



# **Préparation AGREGATION de Physique**

## **TRAVAUX PRATIQUES de CHIMIE**

**2018-2019**

**Chimie Générale**

**Partie 1 : Séances novembre à décembre 2018**

Pascale PRUDENT

et Michèle CLEMENTE,  
Catherine MASSIANI, Jean-Louis CLEMENT pour leurs aides historiques

*Version fin octobre 2018 avec n° leçons de 2019*

## Liste des leçons de chimie – Programme session 2019 – Rapport du Jury 2018.

### Leçons de chimie 2019

Les énoncés des leçons de chimie sont suffisamment ouverts pour permettre au candidat de faire des choix argumentés et de développer une démarche scientifique autour des grands domaines de la chimie. Les candidats, lors de leur présentation, doivent s'appuyer à la fois sur les fondements théoriques, les modèles, les expériences et les applications. Le niveau Lycée fait référence à des notions et contenus des programmes du lycée général et technologique, sans que la leçon soit construite nécessairement sur une seule classe d'une série donnée. La construction de la leçon doit également respecter l'esprit des différents préambules des programmes du lycée général et technologique et des classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE : MPSI, PTSI, TS11, MP, PSI, PT et TS12). Ainsi, la démarche scientifique doit y être privilégiée. La nature de l'épreuve doit par ailleurs amener les candidats à mettre en relation les aspects scientifiques, didactiques et pédagogiques. Ces sujets offrent une part d'initiative importante au candidat ; il ne s'agit pas d'être exhaustif mais de faire des choix argumentés et cohérents dans les concepts et expériences présentées. Le nombre de titres de leçons de chimie est inchangé par rapport à la session 2018. Deux titres (« Oxydoréduction » et « Analyse chimique quantitative ») ont été supprimés et deux titres ont été introduits (« Liaisons chimiques » et « Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique »).

01. Chimie et couleur (Lycée)
02. Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
03. Polymères (Lycée)
04. Chimie durable (Lycée)
05. Synthèses inorganiques (Lycée)
06. Stratégies et sélectivités en synthèse organique (Lycée)
07. Dosages (Lycée)
08. Cinétique et catalyse (Lycée)
09. Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
10. Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques (Lycée)
11. Capteurs électrochimiques (Lycée)
12. Molécules de la santé (Lycée)
13. Stéréochimie et molécules du vivant (Lycée)
14. Acides et bases (Lycée)
15. Liaisons chimiques (Lycée), **Nouvelle leçon**
16. Solvants (CPGE)
17. Classification périodique (CPGE)
18. Solides cristallins (CPGE)
19. Corps purs et mélanges binaires (CPGE)
20. Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE), **Nouvelle leçon.**
21. Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)
22. Cinétique homogène (CPGE)
23. Évolution et équilibre chimique (CPGE)
24. Diagrammes potentiel - pH (construction exclue) (CPGE)
25. Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
26. Corrosion humide des métaux (CPGE)
27. Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
28. Solubilité (CPGE)
29. Cinétique électrochimique (CPGE)

## CODIFICATION DES MANIPS

Pour chaque expérience proposée, vous avez 2 informations minimales :

- Sécurité
- Leçons concernées (numéros de 2019)
- La bibliographie et souvent des propositions de manips complémentaire et/ou variantes.

Le caractère de sécurité est codé par la couleur :

- Rouge = sous Sorbonne
- Rose = manip délicate : des précautions à prendre
- Vert = sans souci de sécurité majeur, tant que vous respectez les règles de sécurité d'usage !

Il y a généralement un encadré avec quelques prérequis et les objectifs de la séances.

**Cette brochure est un outil de travail en cours d'amélioration. Tout commentaire, remarque, et suggestions sont les bienvenus.**

**Remarques importantes** : pour la **leçon 17 "Classification périodique (CPGE)"**

Les manipulations possibles au laboratoire pour cette leçon sont peu nombreuses, et il faut donc utiliser les modèles cristallins en 3D disponibles en salle de présentation et les logiciels de cristallographie utilisables à Paris lors des concours (à vérifier sur les sites des concours, exemple : <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/mncristallo.html>).

Mais qq manipulations sont possibles (**non exhaustif !!**) :

- Variétés allotropiques du Fer : expérimentation de la recalescence du fer (voit TP de physique)
- Manipulations qualitatives autour nature des cristaux (métallique, ionique, moléculaire) = formation cristaux Ag avec lame de Cu plongée dans solution  $\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; formation cristaux ioniques avec manipulation "la pluie d'or" solution saturée de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{I}^-$  et recristallisation de  $\text{PbI}_2(\text{s})$  (avec ajout cristaux et/ou avec température) ; mise en solution de cristaux ioniques : solubilité  $\text{NaCl}(\text{s})$  (sans réaction sur eau, pas modification de pH mais conductivité augmente, mise en évidence présences  $\text{Cl}^-$  avec nitrate d'Ag et mise en évidence  $\text{Na}^+$  avec solution dans flamme qui prend couleur jaune-orange) ; solubilité différente de  $\text{CuSO}_4(\text{s})$  dans eau et dans éthanol ou/et cyclohexane ; solubilité de  $\text{I}_2$  dans eau et dans cyclohexane ...

## Partie I

**Sujets abordés dans cette partie 1** (9 paillasse thématiques en place pour les séances de chimie générale de novembre et décembre 2018) :

**DOSAGES** (SPECTROPHOTOMÉTRIE, CONDUCTIMÉTRIE, DOSAGES PAR ÉTALONNAGE, PHMÉTRIE, DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET COMPLEXOMÉTRIE, TITRAGE REDOX ET POTENTIOMÉTRIQUE) ; **ACIDES/BASES** ; **CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES** ; **CONSTANTES D'ÉQUILIBRE** ; **SOLUBILITÉ** ; **SYNTHÈSES INORGANIQUES** ; **CINÉTIQUE** (FACTEURS ET CATALYSE, SUIVI CINÉTIQUE) ; **MANIPULATIONS QUALITATIVES AUTOUR DU TABLEAU PÉRIODIQUE**

## I.1. Spectrophotométrie : dosage par étalonnage et étude indicateur coloré pH (détermination constante équilibre $K_a$ , dosage).

### \* Etalonnage par spectrophotométrie (ions permanganates dans eau de Dakin® + bleu patenté dans bonbons)

(VERT) Leçons concernées : 01 – 07

#### Produits :

- Eau de Dakin®
- Solution de permanganate de potassium à  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Sulfate de cuivre penta-hydraté solide,
- bonbons stroumpfs
- bleu patenté (pour étalonnage spectro,  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )

**Matériel** : spectrophotomètre, cuves spectro, 4 béchers de 50 et 4 de 100 mL, 2 burettes graduées de 25 mL, pipettes jaugées 25, 20, 10, 5, 2 et 1 mL, 6 fioles jaugées de 50 mL avec bouchons ou parafilm; ordinateur et synchrochimie ; propipette, verre à pied ; papier millimétré.

**Bibliographie** : «Des expériences de la famille Réd-Ox » D. Cachau-Herreillat, 2007 p. 296 ; « 100 manipulations de chimie générale et analytique » J. Mesplède & J. Randon, 2004 p. 119.

#### Rappel théorique :

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Les spectres U.V. et visibles sont dus à des transitions électroniques (passage d'une orbitale de basse énergie à une orbitale de niveau énergétique plus élevé) et les spectres I.R. sont dus à des déformations de liaisons (vibrations et rotations). La mesure de l'intensité absorbée ou transmise par l'échantillon en fonction de la fréquence du rayonnement électromagnétique constitue le spectre d'absorption du composé. Un spectre d'absorption peut être donné en Transmittance ou en Absorbance, en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) ou en fonction du nombre d'onde  $\gamma = 1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre devrait se présenter comme une succession de raies fines. Celles-ci sont en fait fortement élargies par l'effet de couplages vibroniques (couplant niveaux électroniques et vibratoires), des interactions inter-moléculaires, etc. (voir exemple du benzène ci-dessous)

L'étude des spectres dans l'IR sert le plus souvent à caractériser des composés. L'étude des spectres dans l'UV et visible sert le plus souvent à doser un composé.

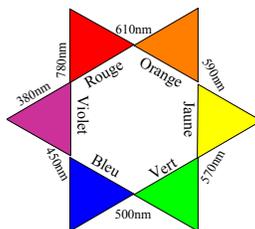
Si on appelle  $I_0$  l'intensité de la radiation incidente et  $I$  celle de la radiation transmise, on définit deux grandeurs : la transmittance  $T$  et l'absorbance  $A$  :  $T = 100.(I/I_0)$  et  $A = \log(I_0/I)$

Pour des solutions idéales (ou diluées pour limiter les interactions soluté-solvant), l'absorbance est proportionnelle au nombre de molécules rencontrées, donc à la concentration et à l'épaisseur de la cuve. La loi de Beer-Lambert résume ces propriétés :  $A = \epsilon.C.l$

Où  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{L}$ ). C'est une caractéristique du corps qui varie avec la longueur d'onde et un peu avec la température, le solvant et le pH ;  $C$  est la concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;  $l$  est la largeur de la cuve (cm).

Important : Pour un mélange de composés, les absorbances sont additives.

Lien entre couleur d'une solution et absorbance : si une solution absorbe dans le rouge (780 – 610 nm d'après le diagramme ci dessous), alors elle laisse passer les autres longueurs d'onde et sa couleur sera le complémentaire du rouge, soit, d'après le diagramme le vert (couleur « en face » du rouge).



**Objectifs** = tracer le spectre d'absorbance, fabrication des solutions étalons par dilution; vérifier la loi de Beer-Lambert ; utiliser l'étalonnage pour doser une solution inconnue (eau de Dakin®).

#### Protocole :

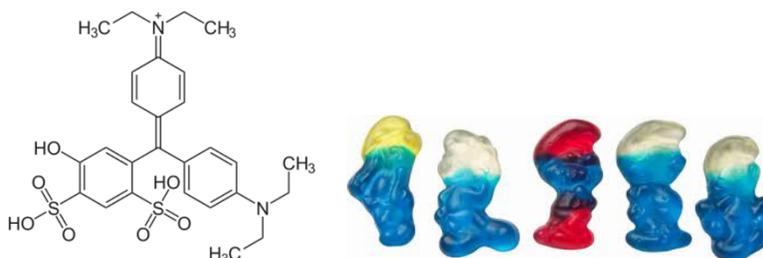
Préparer 6 solutions de permanganate de potassium à :  $0 - 1.10^{-4} - 2.10^{-4} - 3.10^{-4} - 4.10^{-4} - 5.10^{-4} \text{ mol/L}$ .

Mesurer leur absorbance à 525 nm (vérifier que c'est  $\lambda_{\text{max}}$  en traçant le spectre d'absorbance dans le visible d'une des solutions). Tracer la courbe de calibration. Mesurer absorbance à 525 nm de l'eau de Dakin®. En déduire la concentration en

ions permanganates. L'indication de la concentration en permanganate de potassium ne figure plus sur l'étiquette du produit (pas un produit actif, mais conservateur), mais le fabricant (Cooper®) informe que cette concentration est de 1 mg de permanganate de potassium pour 100 mL de solution (environ  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , cf ref biblio).

### **Dosage du bleu patenté dans bonbons** (référence internet : e Académie de Versailles).

Le colorant bleu présent dans les bonbons Schtroumpf Haribo® est le **bleu patenté V** (E131) dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous. Ce colorant alimentaire est autorisé en France, mais il peut être allergène donc une **DJA** (dose journalière admissible, exprimée en mg de produit admissible par kg de masse corporelle et par jour) de **2,5** a été imposée. Le bleu patenté présent dans les bonbons est sous forme de sel de calcium de formule  $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{CaN}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$  et de masse molaire  $M = 1159,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .



Couper un bonbon « Schtroumpf » pour récupérer partie bleu (couper la tête d'une autre couleur). Couper la partie bleue en petits morceaux et les placer dans un bécher de 100 mL en ajoutant environ 40 mL d'eau distillée. Chauffer légèrement pour faciliter dissolution en agitant avec une tige en verre. Après refroidissement transvaser et tout récupérer (en rinçant la fiole) dans la fiole jaugée de 50 mL, puis compléter au trait de jauge à 50 mL, boucher et homogénéiser la solution dans la fiole (solution B).

Préparer une échelle de teinte du Bleu Patenté en réalisant 4 solutions d'étalonnage par dilution de la solution mère de bleu patenté. **Conseil** : préparer ces solutions entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  de bleu dans des tubes à essais (volume total maximum de 10 mL dans un tube), en effectuant des dilutions au moyen de 2 burettes graduées : une remplie de la solution mère et l'autre remplie d'eau distillée. Déterminer  $\lambda_{\text{max}}$  en traçant le spectre d'absorbance du bleu patenté. Pour cela mesurer l'absorbance de la solution étalon 2 (par exemple) tous les 10 nm entre 400 et 800 nm. Tracer le spectre d'absorbance  $A = f(\lambda)$ . Penser à prendre soin de faire le zéro d'absorbance à chaque  $\lambda$  avec une cuve contenant de l'eau distillée.

Mesurer l'absorbance des 4 solutions étalon + du blanc (eau distillée) à  $\lambda_{\text{max}}$ . Tracer ensuite les courbes d'étalonnage :  $A_{(\lambda_{\text{max}})} = f(\text{Concentration})$ . Mesurer l'absorbance à  $\lambda_{\text{max}}$  de la solution aqueuse de bonbon (solution B), et à partir de la courbe d'étalonnage, déterminer graphiquement la concentration en bleu patenté de cette solution B. Calculer alors la quantité en mg de bleu patenté présente dans un bonbon. Combien de bonbons Schtroumpf Gargamel (80kg) peut-il manger par jour ?

Données = Bleu Patenté V E131 ( $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2\text{Na}$ )  $M=560,7 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $\text{DJA}=2,5 \text{ mg/kg/jour}$ .

**Autres variantes** : **Colorant dans sirop de menthe** ("L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère, 2012, p.255) ; **dosage du cuivre dans une solution de sulfate de cuivre** («Des expériences de la famille Réd-Ox » D. Cachau-Herreillat, 2007 p. 284) ; **du Cu dans une pièce de monnaie** ("L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère, 2012, p.227 ; "La chimie expérimentale-2 Chimie orga. et miné." R. Barbe et J.F. Le Maréchal, 2007, p.231) ; **dosage du fer dans le vin** (Hachette TS Spécialité 2002, p.162 ; Nathan TS Spécialité 2002, p.184 ; « 100 manipulations de chimie générale et analytique » J. Mesplède & J. Randon, 2004 p. 117 ; "Montages de chimie inorganique et générale" F. Brénon-Audat et al. 2003, p.246 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 135).

## **\* Etude indicateur coloré : constante équilibre par spectrophotométrie**

### **(VERT) Leçons concernées : 01 - 07 - 14 - 21**

**Produits** : - BBT : indicateur coloré Bleu de Bromothymol ( $0,25 \text{ g.L}^{-1}$  dans solution hydro-alcoolique...ou autre concentration du moment qu'elle est connue !)  
 - solution de soude ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et solution d'acide chlorhydrique ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )  
 - mélange d'acides ( $12,5 \text{ ml d'H}_3\text{PO}_4 \text{ } 1 \text{ mol.L}^{-1} + 12,5 \text{ ml d'acétique } 1 \text{ mol.L}^{-1} + 125 \text{ ml d'acide borique } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , complété à 1 litre avec de l'eau distillée)  
 - solutions étalons pH, dont tampon pH 7

**Matériel** : spectrophotomètre et cuves, pHmètre + électrode combinée pH, 10 béchers moyens + un de 250 mL, ordinateur et logiciel synchronie, pipette jaugée de 2 mL + propipette, 3 fioles jaugées de 50 mL, verre à pied, pissette eau distillée, éprouvette graduée de 10 mL ; pipettes jaugées 10 et 20 mL ; propipette, 1 burette de 50 mL, 3 petits béchers et 2 de 100 mL, agitateur magnétique et barreau aimanté ; ordi avec Synchronie

**Bibliographie** : Hachette Tle S 2002 p.148 ; Nathan TS 2002 p.139 ; Bréal TS 2002 p.125 ; « 100 Manipulations de chimie générale et analytique » Mesplede et Randon, ed Bréal 2004, p.130 ; « **Expérience famille acide-base** » Cachaut Herreillat 2005, p. 129 et 132 ; "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu de Buchère, Dunod, 2012, p. 132.

**Variante BBP (bleu de bromophenol)** : « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.111 ; « La chimie expérimentale –Capes et Agreg » Le Maréchal et Nowak-Leclercq, Dunod 2000 p.142.

**Protocole** : selon "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu de Buchère, Dunod, 2012, p. 132.

Dans chacune des 3 fioles de 50 mL préparer soigneusement les 3 solutions suivantes :

fiole 1 = 2 mL de BBT + environ 10 mL de soude 0,1 M et ajuster avec eau distillée,

fiole 2 = 2 mL de BBT + environ 10 mL d'acide 0,1 M et ajuster avec eau distillée,

fiole 3 = 2 mL de BBT + environ 10 mL de tampon pH 7 et ajuster avec eau distillée.

Homogénéiser soigneusement les fioles, mesurer leur pH, et après avoir réalisé un blanc avec les solutions appropriées, enregistrer le spectre d'absorbance de chacune des solutions entre 400 et 700 nm. Superposer les 3 courbes sur la même fenêtre.

**Remarque** : les 3 courbes doivent se croiser en un même point "point isobestique".

**Principe** : le BBT est un indicateur coloré acido-basique de pKa proche de 7 (7,4 dans certains ouvrages). C'est donc un couple acide/base AH/A<sup>-</sup> dont chacune des formes sont colorées : acide AH jaune (max absorption dans le violet vers 430 nm) et basique A<sup>-</sup> bleue (max absorption dans le jaune vers 620 nm) (cf schéma ci-dessous).

Dans les 3 fioles il y a la même concentration C totale de BBT :

- fiole 1 où pH << PKa-1, la forme basique est négligeable devant forme acide, et on peut écrire C = [AH]<sub>1</sub>

- fiole 2 où pH >> PKa+1, la forme acide est négligeable devant forme basique et C = [A<sup>-</sup>]<sub>2</sub>

- fiole 3 où pKa-1 < pH < pKa+1, aucune forme n'est négligeable et C = [AH]<sub>3</sub> + [A<sup>-</sup>]<sub>3</sub>

En exprimant la loi de Beer-Lambert à une longueur d'onde λ donnée (sauf celle du point isobestique, et éloignée de ce point), on a :

- fiole 1 : spectre 1 à λ A<sub>1</sub> = ε<sub>AH,λ</sub> l C

- fiole 2 : spectre 2 à λ A<sub>2</sub> = ε<sub>A<sup>-</sup>,λ</sub> l C

- fiole 3 : spectre 3 à λ A<sub>3</sub> = ε<sub>AH,λ</sub> l [AH]<sub>3</sub> + ε<sub>A<sup>-</sup>,λ</sub> l [A<sup>-</sup>]<sub>3</sub>

En remplaçant C par C = [AH]<sub>3</sub> + [A<sup>-</sup>]<sub>3</sub>, on obtient = [A<sup>-</sup>]<sub>3</sub> / [AH]<sub>3</sub> = (A<sub>1</sub> - A<sub>3</sub>) / (A<sub>3</sub> - A<sub>2</sub>)

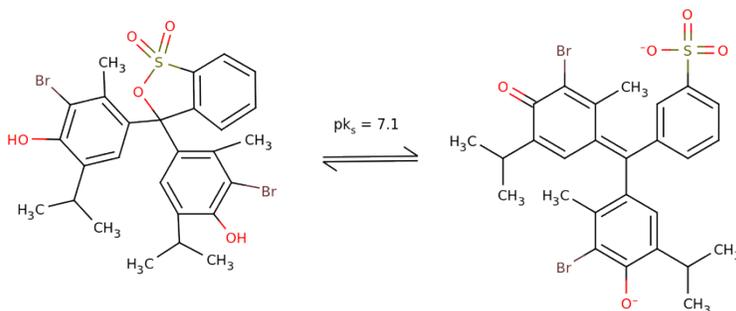
Dans la fiole 3 de pH proche de 7, la proportion des formes acides et basiques est fixée par la constante d'acidité Ka.

Ka = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] [A<sup>-</sup>]<sub>3</sub> / [AH]<sub>3</sub> et on peut écrire pH = pKa + log ( [A<sup>-</sup>]<sub>3</sub> / [AH]<sub>3</sub> )

soit **pKa = pH - log ( [A<sup>-</sup>]<sub>3</sub> / [AH]<sub>3</sub> ) = pH + log ( (A<sub>3</sub> - A<sub>2</sub>) / (A<sub>1</sub> - A<sub>3</sub>) )**

Effectuer ces mesures d'absorbances sur les spectres à plusieurs longueurs d'onde, et en déduire la valeur du pKa du BBT.

