup>-1</sup> vous sont fournies pour les acides forts et les bases.

L'acide acétique fournis est un produit pur.

Préparer dans un bécher environ 100ml d'une solution contenant  $10^{-3}$  mol d'acide chlorhydrique et  $2 \cdot 10^{-3}$  mol d'acide acétique.

- Expliquer les manipulations réalisées pour l'obtention des solutions et faire vérifier vos résultats par l'enseignant.

- doser cette solution avec une solution de NaOH  $10^{-1}$  mol l<sup>-1</sup>.

- relever intelligemment le pH et conductivité lors de ce dosage.

-Tracer les courbes pH et sigma ( $\sigma$ ) (siemens par mètre) en fonction de V de soude

- discuter des pKa, de la forme de courbes et des volumes équivalents.

## Dosage d'une solution d'acide phosphorique (pH et conductimétrie)

### Dosage de l'acide phosphorique dans le coca.

$pK_{a1} = 2,1$   $pK_{a2} = 7,2$   $pK_{a3} = 12,4$

Les solutions mères 1 mole  $l^{-1}$  vous sont fournies pour les acides et les bases.

Préparer dans un bécher environ 100ml d'une solution contenant  $10^{-3}$  mol d'acide phosphorique.

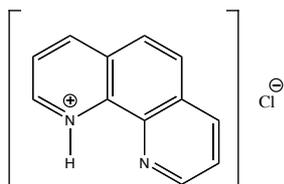
- Expliquer les manipulations utilisées pour l'obtention des solutions.
  - Doser cette solution d'acide avec la solution de NaOH  $10^{-1}$  mol  $l^{-1}$ .
  - Relever intelligemment le pH et conductivité lors de ce dosage.
  - Tracer les courbes pH et S en fonction de V de soude
  - Discuter des  $pK_a$ , de la forme de courbes et des volumes équivalents.
  - Utiliser le logiciel de simulation (simulwin) pour interpréter les courbes expérimentales
- Doser de 100ml de coca après dégazage par ébullition 10 min (environ  $6 \cdot 10^{-3}$  mol  $l^{-1}$ ).
- Analyser les résultats quantitativement et qualitativement.

## Potentiométrie

### - Dosage potentiométrique Fe(II) + (o-phen) indicateur par le cérium (Sarrazin p 86)

$pK_a$  o-phen= 4.27  $pK_f$  du complexe Fe(II) o-phen= 17

Peser dans un bécher de 150ml  $10^{-3}$  mol de sel de Mohr  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  et  $10^{-3}$  mol d'orthophénanthroline ( sous sa forme protonée),



Ajouter environ 100ml d'une solution ajouter 2ml d'acide sulfurique 1 mol  $l^{-1}$ .

Doser par du cérium (IV) 0.1 mol  $l^{-1}$ .

- Relever les différences de potentiels entre une électrode de Pt et une ECS lors du dosage.
- Noter les couleurs et tracer la courbe E en fonction de V de cérium.
- Analyser la courbe : volumes équivalents, potentiels des différents couples, stoechiométrie du complexe, constante de formation (FeII) (Fe(III)).
- Réfléchir sur la possibilité d'utilisation de la ferroïne (complexe Fe(II) Ophen) en tant qu'indicateur dans le dosage du Fe(II) par le cérium

- Dosage de Cl<sup>-</sup> dans l'eau ou dans le sérum physiologique (méthode de Mohr, suivi potentiométrique avec une électrode Ag) et suivie conductimétrique (La Chimie expérimentale, Chimie générale (p88-92)).

Préparer 100ml d'une solution contenant environ 10<sup>-4</sup> mol de chlorure de sodium.

Doser avec une solution de AgNO<sub>3</sub> 0.01 mol l<sup>-1</sup> (burette de 20ml).

- Relever les différences de potentiels entre une électrode d'argent et une ECS (protégée par une allonge, KNO<sub>3</sub>) lors du dosage.

- proposez une explication pour ce changement de potentiel, calculez la concentration de la solution de NaCl.

- Calculez la constante de solubilité de AgCl

- Refaire le même dosage suivit cette fois par conductimétrie et en ajoutant quelques gouttes de 2,7-dichlorofluorescéine, fluorescéine, Rhodamine ou d'éosine (méthode de Fajans).  
Noter les changements de couleur.

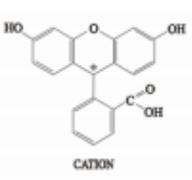
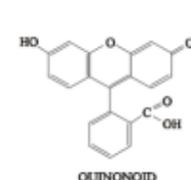
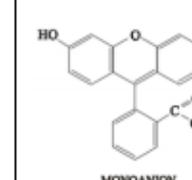
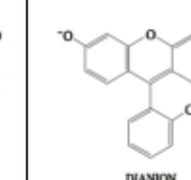
- proposez une explication pour ce changement de couleur.

Données pour la Fluorescéine

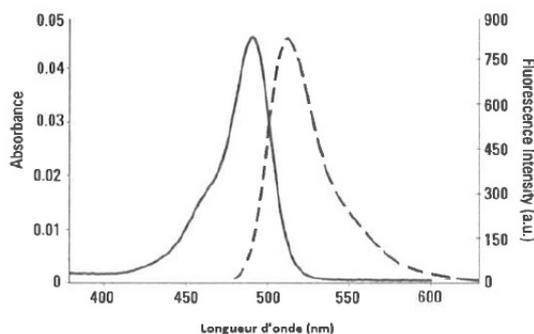
H<sub>3</sub>Flu<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>Flu : pK<sub>a</sub> ~ 2,3. H<sub>2</sub>Flu / HFlu<sup>-</sup> : pK<sub>a</sub> ~ 4,4. HFlu<sup>-</sup> / Flu<sup>2-</sup> : pK<sub>a</sub> ~ 6,7.

La forme Flu<sup>2-</sup> est la plus fluo et la plus soluble.

À la fluorescéine sont associées différentes formes acidobasiques :

Écriture simplifiée	H <sub>3</sub> Flu <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> Flu	HFlu <sup>-</sup>	Flu <sup>2-</sup>
Formule topologique	 CATION	 QUINONOID	 MONOANION	 DIANION

Référence : Chem. Ber. 91 572-580.1958



Proposer une explication concernant le changement de couleur en fin de dosage.

Tracer puis commenter la courbe de conductivité.

Calculer la concentration de la solution en NaCl avec les différents dosages.

Au cours du dosage des ions chlorures Cl<sup>-</sup>aq, les ions chlorures sont en excès et forment un assemblage [AgCl(s), Cl<sup>-</sup><sub>adsorbé</sub>] qui, en présence de dichlorofluorescéine, est jaune vert. Après l'équivalence, les ions Ag<sup>+</sup>aq sont en excès et forment un assemblage [AgCl(s), Ag<sup>+</sup><sub>adsorbé</sub>] qui, en présence de dichlorofluorescéine, est rose.

## Electrodes de mesure et électrodes de référence

- Courbe d'étalonnage  $E = f(\text{pH})$  d'une électrode de verre (pH-métrie) par rapport à une

ECS.(Bayle). Réalisation et caractérisation d'une électrode d'argent (Ag, KCl).

Préparer des solutions  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique.

Mesurer la différence de potentiel entre une électrode de verre et un ECS. De ces solutions et de tampons 4, 7, 9.

Tracer la courbe différence de potentiel = f(pH). Analyser les résultats.

Une électrode d'argent est trempée dans une solution saturée de NaCl pendant 15min puis rincée sans frotter par de l'eau distillée.

Mesurer la différence de potentiel dans les solutions d'acide chlorhydrique préparées entre l'électrode d'argent et une ECS. Analyser les résultats de l'influence de la concentration des ions Cl<sup>-</sup> sur le potentiel de l'électrode d'argent.

