



Préparation AGREGATION de Physique

TRAVAUX PRATIQUES de CHIMIE

2018-2019

Chimie Générale

Partie 2 : Séances janvier à février 2019

Pascale PRUDENT

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

Version janvier 2019 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 18 "Solides cristallins (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 Pb^{2+} et 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 Cl^- avec nitrate d'Ag et mise en évidence 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 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 janvier à février 2019) :

CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES (CONDUCTIMÉTRIE, PH-MÉTRIE, POTENTIOMÉTRIE) ; SYNTHÈSES INORGANIQUES ; CATALYSE ; PILES & ACCUMULATEURS ; ELECTROLYSES ; COURBES I/E ; CHIMIE DURABLE ; MÉLANGES BINAIRES ; ASPECTS THERMIQUES.

2.1. Conductimétrie : conductimètre capteur électrochimique, titrage par étalonnage (sérum physiologique), titrage par précipitation (SO_4^{2-} par 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 Na^+Cl^- (0,1 et 0,01 mol.L⁻¹)

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^{ère}S 2005, p. 79.

Préparer des solutions de concentrations différentes en NaCl (0,1, 0,01 et 0,005 mol.L⁻¹). 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 Na^+Cl^- (0,1 et 0,01 mol.L⁻¹) (500 mL)

- Sérum physiologique

- Solution K^+Cl^- (0,01 mol.L⁻¹) (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^{ère} 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 ρ = 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 Ω^{-1} ou S (siemens) et γ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

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 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 K^+Cl^- . Exemple conductivité γ en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ d'une solution de K^+Cl^- à 0,01 mol.L⁻¹ 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 : Fe^{2+} , 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 $\lambda_{0,i}$: 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 ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	NH ₄ ⁺	CH ₃ NH ₃ ⁺	Ag ⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
mS.m ² .mol ⁻¹	35	5	7,3	12,7	7,4	5,9	6,2	11	20
ions	OH ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	IO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
mS.m ² .mol ⁻¹	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.

- **Étalonnage 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⁺+Cl⁻ appropriée.

- **tracé d'une courbe d'étalonnage** : en partant de la solution de Na⁺+Cl⁻ disponible (0,01 mol.L⁻¹), 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⁻¹ ; 0,002 mol.L⁻¹ ; 0,005 mol.L⁻¹ ; 0,007 mol.L⁻¹. Mesurer les conductivités des différentes solutions (0 mol/L ; 0,001 mol.L⁻¹ ; 0,002 mol.L⁻¹ ; 0,005 mol.L⁻¹ ; 0,007 mol.L⁻¹ ; 0,01 mol.L⁻¹) et aussi 0,1 mol.L⁻¹, 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⁻¹) (ou à défaut nitrate de baryum)
- eau minérale concentrée en sulfates = Contrex ou Hépar
- solution K⁺+Cl⁻ 0,1 mol.L⁻¹ et 0,01 mol.L⁻¹ pour conductimètre
- sérum physiologique
- solution AgNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹

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⁻ par Ag⁺ («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⁻¹).

* Dosage du Destop par conductimétrie

(ROSE) Leçons concernées : 07 - 11 - 14

Produits :

- Destop®
- solution H⁺+Cl⁻ (0,1 mol.L⁻¹)
- variante : lait + soude 0,1 mol.L⁻¹
- solution K⁺+Cl⁻ 0,1 et 0,01 mol.L⁻¹ 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^{ère} S 2001, p. 143 ; Hachette Hélios 1^{ère} 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⁻¹ 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^{ère} S 2001, p. 143

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

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

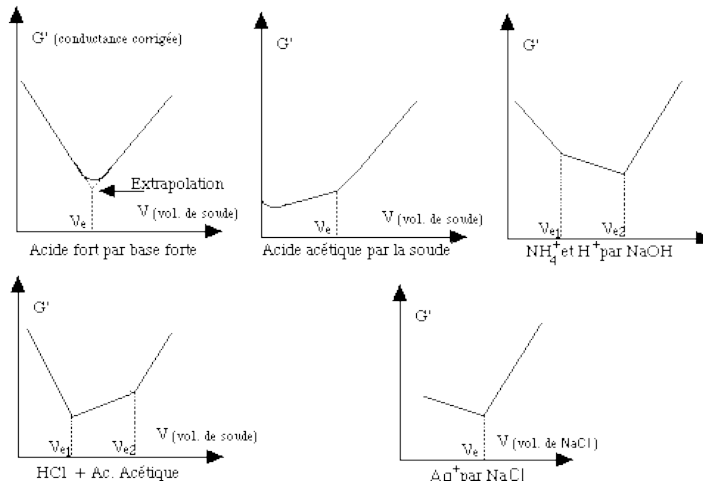
Rappel :