**Ouverture sur dosage du BBT** = avec la propriété d'additivité de la loi de Beer-Lambert appliquée notamment à la longueur d'onde du point isobestique, avec un étalonnage concentration/Absorbance à cette λ, on peut déterminer la concentration en BBT total quel que soit le pH de la solution.



Origine : Wikipedia = formes acide et basique du BBT

**I.2. Conductimétrie** : conductimètre capteur électrochimique, titrage par étalonnage (sérum physiologique), titrage par précipitation ( $\text{SO}_4^{2-}$  par  $\text{Ba}^{2+}$ ), et acide/base (Destop®), et mesure de constantes d'équilibre par conductimétrie ( $K_s$  et  $K_a$ ).

### \* Conductimètre : capteur électrochimique

(VERT) Leçons concernées : 11

**Produits** : - solution  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  (0,1 et 0,01 mol.L<sup>-1</sup>)

**Matériel** : Conductimètre + système avec plaques pour faire varier condition de cellule + 3 fioles jaugées de 50 et 100 mL + pipettes jaugées 5, 10 mL

**Bibliographie** : Hachette 1<sup>ère</sup>S 2005, p. 79.

Préparer des solutions de concentrations différentes en NaCl (0,1, 0,01 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup>). A partir d'une solution tester l'influence de la géométrie du capteur (écartement des plaques, surface). Tester pour une configuration géométrique donnée, l'effet de la concentration. Tester pour une concentration et une géométrie fixée, l'effet de la nature des ions.

### \* Dosage par étalonnage du sérum physiologique (conductimétrie)

(VERT) Leçons concernées : 07 – 11

**Produits** : - solution  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  (0,1 et 0,01 mol.L<sup>-1</sup>) (500 mL)

- Sérum physiologique

- Solution  $\text{K}^+\text{Cl}^-$  (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) (100 mL)

**Matériel** : Conductimètre avec cellule, 8 béchers moyens ; pipettes = 5 mL, 10 mL, 20 mL et 50 mL avec propipette ; 5 fioles jaugées 100 mL avec bouchons ou parafilm ; verre à pied pour poubelle, papier millimétré, mode opératoire du conductimètre.

**Bibliographie** : Hachette « Chimie Terminale S » 2002 p 129 (tarage) ; Hachette 2001 1<sup>ère</sup> S p87 (dosage par étalonnage) ; « 100 manipulations de chimie générale et analytique » J. Mesplède & J. Randon, 2004 p. 111 ; "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère, 2012, p.223.

#### Rappels Théoriques

Un conductimètre mesure la conductance  $G$  (ou la résistance  $R$ ) d'une portion de solution comprise entre 2 plaques (surface  $S$ ) de platine, parallèles (distantes de  $l$ ) constituant les électrodes. La résistance du circuit comprise entre les deux plaques (ici la solution) peut être définie de la même manière que la résistance d'un conducteur métallique.

$R = \rho \cdot l / S$  avec  $\rho$  = résistivité du milieu.

$G = 1/R = S / \rho \cdot l$  d'où  $G = k\gamma$

Avec  $k = S/l$  = constante de la cellule et  $\gamma = 1/\rho$  = conductivité.

Unités :  $G$  s'exprime en  $\Omega^{-1}$  ou S (siemens) et  $\gamma$  en  $\text{S m}^{-1}$ .

Dans la réalité,  $k$  est une fonction un peu compliquée de  $S$  et  $l$  (à cause d'inévitables effets de bords). Elle a par contre toujours la dimension de  $\text{m}^{-1}$ , et doit toujours être déterminée expérimentalement (**étalonnage ou tarage de la cellule**), par mesure de la conductance d'une solution de conductivité connue : en général, une solution de  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ . Exemple conductivité  $\gamma$  en  $\text{mS.m}^{-1}$  d'une solution de  $\text{K}^+\text{Cl}^-$  à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> est de 122 à 18°C, de 127 à 20°C, de 141 à 25°C et de 155 à 30°C.

Une tension alternative est utilisée afin d'éviter des processus d'accumulation de charges sur les plaques qui fausseraient la mesure de la conductivité. La fréquence de la tension utilisée est de l'ordre de 1000 Hz.

Le courant électrique en solution est dû à une double migration des anions et des cations en sens inverse. Plus la mobilité des ions (porteurs de charges) est importante, plus la résistance est faible et la conductance est élevée. La conductivité augmente donc avec la concentration. A concentration égale, ce sont les mobilités des ions et la quantité de charge transportées (ex :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) qui détermineront laquelle des solutions est la plus conductrice.

Dans la limite des solutions « infiniment diluées », on pourra écrire la conductivité comme :  $\gamma = \sum \lambda_{0i} C_i$

Où  $C_i$  : concentration du composé  $i$  et  $\lambda_{0i}$  : conductivité molaire limite (à dilution infinie)

Dans une solution plus concentrée, il y aura interaction entre les espèces, et la conductivité réelle sera inférieure à la conductivité calculée par la somme précédente.

Valeurs de conductivités molaires à dilution infinie à 25°C :

ions	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	35	5	7,3	12,7	7,4	5,9	6,2	11	20
ions	OH <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	20,5	7,8	7,6	7,7	7,1	5,5	4,1	4	16

**Objectifs :** notions de conductance, conductivité et conductivité molaire ; utilisation du conductimètre ; dosage par étalonnage ; réalisation gamme étalonnage par dilution.

- **Etalonnage de la cellule de conductivité** (voir documentation de l'appareil) : vérifier la conductivité et régler si nécessaire la constante de cellule, grâce à la solution de K<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> appropriée.

- **tracé d'une courbe d'étalonnage** : en partant de la solution de Na<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> disponible (0,01 mol.L<sup>-1</sup>), préparer les dilutions suivantes (compléter avec de l'eau distillée, et de façon « pratique » en fonction de la verrerie à disposition) : 0,001 mol.L<sup>-1</sup> ; 0,002 mol.L<sup>-1</sup> ; 0,005 mol.L<sup>-1</sup> ; 0,007 mol.L<sup>-1</sup>. Mesurer les conductivités des différentes solutions (0 mol/L ; 0,001 mol.L<sup>-1</sup> ; 0,002 mol.L<sup>-1</sup> ; 0,005 mol.L<sup>-1</sup> ; 0,007 mol.L<sup>-1</sup> ; 0,01 mol.L<sup>-1</sup>) et aussi 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, puis tracer la courbe  $G = f(C)$  ou  $\gamma = f(C)$  correspondante.

*La courbe obtenue est-elle bien linéaire ? Si non, quelle partie de la courbe est exploitable ?*

- **mesure de la concentration du sérum physiologique** : diluer (environ 20 fois) le sérum (concentration approximative = 8% ou 0,8% en masse, à vérifier sur flacon) de façon à être dans la zone linéaire de l'étalonnage précédent. Mesurer la conductivité de la solution diluée ; lire sur la courbe la concentration correspondante ; en déduire la concentration du sérum.  
*En quoi cette méthode de dosage est-elle très limitée ?*

## \* Dosage des ions sulfates dans une eau minérale par conductimétrie

(VERT) Leçons concernées : 07 - 11 - 28

**Produits :**

- solution de chlorure de Baryum (0,10 mol.L<sup>-1</sup>) (ou à défaut nitrate de baryum)
- eau minérale concentrée en sulfates = Contrex ou Hépar
- solution K<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et 0,01 mol.L<sup>-1</sup> pour conductimètre
- sérum physiologique
- solution AgNO<sub>3</sub> à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>

**Matériel :** Conductimètre ; 2 petits béchers + 3 béchers de 100 mL, et un de 250 et de 500 mL ; pipettes jaugées de 10, 50 et 100 mL ; burette ; agitateur magnétique et barreau aimanté ; propipette, verre à pied ; papier millimétré ; fiole jaugée 100 mL et bouchon, ordinateur et logiciel synchronie.

**Bibliographie :** **Hachette Terminale S Spécialité 2002, p.192 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 36**

**Protocole :** Doser 100 ml d'eau minérale (Contrex ou Hépar) par la solution de chlorure de baryum en traçant le graphe  $G = f(V)$  ou  $\gamma = f(V)$  (*stabilité du conducti. Difficile, ne pas trop attendre !*). En déduire la concentration en ions sulfates de l'eau étudiée. Comparer aux indications sur l'étiquette.

Vous pouvez réaliser ce dosage via le logiciel synchronie. *Q : Expliquer l'allure de la courbe de dosage.*

Rq : si le point équivalent n'est pas dans un domaine raisonnable ( $V \sim 10$  ml au moins) modifier le volume d'eau à doser ou les concentrations des produits en conséquence.

$\lambda_{0, Ba^{2+}} = 12,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{0, K^+} = 7,3 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{0, Cl^-} = 7,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{0, SO_4^{2-}} = 16 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

**Variantes :** **Dosage de Cl<sup>-</sup> par Ag<sup>+</sup>** («Des expériences de la famille Acide-Base» D. Cachau-Herreillat, 2005 p. 234 ; Hachette Tle S Spé éd 2002, p. 192 ; "Montages de chimie inorganique et générale" F. Brénon-Audat et al. 2003, p.257) : avec un montage identique, doser 10 mL de sérum physiologique par la solution de nitrate d'argent (0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

## \* Dosage du Destop par conductimétrie

(ROSE) Leçons concernées : 07 - 11 - 14

**Produits :**

- Destop®
- solution H<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>)
- variante : lait + soude 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- solution K<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> 0,1 et 0,01 mol.L<sup>-1</sup> pour étalon conductimètre.

**Matériel :** conductimètre, burette, 3 petits béchers, un bécher de 250 mL, agitateur magnétique et barreau aimanté, pipettes jaugées 1 mL, 10 mL, 5 mL et 50 mL ; fioles jaugées 100 mL et 500 mL et bouchons ; verre à pied poubelle, propipette. + 2 Béchers.

**Bibliographie :** Hachette 1<sup>ère</sup> S 2001, p. 143 ; Hachette Hélios 1<sup>ère</sup> S 2001 p. 314 ; « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 291.

**Protocole :** diluer le destop 500 fois. Après préparation correcte du conductimètre, doser 100mL (+ eau éventuellement) de cette solution diluée, par l'acide chlorhydrique 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en traçant  $G=f(V)$  ou  $\gamma = f(V)$ . En déduire la concentration en soude dans le Destop. ATTENTION : il faut bien agiter la solution pendant le dosage, mais pas trop fort. Si ce n'est pas le cas, comme la mesure de la conductance se fait «au niveau de la cellule», le renouvellement de la solution dans la zone de mesure n'est pas assuré, et on mesure n'importe quoi ! Attention aussi à la correction du volume ou alors travailler avec un grand volume à doser et un petit volume titrant.

*Quel dosage a-t-on effectué ? Ecrire les réactions et comparer les valeurs obtenues avec les indications sur le flacon.*

**Variantes :** - dosage du détartrant WC, Hachette 1<sup>ère</sup> S 2001, p. 143

- dosage acide lactique dans lait, Breal TS 2002, exo 26 p. 156.

*Q : Expliquer l'allure des courbes ci-dessous.*

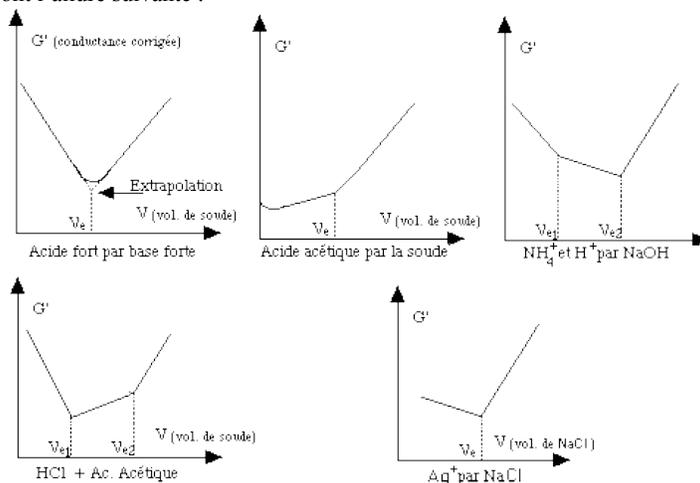
**Rappel :**

Un dosage acide/base fait dans un premier temps disparaître des ions H<sup>+</sup> (jusqu'à l'équivalence), puis apparaître des ions HO<sup>-</sup>, tous 2 de forte conductivité équivalente molaire. Le dosage s'accompagnera donc d'une baisse de la conductance de la solution dans un premier temps, puis d'une hausse de celle-ci.

Afin que les courbes obtenues soient de beaux segments de droites, il convient de corriger la conductance mesurée G du facteur de dilution du à l'ajout de solution titrante. On tracera donc  $G'=f(V)$  où :  $G' = G (V_0 + V)/V_0$ , avec  $V_0$  = volume initial et  $V$  = volume ajouté.

Une autre solution est de travailler avec un volume très important de produit à doser, et de le doser avec un petit volume de produit nettement plus concentré (par exemple, doser 100 ml d'acide ~0,001 mol.L<sup>-1</sup> par ~10ml de soude à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>), de sorte que la dilution soit négligeable.

On obtient alors des courbes qui ont l'allure suivante :



## \* Mesure de constantes d'équilibre par conductimétrie (Ka et Ks)

**(VERT) Leçons concernées : 11 - 14 - 21 - 28**

**Produits :**

- solution H<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>)
- solution K<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> 0,1 et 0,01 mol.L<sup>-1</sup> pour étalon conductimétrique
- acide formique (0,01 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup>)
- solution Ag<sup>+</sup>.NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,05 mol.L<sup>-1</sup>)
- solution K<sup>+</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,05 mol.L<sup>-1</sup>)
- ou si pas d'iodate, alors sulfate de calcium, CaSO<sub>4</sub> solide

**Matériel :** conductimètre, 3 petits béchers + 2 moyens, agitateur magnétique et barreau aimanté, verre à pied poubelle, entonnoir et support et filtre pour filtration, pipettes jaugées de 10 mL, éprouvette graduée de 100 mL, propipette

**Remarque importante** = Il faut faire plusieurs mesures de Ks et Ka (pour concentrations différentes) afin de faire moyenne des valeurs et comparer à théorie.

**Variante pour constantes estérification/hydrolyse** : « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p. 272.

### \* Mesure de $K_a$ par conductimétrie

**Bibliographie** : Hachette Tle S éd 2002 p 129 et 130 ; « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p. 243

- **objectif** : La méthode suivante est applicable à n'importe quel équilibre de dissociation d'une espèce non ionique, à la seule condition que les concentrations ioniques obtenues soient suffisamment faibles ( $<0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ). On va l'appliquer ici à la dissociation de l'acide formique  $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$   $K_a$  (pKa théorique 3,77)

- **Etalonner le conductimètre** (détermination de la constante de cellule) : mesurer la conductance d'une solution de  $\text{K}^+ + \text{Cl}^-$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . En tenant compte de la variation de conductivité en fonction de la température (cf tableau en I.2), calculer la constante de cellule selon  $G = k \gamma$  Remarque = pour certains matériels la constante de cellule est donnée !

- **mesure de la conductivité** : mesurer la conductance d'une solution d'acide formique de concentration  $C_0 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ . Elle peut s'exprimer en fonction de la concentration C en ions :  $G = k C (\lambda_{0, \text{H}^+} + \lambda_{0, \text{HCOO}^-})$  ou si on mesure directement  $\gamma$  alors  $\gamma = C (\lambda_{0, \text{H}^+} + \lambda_{0, \text{HCOO}^-})$ . Calculer C, puis  $K_a$ ; avec à  $25^\circ\text{C}$   $\lambda_{0, \text{H}^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda_{0, \text{HCOO}^-} = 5,5 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ . Faire plusieurs mesures pour concentrations différentes, et comparer moyenne à valeur tabulée.

**Variantes** : méthanoïque : Hachette Tle S ed 2002 p 129 ; Ammoniac : Hachette Tle S ed 2002 p 128 ;  $K_s$  de  $\text{AgIO}_3$  : Hachette Tle S ed 2002 p 129.

### \* Mesure de $K_s$ par conductimétrie

**Bibliographie** : Hachette Tle S éd 2002 p 129 ; p.160 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale", J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p.160 ( $\text{CaSO}_4$ ) ; « Florilège de chimie pratique » F. Daumarie et al. 2002, p.144.

**Objectif** : La méthode suivante est applicable à n'importe quel équilibre de dissociation d'une espèce ionique, à la seule condition que les concentrations ioniques obtenues soient suffisamment faibles ( $<0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ). On va l'appliquer ici à la dissociation de l'iodate d'argent ou du sulfate de calcium



- **Etalonner le conductimètre** (détermination de la constante de cellule) : mesurer la conductance d'une solution de  $\text{K}^+ + \text{Cl}^-$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . En tenant compte de la variation de conductivité en fonction de la température, calculer la constante de cellule selon  $G = k \gamma$ . Remarque = pour certains matériels la constante de cellule est donnée !

- **Mesurer la conductivité** : Verser dans un bécher 10 mL de la solution d'iodate de potassium + 10 mL de la solution de nitrate d'argent. Un précipité blanc se forme. Filtrer ce précipité et le rincer avec de l'eau. En introduire un peu (une spatule) dans un bécher et ajouter environ 50 mL d'eau et agiter. Il doit rester du précipité afin d'avoir une solution saturée. Agiter (avec l'agitateur magnétique) mais pas violemment tout en mesurant la conductivité. Celle-ci va augmenter pendant que le solide se dissout, puis rester stable. Une fois la conductivité stabilisée, noter la valeur. Mesurer celle de l'eau (si pas eau ultra pure) La différence des conductivités peut s'exprimer en fonction de la concentration C des ions :

$\Delta G = k C (\lambda_{0, \text{Ag}^+} + \lambda_{0, \text{IO}_3^-})$ . Si on mesure la conductivité directement alors  $\Delta \gamma = C (\lambda_{0, \text{Ag}^+} + \lambda_{0, \text{IO}_3^-})$

En déduire C, puis  $K_s$  comparer à la valeur théorique (faire plusieurs mesures pour concentrations différentes et comparer moyenne de ces mesures à valeur tabulée).

Variantes : Avec  $\text{CaSO}_4$  : dans 100 mL d'eau ajouter une spatule de  $\text{CaSO}_4(\text{s})$ , agiter pendant 10 minutes, filtrer et mesurer la conductivité du filtrat. Puis idem précédemment.

**Données** :  $K_{s, \text{CaSO}_4(\text{s})} = 2,4 \cdot 10^{-5}$  à  $25^\circ\text{C}$  ;  $K_{s, \text{AgIO}_3(\text{s})} = 3,1 \cdot 10^{-8}$  à  $25^\circ\text{C}$  ;  $\lambda_{0, \text{Ag}^+} = 6,19 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;

$\lambda_{0, \text{IO}_3^-} = 4,05 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{0, \text{Ca}^{2+}} = 11,90 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$  ;  $\lambda_{0, \text{SO}_4^{2-}} = 16,00 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

**Variantes mesure pKs** = "La chimie expérimentale - 1 chimie générale", J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p.160 ; « Florilège de chimie pratique » F. Daumarie et al. 2002, p.144 ; "Montages de chimie inorganique et générale" F. Brénon-Audat et al. 2003, p.105 ; « Des Expériences de la famille Redox » Cachaut-Herreillat D. 2007, p.250 ( $\text{PbI}_2$ ) et p.258 ( $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ )

### I.3. Acide/Base : Acide fort/faible - Indicateurs colorés et zone de prédominance - Titrages acide/base direct et indirect

**(VERT) Leçons concernées : 01 (indicateurs colorés) - 07 - 11 - 12 (dosage aspirine) - 14 – 21**

- Produits :**
- Phénophtaléine, BBT, Hélianthine, vert de bromocrésol
  - mélange d'acides (12,5 mL d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> + 12,5 mL d'acétique 1 mol.L<sup>-1</sup> + 125 mL d'acide borique 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pKa 9,2), complété à 1 litre avec de l'eau distillée)
  - eaux minérales (Evian ou Contrex)
  - solution de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>)
  - solutions d'acide chlorhydrique (0,01 et 0,1 et 0,025 mol.L<sup>-1</sup>)
  - solutions d'acide acétique (0,01 et 0,1 mol.L<sup>-1</sup>)
  - solutions de soude à 0,05 et 0,1 et 1,0 mol.L<sup>-1</sup>
  - Solutions étalons pour pHmètre
  - acide oxalique solide
  - aspirine du Rhône (500 mg)
  - Vinaigre blanc
  - Jus de citron, lait, coca, vin pour variantes (facultatif)...