L'électrode d'argent est enfermée dans un embout de protection rempli d'une solution saturée de KCl., Utiliser cette électrode pour mesurer la différence de potentiel avec une électrode de verre, avec trois solutions tampon. Analyser les résultats (potentiel = f(pH)).

## Spectrophotométrie

-méthode de JOB.

Complexe FeSCN (La Chimie expérimentale, Chimie générale (p118)).

Préparer 100ml de solution de FeCl<sub>3</sub>  $2 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> acidifiée avec 1ml de HCl 1 mol l<sup>-1</sup>

Préparer 100ml de solution de KSCN  $2 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>

Remplir deux burettes, l'une avec la solution de FeCl<sub>3</sub> la deuxième avec la solution de KSCN.

Préparer 11 mélanges dans des petits erlens si possible identiques pour comparer les teintes des solutions.

tubes	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V de FeCl <sub>3</sub>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V de KSCN	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

Enregistrer les spectres visibles (800-400nm) de ces onze solutions.

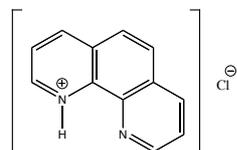
Tracer la courbe de l'absorbance du complexe en fonction du rapport ligand/ ion métallique.

Réfléchir sur l'intérêt d'un balayage spectral. Déduire la structure du complexe.

Complexe Fe(II) orthophénanthroline

Refaire les mêmes manipulations avec du Fe(II) et de l'orthophénanthroline.

L'orthophénanthroline est fourni sous sa forme protonée



Conclure sur la composition du complexe Fe(II) orthophénanthroline

- Loi de Beer Lambert, limitations d'appareil, limitations de la loi. Dosage par utilisation d'une courbe étalon.

Préparer des solutions  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-4}$   $10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup> de permanganate de potassium, dans de l'acide sulfurique  $10^{-1}$  mol l<sup>-1</sup>

Une solution mères  $2 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> de permanganate de potassium vous est fournie.

Enregistrer puis tracer les spectres des différentes solutions entre 800 et 400 nm.

- Discuter sur les limitations d'appareil.

- Choisissez deux longueurs d'onde et tracer les absorbances en fonction des concentrations en déduire l' $\epsilon$  pour ces deux longueurs d'onde et justifier leur choix.

- A partir de cette gamme étalon déterminer la concentration de la solution de dakin.

- Cinétique  $S_2O_8^{2-}$  /  $I^-$  suivi par spectro détermination des vitesses initiales.

$S_2O_3^{2-}$  est utilisé comme temporisateur pour pouvoir faire les mélanges et débiter l'acquisition avant l'apparition de  $I_3^-$ .

Préparer les solutions suivantes :

- 20 mL de KI à 1 mol L<sup>-1</sup>

- 100 mL de  $K_2S_2O_8$  à 0,1 mol L<sup>-1</sup>

- 100 mL de  $Na_2S_2O_3$  à 0,01 mol L<sup>-1</sup>

1- Dans un erlenmeyer, à l'aide de trois éprouvettes, ajouter dans l'ordre 2 mL de KI puis 2 mL de  $Na_2S_2O_3$  et enfin 2 mL de  $K_2S_2O_8$ . S'il fait très chaud augmenter le volume de thiosulfate. Mélanger La coloration doit apparaître en quelques minutes, attendre que la coloration de la solution soit maximum.

Enregistrer le spectre (400-700 nm) de cette solution.

- Pourquoi choisir des solutions si concentrées pour la cinétique?

- A partir de cette solution en fin de réaction, quelle longueur d'onde choisit-on pour suivre la concentration de  $I_3^-$  lors de la cinétique ?

Pourquoi ne choisit-on pas la longueur d'onde d'absorbance maximum ?

2-Enregistrer le spectre d'une solution de  $I_2$  de concentration connue (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) dans KI.

Quel est le coefficient d'extinction molaire,  $\epsilon$ , de  $I_2$ , complexé à la longueur d'onde choisie précédemment ?

**Solution 1**

Dans un erlenmeyer, à l'aide de trois éprouvettes, ajouter dans l'ordre 2 mL de KI puis 2 mL de  $Na_2S_2O_3$  et enfin 2 mL de  $K_2S_2O_8$ . Mélanger rapidement, verser cette solution dans une cuve du spectromètre, puis démarrer rapidement l'acquisition de l'absorbance en fonction du

temps. L'absorbance doit croître rapidement après 5 à 10 minutes. Enregistrer l'absorbance de la solution pendant 4 minutes après le début de l'apparition de  $I_2$ . (en fait il s'agit de  $I_3^-$ )

- Ecrire les réactions se déroulant lors de cette cinétique

3- Manipulation pour déterminer l'Ordre de cette cinétique en fonction de  $K_2S_2O_8$  :

Comme précédemment préparer le spectromètre en mode cinétique à la longueur d'onde requise pour mesurer la concentration de  $I_3^-$ . Sur quelques minutes après l'apparition de la couleur.

### **Solution 2**

Recommencer en ajoutant 2 mL de KI puis 2 mL de  $Na_2S_2O_3$ , 1 mL d'eau et enfin 1 mL de  $K_2S_2O_8$ .

### **Solution 3**

Recommencer en ajoutant 2 mL de KI puis 2 mL de  $Na_2S_2O_3$ , 1,5 mL d'eau et enfin 0,5 mL de  $K_2S_2O_8$ .

3) Le temps initial  $t_{ini}$  est le temps à partir duquel l'absorbance  $A > 0$ . Pour les trois concentrations en  $K_2S_2O_8$  :

- Choisir une dizaine de points  $A = f(\text{temps à partir de } t_{ini})$  répartis sur les deux premières minutes.

- Transformer ces points en  $[I_2 \text{ complexé}]$ .

- Tracer  $[I_2 \text{ complexé}] = f(\text{temps à partir de } t_{ini})$ . En déduire la valeur des trois vitesses  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ , pour les trois concentrations de  $K_2S_2O_8$ .

Calculer les concentrations  $[K_2S_2O_8]$  et  $[I^-]$  au temps  $t_{ini}$  pour la réaction avec 2 mL de  $K_2S_2O_8$ , pour la réaction avec 1 mL de  $K_2S_2O_8$  et pour la réaction avec 0,5 mL de  $K_2S_2O_8$ . puis tracer  $\log V = f(\log [K_2S_2O_8])$ .

Sachant que  $\log V = \log k + \alpha \log [I^-] + \beta \log [K_2S_2O_8] = Ct + \beta \log [K_2S_2O_8]$ , quel est l'ordre,  $\beta$ , de cette cinétique en fonction de  $K_2S_2O_8$  ?

Et quelle est la valeur de  $Ct = \log k + \alpha \log [I^-]$  ?

4- Manipulation pour déterminer l'Ordre de cette cinétique en fonction de  $I^-$

Comme précédemment préparer le spectromètre en mode cinétique à la longueur d'onde requise pour mesurer la concentration de  $I_3^-$ . Sur quelques minutes après l'apparition de la couleur.

### **Solution 4**

Dans un erlenmeyer ajouter 1,5 mL de KI puis 2 mL de  $Na_2S_2O_3$ , 0,5 mL d'eau et enfin 2 mL de  $K_2S_2O_8$ .

### Solution 5

Recommencer en ajoutant, dans un erlenmeyer, 1 mL de KI puis 2 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1 mL d'eau et enfin 2 mL de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Pour les trois concentrations en  $\text{I}^-$  (**Solution 1, Solution 4, Solution 5**)

Par la même démarche que précédemment, tracer  $\text{Log } V = f(\text{log } [\text{I}^-])$ . Sachant que

$\text{Log } V = \text{log } k + \beta \text{ log } [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] + \alpha \text{ log } [\text{I}^-] = \text{Ct} + \alpha \text{ log } [\text{I}^-]$ , quel est l'ordre,  $\alpha$ , de cette cinétique en fonction de  $\text{I}^-$  ?

Quelle est la valeur de la constante,  $k$ , de cette cinétique ?