Un dosage acide/base fait dans un premier temps disparaître des ions H⁺ (jusqu'à l'équivalence), puis apparaître des ions HO⁻, 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⁻¹ par ~10ml de soude à 0,1 mol.L⁻¹), 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⁺+Cl⁻ (0,1 mol.L⁻¹)
- solution K⁺+Cl⁻ 0,1 et 0,01 mol.L⁻¹ pour étalon conductimétrique
- acide formique (0,01 et 0,005 mol.L⁻¹)
- solution Ag⁺.NO₃⁻ (0,05 mol.L⁻¹)
- solution K⁺, IO₃⁻ (0,05 mol.L⁻¹)
- ou si pas d'iodate, alors sulfate de calcium, CaSO₄ 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 K_s et K_a (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 !

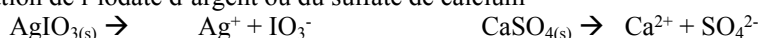
- **mesure de la conductivité** : mesurer la conductance d'une solution d'acide formique de concentration $C_0 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. Elle peut s'exprimer en fonction de la concentration C en ions : $G = k C (\lambda_{0, \text{H}^+} + \lambda_{0, \text{HCOO}^-})$ ou si on mesure directement γ alors $\gamma = C (\lambda_{0, \text{H}^+} + \lambda_{0, \text{HCOO}^-})$. Calculer C , puis K_a ; avec à 25°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 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 (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 :

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

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 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°C ; $K_{s\text{AgIO}_3(\text{s})} = 3,1 \cdot 10^{-8}$ à 25°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 (PbI_2) et p.258 ($\text{Ca(IO}_3)_2$)

2.2. Acide/Base : Titrages acide/base direct et indirect + Précipitation et pH: Influence pH sur précipitation (suivi et calcul Ks) – Ks iodate de Baryum + Potentiométrie : Capteur électrochimique - Dosages (Fer/Cérium et halogénures par Ag⁺) + **Titration Redox (Winkler)**

- Acide/base

(VERT) Leçons concernées : 07 - 11 - 14 – 21

- Produits :**
- Phénophtaléine, BBT, Hélianthine, vert de bromocrésol
 - eaux minérales (Evian ou Contrex)
 - solution de carbonate de sodium Na₂CO₃ (10⁻² mol.L⁻¹)
 - solutions d'acide chlorhydrique (0,01 et 0,1 et 0,025 mol.L⁻¹)
 - solutions de soude à 0,05 et 0,1 et 1,0 mol.L⁻¹
 - 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.

* **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 CO₃²⁻ (dibase faible), choisir les indicateurs colorés à utiliser (Phénophtaléine et vert de bromocrésol). Puis, doser 50 mL de la solution de 2Na⁺+CO₃²⁻ (0,01 mol.L⁻¹) par une solution d'acide chlorhydrique HCl (C_A=0,01 mol L⁻¹). Afin de ne pas brouiller les couleurs de virage, on prendra soin de ne mettre le 2nd 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 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 mol.L⁻¹ d'ions H₃O⁺ 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 mol.L⁻¹ d'ions H₃O⁺ nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de vert de bromocrésol.

Données : H₂CO₃/CO₃²⁻: pK₁ = 6,4 ; pK₂ = 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 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 mol.L⁻¹ par pH métrie.

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 Na_2CO_3 , l'hydrogénocarbonate de potassium anhydre 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 CO_2 se fait par chauffage à reflux ou par aspiration sous vide. Etalonner le pHmètre puis doser 10 mL de la boisson décarbonatée 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.

- Précipitation et pH :

* Influence pH sur équilibre de précipitation : suivi pH-métrie et calcul Ks

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

Produits : - solution chlorure d'aluminium AlCl_3 ou nitrate d'aluminium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution de soude à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

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

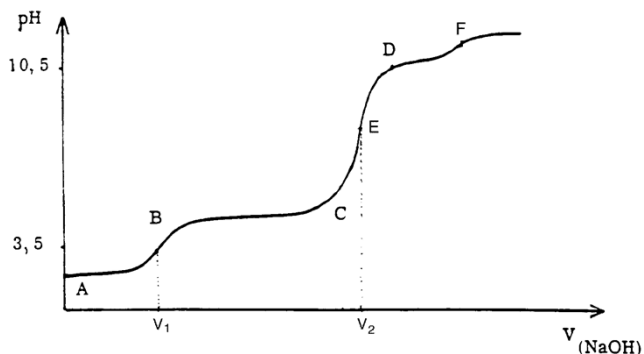
Bibliographie : "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu de Buchère, Dunod, 2012, p. 82

Variante : pKs PbI_2 et CaI_2 : « Experience 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, est très peu soluble. Si à une solution d'ions Al^{3+} on ajoute des ions HO^- , le produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est atteint et il y a précipitation : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$

Dans cette réaction, $\text{Al}(\text{OH})_3$ est la base conjuguée de l'acide Al^{3+} . On se propose d'étudier la variation du pH au cours de cette précipitation, et de déterminer la concentration en ions Al^{3+} de la solution ainsi que le pKs de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

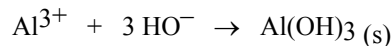
Pour cela on verse à l'aide d'une burette de la soude environ $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, par petites quantités successives, dans une solution acide d'aluminium environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure le pH après chaque addition de soude et l'on trace la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ ainsi que la dérivée $d\text{pH}/dV$.