**Matériel :** pHmètre, électrode pH, conductimètre et cellule de conducti., 8 petits béchers et un de 250 mL, verre à pied poubelle, 2 burettes de 25 mL, 5 petits béchers, 5 béchers moyens, 2 agitateurs magnétiques et barreaux aimantés, pipettes 1, 5, 10, 20, 25 et 50 mL et 100 mL, propipette ; fiole de 100 mL ou parafilm ; erlens de 50 et 100 mL ; plaque chauffante ; manique plastique ; fiole à vide pour dégazage solution + barboteur (mais sans Buchner) + ordi avec synchronie.

Rappel Théorique : Les indicateurs colorés sont des couples acides bases  $\text{I}_a / \text{I}_b$  pour lesquels les 2 espèces  $\text{I}_a$  et  $\text{I}_b$  ont des couleurs différentes. À un pH donné, en fonction du pK du couple, on a :  $\log([\text{I}_b]/[\text{I}_a]) = \text{pH} - \text{pK}$ .  
Le rapport de concentration entre les 2 formes est ce qui donne la couleur de la solution.

Indicateur coloré	Couleur $\text{I}_a$	Couleur $\text{I}_b$	Virage	pK
Bleu de thymol (1er virage)	Rouge	Jaune	1,2 – 2,8	2
Jaune de méthyle	Rouge	Jaune	3,2 – 4,4	3,5
<b>Hélianthine</b>	<b>Rouge</b>	<b>Jaune</b>	<b>3,1 – 4,4</b>	<b>3,7</b>
Bleu de bromophénol	Jaune	Bleu	3 – 4,6	3,8
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	3,8 – 5,4	4,5
Rouge de méthyle	Rouge	Jaune	4,8 – 6	5,2
<b>Bleu de bromothymol</b>	<b>Jaune</b>	<b>Bleu</b>	<b>6 – 7,6</b>	<b>6,8</b>
Rouge de phénol	Jaune	Rouge	6,6 – 8	7,2
Bleu de thymol (2ème virage)	Jaune	Bleu	8 – 9,6	8,8
<b>Phénophtaléine</b>	<b>Incolore</b>	<b>Rose (rouge)</b>	<b>8,2 – 10</b>	<b>9,5</b>
Jaune d'alizarine	Jaune	Violet	10 – 12	11

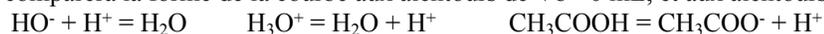
Leur utilisation en tant qu'indicateur de fin de dosage n'est donc possible que si le point équivalent du dosage se situe dans une zone de forte variation du pH, zone qui encadre la zone de changement de couleur de l'indicateur

**\* Dissociation des acides forts vs faibles :** ("L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p.119 ; « 100 Manipulations de Chimie générale et analytique », J. Mesplède et J. Randon 2004, p.125 ; « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 141)

A partir des solutions 0,1 mol.L<sup>-1</sup> des acides chlorhydrique et acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), préparer des solutions 0,01 mol.L<sup>-1</sup> et 0,001 mol.L<sup>-1</sup>. Mesurer le pH de ces 6 solutions ainsi que la conductivité. Interpréter le résultat en termes de dissociation de l'acide (penser à bien rincer la cellule de mesure entre 2 solutions). Mesurer les valeurs de pH des solutions courantes.

**\* Dosages comparés des acides forts et faibles :** (« Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p.137 et 175 ; « 100 Manipulations de Chimie générale et analytique », J. Mesplède et J. Randon 2004, p.64, 67).

Faire expérimentalement ou simuler (grâce au logiciel simultit) le dosage par la soude (10<sup>-1</sup> ou 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) de la solution de HCl à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> respectivement; puis de la solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> (il est impératif d'en faire au moins 1). Comparer ensuite les différentes courbes de dosage entre elles. Particulièrement, on comparera la forme de la courbe aux alentours de  $V_b = 0$  mL, et aux alentours de la demi-équivalence.



**Mise en évidence zone tampon** : reprendre la courbe du dosage de l'acide acétique par la soude et identifier la zone tampon. Justifier que c'est bien une solution tampon. Placer également sur la courbe en question les différentes zones de prédominances des espèces du couple acide - base

Rq : il est possible de faire les 4 courbes expérimentales en se répartissant le travail entre binômes. C'est même sans doute la façon la plus astucieuse de travailler ! Dans ce cas, il convient de se mettre d'accord sur l'échelle avant de tracer les courbes !

*Remarque = Il est possible de vérifier le titre exacte de la soude par un dosage avec l'acide oxalique ( $C_2H_2O_4$  diacide  $pK_{a1} = 1,2$  et  $pK_{a2} = 4,2$ ) en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré. Pour cela déterminer la masse d'acide à introduire dans le bécher de réaction afin d'avoir un volume de coulée de soude correct (coulée de burette).*

**Variante = Dosage du vinaigre** : « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 259. Déterminer la concentration en acide acétique dans un vinaigre en le dosant par la soude au moyen de la pHmètrie, et comparer à l'étiquette (diluer 20 fois le vinaigre blanc et doser avec solution de soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Déterminer le domaine des espèces prédominantes, et retrouver graphiquement le pKa de l'acide acétique.

**\* Protocole pour indicateurs colorés** : ("La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 140)

Préparer par ajout contrôlé de soude dans le mélange d'acides fourni ou préparé, des solutions aux pH suivants : 2 – 3,5 – 4,7 – 5,5 – 7 – 8 – 9 - 10. Pour cela introduire environ 100 mL du mélange d'acides dans le bécher et effectuer des petits prélèvements lorsque les pH désirés sont obtenus (avec ajouts de solution de soude via burette). Tester les 3 premières solutions avec l'hélianthine, les 3 suivantes avec le BBT, et les 3 dernières avec la phénophtaléine.

*Q : conséquence sur le choix d'un indicateur coloré dans les dosages suivants : acide fort – base forte (HCl – soude); acide fort – base faible (HCl – ammoniac); acide faible – base forte (acétique – soude); acide faible – base faible (acétique – ammoniac) ?*

**\* Protocole pour alcalinité de l'eau** (dosage direct) : Hachette TS spécialité 2002, p. 182 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 42.

En fonction des zones de virage attendues pour le dosage de  $CO_3^{2-}$  (dibase faible), choisir les indicateurs colorés à utiliser (Phénophtaléine et vert de bromocrésol). Puis, doser 50 mL de la solution de  $2Na^+ + CO_3^{2-}$  ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) par une solution d'acide chlorhydrique HCl ( $C_A = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Afin de ne pas brouiller les couleurs de virage, on prendra soin de ne mettre le 2<sup>nd</sup> indicateur coloré qu'une fois que le premier aura viré. Ecrire les équations bilan des réactions qui se produisent. En déduire la concentration molaire précise du carbonate de disodium utilisé.

Ensuite, doser 50 mL d'eau du robinet ou eau minérale. Donner les valeurs des 2 volumes équivalents.

- Calculer la concentration en carbonates et en hydrogénocarbonates de cette eau potable, exprimée en  $\text{mmol.L}^{-1}$ .

- Déterminer le T.A. et le T.A.C. de l'eau de Marseille.

T.A. = Titre alcalimétrique d'une eau : est égal au volume d'acide (en mL) à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $H_3O^+$  nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de phénophtaléine.

T.A.C. = Titre alcalimétrique complet : est égal au volume d'acide (en mL) à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $H_3O^+$  nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de vert de bromocrésol.

**Données** :  $H_2CO_3/CO_3^{2-}$ :  $pK_1 = 6,4$  ;  $pK_2 = 10,3$

**\* Protocole pour dosage aspirine indirect** :

« Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p.243 ; "La chimie expérimentale-2 Chimie orga. et miné." R. Barbe et J.F. Le Maréchal 2007, p.157.

Saponification aspirine = broyer un comprimé aspirine et mettre poudre dans un erlen de 50 mL. Ajouter 10 mL de soude  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et environ 20 mL d'eau distillée. Chauffer jusqu'à faible ébullition pendant 10 min et laisser refroidir.

Dosage indirect = transvaser solution de saponification dans fiole jaugée de 100 mL (rincer 3 fois l'eren et récupérer eaux de rinçages), compléter au trait de jauge avec eau distillée. Doser 10 mL de cette solution par la solution HCl à  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  par pH mètre.

*Expliquer le dosage et pourquoi est-il réalisé de façon indirect ?*

Dosage aspirine direct : « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 246 ; "La chimie expérimentale-2 Chimie orga. et miné." R. Barbe et J.F. Le Maréchal 2007, p.155 ; « Florilège de chimie pratique » F. Daumarie et al. 2002, p.186.

**+ Remarques générales sur les dosages acide/base et variantes possibles :**

On appelle dosage volumétrique un dosage dont le point d'équivalence est repéré par virage d'un indicateur coloré. Lorsque l'on a une connaissance très approximative de la concentration de la solution à doser, il faut pratiquer un dosage préalable

afin de déterminer les bons volumes de solution à prélever. **Un volume correct doit demander une descente de burette (type macro 25 mL) compris entre 10 et 20 mL.**

\* **Les solutions titrantes** doivent avoir une concentration précise connue. Pour cela on peut utiliser des solutions ou produits étalons. Ces dernières doivent toujours être préparées par dissolution d'un solide de masse molaire la plus élevée possible.

- Pour doser les acides forts : on utilise en général le carbonate de sodium anhydre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , l'hydrogénocarbonate de potassium anhydre  $\text{KHCO}_3$  ou le borax (tétraborate de sodium anhydre)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .

- Pour doser les bases fortes : on utilise l'hydrogénophthalate de potassium  $\text{HOOC}-\Phi-\text{COO}^-\text{K}^+$  ou l'acide oxalique dihydraté  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

\* **Choix d'un indicateur coloré** : le choix de l'indicateur coloré est vital pour réaliser un bon dosage : la zone du saut de pH doit correspondre à la zone de virage de l'indicateur. Si vous ne devez utiliser que 3 indicateurs colorés dans votre vie, ce sera : Héliantine (virage à  $\text{pH} \sim 4$ ), bleu de bromothymol (virage à  $\text{pH} \sim 7$ ), phénolphthaléine (virage à  $\text{pH} \sim 9$ ). Sinon, vérifiez dans tout bon livre de chimie les zones de virage.

\* **Dosage polyacide, acide oxalique par pH-métrie et par conductimétrie.** "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p.129.

\* **Dosage volumétrique de 2 produits domestiques : Destop® et détartrant WC.** On procède à une dilution au 1/50ème du Destop® (solution S). On réalise le dosage d'un volume  $V_B = 10 \text{ mL}$  de cette solution S par la solution d'acide choisie ( $C_A \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence d'un indicateur coloré. Calculer la concentration de soude  $C_B$  de la solution S. En déduire la fraction massique de soude dans le produit sachant que la masse volumique du liquide déboucheur vaut  $\rho = 1,2 \text{ kg.L}^{-1}$ . **Protocole type:** « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 288.

\* **Dosage acide citrique dans jus de citron.** « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 269 ; « Florilège de chimie pratique » F. Daumarie et al. 2002, p.183. L'acide citrique (E330) est un triacide comme l'acide phosphorique :  $\text{pKa}_1 = 3,1$   $\text{pKa}_2 = 4,8$   $\text{pKa}_3 = 6,4$ .

\* **Dosage de l'acide orthophosphorique dans une boisson au Cola** : « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 273 ; « 100 Manipulations de Chimie générale et analytique », J. Mesplède et J. Randon 2004, p.72 ; « Florilège de chimie pratique » F. Daumarie et al. 2002, p.179.

Ces boissons gazeuses contiennent entre autres de l'acide Orthophosphorique (E338). L'élimination du  $\text{CO}_2$  se fait par chauffage à reflux ou par aspiration sous vide. Etalonner le pHmètre puis doser 10 mL de la boisson décarboniquée par une solution de NaOH ( $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Avec les points caractéristiques de la courbe  $\text{pH} = f(V)$ , déterminer la concentration C de l'acide phosphorique dans la boisson (teneur maximale en acide phosphorique inférieure à  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ ) et si possible le domaine des espèces prédominantes.

\* **Acidité d'un vin** par pH-métrie ou colorimétrie : « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 262. Il existe des vins blancs mousseux ou non. Le mousseux doit être décarboniqué avant dosage comme les boissons gazeuses. Pour simplifier on étudie souvent un vin blanc. Doser par volumétrie 10,0 mL de vin blanc avec quelques gouttes de phénolphthaléine par de la soude de concentration  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer l'acidité totale du vin en millimoles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par litre de vin. En France l'acidité s'exprime en  $\text{g.L}^{-1}$  d'acide sulfurique, pour la communauté européenne en  $\text{g.L}^{-1}$  d'acide tartrique ( $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ ). Exprimer l'acidité dans l'unité de votre choix.

\* **Acidité d'un lait** : « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p.277. L'acide lactique ou acide 2 hydroxypropanoïque  $\text{CH}_3\text{CHOH}-\text{COOH}$  est un acide faible ( $\text{pK}_a = 3,2$ ) qui se forme principalement dans le lait par fermentation enzymatique à partir du lactose. Cette acidité s'exprime conventionnellement en degré Dornic. Un degré Dornic °D correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait (même si d'autres acides sont présents). Prélever à la pipette  $V = 25 \text{ mL}$  de lait frais ; ajouter environ 20 mL d'eau distillée. Doser à l'aide d'une solution de NaOH ( $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence d'un indicateur coloré ou par pH-métrie (voir aussi par conductimétrie). Ecrire l'équation bilan de la réaction. Déterminer la concentration en acide lactique. En déduire l'acidité de ce lait en degré Dornic.

## 1.4. Précipitation et complexométrie : Titrages – Constante de complexation – Influence pH sur précipitation (suivi et calcul K<sub>s</sub>) – K<sub>s</sub> iodate de Baryum

### \* Dosage ions chlorures par méthodes de Mohr et Charpentier-Volhard

(ROSE) Leçons concernées : 01 (indicateurs colorés) - 07 - 28

**Produits :**

- solution Ag<sup>+</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,025 mol.L<sup>-1</sup>)
- solution 2K<sup>+</sup>+CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,5 mol.L<sup>-1</sup>)
- eau minérale riche en chlorures = Vichy St Yorre dégazée
- NaCl en cristaux
- réactif ferrique Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> par exemple (solution concentré en fer III mais pas FeCl<sub>3</sub> !)
- solution K<sup>+</sup>+SCN<sup>-</sup> (0,050 mol.L<sup>-1</sup>)
- solutions acide nitrique (environ 2 et 8 mol.L<sup>-1</sup>)

**Matériel :** pipettes jaugées 10, 20, 50 mL ; propipette, burette, 3 petits béchers et un de 250 mL et un de 500 mL, agitateur magnétique et barreau aimanté ; fiole jaugée de 100 et 250 mL et bouchon ; verre à pied, pour dégazer l'eau (cf I-3) = fiole à vide avec bouchon et tuyau à vide (mais pas de Büchner).

**Bibliographie :** Hachette TS Spécialité 2002, p. 191 ; Nathan TS spécialité 2002, p. 192 ; Hachette TS spécialité 1999 p. 13 (Charpentier-Volhard) ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 88 ; « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 234 ; "Montages de chimie inorganique et générale" F. Brénon-Audat et al. 2003, p.251.

**Protocole :** Mohr dosage direct = ATTENTION : CE PROTOCOLE NE FONCTIONNE PAS EN MILIEU ACIDE

Les ions chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> en présence de chromate de potassium K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (jaune) comme indicateur de fin de réaction. La fin du dosage (c'est à dire lorsque tous les ions chlorures ont disparu) est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du précipité de chromate d'argent Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4(s)</sub>.

Les réactions mises en jeu sont :



*Q :* En ne tenant compte que de ces données, comment être surs que le chromate de potassium peut être utilisé comme indicateur coloré ?

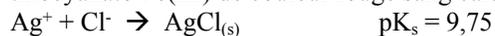
Etalonnage de la solution de Ag<sup>+</sup> (facultatif) : préparer par pesée une solution adaptée à la vérification du titre de la solution d'argent (ou à partir d'une solution NaCl de concentration connue) et effectuer le dosage.

Doser V = 20 mL d'eau minérale dégazée additionnée de 1 mL de solution de chromate de potassium K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (0,50 mol.L<sup>-1</sup>) par la solution de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> (0,025 mol.L<sup>-1</sup>) jusqu'au virage rouge brique de la solution. Déterminer [Cl<sup>-</sup>] de cette eau et comparer avec les indications de l'étiquette. On peut également dosé de la même manière 250 mL d'eau de Marseille (eau du « robinet »).

R<sub>q</sub> : si le volume équivalent ne convient pas vis-à-vis de la précision du dosage, ne pas hésiter à ajuster le volume dosé ou la concentration de la solution de Ag<sup>+</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en conséquence.

**Variante :** Méthode de CHARPENTIER VOLHARD: Dosage indirecte par différence.

A la solution d'ions Cl<sup>-</sup> à doser, on ajoute une quantité connue de solution Ag<sup>+</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en excès par rapport aux ions à doser. Tous les ions Cl<sup>-</sup> sont précipités sous forme de AgCl<sub>(s)</sub>. C'est ensuite l'excès d'ions Ag<sup>+</sup> qui est dosé "en retour" par une méthode adéquate. Ici, c'est une solution titrée de thiocyanate de potassium (K<sup>+</sup>,SCN<sup>-</sup>) en présence d'ions Fe<sup>3+</sup>. Lorsque tous les ions Ag<sup>+</sup> restant en excès ont précipité sous forme de AgSCN<sub>(s)</sub> précipité blanc, il se forme (FeSCN)<sup>2+</sup> (ion complexe thiocyanato Fe(III) de couleur rouge sang caractéristique) qui permet de repérer la fin du dosage. Réactions mises en jeu :



*Comment être certain que le protocole proposé est valide ?*

**Mode opératoire :** doser V = 20 mL d'eau minérale dégazée additionnée de 5 mL de solution HNO<sub>3</sub> (8 mol.L<sup>-1</sup> il faut être à pH<2 pour éviter Fe(OH)<sub>3(s)</sub>) et de 20 mL de solution Ag<sup>+</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2,5.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>), plus 1 mL de réactif ferrique, par le thiocyanate de potassium (K<sup>+</sup>,SCN<sup>-</sup>) (5,0.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) jusqu'au virage rouge du complexe ferrique.

Le volume de K<sup>+</sup>,SCN<sup>-</sup> versé à l'équivalence est donné par la relation : C<sub>(Ag<sup>+</sup>)</sub> · V<sub>(Ag<sup>+</sup>)</sub> = n<sub>(Cl<sup>-</sup>)à doser</sub> + C<sub>(SCN<sup>-</sup>)</sub> · V<sub>eq</sub>

*Expliquer cette formule et calculer n<sub>Cl</sub>. Comparer avec le résultat précédent.*

Rq : ces 2 méthodes sont inutilisables en milieu très basique car il y a formation de  $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ ; Mohr n'est pas réalisable en milieu acide car le chromate d'argent se dissout. Pour Charpentier-Volhard pour être puriste il faudrait effectuer le dosage sur la solution filtrée, cad éliminer  $\text{AgCl}_{(s)}$  afin d'éviter le déplacement avec  $\text{SCN}^-$  ajouté (pKs).

**Variante** : Dosage potentiométrique des ions  $\text{Cl}^-$  par les ions  $\text{Ag}^+$  voir I-5 ("Des expériences de la famille Red-Ox", D. Cachau-Herreillat 2007, p. 277 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale", J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 85 ; "Montages de chimie inorganique et générale" F. Brénon-Audat et al. 2003, p.251 et 264).

## \* Titration Complexométrique = dureté de l'eau

(VERT) Leçons concernées : (01) - 07

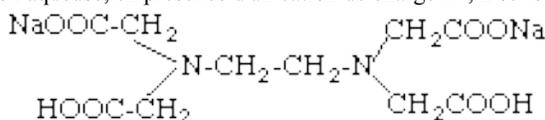
**Produits** : - solutions de soude (1 mol.L<sup>-1</sup> et 2 mol.L<sup>-1</sup>)  
 - eau riche en calcium et magnésium (Hépar, Contrex)  
 - solution EDTA (0,01 mol.L<sup>-1</sup>)  
 - tampon autour de pH=10 pour dosage de la dureté  
 - indicateur NET et indicateur Calcon  
 -  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en poudre

**Matériel** : 1 burette de 25 mL, 5 petits béchers et un de 250 mL, agitateur magnétique et barreau aimanté ; verre à pied, fiole jaugées 100 mL et bouchon ; propipette ; pipettes jaugées 10, 20, 50 et 100 mL ; papier pH ; éprouvette graduée de 10 ou 50 mL ; pipette graduée de 2 mL.

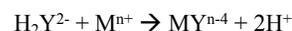
**Bibliographie** : Hachette TS Spécialité 2002, p. 193 ; Nathan TS spécialité 2002, p. 194 ; « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p. 253 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 44 ; "Montages de chimie inorganique et générale" F. Brénon-Audat et al. 2003, p.117 ; "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère, 2012, p.236.