### 5- Influence de la température

Dans un bécher ajouter en utilisant des éprouvettes : 12 mL de KI (1 mol L<sup>-1</sup>) puis 12 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,01 mol L<sup>-1</sup>)

Mélanger rapidement puis répartir cette solution dans trois erlenmeyers disposés sur des agitateurs magnétiques et à trois températures différentes :

- le premier à 0°C (dans un bain de glace)

- le deuxième à température ambiante

- le troisième à 70°C (bain marie)

Une fois l'équilibre thermique atteint, ajouter rapidement dans chaque solution et sous agitation 4 mL (éprouvette) de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0,1 mol L<sup>-1</sup>).

Qu'observe-t'on ? Justifier l'ordre d'addition des réactifs.

Quelles informations, quant à la thermodynamique de ces réactions peut-on déduire ?

## Chimie organique et extraction

### - Aldolisation croisée (Blanchard p284)

Dans un erlen Meyer, introduire 25ml d'éthanol à 95% puis 4ml de cinnamaldéhyde.

Agiter sur un agitateur magnétique, puis sous agitation ajouter 15ml de soude aqueuse 2 mol l<sup>-1</sup>, enfin ajouter 1 ml de propanone. Après 15 min sous agitation, filtrer sur Buchner, laver avec un peu d'éthanol froid. Sécher

- écrire le mécanisme de la réaction puis la réaction bilan de cette transformation.
- En quoi cette réaction est elle particulièrement maline (spécificité) ?
- Calculer le rendement, mesurer la température de fusion du solide (ref 140°C).

### - Réduction du benzile par le Borohydure de sodium (Blanchard p 303).

- Dans un ballon Bicol de 100ml, introduire 10 mmol de benzile, 20ml d'éthanol puis sous agitation à 20°C ajouter par petite fraction 40 mmol de NaBH<sub>4</sub>.

- Après 10 min chauffer à reflux, ajouter 20 ml d'eau distillée. Après 5 min à reflux laisser refroidir ajouter 40 ml d'eau distillée. Laisser cristalliser puis filtrer sur buchner. Sécher le solide, déterminer sa température de fusion et identifier le produit (racémique=136°C, méso=120°C).

- écrire le mécanisme de la réaction puis la réaction bilan de cette transformation.
- Calculer le rendement.
- En quoi cette réaction est elle particulièrement maline (spécificité) ?

### - Cannizzaro sans solvant (Bayle 400 manipulations commentées de chimie organique tome 1 p 285).

Dans un ballon de 100ml introduire 15mmol de 4-méthoxybenzaldehyde, ajouter une olive magnétique. Le ballon est surmonter d'un réfrigérant puis disposer sur un agitateur magnétique.

Dans un mortier piler rapidement environ 2 g de potasse.

Introduire dans le ballon de 100ml 1.5g de potasse en poudre.

Sous agitation chauffer à 100°C pendant 20min, le mélange doit prendre en masse.

Laisser refroidir puis ajouter 50ml d'eau, agiter, ajouter 40ml d'éther diéthylique.

Séparer les phases à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse sera extraite une deuxième fois par de l'éther. Les phases organiques sont réunies, sécher, puis évaporées avec l'évaporateur rotatif. Le résidu est pesé puis caractérisé par CCM (silice, éluant acétate d'éthyle).

La phase aqueuse est dosée par pHmétrie avec une solution d'acide chlorhydrique 1mol l<sup>-1</sup>.

Tracer la courbe de dosage, identifier les réactions et les différentes parties du dosage.

- écrire le mécanisme de la réaction de cannizzaro puis la réaction bilan de cette transformation.

- Calculer les rendements réactionnels en alcool 4-méthoxybenzique et en acide 4-méthoxybenzoïque.

- tests Fehling, Tollens, identification par spectro, CCM,

#### Identification des sucres réducteurs Test de Tollen

Dans un erlen rodé de 50ml introduire 10ml de solution de nitrate d'argent, ajouter goutte à goutte une solution concentrée d' $\text{NH}_3$  (ammoniaque). Il se forme un précipité puis à la goutte près, le mélange devient limpide et transparent. Stopper l'addition.

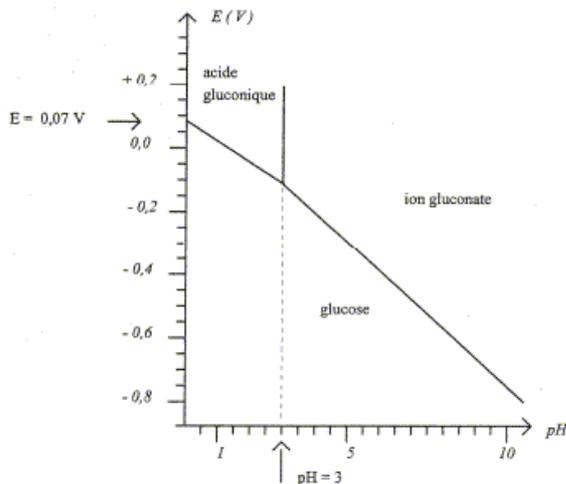
Ajouter environ 1 ml de solution de glucose 1g dans 10 ml d'eau. Boucher et agiter jusqu'à la formation d'un miroir.

Répéter la même expérience avec du fructose.

Commenter les tests et leurs résultats.

Commenter la courbe potentiel / pH du glucose / acide gluconique. Pourquoi ajoute-t-on du  $\text{NH}_3$  ? Que se passe-t-il lors de l'addition du  $\text{NH}_3$  sur  $\text{Ag}^+$  ?

pKa de l'acide gluconique = 3.86



#### Chromatographie en couche mince

Triphényl méthanol, benzophénone, benzaldéhyde, acide benzoïque.

(Acétate d'éthyle / cyclohexane).

Test du DNPH

La plaque de CCM précédente est trempée dans une solution de DNPH puis séchée au sèche-cheveux. Refaire dans la solution Ethanol/  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Interpréter les coloration des taches de de la CCM.

### Identification des ions métalliques

Préparer 10ml d'une solution aqueuse de  $\text{FeCl}_3$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et d'o-Phen  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  .

Préparer 10ml d'une solution aqueuse de  $\text{FeCl}_3$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et de thiocyanate de potassium  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Préparer 10ml d'une solution aqueuse de sel de Mohr (Fe(II))  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et d'o-Phen  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  .

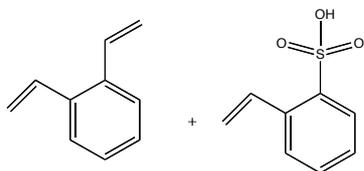
Préparer 10ml d'une solution aqueuse de sel de Mohr (Fe(II)) et de thiocyanate de potassium  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Transférer ces solutions dans des cuves de spectro et faire les spectres UV-Vis de ces solutions. Interpréter les spectres et les couleurs de ces solutions.

- Synthèse et distillation du formiate d'éthyle puis synthèse de l'acétate de benzyle avec un Dean Stark

- Synthèse et distillation du formiate d'éthyle

Dans un appareil de distillation introduire 0.2mole d'acide formique pur, 0.2mole d'alcool éthylique 100% puis 3g d'amberlyst 15 (polymère solide porteur de groupement acide sulfonique).



Chauffer sous agitation magnétique vers 80°C, recueillir la fraction passant vers 50-55°C dans un ballon taré.

Calculer le rendement de synthèse.

Quels sont les avantages de la méthode utilisée ? Peut-t-on généraliser cette méthode ?

Caractériser le produit par sa température d'ébullition et son indice de réfraction.

- Synthèse de l'acétate de benzyle avec un appareil de Dean stark.

Dans un ballon de 100ml introduire 0.1mole d'acide acétique pur, 0.1mole d'alcool benzylique puis 1g d'APTS. Ajouter 50ml de cyclohexane.

Ajouter le Dean Stark Chauffer sous agitation magnétique vers 100°C,

Mesurer la quantité d'eau après 15 min de reflux.