* De A à B, on "neutralise" progressivement l'acidité de la solution ; le pH augmente, la molarité en 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 Al^{3+} en solution :



Les ions 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 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 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^e palier est le 1/3 de celle du 1^{er} palier puisque la réaction de dissolution ne fait intervenir qu'un seul ion HO^- .

Protocole :

- * Dans un bécher de 250 mL, mettre 10 mL de la solution de 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_{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 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$, pH_p , calculer le K_s et le $\text{p}K_s$ de $\text{Al}(\text{OH})_3$. On considère que lorsque $\text{Al}(\text{OH})_3$ commence à précipiter, la concentration en Al^{3+} est encore égale à la concentration initiale dans le bécher ($n_{\text{Al}} \text{ initial}/V_t$). 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 Al^{3+} à un pH supérieur à pH_p .

* Ks de l'iodate de Baryum

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

Produits :

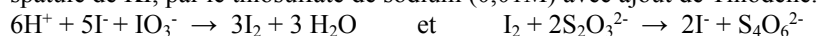
- Nitrate de Baryum à 0,1 mol.L⁻¹
- Iodate de potassium à 0,1 mol.L⁻¹
- KI solide
- Thiodène
- Thiosulfate de sodium 0,01 mol.L⁻¹
- solution HCl à 1 mol.L⁻¹
- solution sulfate de sodium à 0,05 mol.L⁻¹

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 K_s de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$ avec les concentrations précédentes dans le filtrat saturé. $\text{p}K_s$ théorique = 8,9.

- **Potentiométrie** : Capteur électrochimique - Dosages (Fer/Cérium et halogénures par Ag^+) + **Titration Redox (Winkler)**

* Potentiomètre : capteur électrochimique

(VERT) Leçons concernées : 07 – 11

Produits :

- solutions de Cu (CuSO_4) à 0,1 M
- solution AgNO_3 à 0,1M
- sel NaCl
- solutions de soude et de HCl à 0,01 mol.L⁻¹
- solution $\text{KNO}_3(\text{aq})$ 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⁻¹). Réaliser des demi-piles avec ECS (avec allonge pour Ag^+) 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 :

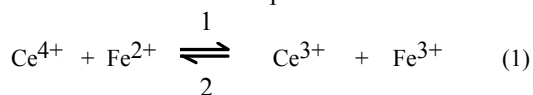
- Sel de Mohr en poudre $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$
- acide sulfurique H_2SO_4 à 1 mol.L^{-1}
- Orthophénantroline ferreuse (si possible à environ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$)
- solution de cérium IV à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée avec acide sulfurique (1 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 HNO_3 à 2 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° 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 : $K = 10^{15,5}$.

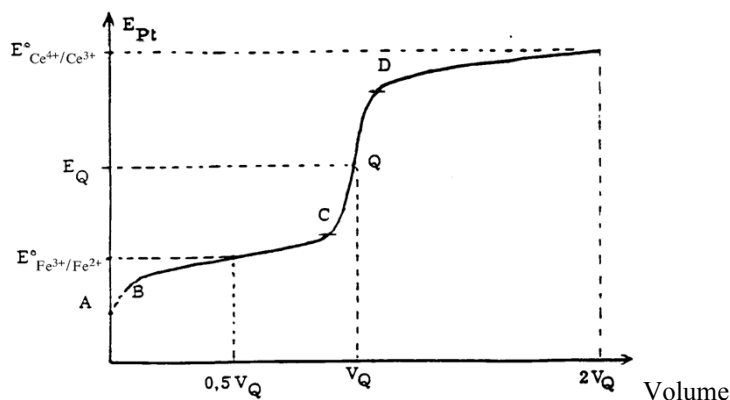
Dans une solution contenant des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{2+} , le potentiel redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est donné par la formule de NERNST :