1 - GENERALITES : Cette méthode de dosage s'appuie sur le fait que certains composés organiques (aminoacides) forment des complexes cycliques ou "chélates" avec des ions métalliques tels que les alcalinoterreux et certains métaux « lourds ». L'agent complexant le plus utilisé est l'acide éthylènediaminetétraacétique (ou son sel disodique) couramment appelé "complexon" ou "E.D.T.A." :  $\text{H}_2\text{N}_2\text{Y}$  ; est un tétraacide avec pKa : 2,0- 2,7 – 6,2- 10,3..

En solution aqueuse, en présence d'un cation de charge n+, il se forme un complexe suivant :

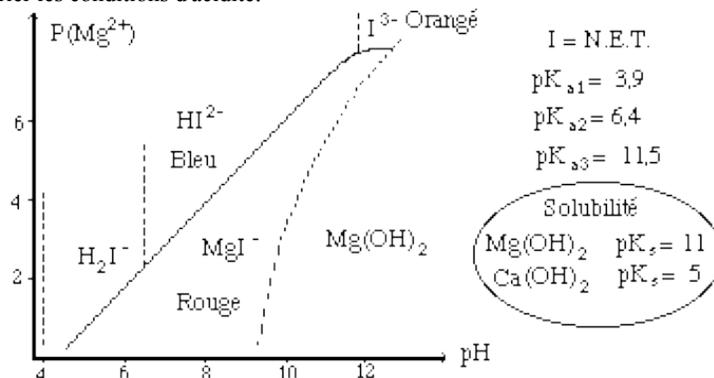


$$K = \frac{(\text{MY}^{n-4})(\text{H}^+)^2}{(\text{H}_2\text{Y}^{2-})(\text{M}^{n+})}$$



$K_f$  constante de formation du complexe avec par exemple  $K_f(\text{Ca}^{2+}) = 4 \cdot 10^{10}$  ;  $K_f(\text{Mg}^{2+}) = 5 \cdot 10^8$

2 - INFLUENCE DU pH : La stabilité des complexes formés avec les différents cations varie avec le pH. Certains d'entre eux, pour lesquels la constante de formation est élevée, sont stables depuis pH = 5 jusqu'en milieu basique (ex : Cu , Pb , Zn), d'autres, de constante de formation plus faible, tel celui du magnésium, ne se forment pas en milieu faiblement acide. Cette différence de comportement permet un dosage sélectif en faisant varier les conditions d'acidité.



3 - INDICATEURS : Les dosages complexométriques se faisant en milieu tamponné, il n'est pas possible d'utiliser la libération des ions  $\text{H}^+$  pour suivre le dosage avec un indicateur de pH. On emploie généralement des indicateurs formant avec les ions métalliques des complexes cation-indicateur moins stables que les complexes cation-EDTA. D'autre part, la couleur de l'indicateur libre doit être très différente de la couleur du complexe cation-indicateur.

Parmi la gamme d'indicateurs complexométriques, nous utiliserons:

- le noir d'ériochrome (N.E.T)  $C_{20}H_{12}N_3O_7NaS$  pour les dosages à pH = 10 .
- le bleu noir d'ériochrome (Calcon)  $C_{20}H_{13}N_2O_5NaS$  , pour les dosages à pH = 12

#### 4 - STABILITE DES COMPLEXES :

Les complexes formés contiennent le métal et le complexant dans la proportion 1/1. Chaque complexe peut être caractérisé par une constante de dissociation ou par  $pK_d = -\log K_d$ .

Le complexe est d'autant plus stable que le  $pK_d$  est grand.

Le complexe du calcium sera le plus stable et on aura la réaction :  $Mg Y^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow Ca Y^{2-} + Mg^{2+}$

D'autre part, comme la stabilité des complexes formés dépend de ( $H^+$ ), il est nécessaire de fixer le pH, au moyen de mélanges tampons.

5- PRINCIPE du PROTOCOLE : Le N.E.T est l'indicateur utilisé pour doser ensemble  $Mg^{2+} + Ca^{2+}$  à pH 10. Ce dosage permet de déterminer l'ensemble des 2 ions. Pour doser séparément un des deux cations, il faut masquer l'autre. En milieu basique  $Mg^{2+}$  précipite sous forme de  $Mg(OH)_2$  alors que  $Ca(OH)_2$  ne se forme pas. Donc à pH 12 le magnésium qui a été précipité sous forme d'hydroxyde ne peut être dosé, par contre  $Ca^{2+}$  est toujours en solution. Mais dans ces conditions le N.E.T ne convient plus, nous utiliserons le calcon.

Limites de cette méthode : **1-** Il faut que les solutions ne contiennent pas trop de  $Mg^{2+}$  et de  $Ca^{2+}$ . **2-** Lors de la précipitation de  $Mg(OH)_2$ , il peut y avoir entraînement de  $Ca^{2+}$  d'où la nécessité de bien agiter et d'avoir des concentrations faibles de  $Mg^{2+}$  dans la prise d'essai.

**Protocole :** Faire un premier essai sur 10 mL d'eau à analyser, puis un deuxième essai avec un volume  $X$  permettant une précision suffisante (10 ou 20 mL pour Contrex ou Hépar, et 40 mL d'eau de ville).

*Remarque : faire des tests avec des solutions contenant et ne contenant pas les ions dans les mêmes conditions... ceci afin d'avoir des témoins de couleurs pour les indicateurs colorés !*

- **Vérification du titre de la solution d'EDTA (facultatif !)** : introduire une masse correcte et précise de sel de magnésium ( $MgSO_4, 7 H_2O$  ;  $M = 246.4 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans le bécher de réaction +  $\sim 10$  mL de tampon pH=10 et quelques grains de NET. Doser par l'EDTA (environ  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) jusqu'au virage du rose violacé au bleu.

- **Dosage de  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  à pH 10** : dans un Bécher mettre  $X$  mL d'eau minérale,  $\sim 10$  mL de tampon pH=10, quelques grains de NET. Doser par l'EDTA ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) jusqu'au virage du rose violacé au bleu.

- **Dosage de  $Ca^{2+}$  dans le mélange** : dans un Bécher mettre  $X$  mL d'eau minérale +  $\sim 1$  ml de solution de soude NaOH à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (vérifier la valeur du pH grâce au papier pH qui doit être proche de 12) + une petite quantité de Calcon. Doser par l'EDTA jusqu'au virage du rouge orangé au violet. Agiter et titrer lentement à la fin.

La couleur témoin du virage est obtenue par dosage d'une solution ne contenant que du calcium.

- **Déterminer la dureté** :  $[Mg^{2+}] + [Ca^{2+}] = C$  exprimé en  $\text{mmol.L}^{-1}$  et en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

$1^\circ\text{TH}$  = un degré hydrotimétrique =  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $CaCO_3$ . Normes Européennes pour l'eau potable :  $< 50^\circ\text{TH}$ . Déterminer les concentrations en  $\text{mg.L}^{-1}$  de calcium et de magnésium, et la dureté de l'eau dosée et vérifier avec les valeurs de l'étiquette.

## \* Détermination constante de formation d'un complexe (diamine argent)

(VERT) Leçons concernées : 05 – 07 - 11 - 21

**Produits :**

- solutions  $Ag^+ + NO_3^-$  à  $0,01$  et  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution  $NH_3$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- $NH_4NO_3$  ou  $KNO_3$  saturé pour allonge

**Matériel :** Pipette jaugée de 10 et 20 mL + propipette, verre à pied, pissette eau distillée, 1 burette de 50 mL, 3 petits béchers et 2 de 100 mL, agitateur magnétique et barreau aimanté ; ordi avec Synchronie ; 1 électrode de Ag et 1 électrode ref. calomel (ECS) avec allonge.

**Bibliographie :** "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu de Buchère, Dunod, 2012, p. 78. ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.122 et 129 ( $I_3^-$ ).

**Variantes :**  $AgSCN$ , « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.117 ; « Experience famille acide-base » Cachaut Herreillat 2005, p. 160 (amine et Cu) ; « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p. 259 (Ag et thiosulfate).

#### Protocole :

- **Expérience mesure directe** : Introduire 10 mL de nitrate d'argent à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bécher. Placer les électrodes avec une allonge sur ECS remplie de nitrate de potassium ou d'ammonium saturé. Mesurer la ddp ( $\Delta E_1 = (E_{Ag})_1 - E_{ECS}$ ). Ajouter 10 mL d'ammoniac à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Homogénéiser et mesurer la ddp ( $\Delta E_2 = (E_{Ag})_2 - E_{ECS}$ ).

- **Expérience par exploitation du dosage potentiométrique** : Introduire 10 mL de nitrate d'argent à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bécher étroit et ajouter 10 mL d'eau distillée. Placer les électrodes avec une allonge sur ECS remplie de nitrate de potassium ou d'ammonium saturé. Introduire la solution d'ammoniac à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans la burette. Relever tout en agitant la ddp  $\Delta E = E_{Ag} - E_{ECS}$  au cours de l'ajout d'ammoniac (ajouter au total 40 mL). Tracer la courbe  $\Delta E = f(V_{NH_3})$ .

**Remarques** = avant ajout d'ammoniac vérifier l'absence de trouble dans la solution d'argent (absence de AgCl(s)) et le bon état des électrodes. Au début de l'ajout, un petit décrochement du potentiel est noté avec la formation d'un trouble marron en solution, mais cette formation intermédiaire de AgOH en raison du caractère basique de NH<sub>3</sub>, est rapidement déplacé au profit du complexe et ne perturbe pas les résultats.

**- Principe :**

Les ions argent réagissent avec ammoniac selon équilibre quasi-total de formation du complexe :  $Ag^+ + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+$   
Lorsque l'équilibre est atteint, les concentrations des différentes espèces en solution sont fixées par la constante de formation du complexe :  $K_f = [Ag(NH_3)_2]^+_{eq} / ([Ag]^+_{eq} [NH_3]^2_{eq})$ . Valeur théorique à 25°C  $pK_f = -7,2$ .

L'équilibre étant déplacé vers la droite avec ajout d'ammoniac en excès, il est possible de calculer les quantités de matière restantes ou formées à l'équilibre en raisonnant sur une réaction quasi-totale.

	Ag <sup>+</sup>	+	2NH <sub>3</sub>	=	[ Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
initial	n <sub>1</sub>		n <sub>2</sub> > 2 n <sub>1</sub>		0
équilibre	ε		n <sub>2</sub> - 2 n <sub>1</sub>		n <sub>1</sub>

On peut calculer les concentrations en NH<sub>3</sub> et complexe en connaissant le volume total de la solution à l'équilibre. Pour la concentration en ions argent restant, faible, elle est déterminée par la mesure de potentiel selon la relation de Nernst (en assimilant activité et concentration).

**- Résultat expérience mesure directe :**

$$[NH_3]_{eq} = (n_{(NH_3)i} - 2 n_{(Ag^+)i}) / V_t \quad \text{et} \quad [Ag(NH_3)_2]_{eq}^+ = n_{(Ag^+)i} / V_t$$

et  $\Delta E_2 - \Delta E_1 = (0,06 \log[Ag]_{eq}^+) - (0,06 \log[Ag]_i^+)$  et On peut ainsi calculer K<sub>f</sub>.

**- Résultat par exploitation du dosage potentiométrique :** le saut de potentiel observé correspond au point du dosage où les réactifs sont introduits en quantité stoechiométrique. On peut ainsi vérifier la stoechiométrie du complexe. Le calcul des concentrations est le même que précédemment mais il faut se placer en un point du dosage bien supérieur à V<sub>eq</sub> afin que l'ammoniac soit suffisamment en excès (on se place vers 40 mL en général). Il faut bien relever la valeur de ΔE initiale (au début du dosage) car  $\Delta E - \Delta E_{init} = (0,06 \log[Ag]^+ ) - (0,06 \log[Ag]_i^+ )$ .

Si le volume équivalent est différent de 20 mL, c'est souvent la concentration en ammoniac qui peut être mise en cause, car perte d'ammoniac gazeux avec le temps. Il faut alors faire les calculs en considérant la concentration en Ag<sup>+</sup> stable et égale à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

## \* Influence pH sur équilibre de précipitation : suivi pH-métrique et calcul K<sub>s</sub>

**(VERT) Leçons concernées : 07 -11 - 14 - 21 - 28**

**Produits :** - solution chlorure d'aluminium AlCl<sub>3</sub> ou nitrate d'aluminium à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>  
- acide chlorhydrique à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>  
- solution de soude à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>

**Matériel :** Pipettes jaugées 5, 10 et 20 mL ; propipette, burette de 25 ou 50 mL, 3 petits béchers, 1 de 100 et 1 de 250 mL, 1 éprouvette graduée de 100 mL, agitateur magnétique et barreau aimanté ; verre à pied, pH-mètre + ordi avec Synchronie

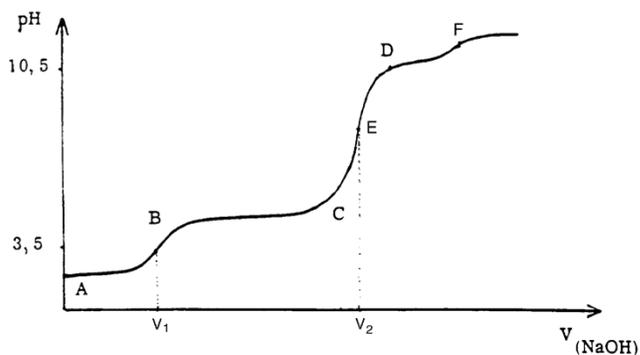
**Bibliographie :** "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu de Buchère, Dunod, 2012, p. 82

**Variante :** pK<sub>s</sub> PbI<sub>2</sub> et CaI<sub>2</sub> : « Expérience famille Redox » Cachaut Herreillat 2007, p. 250 et 258 ; « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p. 253 (iodate et Ca).

**Principe :** L'hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>, est très peu soluble. Si à une solution d'ions Al<sup>3+</sup> on ajoute des ions HO<sup>-</sup>, le produit de solubilité de Al(OH)<sub>3</sub> est atteint et il y a précipitation :  $Al^{3+} + 3 HO^- \rightleftharpoons Al(OH)_3(s)$

Dans cette réaction, Al(OH)<sub>3</sub> est la base conjuguée de l'acide Al<sup>3+</sup>. On se propose d'étudier la variation du pH au cours de cette précipitation, et de déterminer la concentration en ions Al<sup>3+</sup> de la solution ainsi que le pK<sub>s</sub> de Al(OH)<sub>3</sub>.

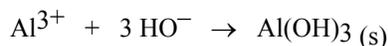
Pour cela on verse à l'aide d'une burette de la soude environ 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, par petites quantités successives, dans une solution acide d'aluminium environ 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. On mesure le pH après chaque addition de soude et l'on trace la courbe pH = f(V<sub>NaOH</sub>) ainsi que la dérivée dpH/dV.



\* De A à B, on "neutralise" progressivement l'acidité de la solution ; le pH augmente, la molarité en  $\text{HO}^-$  aussi ; dès qu'elle est suffisante pour atteindre le produit de solubilité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , celui-ci précipite (point B) :

$$K_s = (\text{Al}^{3+}) (\text{OH}^-)^3 = 10^{-33}$$

\* Quand on continue à verser la soude,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  précipite tant qu'il y a des ions  $\text{Al}^{3+}$  en solution :



Les ions  $\text{HO}^-$  versés sont consommés au fur et à mesure de leur arrivée et le pH demeure presque constant pendant toute la précipitation (B à C) ; au-delà, il n'y a pratiquement plus d'ions aluminium en solution : le pH augmente brusquement à cause de l'excès d'ions  $\text{HO}^-$  (C à D). Cette propriété est générale : la précipitation d'un hydroxyde s'accompagne d'un palier de la courbe de pH. Au milieu du saut de pH, en E, on admet que tous les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont sous forme  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

\*  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est un hydroxyde amphotère ; lorsque le pH devient supérieur à  $\text{pH} = 9$ , environ, on obtient l'ion complexe tetrahydroxo aluminate  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et il y a redissolution de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  :  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{HO}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$  est la base conjuguée de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui se comporte comme un acide dans cette réaction. Pour les mêmes raisons que précédemment, le pH demeure presque constant pendant la dissolution de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ; au-delà de D, (vers  $\text{pH} = 10,5$ ) on observe donc un deuxième palier (D F) plus difficile à mettre en évidence dans des zones de pH aussi élevées. La longueur du 2<sup>e</sup> palier est le 1/3 de celle du 1<sup>er</sup> palier puisque la réaction de dissolution ne fait intervenir qu'un seul ion  $\text{HO}^-$ .

#### Protocole :

- \* Dans un bécher de 250 mL, mettre 10 mL de la solution de  $\text{AlCl}_3$  environ  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en utilisant une pipette jaugée + 5 mL d'acide chlorhydrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , et compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.
- \* Remplir la burette avec la soude environ  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Sa molarité exacte,  $C_{\text{NaOH}}$ , sera précisée au laboratoire.
- \* Equiper le pH-mètre avec le couple d'électrodes verre-calomel ou électrode combinée, effectuer l'étalonnage du pH-mètre.
- \* Relever la valeur initiale du pH de la solution, puis ajouter la soude par portions de 0,5 mL en notant chaque fois la valeur du pH. On a intérêt à faire quelques mesures tous les 0,1 mL au voisinage des sauts de pH. Verser au total 30 mL de soude. Essayer d'observer visuellement au cours du dosage le début de précipitation et la fin de redissolution du précipité d'hydroxyde d'aluminium.

#### Résultats :

- \* Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$  et sa dérivée
- \* Calculer la concentration en  $\text{Al}^{3+}$ . Si on note  $V_1$  et  $V_2$  les volumes de soude correspondant au milieu des sauts de pH, le volume  $V_2 - V_1$  a servi à précipiter totalement  $\text{Al}(\text{OH})_3$  :  $C_{\text{Al}^{3+}} = (C_b (V_2 - V_1)) / 3 V_a$
- \* A partir du pH de début de précipitation de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{pH}_p$ , calculer le  $K_s$  et le  $\text{pK}_s$  de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . On considère que lorsque  $\text{Al}(\text{OH})_3$  commence à précipiter, la concentration en  $\text{Al}^{3+}$  est encore égale à la concentration initiale dans le bécher ( $n_{\text{Al}}$  initial/ $V_t$ ). Ou inversement à partir de la valeur théorique du  $K_s$ , calculer la valeur théorique du pH de début de précipitation.  $K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^3$  et  $[\text{HO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e = 10^{-14}$

*Remarque :* on ne peut pas avoir une solution limpide d'ions  $\text{Al}^{3+}$  à un pH supérieur à  $\text{pH}_p$ .

## \* Ks de l'iodate de Baryum

(VERT) Leçons concernées : 07 -11 – 21 - 28

**Produits :**

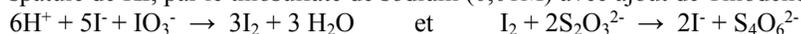
- Nitrate de Baryum à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- Iodate de potassium à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- KI solide
- Thiodène
- Thiosulfate de sodium 0,01 mol.L<sup>-1</sup>
- solution HCl à 1 mol.L<sup>-1</sup>
- solution sulfate de sodium à 0,05 mol.L<sup>-1</sup>

**Matériel :** Pipettes jaugées 20 et 50 mL ; propipette, burette de 25 mL, 3 béchers 50 mL + 2 de 500 mL, agitateur magnétique et barreau aimanté ; verre à pied, Conductimètre + cellule conducti. + ordi avec Synchronie, éprouvette graduée 200 mL + système filtration (entonnoir, support, papier filtre).

**Bibliographie :** "Bulletin de l'Union des Physiciens », n°629, décembre 1980, p. 351.

Introduire dans bécher de 500 mL 100 mL d'eau + 100 mL de nitrate de baryum (0,1M) + 100 mL d'iodate de potassium (0,1M). Agiter environ 15 min, laisser décanter et filtrer le précipité.

**Dosage des ions iodates dans le filtrat (titrage redox indirect iodométrie) :** Doser 20 mL du filtrat + 2 mL HCl (1M) + une spatule de KI, par le thiosulfate de sodium (0,01M) avec ajout de Thiodène.



**Dosage des ions baryum dans le filtrat (titrage par précipitation suivi par conductimétrie) :** 50 mL de filtrat + 200 mL d'eau dans bécher + cellule de conductivité et suivre dosage conductimétrique avec ajout de sulfate de sodium (0,05M). Tracer conductivité en fonction volume ajouté.

Calcul Ks de Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(s) avec les concentrations précédentes dans le filtrat saturé. pKs théorique = 8,9.