Après 30min de reflux laisser refroidir

Laver la solution organique avec de l'eau distillée, décanté, sécher la solution organique sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrer dans un ballon taré. Evaporer avec l'évaporateur rotatif.

Calculer le rendement de synthèse.

Evaporer au Rota puis faire une CCM (éluant acétate d'éthyle). Caractériser le produit par son indice de réfraction.

Expliquer le fonctionnement du Dean stark. Peut-t-on généraliser cette méthode ?

Cette réaction est athermique, pourquoi chauffe-t-on ?

## - Saponification puis synthèse de l'acide acétylsalicylique

### - Saponification

Peser 6,4 g de soude en pastilles.

Les introduire avec précaution dans un erlenmeyer contenant 20 mL d'eau distillée, agiter jusqu'à dissolution.

Dans un ballon de 250 mL, introduire 12 mL de l'huile choisie, la solution de soude préparée précédemment, 12 mL d'éthanol. Bien agiter pour essayer d'homogénéiser le mélange.

Adapter un réfrigérant à eau et chauffer à reflux avec un bain marie métallique sur un agitateur magnétique chauffant, durant environ 30 minutes.

A la fin du chauffage laisser refroidir puis verser le mélange réactionnel dans un bécher de 250 mL contenant environ 100 mL d'une solution froide de chlorure de sodium concentrée (200 g/L) : cette opération s'appelle le relargage.

Agiter avec un agitateur de verre (écraser les grumeaux de savons formés).

Filtrer sur entonnoir (ou Büchner) à l'aide d'un papier filtre. Mesurer le pH du filtrat.

La filtration terminée, verser le savon dans 100 mL d'eau salée très froide pour rincer le solide : cette opération s'appelle le lavage. Filtrer puis sécher à l'air entre deux papiers filtre. Mesurer à nouveau le pH du filtrat. Il doit être compris entre 9 et 10.

Laisser sécher le savon.

- Rappeler la structure d'un triglycéride, écrire le mécanisme de la réaction de saponification puis la réaction bilan de cette transformation.

- Faire un tableau d'avancement de cette réaction. Commenter.

- Pourquoi ajoute-t-on de l'éthanol ?

- Quelle est la nature du corps qui précipite dans l'eau salée ? Quel est le rôle du chlorure de sodium ?

- Quelles sont les propriétés du savon ?

Synthèse de l'acide acétylsalicylique voir le livre de J. P. Bayle synthèse et lavage.

La manipulation et la vaisselle sont à faire sous une Sorbonne.

Dans un ballon de 100ml peser 5g d'acide salicylique.

Une pipette de 10ml est lavée à l'eau puis à l'acétone et séchée à l'air comprimé. A l'aide de cette pipette prélever 10ml d'anhydride éthanoïque, directement du flacon. Ajouter cet anhydride sur l'acide salicylique.

Ajouter une olive magnétique puis placer le ballon sur un agitateur magnétique.

Après quelques minutes sous agitation, noter l'aspect du mélange.

Ajouter 10 gouttes d'acide sulfurique ou phosphorique.

Noter l'évolution de l'aspect du mélange.

Après 10min minutes sous agitation à température ambiante ajouter 50ml d'eau distillée, puis refroidir le mélange dans un bain de glace.

Essorer le précipité sur buchner, rincer avec un minimum d'eau froide.

### **Purification de l'aspirine**

Dans un erlen de 100ml introduire 70ml de solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium, ajouter le solide et agiter quelques min avec un barreau magnétique.

Filtrer sur buchner, rincer avec un minimum d'eau froide.

Le filtrat est acidifié sous agitation par de l'acide chlorhydrique dilué à 50%.

Vérifier le pH de la suspension (vers 1). Refroidir la suspension dans un bain de glace.

Essorer le précipité sur buchner, rincer avec un minimum d'eau froide.

Le solide est séché à l'étuve puis pesé.

Ecrire les bilans et les mécanismes mis en jeu dans cette réaction et lors de la purification.

Caractériser l'aspirine synthétisée.

Calculer le rendement de la synthèse.

Caractéristiques

Acide acétylsalicylique  $T_f = 135^\circ\text{C}$

Acide salicylique  $T_f = 159^\circ\text{C}$   $pK_a = 2.98$

Hydrogénocarbonate de sodium  $pK_a = 6.4$  et  $10.2$

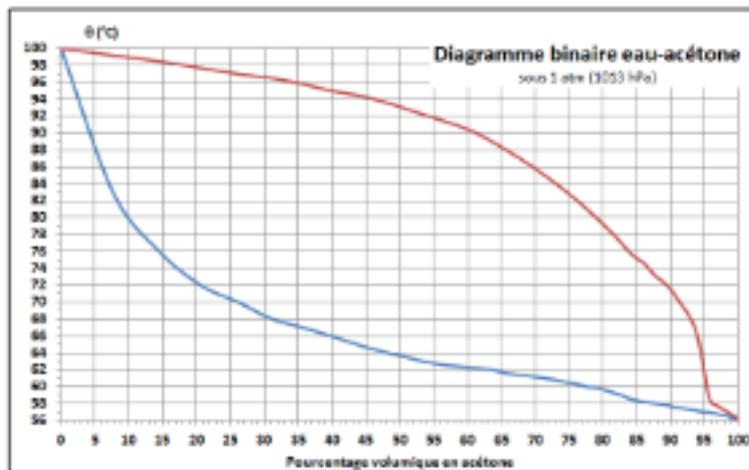
- Distillation fractionnée d'un mélange non azéotropique (eau / acétone) (Chavanne, Beaudoin et al. 1991) . Distillation fractionnée d'un mélange hétéroazéotropique (eau / triéthylamine)

(eau / acétone)

Dans un appareil pour distillation fractionnée : Introduire dans le ballon Bicol de 100ml

- 50ml d'eau distillée et 30ml d'acétone, Recueillir les fractions passant à température constante et relever ces températures. Peser les fractions obtenues.

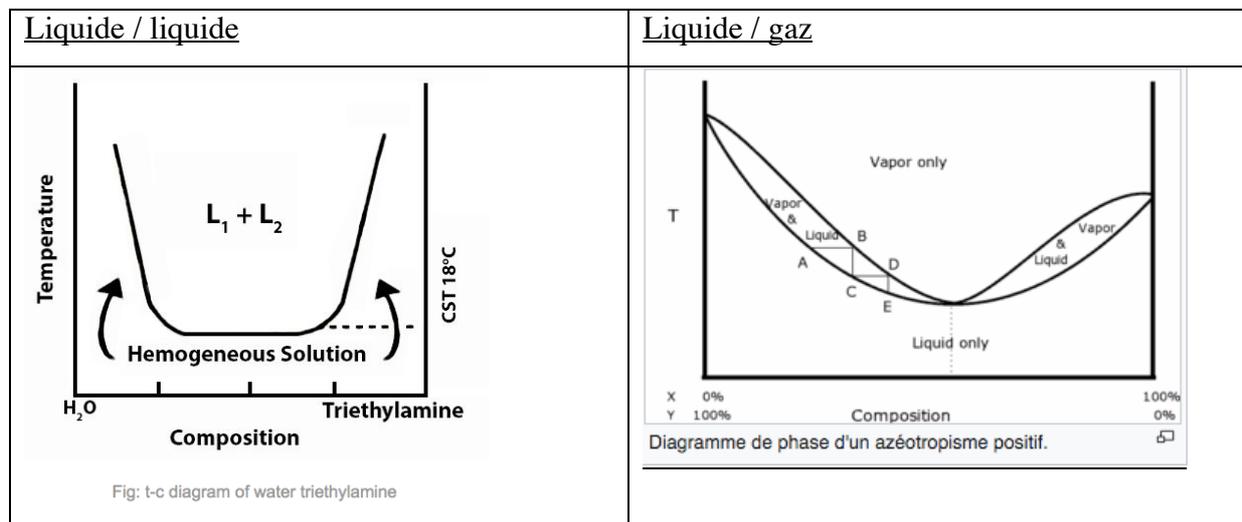
A partir d'un diagramme binaire (eau / acétone) expliquer les observations expérimentales.