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

proche de $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ tant que l'une des molarités (Fe^{3+}) ou (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 Ce^{4+} dans une solution d'ions 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 Fe^{2+} . Le potentiel est mal défini (point A). Dès que l'on verse la solution d'ions Ce^{4+} , la réaction (1) a lieu : Ce^{4+} disparaît, il se forme Ce^{3+} et Fe^{3+} , la solution contient essentiellement les ions Fe^{2+} restant ainsi que les ions Fe^{3+} et 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 Ce^{4+} , il en est de même, et ceci tant qu'il y a des ions 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 Ce^{4+} qu'il n'en faut pour faire disparaître tous les ions Fe^{2+} , on est en présence d'une solution contenant les ions Ce^{3+} formés, les ions Ce^{4+} en excès, ainsi que des ions 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 Ce^{4+} égale à la quantité initiale de 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 Fe^{2+} de la solution initiale qui contient donc autant d'ions Fe^{3+} formés que de 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 Ce^{4+} (en excès) que d'ions 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 Ce^{4+} (placée dans la burette), $C_{\text{Fe}^{2+}}$ = molarité de la solution de Fe^{2+} (solution initiale), $V_{\text{Fe}^{2+}}$ = volume (exprimé en L) de la solution de 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_{ox} = nombre de fonctions "oxydant" de l'oxydant et f_{red} = nombre de fonctions "réducteur" du réducteur.

2- MANIPULATION :

On se propose de tracer la courbe de titrage des ions Fe^{2+} par une solution d'ions 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 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 Fe^{2+} et de Ce^{4+} environ 1 mol.L^{-1} en acide sulfurique. Dans ces conditions, les valeurs des E° 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 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 Fe^{2+} : elle est obtenue par dissolution dans l'acide sulfurique 1 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 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 mol.L^{-1} pour récupérer la totalité des cristaux ; compléter avec de l'acide sulfurique 1 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'orthophénantroline 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 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 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 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 Fe^{2+} ou de Ce^{4+}

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

*** Dosage des halogénures par Ag^+ :**

Bibliographie : "**Des expériences de la famille Red-Ox**", D. Cachau-Herreillat 2007, p. 277 ; "La chimie expérimentale - I 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 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 NH_4NO_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

(ROSE) O₂ par Winkler : (01) - 04 - 07 - 21 (K_H de O₂ dans eau) - 24 - (28)

Produits :

- acide sulfurique 1 et 6 mol.L⁻¹
- Empois d'amidon et Thiodène
- pastille de soude + solution de soude NaOH concentrée (2 mol.L⁻¹)
- chlorure de manganèse (II) solide
- iodure de potassium solide

Matériel : 1 burette de 25 mL ; 1 agitateur magnétique + barreaux aimanté ; pipettes jaugées de 10 et 50 mL ; propipette ; verre à pied poubelle ; éprouvette graduée de 50 mL ; grand cristalliseur, erlen de 250 mL et son bouchon, 1 bécher de 400 ou 500 mL ; spatule et coupelles de pesée, papier pH.

* Dosage O₂ dissous par la méthode de Winkler

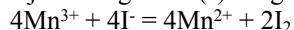
Bibliographie : «100 Manipulations de Chimie générale et analytique », J. Mesplède & J. Randon 2004, p. 101 ; "La chimie expérimentale - 1 chimie générale" J.F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq 2000, p. 77 ; "L'épreuve orale du CAPES de chimie", F. Porteu-deBuchère 2012, p. 251 ; « TS spécialité » Hachette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

Dans un grand cristalliseur poser l'erien 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 $4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Mn(OH)_3$ (précipité brun).

Transvaser très rapidement la totalité de l'erien 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 Mn³⁺ et Mn²⁺).

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⁻¹).

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 O₂ (L21).**

2.3. Synthèses inorganiques : CuCl - Complexes du Co et Cu - acides (borique) - Javel ou H₂ par électrolyse

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

Produits :

- Acide chlorhydrique HCl à 3, 6 et 12 mol.L⁻¹
- tournures de Cu
- CuCl₂ solide
- CuSO₄ solution à 0,1 mol.L⁻¹
- NH₄Cl solide
- NH₃ 12 M en compte goutte + NH₃ concentrée.
- CoCl₂·6H₂O solide
- éthanol technique et absolu.
- H₂O₂ 30% ou 110V
- acétone pissette
- Borax cristallisé
- Hélianthine + phénophtaléine + papier pH
- Solution Na⁺,Cl⁻ saturée
- Cyclohexane
- Solution KI à 0,1 mol.L⁻¹

- Acide sulfurique H_2SO_4 à 1 mol.L^{-1}

Matériel : 1 ballon pyrex de 250 mL ; réfrigérant et chauffe 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_2 (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_3 concentrée.

- **Variantes :** pour Cu : « *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre* », Girard F. & J., DeBoeck 2015, p.17 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) et p.34 (Cu_2O).