## **I.5. Potentiométrie : Capteur électrochimique - Dosages (Fer/Cérium et halogénures par Ag<sup>+</sup>) + Titrages REDOX : direct et indirect : manganimétrie, iodométrie, O<sub>2</sub> dissous (Winkler) + Manipulations qualitatives autour hydrométallurgie (pour leçon 24)**

### \* Potentiomètre : capteur électrochimique

(VERT) Leçons concernées : 07 – 11

**Produits :**

- solutions de Cu (CuSO<sub>4</sub>) à 0,1 M
- solution AgNO<sub>3</sub> à 0,1M
- sel NaCl
- solutions de soude et de HCl à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>
- solution KNO<sub>3</sub>(aq) saturée

**Matériel :** Electrodes Ag, ECS, Cu, Pt, pH + allonge pour électrode ECS + millivoltmètre/pH-mètre + 10 béchers moyens + 3 fioles jaugées de 50 et 100 mL + pipettes jaugées 5, 10 et 20 mL

**Bibliographie :** «100 Manipulations de Chimie générale et analytique», J. Mesplède & J. Randon 2004, p. 137 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 208 ; "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p. 172 et 176.

Préparer des solutions de concentrations différentes respectivement en nitrate d'argent et en sulfate de cuivre (entre 0,1 et 0,001 mol.L<sup>-1</sup>). Réaliser des demi-piles avec ECS (avec allonge pour Ag<sup>+</sup>) et électrodes de cuivre ou d'Ag. Mesurer les valeurs des potentiels pour les différentes concentrations : montrer E=f(log C) (lien avec loi de Nernst).

Faire expérience avec Pt et pH pour montrer différents types de capteurs ...

## \* Dosages potentiométrique : Fer/Cérium et mélange halogénures

(VERT) Leçons concernées : (01) - 07 - 11 - 21 - 28 (halogénures)

**Produits :**

- Sel de Mohr en poudre  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$
- acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Orthophénantroline ferreuse (si possible à environ  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ )
- solution de cérium IV à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  acidifiée avec acide sulfurique ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$  en acide)
- $\text{NaCl}(\text{aq})$  solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- $\text{KI}(\text{aq})$  solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution saturée de  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$  ou de  $\text{KNO}_3(\text{aq})$
- acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$
- $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

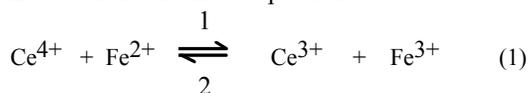
**Matériel :** 2 béchers ou erlens de 250 mL et 4 petits béchers ; bécher 50 mL forme haute ; agitateur magnétique + barreau aimanté ; spatule, sabot de pesée ; électrodes de Pt et ECS (calomel sat.) ; allonge pour électrode de référence ; électrode de référence sulfate mercurique (ESM) ; électrode d'argent (Ag) ; Voltmètre/pHmètre ; papier millimétré ; verre à pied poubelle ; burette 25 mL ; **micro-burette de 10 ou 20 mL** ; 2 fioles jaugées de 100 mL, éprouvette graduée de 25 mL ; pipettes jaugées de 10 et 25 mL et propipette, ordinateur avec synchronie.

### \* Dosage Fer / Cérium :

**Bibliographie :** «Des expériences de la famille Réd-Ox», D. Cachau-Herreillat 2007, p. 315 ; "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p.188 ; "La chimie expérimentale-2 Chimie orga. et miné." R. Barbe et J.F. Le Maréchal 2007, p.259 ; « Florilège de chimie pratique » F. Daumarie et al. 2002, p.218.

**1- Rappels :** Considérons le couple redox fer ferrique - fer ferreux,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , et le couple redox cérium cérique - cérium céreux,  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  et leur potentiel normal respectif:  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ volt}$   $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,70 \text{ volt}$

La réaction suivante est possible :



Etant donné la grande différence entre les  $E^\circ$  des deux couples, cette réaction est pratiquement totale dans le sens 1. Ce qui est confirmé en utilisant la relation :

$$E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{RT}{nF} \text{Ln}K$$

et par le calcul de la valeur de la constante d'équilibre K, dans le sens 1 :  $K = 10^{15,5}$ .

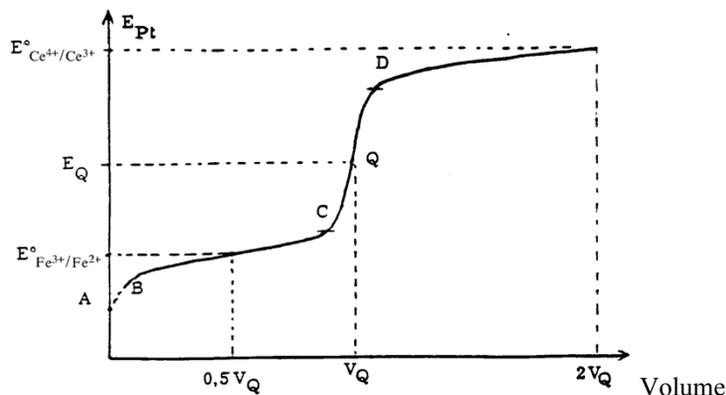
Dans une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , le potentiel redox du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est donné par la formule de NERNST :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{ox})^\alpha}{(\text{red})^\beta} \quad \text{On sait que le terme } 0,060 \lg \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} \text{ est petit devant } 0,77 \text{ et que } E \text{ a le plus souvent une valeur}$$

proche de  $E^\circ = 0,77 \text{ V}$  tant que l'une des molarités ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ou ( $\text{Fe}^{2+}$ ) n'est pas extrêmement faible devant l'autre. Pour les mêmes raisons, le potentiel redox du couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  est voisin de 1,70 volt :

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{F} \log \left( \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right).$$

On se propose d'étudier comment varie le potentiel lorsqu'on verse, par petites quantités, des ions  $\text{Ce}^{4+}$  dans une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . La courbe obtenue  $E = f(\text{vol. de } \text{Ce}^{4+} \text{ versé})$  a l'allure suivante :



Au départ, il n'y a dans le bécher que les ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Le potentiel est mal défini (point A). Dès que l'on verse la solution d'ions  $\text{Ce}^{4+}$ , la réaction (1) a lieu :  $\text{Ce}^{4+}$  disparaît, il se forme  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , la solution contient essentiellement les ions  $\text{Fe}^{2+}$  restant ainsi que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  formés ; le potentiel prend donc une valeur voisine de 0,77 volt (couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). A chaque nouvel ajout d'ions  $\text{Ce}^{4+}$ , il en est de même, et ceci tant qu'il y a des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en quantité notable ; on obtient le palier B C, qui correspond à un "pseudo-tampon" redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Lorsque l'on a versé plus de  $\text{Ce}^{4+}$  qu'il n'en faut pour faire disparaître tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , on est en présence d'une solution contenant les ions  $\text{Ce}^{3+}$  formés, les ions  $\text{Ce}^{4+}$  en excès, ainsi que des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Le potentiel prend rapidement une valeur proche de 1,70 V (couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ).

En Q on a versé une quantité de  $\text{Ce}^{4+}$  égale à la quantité initiale de  $\text{Fe}^{2+}$  : c'est le point d'équivalence. "Q" est situé au point d'inflexion de la courbe et on a :

$$E_Q = \frac{E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{2} \quad (2)$$

Pour un volume  $V = 0,5 V_Q$ , on a fait réagir la moitié des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution initiale qui contient donc autant d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  formés que de  $\text{Fe}^{2+}$  restant. La formule de NERNST conduit en ce point, à un potentiel de  $E = 0,77$  volt. De même, pour  $V = 2V_Q$ , il y a autant d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  (en excès) que d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  (formés) et la formule de NERNST donne en ce point un potentiel de  $E = 1,70$  volt.

APPLICATION AU DOSAGE : au point d'équivalence, la quantité d'électrons captés par l'oxydant est égale à la quantité d'électrons libérés par le réducteur.

$$\text{Quantité d'électrons cédés par } \text{Fe}^{2+} \text{ et captés par } \text{Ce}^{4+} : C_{\text{Ce}^{4+}} \cdot V_Q = n_{e^-} = C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}} \quad (3)$$

avec :  $C_{\text{Ce}^{4+}}$  = molarité de la solution de  $\text{Ce}^{4+}$  (placée dans la burette),  $C_{\text{Fe}^{2+}}$  = molarité de la solution de  $\text{Fe}^{2+}$  (solution initiale),  $V_{\text{Fe}^{2+}}$  = volume (exprimé en L) de la solution de  $\text{Fe}^{2+}$  (mis dans le bécher),  $V_Q$  = volume d'équivalence (exprimé en L).

Les deux volumes sont connus. Si une des molarités est connue (solution titrée), on peut déterminer l'autre : on a réalisé un dosage. La difficulté réside dans la détermination de  $V_Q$ . Dans un dosage potentiométrique, on détermine le point Q (point d'inflexion) sur la courbe f.e.m. = f( $V_{\text{Ce}^{4+}}$ ). Dans un dosage volumétrique, on utilise un indicateur coloré d'oxydo-réduction qui changera de couleur en ce point. Pour le dosage de fer(II) par le cérium(IV) étudié, l'indicateur convenable est l'ORTHOPHENANTROLINE FERREUSE qui vire du rouge en milieu réducteur, au bleu en milieu oxydant.

Remarque : Les relations (2) et (3) ne sont pas générales. Elles doivent être modifiées lorsque le nombre d'électrons "n" n'est pas le même pour les deux couples. Pour la même raison, la courbe n'est plus symétrique et le point d'inflexion est difficile à déterminer sur la courbe.

Généralisation : la relation (3) devient :  $f_{\text{ox}} \cdot C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = n_{e^-}(\text{échangés}) = f_{\text{red}} \cdot C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}}$  avec  $f_{\text{ox}}$  = nombre de fonctions "oxydant" de l'oxydant et  $f_{\text{red}}$  = nombre de fonctions "réducteur" du réducteur.

## 2- MANIPULATION :

On se propose de tracer la courbe de titrage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par une solution d'ions  $\text{Ce}^{4+}$ . On utilise un voltmètre électronique équipé d'une électrode de platine (sensible au potentiel E de la solution et à ses variations au cours du dosage) et d'une électrode de référence au calomel saturé de potentiel constant (égal à 0,250 volt). On lit sur le voltmètre la force électromotrice (fem) de la pile obtenue, qui est égale à la différence des potentiels des deux électrodes :

$$E_m = E_{Pt} - 0,250 \text{ V} \quad \text{d'où} \quad E_{Pt} = E_m + 0,250 \text{ V}$$

A chaque addition de  $\text{Ce}^{4+}$  (contenu dans la burette), on lit la valeur de  $E_m$ .

**Remarque :** Le dosage s'effectue dans de bonnes conditions lorsqu'il est réalisé avec des solutions acides ; on utilisera des solutions de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Ce}^{4+}$  environ  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  en acide sulfurique. Dans ces conditions, les valeurs des  $E^\circ$  des deux couples sont un peu différentes des valeurs théoriques :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,61 \text{ volt (dans H}_2\text{SO}_4) \quad E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44 \text{ volt (dans H}_2\text{SO}_4)$$

**Solution de  $\text{Ce}^{4+}$  :** elle est préparée à partir de sulfate cérique  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  cristallisé du commerce et d'acide sulfurique. C'est une solution jaune-orange.

**Solution de  $\text{Fe}^{2+}$  :** elle est obtenue par dissolution dans l'acide sulfurique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , de sel de Mohr  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Ce sulfate double de fer et d'ammonium est le produit commercial le plus souvent utilisé pour la préparation des solutions de  $\text{Fe}^{2+}$  ; en effet ce sel cristallisé n'est pas aussi sensible que les autres sels ferreux à une oxydation par l'oxygène de l'air, il en est de même en solution. Les ions ammonium ne gênent pas le titrage.

- \* Peser avec précision, environ  $10^{-3}$  mole de sel de Mohr (de masse molaire 392,1g), soit environ 0,392 g, dans un sabot de pesée. Faire glisser le produit dans une fiole jaugée de 100 mL ; rincer le sabot avec un peu de solution d'acide sulfurique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour récupérer la totalité des cristaux ; compléter avec de l'acide sulfurique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'au tiers de la hauteur de la fiole. Dissoudre la poudre puis compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée : on a une solution à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de fer II.
- \* Prélever précisément 10 mL de cette solution dans un bécher propre, et ajouter quelques gouttes d'orthophérantholine ferreuse et l'eau nécessaire à l'immersion des électrodes.
- \* Remplir la burette avec la solution de cérium IV à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- \* Mettre en place l'agitateur, les électrodes de platine et de calomel, les relier au voltmètre.
- \* Le potentiel de la solution étant mal déterminé au départ, verser 0,5 mL de la solution de  $\text{Ce}^{4+}$  et faire la première lecture du potentiel. Continuer tous les 0,5 mL sauf au voisinage de l'équivalence où les mesures doivent être faites tous les 0,1 mL. Observer le changement de couleur au moment du saut de potentiel.
- \* Effectuer les mesures jusqu'à un volume de  $\text{Ce}^{4+}$  supérieur à 2 VQ.

#### **Etude de la courbe :**

- \* Calculer :  $E_{Pt} = E_m + 0,25$
- \* Tracer la courbe :  $E_{Pt} = f(\text{volume de } \text{Ce}^{4+} \text{ versé})$ .
- \* Sur la courbe, déterminer le volume d'équivalence VQ puis 0,5 VQ et 2 VQ, relever alors les valeurs correspondantes de  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  ou  $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$ .
- \* Comparer ces valeurs expérimentales aux valeurs théoriques, dans l'acide sulfurique  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- \* Pourquoi n'est-il pas possible d'obtenir la valeur de  $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$ .
- \* Calculer, selon l'objectif de votre dosage, la concentration exacte de la solution de  $\text{Fe}^{2+}$  ou de  $\text{Ce}^{4+}$

**Variante :** Etude de l'influence de la quantité d'orthophérantholine ferreuse sur le dosage ("**L'épreuve orale du CAPES de chimie**", F. Porteu-deBuchère, 2012, p.188).

### **\* Dosage des halogénures par $\text{Ag}^+$ :**

**Bibliographie :** "**Des expériences de la famille Red-Ox**", D. Cachau-Herreillat 2007, p. 277 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale", J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 85 ; "Montages de chimie inorganique et générale" F. Brénon-Audat et al. 2003, p.264.

Prélever 25,0 mL de chacune des solutions d'halogénures ( $\text{NaCl}(\text{aq})$  solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{KI}(\text{aq})$  solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et transvaser dans la fiole de 100 mL. Ajouter 25 mL de solution d'acide nitrique à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Compléter au trait de jauge. Prélever 10,0 mL de cette solution mélange et transvaser dans le bécher haut de 50 mL, et ajouter environ 40 mL d'eau distillée.

Doser par suivi potentiométrique cette prise d'essai par la solution de nitrate d'argent placée dans la micro-burette, avec l'électrode de Ag et comme référence ESM ou ECS mais avec une allonge (contenant une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ou  $\text{KNO}_3(\text{aq})$ ). Noter la valeur du potentiel après chaque ajout de solution titrante. Penser à ajouter des volumes plus faibles lorsque le potentiel varie sensiblement.

**Remarques :**  $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$  ;  $pK_s(\text{AgI}) = 16,1$

La concentration en halogénures est déterminante. L'eau ajoutée (40 mL) pour assurer immersion des électrodes modifie les concentrations des espèces donc du potentiel mesuré. Il est conseillé de ne pas ajouter d'eau au cours du dosage et d'effectuer

ce dosage avec une solution suffisamment concentrée de nitrate d'argent et une micro-burette, afin de minimiser l'incidence de la dilution. **Il est possible de déterminer les pKs lors de ce dosage.**

## \* Titrages redox + Manip. qualitatives autour hydrométallurgie (leçon 24)

**(ROSE) Leçons concernées : (01) - 07 - 12** (eau oxygénée, eau Javel, vitamine C) - **11**  
**et O<sub>2</sub> par Winkler : (01) - 04 - 07 - 21** (K<sub>H</sub> de O<sub>2</sub> dans eau) - **24 - (28) + 24** (hydrométallurgie)

**Produits :**

- solution K<sup>+</sup>+MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> à 0,025 mol.L<sup>-1</sup>
- Eau oxygénée officinale à 10 volumes.
- acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1 et à 6 mol.L<sup>-1</sup>
- solution K<sup>+</sup>+I<sup>-</sup> à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- solution de thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>
- acide chlorhydrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>
- Eau de Javel commerciale à 9 ou 12,5°Chl
- acide acétique à 1 mol.L<sup>-1</sup>
- Empois d'amidon et Thiodène
- Solution de diiode à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>
- jus d'Orange **ou** comprimés de Vitamine C 1000 (ou 500) effervescents **ou** comprimés effervescents vitaminés (500) de paracétamol ou équivalent.
- pastille de soude + solution de soude NaOH concentrée (2 mol.L<sup>-1</sup>)
- chlorure de manganèse (II) solide
- iodure de potassium solide
- ZnO solide (attention danger pour environnement)
- CuO solide (attention nocif)
- Zinc en poudre et en limaille

**Matériel :** 2 burettes de 25 mL ; 2 agitateurs magnétiques + barreaux aimantés ; fioles jaugées de 100 et 200 mL + bouchon ; pipettes jaugées de 5, 10 et 20 mL ; propipette ; verre à pied poubelle ; éprouvette graduée de 50 mL ; 3 béchers de 250 mL et 8 petits béchers ; grand cristalliseur, erlen de 250 mL et son bouchon, 1 bécher de 400 ou 500 mL ; spatule et coupelles de pesée, papier pH.

### \* Dosage direct de l'eau oxygénée par manganimétrie.

**Bibliographie :** « 100 Manipulations de Chimie générale et analytique », J. Mesplède et J. Randon 2004, p.100 ; "Des expériences de la famille Red-Ox", D. Cachau-Herreillat 2007, p. 289.

L'eau oxygénée, ou peroxyde d'hydrogène, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présente des propriétés oxydantes et réductrices.

*Propriétés oxydante* (1)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

L'oxygène est au nombre d'oxydation (-I) dans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et (-II) dans H<sub>2</sub>O. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut, en principe, oxyder les réducteurs des couples dont E<sup>0</sup> est inférieur à 1,77 volt, en particulier les ions iodures en iode : (2)  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

La réaction s'obtient en faisant la somme de (1) et (2) : (3)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Avec E<sup>0</sup><sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub> = 1,77 Volt (pH = 0) et E<sup>0</sup><sub>I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup></sub> = 0,54 Volt.

*Propriétés réductrices* : (4)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

L'oxygène est au nombre d'oxydation (-I) dans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et (0) dans O<sub>2</sub>, et peut, en principe, être oxydé par les oxydants des couples dont E<sup>0</sup> est supérieur à 0,69 V. C'est le cas de l'ion permanganate :

(5)  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

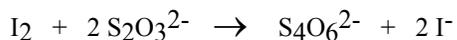
La réaction totale s'écrit : (6)  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

Avec E<sup>0</sup><sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,69 volt (pH=0) et E<sup>0</sup><sub>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup></sub> = 1,51 volt (pH = 0)

Les réactions (3) et (6) peuvent servir au dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Avec **MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>**, le dosage direct est possible à pH = 0 ; la persistance de la coloration rose de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> indique l'équivalence. Avec **I<sup>-</sup>**, l'équilibre est lent à s'établir au voisinage de l'équivalence car les molarités en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et I<sup>-</sup> deviennent très faibles. On opère alors par dosage indirect : on met un excès de I<sup>-</sup> ce qui augmente la vitesse de réaction et rend la réaction quantitative. La quantité de I<sub>2</sub> formée correspond à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à doser,

l'excès d'ions  $I^-$  reste en solution. On dose ensuite  $I_2$  par une solution d'un réducteur convenable : le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  :  $2 S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2 e^-$  et  $H_2O_2 + 2 I^- + 2 H^+ \rightarrow I_2 + 2 H_2O$

Puis  $S_2O_3^{2-}$  réduit en  $I^-$  l'iode  $I_2$  formé lors de la première réaction; le couple  $I_2 / I^-$  ne sert que d'intermédiaire.



### Ici nous n'effectuerons que le dosage direct de $H_2O_2$ par le permanganate de potassium

- \* Dans la burette mettre la solution de  $K^+ + MnO_4^-$  titrée à environ  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  (le titre exact précisé).
- \* A faire : Solution S = solution commerciale de  $H_2O_2$  à 10 volume diluée 10 fois avec eau distillée.
- \* Dans le bécher mettre : 10 mL de la solution S à doser, et environ 20 mL de solution d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (à l'éprouvette graduée) et rajouter environ 50 mL d'eau distillée.
- \* Verser le permanganate jusqu'à la coloration rose persistante (à la goutte).

Calculer le titre exact de solution de  $H_2O_2$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et en volume et comparer avec les indications du flacon.