(eau / triéthylamine)

Liquide / liquide

Certains systèmes binaires sont miscibles en toutes proportions à basse température et sont biphasiques en dessous d'une certaine température. C'est le cas du mélange (eau / triéthylamine).



Détermination de la concentration de triéthylamine dans les phases issue du mélange 10ml d'eau distillée et 10ml de triéthylamine à 25° par dosage par pH-métrie d'un aliquote de ces phases avec une solution d'acide chlorhydrique.

(données tabulées phase aqueuse 6% de TEA, phase orga 96% de TEA, pKa TEA = 10.78)

### Liquide / gaz

Avec l'eau, la triéthylamine forme un azéotrope contenant 13 % d'eau (rapport massique) et dont le point d'ébullition est de 75 °C à pression atmosphérique.

Eau  $T_e=100^\circ\text{C}$  TEA  $T_e= 89^\circ\text{C}$

Dans un appareil pour distillation fractionnée : Introduire dans le ballon Bicol de 50ml

- 30ml d'eau distillée et 10ml de triéthylamine, Recueillir la fractions passant à température constante et relever cette température.

La fraction distillée est refroidie dans un bain de glace pour obtenir un mélange monophasique homogène.

- Effectuer le dosage par pH-métrie d'un aliquote de cette solution refroidie avec une solution d'acide chlorhydrique 0.1 mol l<sup>-1</sup>. En déduire la composition de cette solution.

### **- Réaction sans solvant**

**Réaction de Claisen (aldolisation-crotonisation) : synthèse d'une chalcone (synthèse verte sans solvant)** – *Manipulations commentées de chimie organique – Jacques Drouin*

#### Mode opératoire

Dans un mortier en porcelaine, placer 680 mg de 4-méthoxybenzaldéhyde, 670 mg de 4-méthylacétophénone et 200 mg d'hydroxyde de sodium solide. Broyer le mélange avec un pilon pendant 5 à 10 minutes jusqu'à ce que le mélange se solidifie, change de couleur et se morcelle en petits fragments.

Ajouter 10 mL d'eau distillée et mélanger le tout en récupérant le maximum de produit présent sur les parois du mortier à l'aide d'un pilon ou d'une spatule.

Filtrer la suspension à l'aide d'un verre fritté et rincer le mortier et le pilon avec 5 mL d'eau distillée qui sont aussi filtrés. Laver le solide avec une nouvelle fois 5 mL d'eau distillée, tasser avec un papier filtre par-dessus et laisser sécher sous pression réduite pendant 10 min.

#### Purification

Recristalliser le solide à chaud dans l'éthanol à 95%. Le produit obtenu doit être sous forme de poudre jaune brillante.

#### Travail à effectuer

➤ Compléter ce tableau :

Réactifs	M (en g.mol <sup>-1</sup> )	n (en mol)	m (en g)
4-méthoxybenzaldéhyde			
4-méthylacétophénone			
hydroxyde de sodium			
<i>Produit obtenu</i>			

- Calcul du rendement de la réaction avant et après recristallisation
- Caractérisation en I.R des réactifs et du produit obtenu.
- Détermination de la température de fusion du produit obtenu (litt. 94-96°C).
- Caractérisation par CCM (éluant pentane/éther : 2/1) et révélation sous UV
- Déterminer le mécanisme de la réaction effectuée

## Piles-Accumulateurs, Courbes I=f(E)

Couple rédox	Equation rédox	Potentiel standard en V
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> Ag	0,7996
Au <sup>+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> Au	1,692
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> 2Br <sup>-</sup>	1,087
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> 1/2Br <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	1,482
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	1,423
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> 2Cr <sup>3+</sup> + 7 H <sub>2</sub> O	1,23
ClO <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> + 2 OH <sup>-</sup>	0,81
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Cu	0,342
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe	-0,447
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> Fe	-0,037
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> Fe <sup>2+</sup>	0,771
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> H <sub>2</sub>	-0,00
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0,828
Hg <sup>2+</sup> /Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,92
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> 2I <sup>-</sup>	0,536
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Mg	-2,37
Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> Mn <sup>2+</sup>	1,542
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	1,507
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> Na	-2,71
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Ni	-0,257
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> 2H <sub>2</sub> O	1,229
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Pb	-0,126
PbO <sub>2</sub> /Pb <sup>2+</sup>	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1,455
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Pt	1,18
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,08
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Sn	-0,1375
Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> Sn <sup>2+</sup>	0,151
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Ti	-1,63
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> Zn	-0,76

## - pile de type Volta (Cu / Mg), pile leclanché (sarazin), pile à combustible.

### Pile de type volta

Une pile est une source de courant, il s'agit de le montrer.

Pile Cu (plaque) /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{l}^{-1}$  / Mg

Sous hotte dans un bécher fixé par une pince, fixer une plaque de cuivre. Remplir en dessous du niveau de la pince croco avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{l}^{-1}$ .

Un ruban décapé (préalablement trempé dans l'acide à l'endroit du contact avec la pince croco est préparé.

Observer les dégagements gazeux sur les deux électrodes avec le circuit ouvert (les deux électrodes non connectées sont trempée dans l'acides) et en court circuit (on fait toucher le l'électrodes de Mg dans l'acide sur la plaque de cuivre),.

Faire débiter la pile en reliant les deux électrodes trempant dans l'acide à une petite ampoule (ampoule avec la plus faible intensité nominale possible).

1) Quel est le principe de fonctionnement de cette pile ? Proposer un diagramme  $I = f(E)$  correspondant à cette pile.

### Pile Daniell (Zn/Zn<sup>2+</sup>/ Cu/Cu<sup>2+</sup>)

Utiliser la pile déjà prête (vase poreux).

Mesurer la différence de potentiel aux bornes de la pile avec  $\text{CuSO}_4$   $10^{-1}$  mol  $\text{l}^{-1}$  et  $\text{ZnSO}_4$   $10^{-1}$  mol  $\text{l}^{-1}$

Ecrire les réactions se déroulant lors de la décharge de la pile.

Réfléchir au potentiel de décharge de la pile usée et refaire une mesure avec  $\text{CuSO}_4$   $10^{-3}$  mol  $\text{l}^{-1}$  et  $\text{ZnSO}_4$   $2 \cdot 10^{-1}$  mol  $\text{l}^{-1}$ .

### Pile leclanché

#### Mode opp voir Sarrazin

Dans 80ml d'eau introduire 3g d'agar agar chauffer jusqu'à dissolution puis ajouter 3g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  puis 1g de  $\text{MnO}_2$ , Couler cette suspension dans un bécher de 100ml. Quand le mélange commence à gélifier placer une plaque de zinc à la périphérie du bécher puis une électrode de graphite au centre.

Mesurer la différence de potentiel aux bornes de la pile

Ecrire les réactions se déroulant lors de la décharge de la pile.

Quels sont les avantages de cette pile par rapport à la précédente ?

### Pile à combustible (voiture solaire)

Ecrire les réactions se déroulant lors de l'électrolyse et lors de la décharge de la pile.

Mesurer la différence de potentiel aux bornes de la pile

Quels sont les avantages de cette pile par rapport à la précédente ?

## - Rendement et courbe $I=f(E)$ de l'accumulateur au plomb courbe $I=f(E)$

Manipulation n 1 : courbe intensité potentiel (mise en évidence de la passivation du plomb).

Les électrodes sont

- une ECS + une Pt (grosse) (contre électrode)
  - une petite plaque de plomb (1 cm dans l'électrolyte) L'électrolyte est  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$
- Avec le potentiostat faire une courbe  $I = f(E)$  (10 mV/s)
- de -1550 mV à 2500 mV
  - puis de 2500 mV à -1550 mV

2) Pourquoi utilise-t-on trois électrodes ?