* Synthèse de complexes du Cobalt ou Cuivre

- **Synthèse et caractérisation de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$:** « *TP commentés de Chimie inorganique et générale* », F. Brenon-Audat et al., 2001, Dunod, p. 67. **Mode opératoire :** Dans béccher 250mL mélanger 25mL NH_3 conc. + 25g NH_4Cl , ajouter 8g CoCl_2 dissous dans 10mL eau. Ajouter peu à peu H_2O_2 30%. Placer béccher 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_4 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans le tube 1 verser qq gouttes d'acide chlorhydrique concentré (HCl, 12 mol.L^{-1}), agiter et observer la couleur. Dans le tube 2 verser qq gouttes de solution d'ammoniac concentré (NH_3 , 12 mol.L^{-1}), 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_3) = voir livre pages suivantes.

- **Variantes :** Synthèse et étude de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 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 ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$)... 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_2 (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 Verdagner « *L'oxydoréduction* » Ellipses1991 p.246-251 ; « *Des expériences de la famille REDOX* » D. Cachau-Herreillat, 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^+I^- , 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.

Ideé 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. **SnCl₂** « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.173 ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.267 (SnCl₂)

* 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⁻¹, 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 H₂ 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⁻¹ 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⁺/H₂ et O₂/H₂O) 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 O₂/H₂O 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 S₂O₈²⁻/SO₄²⁻ (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 O₂/H₂O et S₂O₈²⁻/SO₄²⁻. *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.

2.4. Catalyse

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

Produits :

- tartrate de sodium, en poudre
- solution tartrate double Na et K, environ 0,02 mol.L⁻¹
- solution Co²⁺+2Cl⁻, 1 mol.L⁻¹ ou sel de CoCl₂ (catalyseur)
- fil de platine

- solution de peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$, 10^{-2} mol.L⁻¹
- solutions de d'iodure de potassium KI, 10^{-1} ; $5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-2} mol.L⁻¹
- montage lampe sans flamme (éthanol, tortillon cuivre, DNPH)
- Alumine en poudre
- Ethanol
- Eau de Brome (test alcène)
- solution de sel de Mohr (Fe^{2+}) pour test environ 0,1 mol.L⁻¹
- solution de chlorure ferrique ($FeCl_3$) pour test environ 0,1 mol.L⁻¹
- _ solution de $S_2O_8^{2-}$ peroxydisulfate de Na ($0,01$ mol.L⁻¹)
- _ solution de I^- (KI) ($0,01$ mol.L⁻¹)
- _ solution de Fe^{2+} (sel de Mohr) ($0,001$ mol.L⁻¹)
- _ solution de soude ($0,01$ mol.L⁻¹)
- _ solution eau oxygénée H_2O_2 (20 vol)
- _ sel de tartrate ($CHOH-COO^-$)₂
- _ navet ou foie de veau ;
- _ glucose ; levure de bière ;
- _ eau de chaux

Matériel:

- pinces en bois, tubes à essai en pyrex avec tubes à dégagement et support pour les tenir, 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, pistolet thermique ou autre système de chauffage, barboteur avec tube à essais pour DNPH, tuyaux à vide); montage four électrique avec alumine (chauffe ballon et ballon, four électrique avec tube en pyrex, barboteur avec tube à essai pour eau de Br, flacon de garde...).
- 3 béchers, tubes à essai ; verre à pied poubelle ; éprouvette graduée de 50 mL ; pipettes pasteur ; tubes à essai ; mortier ; couteau ; ballon de Wurtz ; verre à pied ou tube à essais ; bain marie à 30°C ; tube à dégagement et flacon laveur 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 ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale » Dunod 2000, p.278.

- Catalyseur :

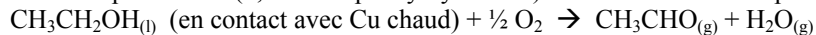
Catalyse homogène : Placer dans 3 béchers 25 mL de K^+I^- à 10^{-1} mol.L⁻¹ et 10 mL de $S_2O_8^{2-}$, 10^{-2} mol.L⁻¹. Ajouter quelques gouttes d'une solution de sel de Mohr fraîchement préparée dans le premier bécher, quelques gouttes d'une solution de chlorure ferrique dans le second, et rien dans le troisième. Observer la vitesse d'apparition du diode formé. (*F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.31*)

Variante: Dans un bécher de 250 mL, verser 50 mL d'une solution de tartrate double de sodium et de potassium à $2 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Placer sur une plaque chauffante. Lorsque l'ébullition est obtenue, **cesser le chauffage et retirer le bécher du point de chauffage**. 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 :



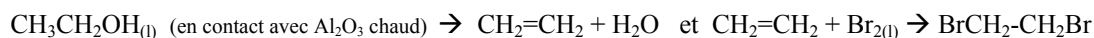
Catalyse hétérogène : - H_2O_2 et fil de Pt : décomposition eau oxygénée $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$; la même réaction peut être catalysée par MnO_2 solide.