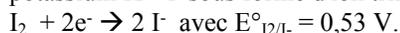
**Données** = titre d'une solution  $H_2O_2$  en volume : une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène a un titre de n volumes si un litre de cette solution peut libérer par décomposition totale n litres de dioxygène, mesurés dans les conditions normales de température et pression. La décomposition provient de la réaction de  $H_2O_2$  sur elle-même : équation (1) + (4). On donne  $V_{\text{molaire gazeux}} = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$  dans conditions normales.

*Pourquoi utilise-t-on l'acide sulfurique plutôt que l'acide chlorhydrique? Pourquoi met-on la solution de permanganate dans la burette bien que le ménisque ne soit pas net ?*

### \* Dosage indirecte de l'eau de Javel par iodométrie (cf dosage pour leçon 05 synthèse inorganique de eau de Javel par électrolyse) :

**Bibliographie** : "Des expériences de la famille Red-Ox", D. Cachau-Herreillat 2007, p. 292 ; "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p.245 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 73.

On utilise des solutions de diiode  $I_2$ , oxydant très faiblement soluble dans l'eau, mais très soluble en présence d'iodure de potassium  $K^+ + I^-$  sous forme d'ion triiodure  $I_3^-$  :  $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$  et  $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3 I^-$  et par simplification on note :

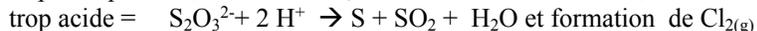


Au cours de l'addition de solution réductrice, en général le thiosulfate de sodium (couple  $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$  tetrathionate/thiosulfate ;  $E^\circ = 0,08 \text{ V}$ ) la solution brune de  $I_2$  devient jaune pâle puis incolore (formation de  $I^-$ ). A l'équivalence, une goutte de thiosulfate en excès fait disparaître la teinte jaune. La fin de la réaction est plus nettement discernable par addition d'empois d'amidon ou thiodène, ajouté en fin de dosage quand la solution dans le bécher devient jaune pâle, qui bleuit en présence d'iode (formation d'un complexe bleu qui disparaît par chauffage et réapparaît au refroidissement).

**DOSAGE indirect pour les espèces plus oxydantes que l'iode : exemple l'eau de javel** : on fait réagir un volume déterminé de la solution oxydante en milieu acide sur une solution de  $K^+ + I^-$  en excès, l'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de titre connu.

Rq1 : Pertes possibles de diiode si le dosage traîne étant donné la volatilité de  $I_2$ .

Rq2 : il faut opérer à un pH compris entre 2 et 6 :



L'eau de javel est un mélange équimolaire de chlorure de sodium  $Na^+ + Cl^-$  et d'hypochlorite de sodium  $Na^+ + ClO^-$ . Elle est caractérisée par son degré chlorométrique D : nombre de litres de dichlore actif que peut dégager (à  $0^\circ \text{C}$  sous une pression de 1 atm) 1 litre de solution après décomposition complète.  $Cl^- + ClO^- + 2H^+ \rightarrow Cl_{2(g)} + H_2O$

**Mode opératoire** : Dans la burette:  $Na_2S_2O_3$  ( $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Préparer la solution E à doser = solution d'eau de Javel commerciale à 9 ou  $12^\circ \text{D}$  diluée 10 fois (à faire !).

Dans le bécher :  $V = 20 \text{ ml}$  de solution E +  $20 \text{ ml}$  de solution de  $K^+ + I^-$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  + **en dernier**  $10 \text{ ml}$  d'acide acétique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Par addition de la solution de thiosulfate de sodium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , la solution qui était brune se décolore. Au moment de la teinte jaune pâle ajouter le thiodène ou l'empois d'amidon (apparition coloration bleu-noir) et continuer le dosage jusqu'à décoloration persistante (1 minute) de la solution.

*Résultats* : Ecrire les équations de réaction correspondantes et déterminer le degré chlorométrique de l'eau de javel utilisée.

### \* Dosage indirect par différence : exemple la Vitamine C (acide ascorbique) :

**Bibliographie** : "Des expériences de la famille Red-Ox", D. Cachau-Herreillat 2007, p. 302 ; "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p.232 (dosage direct comprimé effervescent) ; "La chimie expérimentale - 1

chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 81 ; « Florilège de chimie pratique » F. Daumarie et al. 2002, p.213.

La vitamine C ( $C_6H_8O_6$ ) est un réducteur dont le couple correspondant est le suivant :  $C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$   $E^\circ = 0,127$  V.

*Principe*: L'acide ascorbique contenu dans le comprimé ou le jus d'agrumes, est oxydé par le diiode introduit en excès en acide deshydroascorbique. La quantité de diiode qui n'a pas réagi est dosée par le thiosulfate.

*Mode opératoire* : Filtrer le jus d'une orange sur laine de verre. Dans un Erlenmeyer introduire:  $V = 10$  mL de jus + 5 mL de solution de diiode ( $0,01$  mol.L<sup>-1</sup>). Doser l'excès de diiode avec une solution de thiosulfate de sodium ( $0,01$  mol.L<sup>-1</sup>) en présence de thiodène ou empois d'amidon.

**Ou bien**, dans une fiole jaugée de 200 mL dissoudre un comprimé à 1000 mg effervescent (ou dans 100 mL si comprimée de 500 mg) = solution C. Dans un Erlenmeyer introduire : 5 mL de la solution C préparée + 20 mL de solution de diiode ( $0,010$  mol.L<sup>-1</sup>), bien agiter. Doser l'excès avec une solution de thiosulfate ( $0,01$  mol.L<sup>-1</sup>) en présence de thiodène ou d'empois d'amidon (faire un bécher témoin de couleur si nécessaire : avec 5 mL de solution C plus eau distillée).

*Ecrire les réactions et déterminer les concentrations en vitamine C.*

Rq 1 : L'acide ascorbique est un monoacide faible ( $pK_A$  voisin de 4). On pourrait effectuer un dosage acido-basique avec une solution de soude.

Rq 2 : Le dosage redox direct est aussi possible (solution de diiode dans le burette et thiodène dans l'erlen avec apparition de la couleur bleu-noir à l'équivalence), mais attention la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique est lente ("L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p.232).

**Variantes :**

- Dosage éthanol dans vin (« Florilège de chimie pratique » F. Daumarie et al. 2002, p.223).
- Dosage  $SO_2$  dans le vin ("La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 30).
- Dosage direct  $Fe^{2+}$  par  $MnO_4^-$  («100 Manipulations de Chimie générale et analytique », J. Mesplède & J. Randon 2004, p.95).

### \* Dosage $O_2$ dissous par la méthode de Winkler

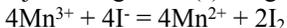
**Bibliographie** : «100 Manipulations de Chimie générale et analytique », J. Mesplède & J. Randon 2004, p. 101 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 77 ; "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p. 251 ; « TS spécialité » Hachette 2012, p.37.

Dans un grand cristallisoir poser l'erlen de 250 mL, le remplir à ras bord avec l'eau à analyser (eau du robinet, eau de source, eau d'aquarium, eau aérée...). Introduire le barreau aimanté, puis 700 mg de soude en pastille et 2 g de  $Mn(Cl)_2(s)$ . Boucher rapidement sans emprisonner d'air. Agiter pendant 30 min : un précipité brun se forme.

Au départ  $Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$ , puis  $4 Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4 Mn(OH)_3$  (précipité brun).

Transvaser très rapidement la totalité de l'erlen dans le bécher de 400 mL et toujours très rapidement ajouter l'acide sulfurique jusqu'à un  $pH < 7$  (dissolution des hydroxydes de Mn en  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{2+}$ ).

Ajouter 3 g de  $KI(s)$  et agiter (la coloration brune doit disparaître totalement pour jaune clair limpide) :



Pipeter exactement 50 mL de cette solution limpide et doser par la solution de thiosulfate de sodium en présence de thiodène (ajout lorsque la solution est jaune pâle). Calculer la concentration en dioxygène initial dans l'eau (mg.L<sup>-1</sup>).

**Remarques** : Résultat obtenu en excès pour eaux de ville car dans ces eaux il y a des substances oxydantes qui interfèrent. Il faut être capable d'expliquer les différentes étapes, le principe de ce dosage est basé sur l'utilisation du diagramme potentiel-pH du manganèse et de l'eau. **On peut calculer valeur de  $K_H$  (constante de Henri, dissolution gaz dans eau) pour dissolution de  $O_2$  (L21).**

### \* Hydrométallurgie : ATTENTION : manipuler sous hotte avec gants et lunettes, et ne rien jeter à l'évier !

**Bibliographie** : F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p. 286-290.

- **Lixiviation** : Introduire environ 0,1g de  $CuO$  et 0,2 g de  $ZnO$  dans un bécher de 100 mL. Ajouter environ 10 mL d'eau distillée : les solides ne se dissolvent quasi pas. Ajouter environ 20 mL d'acide sulfurique à 1 M : la dissolution est plus importante mais il est nécessaire de chauffer pour la rendre complète : donc chauffer modérément tout en agitant 5 à 10 min. jusqu'à obtention d'une solution bleue limpide. Refroidir le bécher dans un bain marie d'eau froide. Séparer cette solution dans 2 béchers différents.

- **Cémentation** : Peser environ 0,4 g de Zn en poudre ou en limaille et ajouter doucement à une moitié de la solution précédente : un fort dégagement de  $H_2$  et formation de Cu rouge sur le Zn. Agiter et ajouter doucement tout le Zn. Filtrer la solution. Pour s'assurer de la disparition des ions cuivre et caractériser les ions zinc, placer 1 mL de solution du filtrat incolore obtenu dans tube à essais et ajouter qq gouttes de soude à 2 M pour observer un précipité blanc de  $Zn(OH)_2$  (des traces de bleu indiquent la présence de  $Cu^{2+}$ ). Redissoudre ce précipité blanc en ajoutant un excès de soude (formation du complexe).

**REMARQUES pour leçon 24** : possibilité faire manipulations qualitatives autour lecture et utilisation diag. E/pH = avec diag. Mn-Br : tubes à essais avec solutions KBr +  $\text{KMnO}_4$  à pH 7 et à pH 2 ; avec Fer- $\text{I}_2$  : tubes à essais avec solutions KI et  $\text{FeCl}_3$  ajout cyclohexane + après soude et faire tests.

---

## I.6. **Solubilité** : Influence des propriétés du solvant sur la solubilité (pH, tpt), effet d'ion commun - solubilité des espèces moléculaires - Jet d'eau (sous sorbonne) + **Réactions qualitatives sur classification périodique** : Combustion du S - Réaction Na dans l'eau, dans l'alcool – autres

### \* **Solubilité** :

---

**HOTTE (ROUGE pour Jet d'eau) Leçons concernées : 16 - 28**

---

**Produits :**

- NaCl en cristaux
- éthanol
- acide chlorhydrique concentré (6M)
- solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  (0,1 et 0,01 mol.L<sup>-1</sup>)
- solution de chlorure de potassium (0,01 mol.L<sup>-1</sup>)
- solution de chromate de potassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (0,01 mol.L<sup>-1</sup>, test méthode de Mohr)
- cyclohexane (ou heptane)
- huile alimentaire,
- eau distillée
- $\text{CuSO}_4$  anhydre
- solution  $\text{K}^+\text{I}^-$  (0,1 mol.L<sup>-1</sup>)
- solution de nitrate de plomb (0,1 mol.L<sup>-1</sup>)
- cristaux de  $\text{I}_2$
- éthanol
- butanol
- hexanol (ou autre alcool long)
- solutions commerciales HCl (37%) et  $\text{NH}_3$  (les 2 sont possibles)
- eau distillée, BBT, phénophtaléine, héliantine
- papier pH

**Matériel:** 2 burettes ; 2 grands béchers ; un bâton (ou règle) en plastique ; 6 tubes à essai ; pipettes pasteur ; spatule ; verre à pied pour poubelle, 6 coupelles de pesées, pipettes 20 et 100 ml ; propipette, 3 béchers moyens ; agitateur magnétique et barreau aimanté ; 10 tubes à essai, verre à pied poubelle, thermomètre, pipettes pasteur. montage pour le jet d'eau : chauffe ballon, ballon avec tubes soudés pour dégagement vers le haut et vers le bas + ballon récupération gaz avec bouchon 2 trous (un pour tube en verre, l'autre pour pipette ou poire pour amorçage) ; cristalliseur, supports pour ballons.

### \* **Influence des propriétés du solvant sur la solubilité, effet d'ion commun**

**Bibliographie** : Souil 1996, « 43 montages CAPES », p 179 ; "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu de Buchère, Dunod, 2012, p.276 ; «100 Manipulations de Chimie générale et analytique », J. Mesplède & J. Randon 2004, p.190, 186, 187, 188 ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.139.

**Différentes manipulations sur précipitation/solubilisation** : "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu de Buchère, Dunod, 2012, p.72 (influence pH et tpt) ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale", J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p.224 (composés ioniques) et p.238 (composés moléculaires) ;

**Protocole** : Ajouter des masses de sel pré-pesées dans un bécher contenant un volume déterminé d'eau distillée pour atteindre la limite de solubilité de  $\text{NaCl}_{(s)}$  (solubilité dépend de la température donc mesurer la température dans le bécher, voir tableau de données). On fera des pré-pesées de 2g, une pré-pesée de 1g et une dernière de 0,5g. Le dernier ajout ne doit pas se dissoudre, malgré l'agitation. Vérifier la concordance avec les données.

- Prendre quelques mL de la solution saturée préparée, ajouter ~1ml d'acide chlorhydrique concentré : il y a précipitation de  $\text{NaCl}_{(s)}$  (effet d'ion commun).

- Prendre quelques ml de la solution saturée préparée, ajouter de l'éthanol = précipitation (effet du solvant). On pourra rapprocher cette expérience de l'expérience I.5 où on a mis en évidence l'influence du caractère polaire ou apolaire du solvant sur la mise en solution des sels.

- Dans un tube à essai contenant une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  verser qq mL de solution de chlorure de potassium. Un précipité blanc apparaît :  $\text{AgCl}(s)$ . Ajouter alors qq mL de solution de chromate de potassium. Que se passe-t-il ?

Faire l'expérience inverse en ajoutant qq mL de solution de chromate de potassium dans un nouveau tube à essais contenant une solution de nitrate d'argent. Un précipité rouge brique apparaît :  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ . Rajouter alors dans le tube qq mL de solution de  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ , que se passe-t-il ? Conclure sur la solubilité de  $\text{AgCl}$  et  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Application au dosage : pour le dosage des ions  $\text{Cl}^-$  par les ions  $\text{Ag}^+$  : on peut utiliser les ions chromate comme indicateur de fin de réaction (Méthode de Mohr, voir I.4).

**Données** : A 20°C :  $\text{AgCl}(s)$  pKs = 9,75 ;  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$  pKs = 11,9

solubilité NaCl	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
g / 100ml	35,71	35,77	35,86	35,96	36,08	36,22	36,36
g / 20 ml	7,14	7,15	7,17	7,19	7,22	7,24	7,27

- Influence de la température : solubilité  $\text{PbI}_2$  (pluie d'or, 100 manip. Mesplède p.190 ; «Des Experiences de la famille Redox » Cachaut-Herreilat D. 2007, p.246)

- Influence pH : solubilité acide benzoïque (100 manip. Mesplède p.187)

- Influence solvant : solubilité sel ionique dans eau, éthanol et mélange (100 manip. Mesplède p.186)

**Variantes** : expériences sur la solubilité de qq composés (limite, ion commun, influence tpt, pH, complexation...)  
**"L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu de Buchère, Dunod, 2012, p.276.**

### \* Solubilité des espèces moléculaires - Jet d'eau

**Bibliographie** : Nathan 1<sup>ère</sup> S, éd 2001, p.135 ; Bréal 1<sup>ère</sup> S, éd 2001, p.181 ; Hachette 1<sup>ère</sup> S éd 2001, p.46 et 183 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale", J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p.238, 240, 246 (composés moléculaires) ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.154

**Objectifs** : Notion de polarité, notion de solvant et de solubilité, séparation de phase et densité.

- **Mise en évidence du caractère polaire – apolaire des solvants** : dans 2 burettes parallèles, mettre respectivement de l'eau distillée et du cyclohexane (ou de l'heptane). Installer un bécot de récupération, puis ouvrir le robinet de la burette d'eau afin d'obtenir un fin filet. Quand on approche la barre de plastique préalablement chargée d'électricité statique (en la frottant vigoureusement dans une étoffe si possible en laine), le filet d'eau est fortement dévié. La même expérience faite avec le cyclohexane (ou l'heptane) ne provoque aucune déviation du filet de cyclohexane (ou de l'heptane). *Q* : Interpréter l'observation en termes de polarité des molécules de solvant

- **Influence de la polarité des espèces sur leur rôle de solvant** : dans 4 tubes à essai effectuer les mélanges suivants : eau + huile alimentaire ; cyclohexane + huile alimentaire ; cyclohexane + sulfate de cuivre anhydre ; eau + sulfate de cuivre anhydre. *Q* : décrire le résultat des expériences, interpréter en terme d'influence de la polarité sur les propriétés du solvant. Que pensez-vous du vieux dicton « qui se ressemble s'assemble » ?

- **Solubilité de l'heptane** : Dans un tube à essai mettre : 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 ml d'heptane, noter la séparation entre les 2 phases. Boucher, agiter, laisser reposer. Il y a réapparition des 2 phases. Prélever quelques gouttes de la phase supérieure (Heptane moins dense) avec une pipette et les déposer sur du  $\text{CuSO}_4$  anhydre blanc = il reste blanc. L'heptane n'est pas soluble dans l'eau.

- **Solubilité du diiode** : Dans le même tube à essai ajouter un cristal de  $\text{I}_2$ . Boucher, agiter. Constatations, explications et conclusion. Ajouter un peu de solution  $\text{K}^+\text{I}^-$ . Que se passe-t-il ?  $\text{I}_2$  dans solvant organique = soluble et donne couleur violette.  $\text{I}_2$  peu soluble dans l'eau mais si avec excès de  $\text{I}^-$  forme ions triiodures soluble dans eau et de couleur jaune-orangé.

- **Solubilité des alcools** : La solubilité des alcools dans l'eau diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente. Tube à essai 1 : 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 ml d'éthanol, noter la solubilité totale. Tube à essai 2 : 2ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 1ml hexanol (ou autre alcool long), noter la présence de 2 phases. Refaire le test au sulfate de cuivre anhydre, comme pour l'heptane. Tube à essai étroit 3 : 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 ml de butan-1-ol, repérer le niveau, agiter les deux phases coexistent, mais le niveau doit être inférieur. Rajouter de l'eau, agiter, on retrouve une phase unique. Conclure.

**Jet d'eau** : **Bibliographie** : Nathan 1<sup>ère</sup> S, 2001, p.28 ; Hachette 1<sup>ère</sup> S, 2001, p.48 ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.154 ; «100 Manipulations de chimie générale et analytique» Mesplede et Randon, Bréal 2004, p.221 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale", J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p.238 et 240.

**Protocole** : Faire chauffer la solution d'acide chlorhydrique (ou d'ammoniac) dans le ballon, les vapeurs remplissent peu à peu le flacon (on vérifie que le flacon est rempli de gaz grâce à un papier pH).  $\text{HCl}$  gazeux est plus dense que l'air et l'ammoniac gazeux est plus léger que l'air. Mettre alors en place le bouchon avec la pipette remplie d'eau et le tube en verre.

Placer le tout à l'envers sur le cristalliseur contenant l'eau (éventuellement + BBT ou hélianthine (HCl) ou phénophtaléine (NH<sub>3</sub>)). Envoyer un peu d'eau dans le ballon au moyen de la pipette. Observer et conclure.  
*Comment mettre en évidence les espèces présentes en solution à la fin de l'expérience ?*

## \* Réactions qualitatives sur classification périodique (leçon 17) : Combustion du S - Réaction Na dans l'eau, autres ...

**SORBONNE (ROUGE) Leçons concernées : 05 (pour combustion S) - 17 – (28)**

**Produits :**

- soufre (en cristaux)
- dioxygène gaz (petite bouteille)
- hélianthine ou bleu de thymol
- solution de chlorure de baryum
- solution de permanganate de potassium (0,01 mol/L acidifiée)
- éthanol
- phénophtaléine
- sodium
- ruban de Mg
- ruban de magnésium
- limaille de Fer
- cyclohexane
- solutions de KI et de KBr
- eau de Brome et eau iodée

**Matériel :** 2 creusets, chalumeau, tubes à essai, 2 flacons à combustion avec bouchon et support de creuset ; 2 béchers ; pince en bois. Grand cristalliseur, couteau, planche en bois à découper, pince à épiler, plaque de plexiglas pour couvrir partiellement le cristalliseur ; agitateur en verre ; papier filtre ; plusieurs portoirs avec tubes à essais pyrex. Papier pH, tige en verre.

### \* Combustion

**Bibliographie :** Souil Tome 2 Bréal 1997 p.51 et 88 pour S ; « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.141 ; « L'épreuve orale du CAPES de Chimie » F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012 p.284.