3) Superposer puis analyser les courbes obtenues, en marquant sur les courbes les réactions qui se déroulent lors de cette électrolyse.

Manipulation n 2 : rendement coulométrique

Dans un petit bécher fixé par une pince à une potence, placer deux plaques de plomb (on peut se servir de morceau de polystyrène pour positionner les plaques proches et parallèles mais sans contact).

Les plaques sont connectées à un milliampèremètre et alternativement au générateur ou à une petite ampoule.

Ajouter l'électrolyte ( $H_2SO_4$  à 1 mol  $L^{-1}$ ).

Brancher au générateur puis augmenter la différence de potentiel jusqu'à l'obtention de bulles sur les plaques, laisser à ce potentiel pendant 5 min.

Brancher l'ampoule et noter l'intensité du courant **Id**.

Charge : Après l'extinction de l'ampoule brancher au générateur puis augmenter rapidement la différence de potentiel jusqu'à l'obtention d'un courant de la même intensité, **Id**, maintenir ce courant en ajustant la différence de potentiel pendant 5 min.

Décharge : Brancher l'ampoule et noter le temps pendant lequel l'intensité du courant reste proche de **Id** (l'ampoule est allumée).

Refaire cette manipulation pour des temps de charge de 2 min, 1 min et 30 s. Calculer les rendements de cet accumulateur pour les différents temps de charge.

4) Quelles sont les réactions qui ont lieu pendant les charges et les décharges ?

5) Proposer une hypothèse pour la baisse du rendement en fonction du temps de charge. Les courbes  $I = f(E)$  peuvent vous aider.

### - électrolyse de l'eau à la main et au potentiostat, mesure des surtensions,

A l'aide d'un montage à trois électrodes (deux platines et une référence), tracer à la main la courbe  $I = f(E)$ . (la convention est  $I$  positif pour les oxydations et  $I$  négatif pour les réductions).

Avec le potentiostat tracer la courbe  $I = f(E)$  avec les mêmes électrodes tracer la courbe  $I = f(E)$  pour les potentiels inférieurs à 0V avec une électrode de travail en cuivre, en plomb puis en graphite.

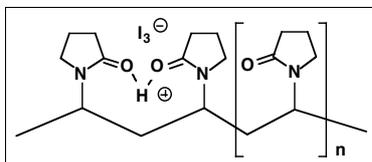
### - dosage de $I^-$ et du $I_2$ dans la Bétadine

Le diiode possède des propriétés redox et électrophiles, avec pour conséquence des propriétés antibactériennes.

L'iode en grande concentration est corrosif pour la peau on utilise donc des iodophores.

Ce sont des complexes formés de molécules de diiode (sous forme de  $I^-$ ;  $I_2$ ;  $I_3^-$  ou  $I_5^-$ ) et de molécules polymériques "transporteuses" qui augmente la solubilité des molécules de diiode dans la phase aqueuse tout en permettant leur libération lente, prolongeant ainsi l'effet antiseptique.

Dans la Bétadine l'iodophore est polyvinyl-pyrrolidone dans lequel l'iode L'atome d'iode est lié sous forme moléculaire  $I_2$  ou d'ions  $I_3^-$ .



Dans cette manipulation, les proportions de diiode complexé à la polyvidone et d'ions iodure dans la solution commerciale de bétadine seront mesurées par deux méthodes différentes :

#### Dosage potentiostatique de la Bétadine.

Le dispositif permettant d'acquérir les courbes  $I = f(E)$  comprenant un potentiostat, un montage à trois électrodes (Deux électrodes de platine et une électrode ECS) et un agitateur magnétique est à votre disposition sur votre paillasse. Pour l'utilisation du programme d'acquisition et d'exploitation, n'hésitez pas à demander aux examinateurs.

Le courant limite de diffusion est considéré comme proportionnel à la concentration des espèces mise en jeux. Il est donc possible de déterminer la concentration en espèces  $I^-$  et  $I_3^-$  de la bétadine par des mesures de courants limites de diffusion lors de l'addition de quantités connues de ces deux espèces.

Nous nous limiterons ici à la détermination de la concentration de  $I^-$  (libre ou complexé) dans la bétadine.

1- Dans un bécher de 150 mL introduire 100 mL d' $H_2O$  puis à l'aide d'une micropipette 100 mL de Bétadine puis 1 mL d'acide sulfurique à 50%. Mettre les trois électrodes (deux Pt et une ECS) dans le bécher, introduire un petit barreau magnétique puis mettre en rotation l'agitateur magnétique (quelques tour/s).

ATTENTION Il est impératif de ne plus modifier la vitesse d'agitation ni les caractéristiques géométriques du montage lors des 5 mesures suivantes.

Enregistrer la courbe  $I=f(E)$  obtenue (linéaire, 200-700 mV, 10mV/s) sous le nom de fichier (bet).

2- Sans rien modifier dans le dispositif expérimental, ajouter 40 mL de solution KI 0,1 mol  $L^{-1}$ . Enregistrer la courbe  $I = f(E)$  ainsi obtenue (sera enregistrée sous (40KI)).

3- Ajouter à nouveau 40 mL de solution de KI 0,1mol  $L^{-1}$ . La courbe  $I = f(E)$  sera enregistrée sous (80KI).

4- Ajouter 40 mL de solution de KI 0,1mol  $L^{-1}$ . La courbe  $I=f(E)$  sera enregistrée sous (120KI).

5- Ajouter 40 mL de solution de KI 0,1mol  $L^{-1}$ . La courbe  $I=f(E)$  sera enregistrée sous (160KI).

Superposer toute les courbes, tracer pour chaque courbe une droite correspondant à la moyenne du courant limite de diffusion, en déduire la concentration de  $I^-$  dans la Bétadine.

#### Dosage du diiode.

Dans un bécher de 100 mL, prélever 10 mL de la solution de bétadine commerciale et doser par la solution de thiosulfate 0,05 mol  $L^{-1}$  jusqu'à décoloration.

En déduire la concentration de diiode dans la Bétadine.

- Pile Daniel. Arbre de Diane. Electroraffinage du cuivre (Faraday ou rendement faradique) (Sarrazin and Verdaguer 1991).

#### Pile Daniel

Montrer le sens thermodynamique des réactions pouvant être misent en jeu dans la pile Danniell (colonne de poudre de Zn avec solution de  $CuCl_2$ , addition de NaOH dans la solution après passage sur la colonne (formation de  $Zn(OH)_2$ ). Rien dans l'autre sens  $Cu + Zn^{2+}$ .

### Arbre de Diane

Dans un bécher introduire 20 ml de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-2}$  mol  $\text{l}^{-1}$ . Placer dans cette solution un fil de cuivre.

Noter et interpréter ce qui se passe.

### Electroraffinage du cuivre

Réaliser un électroraffinage du cuivre avec deux électrodes de Cu une solution de nitrate de Cu ( $1 \text{ mol l}^{-1}$ ) acidifiée avec 10ml d'acide nitrique  $1 \text{ mol l}^{-1}$ .

- Les deux électrodes de cuivre sont séchées et pesées.
- Un courant est appliqué (100mA pendant 10min).
- Les deux électrodes de cuivre sont séchées et pesées.
- en déduire la valeur de la constante de Faraday.
- en utilisant la constante tabulée calculer le rendement coulométrique et énergétique de cette électro-raffinage.

- Synthèse de l'eau de Javel et dosage (Sarrazin and Verdaguer 1991, Bayle 2011, Cachau-Herreillat and Laffitte 2011) dosage du Dakin.

### Synthèse de l'hypochlorite de sodium par électrolyse.

Dans un becher verser 80ml de solution saturée de NaCl, Ce bécher est disposé sur un agitateur magnétique. Le bécher est refroidi dans un cristalliseur rempli de glace.

Deux électrodes disposées sur un portoir sont trempées dans la solution.