- 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).



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

- Catalyse sélective : dans atmosphère sans oxygène, éthanol chauffé sur alumine chaude (Al_2O_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 : $CH_3CH_2OH_{(l)} \text{ (en contact avec Cu chaud)} = CH_3CHO_{(g)} + H_{2(g)}$

- Catalyse Rédox :

Protocole : Dans deux bécher, verser les deux solutions de K^+I^- et $2Na^+S_2O_8^{2-}$ afin d'obtenir des quantités équivalentes en ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et iodure I^- dans chacun des 2 béchers. Dans le premier bécher seulement, verser deux gouttes de sel de Mohr (solution de Fe^{2+}). 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+} sur la cinétique de la réaction de réduction des ions $S_2O_8^{2-}$ par les ions iodure.

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.

Variante : 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.

Protocole : Dans un tube contenant 1/5 de H_2O_2 et 4/5 d'eau distillée, verser une pincée de tartrate. En l'absence de $Co^{2+}+2Cl^-$ il ne se passe rien. En présence de $Co^{2+}+2Cl^-$, on observe d'abord une coloration rose (complexe tartrato cobalt II) puis un coloration verte (complexe tartrato cobalt III) et un dégagement gazeux (CO_2). Puis, de nouveau, une coloration rose apparaît. On augmente encore la vitesse de réaction en chauffant légèrement.

- 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 $30^\circ C$ 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 » Bréal 2004, p.266.

2.5. Demi-piles et Piles - Classification électrochimique des métaux - Accumulateur au Pb - Corrosion

- Piles et Accumulateur

(ROUGE, acides concentrés) Leçons concernées : 11 - 27 - 26

Produits :

- métaux : lames Fe, Pb, Ag, Zn ; 2 lames de Cu, et limaille de fer, tournure de Cu
- Solutions : ions Fe^{2+} ($FeSO_4$), Zn^{2+} ($ZnSO_4$), Pb^{2+} , Ag^+ (à, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en ion métallique)
- Solutions de sulfate de cuivre $CuSO_4$ à $0,1$ et 1 mol.L^{-1}
- solution d'ammoniac NH_3 concentré et à 1 mol.L^{-1}
- solutions de soude $NaOH$ concentrée (1 et 2 mol.L^{-1} et plus)
- solution KNO_3 ou NH_4NO_3 saturée (pour pont salin) ou ponts salins en verre
- solutions acide sulfurique concentrées (1 et 6 mol.L^{-1})
- solutions de Cu ($CuSO_4$) à $0,1 \text{ M}$
- solution $AgNO_3$ à $0,1M$
- solutions de soude et de HCl à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$
- solution $KNO_3(aq)$ saturée

Matériel : 10 béchers de taille moyenne (100 mL), support et pinces pour les lames métalliques, spatules ; tulipe avec support et coton ; thermomètre en verre; 2 voltmètres électroniques ; fils électriques ; pinces croco. ; électrode au calomel saturé (ECS) avec support + allonge pour électrode ECS ; verres à pied poubelle ; ponts salins ; montage pile Leclanché et montage pile alcaline (si disponible). Bécher de 100 mL ; 2 plaques de plomb ; voltmètre et ampèremètre ; fils électriques ; pinces crocodiles ; générateur de courant ou chargeur de batterie ; petite ampoule ou LED ; électrodes Ag, Cu, Pt ; millivoltmètre/pH-mètre + 10 béchers moyens + 3 fioles jaugées de 50 et 100 mL + pipettes jaugées 5 , 10 et 20 mL + 1 agitateur magnétique chauffant + barreau aimanté ; entonnoir avec support + papier-filtre ; éprouvette graduée 20 mL ; tubes à essais avec support ; pince en bois.

Bibliographie : Hachette 1ère S, éd 1998, p.131 ; Hachette 1ère S, éd 2001, p.123 ; Hachette TS 2002, p.206-223 ; Souil tome 1 Bréal 1996 p.155-158 ; Nathan TS 2002 p.21,1-217 ; **"Montages de chimie inorganique et générale" F. Brénon-Audat et al. 2003, p.123-132.**

* Couple REDOX : métal et ion métallique - classification électrochimique métaux

«Des Expériences de la famille Redox» Cachaut-Herreillat D. 2007, p.166 ; « La chimie expérimentale - chimie générale» Le Maréchal et Nowak-Leclercq, Dunod 2000, p.48-56 ;

Pour toutes les expériences, noter tout (dépôt, couleur...) et écrire les réactions. Décaper correctement les lames métalliques si nécessaire (tampon vert + toile émeri) !

- Dans une solution de Cu^{2+} , plonger une lame de Zn. Observer.