Manipuler impérativement avec une paire de lunettes !

- Chauffer un peu de soufre en cristaux dans un têt à combustion puis l'introduire dans un flacon contenant du dioxygène et environ 50 mL d'eau distillée dans le fond. Après la combustion retirer le têt et agiter le flacon pour y dissoudre les gaz formés, puis verser la solution ainsi obtenue dans trois tubes à essais. Caractériser SO<sub>2</sub> par K<sup>+</sup>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, les ions sulfates par Ba<sup>2+</sup>+2Cl<sup>-</sup> et l'acidité du milieu par le bleu de thymol.

**Commentaires :** La combustion du soufre en SO<sub>2</sub> puis SO<sub>3</sub> est à l'origine de la production de l'acide sulfurique commercial.

**Variantes :** Combustion S : synthèse acide sulfureux H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (**L05**) : « L'épreuve orale du CAPES de Chimie » F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012 p.284 ; combustion Mg : « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.138.

### \* Réaction du sodium dans l'eau, dans l'alcool

**Bibliographie :** Souil Tome 2 Bréal 1997 p.52 ; Ficheux et al. « Exposés de Chimie prépa. aux épreuves orales » Ellipses 2000, leçon C1 p.11 ;

**Protocole :** Manipuler impérativement avec gants et lunettes !

Verser un fond d'eau distillée dans un grand cristalliseur. A l'aide d'un couteau couper un très petit morceau de sodium, l'essuyer délicatement et avoir toujours de l'éthanol à portée de main. Attention, la réaction peut être violente et explosive ! Créer un « courant » d'agitation avec la baguette de verre dans le cristalliseur avant d'y introduire avec précautions le morceau de sodium (afin d'éviter que le sodium ne se « colle » sur les parois du cristalliseur). Placer la plaque de plexiglas afin de prévenir des éclaboussures ! Caractériser le produit de la réaction par la phénophtaléine. Faire de même avec un petit morceau de sodium dans de l'éthanol.

### \* Propositions idées de manipulations et bibliographie pour leçon 17 : Classification périodique (CPGE)

- Combustion de corps simples dans le dioxygène : S, Na, Mg et C (Ficheux et al. « Exposés de Chimie prépa. aux épreuves orales » Ellipses 2000, leçon C1 p.1-17 ; Souil Bréal 1997 Tome 2 « Chimie minérale » p.199 et 51 (Na), 88 (S), 147 (C)) ; « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.138).
- Réaction sodium dans eau : propriétés réductrices des alcalins (Souil Bréal 1997 Tome 2 « Chimie minérale » p.52 ; Ficheux et al. « Exposés de Chimie prépa. aux épreuves orales » Ellipses 2000, leçon C1 p.11 ; Hachette Hélios 2<sup>nde</sup> 2000, p.215 exo 11).
- Solutions aqueuses des dihalogènes (oxydation Fe II par eau de chlore et de thiosulfate de Na par diiode) : test sur les solutions dihalogénées (Hachette Hélios 2<sup>nde</sup> 2000, p.208-209), diiode + fer II (mise en évidence Fe III par complexe rouge avec thiocyanate de K), mais aussi test avec Fe III + K<sup>+</sup>, I<sup>-</sup> et test positif de I<sub>2</sub> avec ajout de cyclohexane, et test FeIII + K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> et test négatif de Br<sub>2</sub> avec cyclohexane, mais si K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (à remplacer par KMnO<sub>4</sub>) il y a test positif de Br<sub>2</sub> dans cyclohexane (effet colonne et pouvoir oxydant). I<sup>-</sup> + Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> et Br<sub>2</sub>. **OU** limaille de Fer + eau brome = ajout thiocyanate de K = complexe rouge donc Br<sub>2</sub> oxydant. Et eau Brome + solution KI + cyclohexane = violet ; mais eau iodée dans solution KBr = cyclohexane pas orange = donc Br<sub>2</sub> plus oxydant que I<sub>2</sub>. (« Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.146).
- Précipitation Ag<sup>+</sup> et Pb<sup>2+</sup> avec halogénures (Hachette Hélios 2<sup>nde</sup> 2000, p209 ; Hachette 2<sup>nde</sup> 2000 « Physique-chimie » p. 203 ; Ficheux et al. « Exposés de Chimie prépa. aux épreuves orales » Ellipses 2000, leçon C1 p.12).
- Comparaison éléments du bloc d : forment facilement ions et complexes (complexes colorés Co, fer... Ficheux et al. « Exposés de Chimie prépa. aux épreuves orales » Ellipses 2000, leçon C1 p.13) ; F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p. 265).
- Caractère acido-basique des éléments d'une même période (Na et H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> par combustion C dans O<sub>2</sub> (Ficheux et al. « Exposés de Chimie prépa. aux épreuves orales » Ellipses 2000, leçon C1 p. 13-14).
- Test couleurs de solutions de sels alcalins (Na, Li, K) dans une flamme (bougie ou autre) : avec tige en verre trempée dans solution et dans flamme = couleur différente caractéristique des éléments et propriété d'absorption et d'émission dans le visible (transition électronique plus faible énergie) (Souil Tome 2 Bréal 1997)

## I.7. Synthèses inorganiques : CuCl - Complexes du Co et Cu - acides (borique) - Javel ou H<sub>2</sub> par électrolyse

**(ROSE) Leçons concernées : 01 - 05 - 27 (électrolyse) - (16) - (28)**

- Produits :**
- Acide chlorhydrique HCl à 3, 6 et 12 mol.L<sup>-1</sup>
  - tournures de Cu
  - CuCl<sub>2</sub> solide
  - CuSO<sub>4</sub> solution à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
  - NH<sub>4</sub>Cl solide
  - NH<sub>3</sub> 12 M en compte goutte + NH<sub>3</sub> concentrée.
  - CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O solide
  - éthanol technique et absolu.
  - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% ou 110V
  - acétone pissette
  - Borax cristallisé
  - Hélianthine + phénophtaléine + papier pH
  - Solution Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> saturée
  - Cyclohexane
  - Solution KI à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
  - Acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1 mol.L<sup>-1</sup>
- Matériel :**
- 1 ballon pyrex de 250 mL ; réfrigérant et chauffé ballon ; tuyau à vide + fiole à vide + joints + filtre Buchner + papier filtre + filtre verre fritté ; plaque chauffante et agitante avec barreau aimanté ; cristalliseur ; 3 statifs avec pinces et noix ; éprouvettes graduées de 10, 20, 50 et 100 mL ; tige en verre ; béchers 50 mL, 100mL, 250 mL ; thermomètre 0-100°C ; burette 25mL ; erlen 100mL ; tubes à essais ; verre de montre ; verre à pied ; sèche cheveux ; générateur de tension continue ; plaque de fer ; grosse électrode de graphite ; support pour électrodes ; 2 milliampèremètre-voltmètre ; fils électriques et pinces croco ; agitateur magnétique avec barreau ; cuve à électrolyse avec électrodes en Pt ; 2 tubes à gaz gradués avec supports pour les placer sur la cuve.

## \* Chlorure de Cuivre I

**Bibliographie** : « *Chimie expérimentale 2-chimie organique et minérale* » Barde - Le Maréchal, Dunod 2007, p.233.

Intérêt de synthétiser sel de cuivre I car peu stable dans air, et CuCl sert de catalyseur dans de nombreuses réactions (désulfuration du pétrole ou synthèses acrylonitrile).

**Mode opératoire** : Introduire dans ballon avec réfrigérant 3,15g de Cu (50 mmol) et 6,6g de CuCl<sub>2</sub> (50 mmol), recouvrir avec 30mL HCl 6M. Porter à ébullition douce (noircit puis incolore). Introduire 100 à 150 mL d'eau distillée par haut du réfrigérant : poudre blanche se forme. Filtrer sur Buchner, rincer à l'eau plusieurs fois sans mettre en contact avec air (toujours laisser film liquide au dessus précipité), puis rincer avec éthanol absolu. Sécher à étuve à 75°C et conserver à abri humidité et lumière. Tester avec NH<sub>3</sub> concentrée.

- **Variantes** : pour Cu : « *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre* », Girard F. & J., DeBoeck 2015, p.17 (Cu(OH)<sub>2</sub> et Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>) et p.34 (Cu<sub>2</sub>O).

## \* Synthèse de complexes du Cobalt ou Cuivre

- **Synthèse et caractérisation de [CoCl(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>** : « *TP commentés de Chimie inorganique et générale* », F. Brenon-Audat et al., 2001, Dunod, p. 67. **Mode opératoire** : Dans bécher 250mL mélanger 25mL NH<sub>3</sub> conc. + 25g NH<sub>4</sub>Cl, ajouter 8g CoCl<sub>2</sub> dissous dans 10mL eau. Ajouter peu à peu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Placer bécher sur chauffage (60°C max) avec agitation pdt 10 min (pâte). Ajouter alors 100mL HCl 3M et chauffer max 60°C pdt 10 min. Filtrer, rincer plusieurs fois eau glacée, puis acétone. **Purification** : cf livre p.69. **Caractérisation** : spectres UV... et étude du complexe : cf livre ...

**Plus simple = Complexes du Co et testeur d'humidité** : « *Chimie expérimentale - chimie générale* » Le Maréchal & Nowak-Leclercq, Dunod 2000, p.98. Peser environ 0,5 g de chlorure de cobalt et les dissoudre dans 10 mL. Verser qq gouttes de cette solution sur un papier filtre épais. Sécher ce papier et observer les changements de couleurs. Humidifier à nouveau la tache et observer les couleurs.

- **Préparation simple de qq complexes du Cu** : « *Chimie expérimentale - chimie générale* » Le Maréchal & Nowak-Leclercq, Dunod 2000, p.99. Dans 3 tubes à essais verser 2 mL de solution de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>, 0,1 mol.L<sup>-1</sup>). Dans le tube 1 verser qq gouttes d'acide chlorhydrique concentré (HCl, 12 mol.L<sup>-1</sup>), agiter et observer la couleur. Dans le tube 2 verser qq gouttes de solution d'ammoniac concentré (NH<sub>3</sub>, 12 mol.L<sup>-1</sup>), agiter et observer la couleur. Dans le tube 3 verser qq gouttes d'eau distillée. Possibilité de faire cela dans un même grand tube à essais contenant la solution de sulfate de Cu, et en introduisant au fond avec pipette pasteur en verre l'acide et délicatement au-dessus l'ammoniac = superposition des 3 couleurs. Possibilité d'isoler les 2 complexes du Cu (avec Cl et NH<sub>3</sub>) = voir livre pages suivantes.

- **Variantes** : Synthèse et étude de [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> cf « *Chimie physique expérimentale* » B. Fosset et al., 2000, Hermann , p.167. ou pour Cu : « *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre* », Girard F. & J., DeBoeck 2015, p.3 (Cu oxalate), p.27 ([C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>).... complexes avec Ni : « *Chimie expérimentale - chimie générale* » Le Maréchal & Nowak-Leclercq, Dunod 2000, p.106

## \* Synthèse acide borique

**Bibliographie** : « *TP commentés de Chimie inorganique et générale* », F. Brenon-Audat et al., 2001, Dunod, p. 54.

**Mode opératoire** : Dissoudre 15g de borax dans 50mL eau et mesurer pH. Ajouter qq gouttes Hélianthine et ajouter goutte à goutte (burette) HCl 6M jusqu'au virage indicateur, en refroidissant dans bain eau + glace. Filtrer sur Büchner, laver à eau froide, puis recristalliser acide filtré dans 3 fois son volume d'eau. Filtrer et sécher. Mesurer Pf sur banc Kofler, et pH.

**Remarque** : voir *synthèse acide sulfurique par combustion de S dans O<sub>2</sub> (I.6)*.

## \* Electrolyse de NaCl : rôle des surtensions, intérêt industriel

**Bibliographie** : Hachette TS 2002 p.233 ; Hachette Hélios TS 2002 p.166 ; Souil tome 1 Bréal 1996 p.191 ; Sarrazin et Verdager « *L'oxydoréduction* » Ellipses1991 p.246-251 ; « *Des expériences de la famille REDOX* » D. Cachau-Herrellat, 2007 p.264 ; *Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie"*, Dunod 2012 p.376 (pour diag E/pH) ; Mesplède et Randon « *100 Manip de Chimie générale et analytique* » Bréal 2004, p.158 ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « *La chimie expérimentale - chimie générale* » Dunod 2000, p.176 ; Mesplède et Saluzzo « *100 Manip de Chimie organique et inorganique* » Bréal 2004, p.250.

Dans un bécher de 100 ou 200 mL introduire un volume précis de la solution de chlorure de sodium saturée, placer les électrodes : une en fer et l'autre en graphite. Faire le branchement classique : générateur, voltmètre en parallèle et ampèremètre en série. Placer le bécher dans un bain d'eau froide et sous agitation lente. Appliquer une différence de potentiel au moins égale à la différence théorique entre les deux couples pendant 15 à 20 min. Relever précisément le temps d'électrolyse et l'intensité du courant (au moins 0,5 A). En fin d'électrolyse, pour caractériser les produits formés, prélever un peu de solution dans 2 tubes à essais : dans un ajouter qq gouttes de solution de K<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, agiter puis introduire 1 mL de

cyclohexane, agiter ; dans second tube ajouter qq gouttes de phénophtaléine. Observer et conclure sur les réactions se produisant aux électrodes. Relier ces observations aux phénomènes de surtensions.

**Idée pour leçon 05 (synthèse inorganique)** : faire du quantitatif en réalisant l'électrolyse d'un volume précis de solution NaCl saturée dans le bécher, noter le temps d'électrolyse et l'intensité du courant, puis doser eau javel formée (10 ou 20 mL de la solution du bécher) et calculer un rendement (**dosage** = ci-dessus **I.5** et « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.292).

**Commentaires** :  $E^\circ_{(O_2/H_2O)} = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0,0 \text{ V}$  ;  $E^\circ_{(Cl_2/Cl^-)} = 1,36 \text{ V}$  ;  $E^\circ_{(Na^+/Na)} = -2,71 \text{ V}$  ;  $E^\circ_{(ClO^-/Cl^-)} = 0,81 \text{ V}$

*Quels sont les couples redox mis en jeu par cette électrolyse ? Si on veut produire de l'Eau de Javel, pour quelle raison faut-il éviter de réaliser cette électrolyse en milieu acide (pH < 4) ?*

D'un point de vue industriel, l'électrolyse de NaCl permet la production de soude, de chlore et d'hypochlorite de sodium dans une moindre mesure. Les principaux procédés utilisent des cellules à membranes ou à diaphragme qui permettent la séparation des compartiments anodiques et cathodiques, ou des cellules à cathode de mercure.

**-Variante** : *Electrolyse du Chlorure d'étain* : (étude quantitative, mesure F et très beau !!). Hachette TS 2002 p.236 ; Hachette Hélios TS 2002 p.173 ; Bréal TS 2002 p.218. **SnCl<sub>2</sub>** « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.173 ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.267 (SnCl<sub>2</sub>)

## \* Electrolyse de l'eau

**Bibliographie** : Hachette TS 2002 p.232 ; Hachette Hélios TS 2002 p.180 ; Bréal TS 2002 p.219 ; Souil tome 1 Bréal 1996 p.150 ; Nathan TS 2002 p.227 ; « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.228 pour électrolyse de acide sulfurique ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale » Dunod 2000, p.187 ; Mesplède et Randon « 100 Manip de Chimie générale et analytique » Bréal 2004, p.154.

**Protocole** : Remplir la cuve à électrolyse d'acide sulfurique 1 mol.L<sup>-1</sup>, placer les tubes à gaz remplis de solution au dessus de chaque électrode. Relier au générateur avec ampèremètre en série et voltmètre en parallèle. Mettre en marche le générateur et faire croître régulièrement la tension. Noter la valeur de tension à partir de laquelle l'électrolyse commence. Noter précisément le temps d'électrolyse et l'intensité du courant, puis à la fin le volume de H<sub>2</sub> produit. Calculer un rendement.

L'électrolyse de l'eau distillée est lente. L'ajout d'acide sulfurique concentré ou l'utilisation d'une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup> permet d'accélérer fortement la cinétique de la réaction en augmentant le nombre de porteurs de charges dans la solution. Cette accélération se caractérise par un fort dégagement gazeux au niveau des électrodes et par l'existence d'un courant plus intense dans le circuit. Bien que la différence théorique entre les deux couples (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) soit de 1,23 V, il faut appliquer une différence de potentiel supérieure à 2,0 V pour que l'électrolyse se produise (le couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O est un couple lent). Toutefois, il ne faut pas dépasser la valeur d'environ 5,0 V au risque de favoriser la cinétique du couple S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (E° = 2,01 V).

**Commentaires** : Il faut savoir expliquer le rôle des surtension aux électrodes et la différence des cinétiques de réaction pour les deux couples O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Quelles observations faites vous ? Comment caractériser les gaz recueillis ? Ecrire les réactions susceptibles de se produire aux électrodes. Lesquelles se produisent ?*

L'application industrielle majeure de l'électrolyse de l'eau est la production d'hydrogène de haute qualité.

---

## I.8. Facteurs cinétiques et Catalyse

### \* Facteurs cinétiques : température, concentration, surface de contact

**ROSE** Leçons concernées : 08 - 22 - 25

**Produits** :

- poudre de zinc et copeaux ou grenaille de zinc
- poudre d'aluminium
- solution H<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> 1 mol.L<sup>-1</sup>, 4 mol.L<sup>-1</sup> et 6 mol.L<sup>-1</sup>
- tartrate double de sodium et potassium, en poudre
- solution H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20 volumes
- solution de peroxydisulfate S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>
- solutions de diiodure de potassium KI, 10<sup>-1</sup>; 5.10<sup>-2</sup>; 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>
- solution eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20 vol)

**Matériel** :

- pincettes en bois, tubes à essai pyrex (20 environ), au moins 6 ballons de baudruche, 2 cristallisoirs, bain marie (plaque chauffante), 6 petits béchers, 5 béchers moyens, spatules, verre à pied poubelle ; éprouvette graduée de 50 mL ; pipettes pasteur.

**Bibliographie :** Bréal « Chimie Terminale S » 2002 p.36 et 288 ; Bordas Galiléo « Chimie Terminale S », éd 1995, p 15, 34, 41, 46 ; Hachette Hélios « Chimie Terminale S » 2002, chapitre 2 p.24-33 ; Bréal TS 2002, p.293 ; « L'épreuve orale du CAPES de Chimie » F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012, p.31 et 41 (estérification) ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale » Dunod 2000, p.278.

**Rappels Théoriques :** La « cinétique chimique » étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les transformations chimiques. Une transformation chimique est généralement considérée comme lente si l'ordre de grandeur de sa durée dépasse la seconde. Les facteurs influant sur la vitesse d'une réaction sont la température, la concentration des réactifs, le contact entre les réactifs, la catalyse. Un catalyseur accélère une transformation, sans être modifié, ou en étant consommé puis régénéré : c'est donc un corps qui augmente la vitesse d'évolution d'une réaction sans en modifier le bilan ni apparaître dans l'équation. Dans le cas d'un équilibre, un catalyseur accélère simultanément la vitesse des deux réactions inverses : l'état d'équilibre n'est pas modifié mais il est atteint plus rapidement. Une catalyse est homogène lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase, et hétérogène dans le cas contraire.

Un catalyseur est dit sélectif lorsqu'à partir d'un mélange susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions, il augmente la vitesse d'évolution d'une transformation de façon privilégiée. Pour suivre l'évolution d'une transformation chimique, on trace la courbe d'évolution de l'avancement en fonction du temps.

La vitesse volumique de réaction à l'instant  $t$ , en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , est donnée par la relation :

$V(t) = 1/V . dx(t)/dt = d/dt(x(t)/V) = dC(t)/dt$  où  $x(t)$  est l'avancement de la réaction à l'instant  $t$  en mol et  $V$  le volume du système réactionnel en L.

La vitesse est maximale à l'instant initial, décroît avec le temps et finit par s'annuler lorsque le réactif limitant a été consommé. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps au bout duquel le réactif limitant a été à moitié consommé. L'avancement de la réaction a alors atteint la moitié de son avancement maximal.

**Loi de vitesse de réaction :** si la réaction  $a R_1 + b R_2 \rightarrow c P$  admet un ordre, l'équation cinétique s'écrit :

$V = - 1/a . d[R_1]/dt = 1/c . d[P]/dt = k [R_1]^{\alpha} . [R_2]^{\beta}$  où  $a$  et  $b$  : nombres stoechiométriques, négatifs, des réactifs  $R_1$  et  $R_2$ ,  $c$  : nombre stoechiométrique, positif, du produit  $P$ ,  $V$  : vitesse de la réaction en  $\text{mol.L}^{-1} . \text{s}^{-1}$ ,  $k$  : constante de la vitesse de réaction, son unité dépend de  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  : ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs  $R_1$  et  $R_2$ ,  $n = \alpha + \beta$  : ordre global de la réaction.