L'électrode de Pt est reliée au pôle + du générateur et une électrode de graphite ou de fer est reliée au pôle -. Faire passer un courant de 0.5A pendant 10min sous agitation magnétique.

Après refroidissement de la solution d'électrolyse, la verser dans une fiole jaugée de 100ml et compléter avec de l'eau distillée.

Calculer la quantité maximale théorique d'hypochlorite de sodium produite.

### Dosage de l'hypochlorite de sodium issu de l'électrolyse

Dans un erlen, introduire 20ml d'eau de javel synthétisé, 40 ml de solution de KI  $1 \text{ mol l}^{-1}$ .

Agiter et noter la couleur.

Ajouter 40ml d'acide acétique  $1 \text{ mol l}^{-1}$ .

Agiter et noter la couleur.

Doser avec une solution de thiosulfate de sodium  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$  jusqu'à décoloration de la solution.

Montrer toutes les réactions qui se déroulent lors des différentes phases de ce dosage.

Calculer la quantité de matière dosée puis le rendement de votre électrolyse.

### Dosage de l'hypochlorite de sodium contenu dans une solution de Dakin

Même mode opératoire que précédemment avec 25 ml de Dakin.

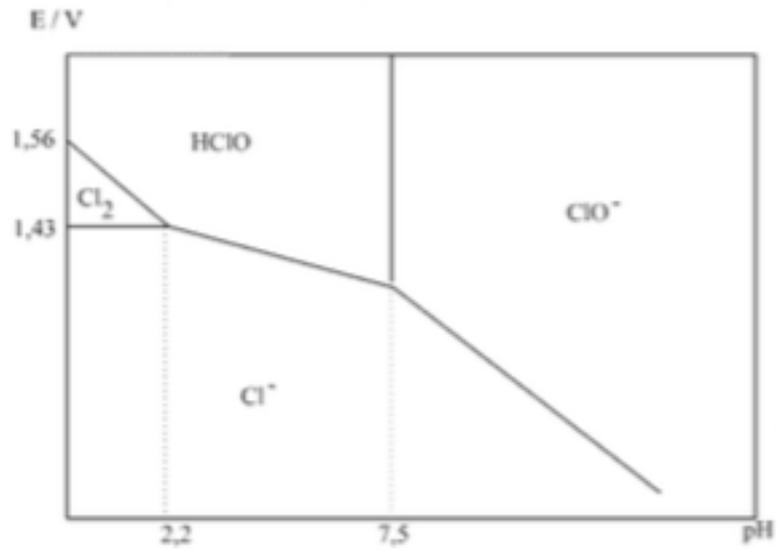
Comparer la concentration mesurée à celle marquée sur l'étiquette.

Le  $\text{KMnO}_4$  perturbe-t-il le dosage ?

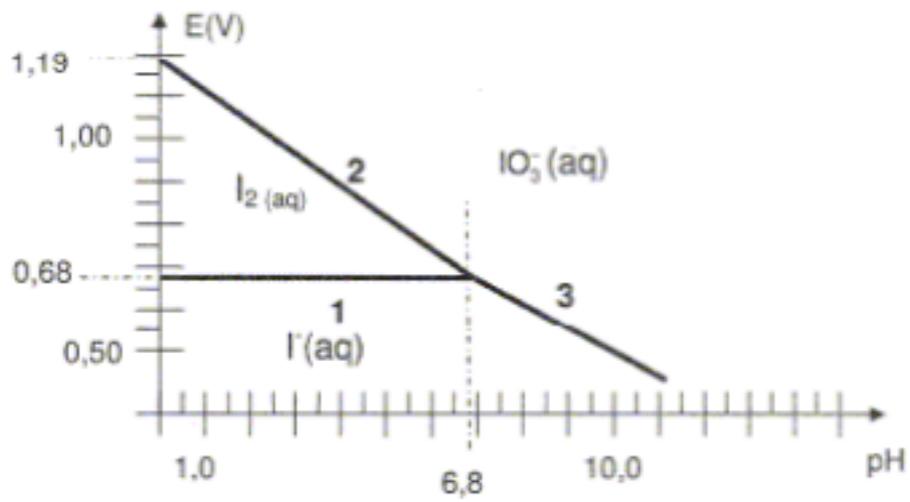
Annexe

couples	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{HClO}/\text{Cl}_2$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{I}_2/\text{I}^-$
Potentiel(ENH) en V	1.36	1.63	0.09	0.53

**Diagramme E = f(pH) du chlore**



**Diagramme E = f(pH) de l'iode**



## Titrages

### - dosage de Al(III)NO<sub>3</sub> par la soude.

Préparer dans un bécher environ 100ml d'une solution contenant 10<sup>-3</sup> mol de Al(III)NO<sub>3</sub> et 10<sup>-3</sup> mol de HCl<sub>aq</sub>.

- Doser avec une solution de NaOH 0.1 mol l<sup>-1</sup>
- Relever intelligemment le pH et la conductivité lors de ce dosage.
- Tracer les courbes pH et S en fonction de V de soude
- Discuter et calculer les pK<sub>a</sub> et les constantes de formation des complexes.
- Discuter de la forme de courbes et des volumes équivalents.

### - Dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> du Vanish par KMnO<sub>4</sub> ou par KI (Le Maréchal and Nowak-Leclercq 1999)

Le Vanish est un détachant plutôt écologique, en poudre, de composition donnée suivante :

Plus de 30%: agents de blanchiment oxygénés (peroxocarbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(masse molaire =157). Ce composé est une source stable de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contrairement aux solutions de peroxyde.

Cette manip est particulièrement intéressante puis le même composé se comporte comme un réducteur ou comme un oxydant selon le composé avec lequel il réagit.

couples	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> / S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>
Potentiel(ENH) en V	1.78	0.68	0.09	0.53

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par I<sup>-</sup>

Dans un bécher, mélanger 20mL de solution de KI (0,1mol l<sup>-1</sup>) et 80mL d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Dans un erlenmeyer dissoudre 100mg de Vanish dans 10mL d'eau distillée.

Ajouter sous agitation la solution de Vanish dans la solution de KI.

- que se passe-t-il lors du mélange ? équilibrer les réactions

Ce mélange est dosé par une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1 mol l<sup>-1</sup>).

- lors de ce dosage mesurer la différence de potentiel entre une électrode de platine et une ECS.

- tracer la courbe E= f(Vde Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Montrer toutes les réactions qui se déroulent lors des différentes phases de ce dosage.
- calculer la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contenue dans le vanish.

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Dans un erlenmeyer dissoudre 100mg de Vanish dans 10mL d'eau distillée.

Ce mélange est dosé par une solution aqueuse de KMnO<sub>4</sub> (10<sup>-2</sup> mol l<sup>-1</sup>).

- lors de ce dosage mesurer la différence de potentiel entre une électrode de platine et une ECS.

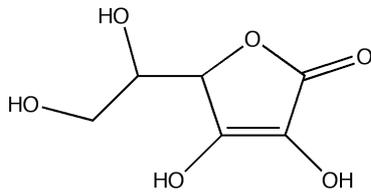
- tracer la courbe E= f(Vde KMnO<sub>4</sub>) commenter cette courbe

- Ecrire toutes les réactions qui se déroulent lors des différentes phases de ce dosage.

- calculer la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contenue dans le Vanish.

### - Aller retour d'un comprimé d'acide ascorbique par pHmétrie.

Pka = 4.1 et 11.8



Un comprimé de vitamine C (500mg) est pesé puis pilé dans un mortier.

Prélever exactement environ 300mg de la poudre obtenue et la dissoudre dans environ 50ml d'eau distillée. Filtrer la solution sur filtre papier dans un bécher de 250ml. Rincer le filtre avec de l'eau distillée.

Préparer deux burettes l'une de soude 0.1 mol l<sup>-1</sup> l'autre d'acide chlorhydrique 0.1 mol l<sup>-1</sup>.