- Dans la tulipe munie d'un tampon de coton au fond, mettre de la limaille (pas de poudre) de fer, verser la solution de Cu^{2+} en mesurant la température (attention pas de thermomètre métallique !). Observer et sur la solution résultante tester la présence de Fe^{2+} .

- Dans une solution de Zn^{2+} , puis de Ag^+ , puis de Fe^{2+} mettre Cu en tournure. Observer

- Dans une solution de Zn^{2+} , mettre du Fe et dans une solution de Fe^{2+} du Zn. Observer.

- Dans une solution de Pb^{2+} mettre du Fe et dans une solution de Fe^{2+} du Pb. Observer.

- Dans une solution de Cu^{2+} mettre du Pb et dans une solution de Pb^{2+} du Cu. Observer.

Classer les couples en fonction des résultats suivant un axe. Proposer des tests pour vérifier la présence de certains cations en solution.

* Potentiel REDOX et demi-piles : métal dans une solution de ces propres ions.

«Des Expériences de la famille Redox» Cachaut-Herreillat D. 2007, p.193, 196 ; « La chimie expérimentale - chimie générale» Le Maréchal et Nowak-Leclercq, Dunod 2000, p.56-62 ; «100 Manip de Chimie générale et analytique» Mesplède et Randon, Bréal 2004, p.137, 143 ; "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012, p.168, 172, 176

On dispose des solutions suivantes : $\text{Fe}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Cu}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Zn}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$ à 0,1 mol.L⁻¹ en cations métalliques ; ainsi que des lames ou des fils de Cu, Zn et Fe. Pour chacun des éléments considérés constituer une demi-pile en plongeant la lame métallique dans la solution du cation correspondant. Mesurer la différence de potentiel ΔE entre la lame métallique et la ECS. D'après l'équation de Nernst on sait que $\Delta E = E^\circ_{\text{Mn}^n/\text{M}} + (0,06/n) \log[\text{M}^{n+}] - E_{\text{ECS}}$ avec $E_{\text{ECS}} = 0,245$ Volt.

Placer les divers couples à partir des mesures de ΔE et comparer par rapport à la classification précédente. Calculer alors les E° des couples et comparer aux valeurs théoriques.

Remarque = on peut ajouter le cas du couple Ag^+/Ag .

Données : E° en volt : pour $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,799$ V ; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,440$ V ; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,763$ V ; $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,337$ V.

* Application aux piles.

Biblio : « La chimie expérimentale - chimie générale» Le Maréchal et Nowak-Leclercq, Dunod 2000, p.190 ; « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck 2015, p.64 ; «Des Expériences de la famille Redox» Cachaut-Herreillat D. 2007, p.210, 214, 217 ; «100 Manip de Chimie générale et analytique» Mesplède et Randon, Bréal 2004, p.144, 145 ; "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012, p.180

* Prendre les deux demi-piles Cu et Zn réalisées précédemment, et les relier par un pont salin. Mesurer ΔE entre les 2 lames (en branchant la borne COM au zinc).

Faire le schéma du montage, écrire les réactions, noter ΔE (assimilée à la fem dans ce cas) et expliquer le fonctionnement des piles. Que pensez vous de l'influence des concentrations des solutions sur la fem de la pile ?

Cette pile correspond à la Pile Daniell : Pile saline réalisée en 1836, ne présente pas de polarisation.

(-) $\text{Zn}_{(s)}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}_{(s)}$ (+) . Bilan : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

* Si disponible observer et mesurer ΔE pour la Pile Leclanché : Pile saline utilisant un dépolarisant (MnO_2) empêchant le dégagement de H_2 par formation de $\text{MnO}(\text{OH})$.

(-) $\text{Zn}|\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}, \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}||\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}, \text{MnO}_2/\text{C}(+)$; Bilan : $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{MnO}(\text{OH})$

* Si disponible observer et mesurer ΔE pour la Pile alcaline :

(-) $\text{Zn}/\text{ZnO}, \text{KOH}_{(\text{aq})}||\text{KOH}_{(\text{aq})}, \text{MnO}_2/\text{C}(+)$; bilan : $\text{Zn} + 2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2 \text{MnO}(\text{OH})$

* Pile de concentration :

La pile: (-) $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$ dilué || $\text{Cu}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$ concentré | $\text{Cu}(+)$ est l'exemple classique de pile de concentration ionique. Elle débite dans le sens menant le système vers l'équilibre, c'est -à -dire l'égalité des concentrations.

Plonger 2 lames de Cu dans un bécher contenant une solution de Cu^{2+} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et mesurer la fem. Puis dans 2 béchers reliés par un pont salin placer des lames de Cu mais en contact avec une solution de Cu^{2+} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bécher et à 1 mol.L^{-1} dans l'autre. Mesurer la fem et conclure.