La constante de vitesse  $k$  est telle que :  $k = A . \exp(-E_a/RT)$  et  $d \ln k / dT = E_a / RT^2$  relation d'Arrhénius.

L'énergie d'activation  $E_a$  est une caractéristique de la réaction. Plus cette énergie est élevée et plus  $k$  est faible. Comme  $E_a \geq 0$ ,  $k$  augmente avec la température.

**Etude des équations cinétiques :**

\* Utilisation de la méthode intégrale :

- si les réactifs sont initialement en proportion stoechiométrique, alors détermination de l'ordre global  $n$  de la réaction est possible car on peut écrire  $V = k' [R]^n$

- si les réactifs sont en excès par rapport à un réactif  $R$  (dégénérescence de l'ordre), on détermine l'ordre partiel  $\alpha$  du réactif limitant car on peut écrire  $V = k' [R]^{\alpha}$ . On postule une valeur de l'ordre puis on cherche à vérifier si  $[R] = f(t)$  (ordre 0) ;  $\ln[R] = f(t)$  (ordre 1) ou  $1/[R] = f(t)$  (ordre 2) sont des droites. Quand on obtient une fonction affine du temps, c'est le bon ordre.

\* Etude du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  au bout duquel la concentration initiale  $a_0$  du réactif limitant est divisée par deux. Cette méthode ne marche que pour un réactif seul (ordre global  $n$ ) ou limitant (ordre partiel  $\alpha$ ) :

-  $t_{1/2}$  est proportionnel à  $a_0$  (ordre 0),

-  $t_{1/2}$  est indépendant de  $a_0$  (ordre 1),

-  $t_{1/2}$  est inversement proportionnel à  $a_0$  (ordre 2).

**Objectif :** l'objectif de cette manip est de mettre en évidence l'influence des paramètres concentration (dans le cas d'une réaction homogène), température, surface de contact (dans le cas d'une réaction hétérogène) sur la cinétique d'une réaction.

**- Influence de la concentration :** dans 2 tubes à essai en pyrex, mettre la même quantité de grenaille de zinc et ajouter le même volume (2ml) d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un tube et à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'autre. Mettre un ballon sur chacun des tubes. Comparer l'importance des dégagements gazeux en fonction du gonflage du ballon.

*Q : quel est le dégagement gazeux ? Pourquoi est-il IMPERATIF de mettre les mêmes quantités de grenaille dans les 2 béchers et les mêmes quantités d'acide ?*

$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$  et  $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2(\text{g})$

**Variante :** dans trois bécher, verser 10 mL de solution de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , et ajouter dans chacun 10 mL de solution de  $\text{K}^+ + \text{I}^-$  à  $10^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$  et  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  respectivement.

**Variante :** concentration de soude sur décoloration cristal violet (F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p24)

**- Température :** acide chlorhydrique ( $4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur Al en poudre : le dégagement gazeux est lent d'abord puis s'accélère sous l'effet de l'élévation de température (réaction exothermique, la réaction s'auto-accélère).

$\text{Al} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$

**Ou :** placer 3 béchers contenant 10 mL de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et 10 mL de  $\text{K}^+ + \text{I}^-$  à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , l'un à température ambiante, un autre au bain marie sur un plaque chauffante ( $40^\circ\text{C}$ ) et le troisième dans bain eau glacée (F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p26).

Autres manipulations : \* 50 ml d'eau + 3 g de tartrate de sodium ( $C_4H_4O_6Na_2$ ) + 20 ml d'eau oxygénée (20 volume), rien ne se passe ; chauffer à 50 °C, léger dégagement gazeux. Chauffer plus, dégagement gazeux un peu plus intense encore.  $C_4H_4O_6^{2-} + 2 H_2O = 4CO_{2(g)} + 8H^+ + 10e^-$  et  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$

*Variante* : Température sur iodures par  $H_2O_2$  : « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.243.

**- Surface de contact** : Dans tubes à essais en pyrex : comparer l'ajout du même volume d'acide chlorhydrique (6 mol.L<sup>-1</sup>) sur les mêmes masses de grenaille et poudre de zinc : dégagement gazeux plus intense avec poudre dans le ballon.

## \* Catalyse

### **SORBONNE (ROUGE) Leçons concernées : 08 - 22 – 25**

**Produits** :

- tartrate double de sodium et potassium, en poudre
- solution tartrate double Na et K, environ 0,02 mol.L<sup>-1</sup>
- $CoCl_2$  solide
- fil de platine et mousse de Pt
- solutions de d'iodure de potassium KI, 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>
- solution de  $S_2O_8^{2-}$  peroxydisulfate de Na (0,01 mol.L<sup>-1</sup>)
- DNPH
- Alumine en poudre
- tournures de Cuivre + tortillon de Cu pour lampe sans flamme
- Ethanol
- Eau de Brome (test alcène)
- solution de sel de Mohr ( $Fe^{2+}$ ) pour test environ 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- solution de chlorure ferrique ( $FeCl_3$ ) pour test environ 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- solution eau oxygénée  $H_2O_2$  (20 vol)
- navet ou foie de veau ;
- glucose ; levure de bière ;
- eau de chaux

**Matériel**: 2 tubes à essai assez gros en pyrex avec tubes à dégagement et support pour les tenir inclinés, cristalliseur, bain marie (plaque chauffante), 6 petits béchers, 3 béchers moyens, spatules; matériel pour lampe sans flamme (plaque chauffante, fiole à vide en pyrex avec support pour cuivre, doigt chauffant pour tortillon de Cu, barboteur avec tube à essais pour DNPH, tuyaux à vide); verre à pied poubelle ; éprouvette graduée de 50 mL ; pipettes pasteur ; tubes à essai ; mortier ; couteau ; ballon de Wurtz ; tube à dégagement et barboteur pour test eau de chaux.

**Bibliographie** : Bréal « Chimie Terminale S » 2002 p.36 et 288 ; « L'épreuve orale du CAPES de Chimie » F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012 p.31 et 41 (pour estérification) ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale » Dunod 2000, p.278.

### **- Catalyse homogène :**

**Protocole** : Placer dans 3 béchers 25 mL de  $K^+I^-$  à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 10 mL de  $S_2O_8^{2-}$ , 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Ajouter quelques gouttes d'une solution de sel de Mohr fraîchement préparée dans le premier bécher, quelques gouttes d'une solution de chlorure ferrique dans le second, et rien dans le troisième. Observer la vitesse d'apparition du diode formé. L'apparition d'une coloration jaune puis brune indique la formation de diiode  $I_2$  (ions  $I_3^-$  dans la solutions) et donc l'avancement de la réaction. Conclure quant à l'action des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sur la cinétique de la réaction de réduction des ions  $S_2O_8^{2-}$  par les ions iodure (*F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.31*)

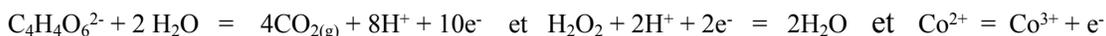
**Commentaires** :  $E^\circ_{(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})} = 2,01V$ ;  $E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,77V$ ;  $E^\circ_{(I_2/I^-)} = 0,54V$ .

Ecrire la réaction de réduction des ions  $S_2O_8^{2-}$  par les  $Fe^{2+}$ , puis celle des  $Fe^{3+}$  formés par les ions iodure. Vérifier que les ions ferreux sont régénérés en fin de réaction.

**Autre** : Tartrates +  $H_2O_2$ , catalysé par  $Co^{2+}$  - Nathan 1995, Tle S, p52 ; Mesplède et Randon « 100 Manip de Chimie générale et analytique » Bréal 2004, p.211 ; Mesplède et Saluzzo « 100 Manip de Chimie organique et inorganique » Bréal 2004, p.267 ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale » Dunod 2000, p.278.

**Protocole** : Dans un bécher de 250 mL forme haute, verser 50 mL d'une solution de tartrate double de sodium et de potassium à 2.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> (ou **dissoudre 2g de tartrate double dans 50 mL d'eau distillée**). Placer sur une plaque chauffante. Lorsque l'ébullition douce est obtenue, **cesser le chauffage et retirer le bécher du point de chauffage**. Placer le bécher dans un cristalliseur et verser 10 mL d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes. Observer : rien ne se passe. Ajouter

qq grains de chlorure de cobalt. Observer et interpréter les changements de colorations de la solution. Un dégagement gazeux se produit :



En l'absence de  $\text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$  il ne se passe rien. En présence de  $\text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ , on observe d'abord une coloration rose (complexe tartrato cobalt II) puis une coloration verte (complexe tartrato cobalt III) et un dégagement gazeux ( $\text{CO}_2$ ). Puis, de nouveau, une coloration rose apparaît. On augmente encore la vitesse de réaction en chauffant légèrement.

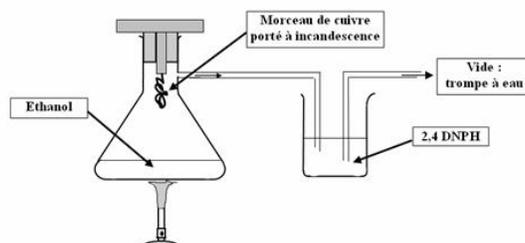
**Variantes :** - 20 ml d'acide oxalique, 2 ml de permanganate, quelques gouttes d'acide concentré → décoloration lente du permanganate ; si on fait pareil dans un bain marie à 60°C, beaucoup plus rapide. *Autocatalyse ?*

- Catalyse homogène pour estérification « L'épreuve orale du CAPES de Chimie » F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012 p.41.

### - Catalyse hétérogène :

-  $\text{H}_2\text{O}_2$  et fil de Pt : décomposition eau oxygénée  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ; la même réaction peut être catalysée par  $\text{MnO}_2$  solide. Si on compare fil de Pt et mousse de Pt : effet surface de contact.

- lampe sans flamme : vapeur éthanol sur Cu chauffé forme éthanal (formation aldéhyde par déshydrogénation) mis en évidence par DNPH (2,4 dinitrophénylhydrazine) avec formation d'un précipité jaune orange (cristaux de phénylhydrazone).  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})}$  (en contact avec Cu chaud) +  $\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  et DNPH :  $\text{R-NH}_2 + \text{R-CHO} \rightarrow \text{R-N=CH-R} + \text{H}_2\text{O}$



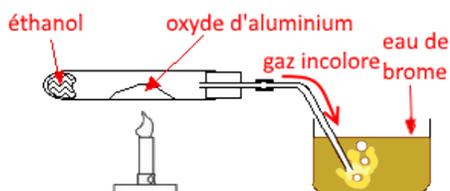
<http://www.physagreg.fr/capes-chimie-montage-1-alcools.php>

### - Catalyse sélective : Terminale S, Bréal 2002 et 2004

Dans atmosphère sans oxygène, éthanol chauffé sur alumine chaude ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : formation éthène (formation alcène par déshydratation) mis en évidence par décoloration de l'eau de dibrome (test alcène).



Si dans atmosphère sans oxygène, éthanol chauffé sur cuivre: formation aldéhyde (par déshydrogénation) mis en évidence par DNPH :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})}$  (en contact avec Cu chaud) =  $\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{g})} + \text{H}_2(\text{g})$



<http://www.chim.lu/ch1699.php>

### - Catalyse enzymatique :

**Protocole :** - Fermentation alcoolique : Dans un ballon de Wurtz, dissoudre un peu de levure de bière fraîche dans une solution aqueuse de glucose. Plonger le ballon dans un bain à 30°C et le relier à un tube plongeant dans de l'eau de chaux qui se trouble au bout d'un moment.

- Dans un tube à essais introduire du foie ou du navet broyé, verser la solution d'eau oxygénée et observer.

**Biblio. :** Mesplède et Saluzzo « 100 Manip de Chimie organique et inorganique » ; Terminale S, Bréal 2004, p.266.

## I.9. Suivi d'une cinétique

**(VERT)** Leçons concernées : 01 - (06) - 08 - 22 - 16 (rôle solvant sur cinétique, hydrolyse chlorure de tertiobutyle)

**Produits :**

- solution Iodure de potassium (1 et 0,1 mol.L<sup>-1</sup>)
- solution peroxodisulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> à 1 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)
- solution de diiode (1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)
- permanganate de potassium 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>
- acide oxalique 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>
- acide sulfurique 1 et 2 mol.L<sup>-1</sup>
- sel de Mohr (solide ou solution fraîche à 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)
- chlorure ou bromure de tertiobutyle
- acétone

**Matériel :** chronomètre, spectrophotomètre, cuves verre ou plastique, 4 béchers 250 ml, 5 petits béchers de 50 mL, éprouvettes 10 et 50 ml, ordinateur avec synchrochimie, 4 fioles jaugées de 100 mL et 2 de 50 mL + bouchons ou parafilm ; pipettes 5, 10, 20, 25 et 30 mL ; propipette, verre à pied poubelle ; conductimètre avec cellule de conductivité ; sabot de pesée ; spatule ; cristallisoir en pyrex ; plaque chauffante ; support élévateur ;

**Bibliographie :** Bréal « Chimie TS » 2002 p.55-56 ; Hachette Hélios « Chimie TS » 2002 p.44, 51 et 60 ; Hachette « Chimie TS » 2002 p.79 ; « 100 Manipulations de chimie » J. Mesplede et J. Randon, edt Bréal 2004 p. 199-206 ; F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p27 ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.84.

### \* Suivi spectrophotométrique de la cinétique de réaction des ions iodures avec les ions peroxodisulfates

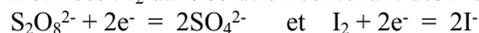
**Objectifs :** Suivi d'une cinétique de réaction, calcul de vitesse volumique, temps de demi-réaction, tracé des courbes de vitesse.

- **Etalonnage du spectrophotomètre :** Préparation des solutions diluées de diiode : par dilutions préparer à partir de la solution mère à 1 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> les solutions à 5 10<sup>-5</sup> ; 1,0 10<sup>-4</sup> ; 2,0 10<sup>-4</sup> et 2,5 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. La solution servant aux dilutions est la solution à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en K<sup>+</sup>+I<sup>-</sup>. Tracer la courbe d'étalonnage A = f(C) à 415 nm en mesurant l'absorbance des différentes solutions préparées. *Facultatif si on connaît la valeur de ε pour I<sub>2</sub> (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) à 415 nm.*

- **Suivi de la cinétique** de transformation d'un mélange de solutions aqueuses d'iodure de potassium et de peroxodisulfate de potassium. Pour cela on suit l'évolution de la concentration en diiode formée par spectrophotométrie. Régler le spectrophotomètre sur 415 nm et effectuer le réglage du zéro d'absorbance correspondant avec le solvant. Dans un bécher verser 15 mL de la solution d'iodure de potassium à 1 mol.L<sup>-1</sup>, ajouter et mélanger rapidement 5 mL de la solution de peroxodisulfate à 1 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, et introduire aussi rapidement que possible du mélange dans la cuve du spectrophotomètre et démarrer l'acquisition des données à 415 nm (mesure de l'absorbance toutes les 10 secondes pendant environ 15 à 20 minutes) sur Synchrochimie. Tracer la courbe donnant l'absorbance en fonction du temps, et avec le tableur tracer la courbe dérivée de A(t) = f'(t).

- **Traitement des données (cf exercice corrigé p.59 Bréal TS 2002 ; et p.70-74 Hachette TS 2002) :** Déterminer sur le graphe le temps où l'absorbance est égale A<sub>max</sub>/2 et en déduire le temps de demi réaction. Ecrire l'équation de la réaction. Quel est le réactif limitant ici ? Déterminer la relation entre l'absorbance et la concentration en diiode dans le domaine de concentration étudié (préciser les unités). Tracer la variation au cours du temps de la concentration en diiode. Quelle concentration de diiode obtient-on au bout d'un temps infini et au temps de demi-réaction ? Que représente la courbe dérivée de la fonction A(t) = f'(t) ? Expliciter le calcul. Exprimer la vitesse de réaction en fonction de la concentration en diiode ? Déterminer cette vitesse aux temps 1 et 5 minutes ? Vérifier par la méthode des tangentes et via le logiciel (si possible ?).

**Données :** I<sub>2</sub> dans solution contenant des I<sup>-</sup> en excès : formation ions complexes triiodure : I<sub>2</sub> + I<sup>-</sup> = I<sub>3</sub><sup>-</sup>



- **Influence d'un catalyseur : les ions Fe<sup>3+</sup>**

Mettre dans un bécher 14 mL de la solution d'iodure de potassium à 1 mol.L<sup>-1</sup> et 1 mL de sol de Mohr à 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, ajouter et mélanger rapidement 5 mL de la solution de peroxodisulfate à 1 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Introduire le plus rapidement possible dans la cuve du spectro. et démarrer l'acquisition des données à 415 nm (toute 5 s pendant 15 min). Malgré une concentration légèrement inférieure en ions iodures, la vitesse de réaction est augmentée. La valeur du potentiel du couple Fe(III)/Fe(II) est située entre celles des couples S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et I<sub>2</sub> / I<sup>-</sup> : le chemin réactionnel est modifié au profit de réactions plus rapides.

- **Influence de la concentration :** refaire en augmentant ou diminuant la concentration de KI. Il faut faire attention à toujours

avoir le même facteur limitant afin d'obtenir dans les différents cas toujours la même quantité de I<sub>2</sub> au final : seule différente le temps pour y arriver !

\* **Variante** : Décoloration de permanganate : régler la longueur d'onde du spectromètre sur 525 nm. L'acquisition se fera directement sur ordinateur. Dans un bécher de 50 mL, verser 10 mL d'acide oxalique à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 10 mL d'acide sulfurique 2 mol.L<sup>-1</sup>. Ajouter 10 mL de permanganate de potassium à 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et verser rapidement le mélange dans la cuve du spectromètre. Démarrer l'acquisition aussitôt. Le temps d'acquisition total : ordre d'une minute. Il peut être modulé par le choix de la concentration de l'acide sulfurique (un des catalyseurs de la réaction). Une concentration plus faible (1 mol.L<sup>-1</sup>) permet d'allonger le temps d'acquisition à 3 minutes. Un relevé manuel des données est alors possible. *Q: qu'entend t-on par autocatalyse dans le cas de cette réaction ? Quel est son principe ?*

**Variante : iodure par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.239 ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale » Dunod 2000, p.267.

## \* Hydrolyse du bromure de tertio-butyle, suivi cinétique par conductimétrie ou par pH-métrie.

**Biblio** : « 100 manipulations de chimie générale et analytique », J. Mesplede et J. Randon, 2004, p. 209 (conductimétrie) ; F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.35 (pH-métrie). « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.71.

L'hydrolyse du chlorure ou du bromure de tertio-butyle est réalisée en utilisant un mélange eau/acétone jouant à la fois le rôle de solvant et de réactif. La réaction d'hydrolyse conduit à la formation d'acide chlorhydrique, totalement dissocié dans le solvant : la conductimétrie permet de suivre l'évolution de la quantité d'acide dans le mélange, les autres composés n'étant pas sous forme ionique. A température ambiante, mettre 1g de chlorure de tertio-butyle et 30 mL d'acétone. Ajouter 30 mL d'eau et démarrer l'acquisition de la conductivité (toute les 10 s pendant 20 min.). Si la réaction présente un ordre 1 par rapport au chlorure de tertio-butyle, la conductivité doit suivre une loi de type :  $\sigma = \sigma_{\max} (1 - \exp(-kt))$ .

Les mêmes mesures peuvent être réalisées à chaud ou à froid dans la glace, afin de pouvoir observer l'effet température sur la cinétique.



**Influence de la constante diélectrique du milieu réactionnel** : Recommencer la même manipulation en utilisant 40 mL d'eau et 20 mL d'acétone. Déterminer expérimentalement la nouvelle constante de vitesse, et la comparer avec la précédente. Le carbocation (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup> étant plus stable lorsque le milieu est plus riche en eau, la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le milieu est riche en eau.

**Autre méthode** : Calcul de E<sub>a</sub> par pH-métrie à différentes températures : F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.40.

### **Variante études cinétiques :**

- dismutation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale » Dunod 2000, p.280 ; « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p.200.
- ions complexes du fer : « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p.101.
- Hydrolyse vert de malachite (milieu acide et basique) : « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p.150 et 157.
- saponification acétate d'éthyle : « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p.169.
- iodation de l'acétone : « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p.177.
- réduction hexacyanoferrate par acide ascorbique : « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck, 2015, p.211.
- Transformation de cristal violet en milieu basique suivi par spectroscopie ("TP commentés de Chimie inorganique et générale », F. Brenon-Audat et al., 2001, Dunod, p.235)
- Estérification : suivi cinétique avec et sans catalyseur acide, par trempe puis dosage acide-base de l'acide formé (« Expériences de la famille acide-base » D. Cachau Herreillat, De Boeck, 2005, p.168).