Le contenu du bécher est dosé avec une solution aqueuse de soude 0.1 mol l<sup>-1</sup>.

En fin de dosage changer de burette et doser avec la solution d'acide chlorhydrique.

Tracer la courbe de pH en fonction des volumes ajoutés.

Commenter la courbe puis calculer la composition du comprimé.

En fonction du pH représenter les différentes formes de l'acide ascorbique, justifier.

## Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

Dans les eaux de rivière et les eaux usées, le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes biologiques (faune et flore) ou chimiques (phénomènes de corrosion) présents dans l'eau. On parle d'eau polluée au-dessous d'un certain seuil en concentration de dioxygène.

Le but de cette manipulation est de doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet. La méthode de Winkler est un dosage indirect par différence qui repose essentiellement sur une suite de réactions d'oxydoréduction.

### Protocole

- Faire couler l'eau du robinet pendant 2-3 minutes.
- En se plaçant au-dessus d'un grand cristalliseur (afin de maîtriser les débordements) remplir à ras bord d'eau à analyser un erlenmeyer rôdé de 250 mL (*veiller à ce qu'aucune bulle d'air gazeux ne reste fixée contre la paroi, sinon la chasser à l'aide d'une baguette de verre*).
- Laisse l'erlenmeyer dans le cristalliseur.
  
- Peser environ 2 g de sulfate de manganèse  $\text{MnSO}_4$  (électrolyte fort) ou à défaut, de chlorure de manganèse  $\text{MnCl}_2$  dans une coupelle de plastique souple. Les introduire dans l'erlenmeyer avec un entonnoir à solide (*ce n'est pas grave si de l'eau déborde dans le cristalliseur*).
- Ajouter 8 pastilles d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  (électrolyte fort) avec une spatule métallique.
- Boucher alors rapidement l'erlenmeyer sans emprisonner de bulle d'air (ajouter un peu d'eau du robinet si nécessaire). L'essuyer puis agiter sous agitation magnétique jusqu'à dissolution totale des deux solides.
- Noter la couleur et l'aspect (limpide ou précipité) du contenu de l'erlenmeyer.
- Laisser reposer au moins 20 minutes et noter la couleur et l'aspect (limpide et précipité) du mélange réactionnel.
  
- Aller sous une hotte avec l'erlenmeyer, l'ouvrir et acidifier son contenu avec de l'acide sulfurique concentré ajouté goutte à goutte, mais assez rapidement tout de même, tout en homogénéisant énergiquement le contenu de l'erlenmeyer sous agitation magnétique, jusqu'à ce que le pH devienne inférieur à 2 (*pour cela, on contrôlera régulièrement le pH de la solution au papier pH*).
- Noter la couleur et l'aspect (limpide ou précipité) du contenu de l'erlenmeyer après acidification (*en milieu acide,  $\text{O}_2$  n'oxyde que très lentement  $\text{Mn}^{2+}$* ).
- Ajouter environ 2 g d'iodure de potassium  $\text{KI}$  (électrolyte fort).
- Reboucher et agiter jusqu'à dissolution de tout le précipité (*si nécessaire ajouter quelques gouttes d'acide*) et persistance d'une coloration jaune-orangée de la solution devenue limpide.
  
- Le changement de couleur du jaune vers l'incolore étant peu contrasté, on ajoutera, dès que la solution sera devenue jaune pâle, de l'empois d'amidon qui forme un composé bleu-vert avec le diiode. La décoloration du bleu à l'incolore est plus visible.
- Prélever précisément  $V_0 = 50,0$  mL de la solution de l'erlenmeyer avec une pipette jaugée et la placer dans un bécher adapté. Installer une agitation magnétique.
- Remplir la burette graduée de solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (électrolyte fort) de concentration  $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Commencer le dosage et verser du thiosulfate jusqu'à obtention d'une coloration jaune pâle.

- Ajouter de l'empois d'amidon jusqu'à obtenir une coloration plus contrastée et continuer le titrage. Après l'équivalence, la solution est incolore. Noter le volume équivalent  $V_{eq1}$  avec son incertitude colorimétrique. Jeter le contenu du bécher dans le bidon de récupération adéquat.
- Réaliser un deuxième dosage pour confirmer la valeur précédente et noter  $V_{eq2}$ .

### Questions à envisager

- Ecrire la réaction traduisant la précipitation des ions  $Mn^{2+}$  et des ions hydroxyde.
- Pourquoi a-t-on pris soin de boucher rapidement et sans emprisonner d'air, l'erenmeyer après avoir ajouté les réactifs ?
- Ecrire la réaction d'oxydation de  $Mn(OH)_{2(s)}$  par  $O_{2(g)}$  en  $Mn_2O_{3(s)}$  en milieu basique (les couples rédox mis en jeu sont  $Mn_2O_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}$  et  $O_{2(g)}/HO^-_{(aq)}$ . La réaction est totale.
- Ecrire la réaction de dismutation de  $Mn_2O_{3(s)}$  en milieu acide. Les couples rédox mis en jeu sont  $Mn_2O_{3(s)}/Mn^{2+}_{(aq)}$  et  $MnO_{2(s)}/Mn_2O_{3(s)}$ . La réaction est totale et les ions  $H^+$  sont en excès.
- Pourquoi l'ajout d'acide sulfurique doit-il être assez rapide ? Est-il nécessaire de reboucher l'erenmeyer après cet ajout ?
- Ecrire la réaction d'oxydo-réduction entre  $MnO_{2(s)}$  et  $I^-_{(aq)}$  en milieu acide. Les couples mis en jeu sont :  $MnO_{2(s)}/Mn^{2+}_{(aq)}$  et  $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$ . La réaction est totale et les ions  $I^-$  et  $H^+$  sont en excès.
- Ecrire la réaction de dosage entre  $I_2$  et  $S_2O_3^{2-}$ . Les couples mis en jeu sont :  $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$  et  $S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ . La réaction est totale et  $I^-$  a été mis en excès.
- Faire son tableau d'avancement à l'équivalence et retrouver que :  $C_{dioxygène} = C_1 \cdot V_{eq} / 4 \cdot V_0$ .
- Exprimer la concentration massique en  $O_2$  dissous.
- Mesurer la température de l'eau sous le robinet et comparer la valeur trouvée précédemment à celle de la table ci-dessous.
- Conclure sur la qualité de l'eau.

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, baignades, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
$O_2$ dissous en $mg.L^{-1}$	>7	5 à 7	3 à 5	<3

Qualité d'une eau

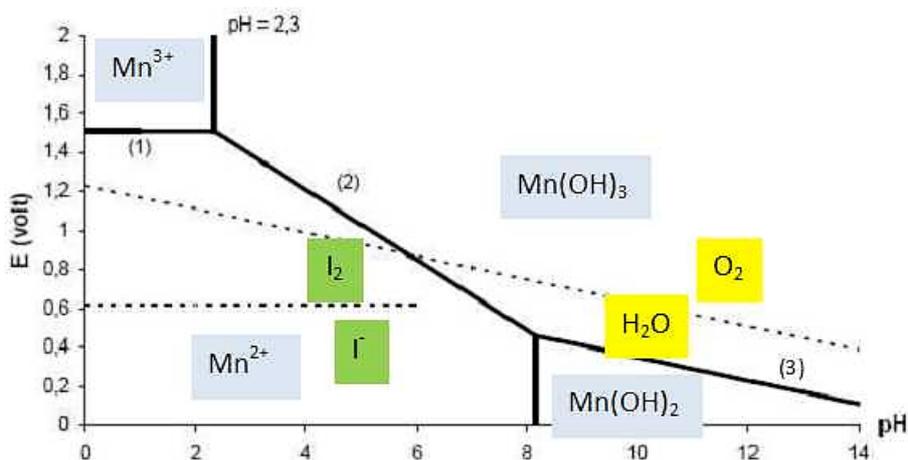


Diagramme E-pH simplifié du manganèse