Toutefois, la différence de potentiel théorique attendue n'étant que de 0,03V, il peut s'avérer plus commode de réaliser la pile : (-) Ag | AgCl saturé || Ag^+ , NO_3^- 0,1 mol.L⁻¹ | Ag (+). Il sera également possible de déterminer dans ce cas le K_s de $\text{AgCl}_{(s)}$.

* Modification de la tension par variation de concentration : par formation de précipité ou de complexe.

Réaliser la pile suivante : $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (0,1 \text{ mol L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+} (0,1 \text{ mol L}^{-1}) \mid \text{Cu}$
(1) (2)

Mesurer la fem (borne Com reliée au Zn). Puis dans le becher (2) on ajoute des ions OH^- (ajout de soude, et précipitation $\text{Cu}(\text{OH})_2$, puis formation complexe) puis on ajoute un peu de solution d'ammoniac NH_3 . Ensuite dans (1) on ajoute OH^- puis un excès de OH^- et on note la variation de E dans chaque cas. Conclusion.

VARIANTE = expérimentation avec pile à combustible, voir chapitre à venir !

* Accumulateur au Pb

Voir = "L'épreuve orale du Capes de Chimie" F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012, p. 201-206 ; « La chimie expérimentale - chimie générale » Le Maréchal et Nowak-Leclercq, Dunod 2000, p.201 ; « 100 Manip de Chimie générale et analytique » Mesplède et Randon, Bréal 2004, p.153 ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.271.

Objectifs : réaliser un accumulateur simplifié au plomb, déterminer sa fem et montrer qu'il peut débiter un faible courant après une mise en charge. Placer dans le bécher de 100 mL les 2 plaques de plomb décapées, parallèles et écartées d'environ 2 cm, introduire l'acide sulfurique concentré. Relier en série avec l'ampèremètre et le chargeur et placer le voltmètre en parallèle aux bornes des plaques. Laisser l'électrolyse sous 6 volts pendant 30 min à une heure. On observe des dégagements gazeux au niveau des 2 plaques (électrolyse de l'eau : $\text{H}_{2(g)}$ au pôle (-) et $\text{O}_{2(g)}$ au pôle (+)). Puis en fonctionnement en générateur : débrancher l'alimentation et mesurer la ddp aux bornes des 2 plaques. Brancher une ampoule aux bornes des plaques et constater qu'elle brille pendant une courte durée.

Remarques : Lors de la charge, le plomb à la borne (-) n'est pas modifié, mais celui au (+) l'est superficiellement. L'oxygène transforme in situ le Pb en l'un de ses oxydes (PbO ou Pb_3O_4 ou PbO_2). On crée ainsi un accumulateur primitif. Réactions de décharge qui est l'inverse de la charge : $\text{Pb}_{(s)} + \text{PbO}_{2(s)} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$

- Corrosion

(Rose car acide concentré) Leçons concernées : (11) - 24 - 26 - 27 - (29)

Produits : - solution d'électrolyte : dissoudre à chaud dans 100 mL de solution de chlorure de sodium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$: 3g agar-agar ; 5ml $3\text{K}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; 1ml de phénophtaléine ; OU dans 100 mL d'eau dissoudre à chaud 3 g de NaCl + 1g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 3g d'Agar-agar + 2 ml de phénophtaléine.

- Agar-agar
- Phénophtaléine
- Solution de $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ à 3% (au moins 500 mL)
- NaCl en poudre
- Glace
- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solide
- paraffine + paille de fer

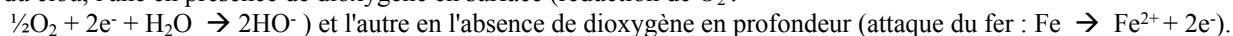
Matériel : Bécher de 100 mL ; 2 plaques de plomb ; voltmètre et ampèremètre ; fils électriques ; pinces crocodiles ; générateur de courant ou chargeur de batterie ; petite ampoule ou LED ; plusieurs petits clous en fer (au moins 5), fil de cuivre, papier alu ou ruban de zinc ; plaque chauffante ; 2 milliampèremètres ; pipettes pasteur ; 2 cristallisoirs ; verre à pied poubelle ; 3 boîtes de Pétri ; 3 lames de fer ; 2 ponts salin ; 1 lame de zinc ; fils et pinces croco. ; un grand clou en fer ; un grand tube à essais ; toile émeri ; 5 tubes à essai avec bouchon.

Bibliographie : Mesplède et Randon « 100 Manip de Chimie générale et analytique, CAPES et AGREG » Ellipses 2001, p.199 ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale –Capes et Agreg » Dunod 2000 p.201-205 ; Souil tome 1 Bréal 1996 p.111 ; **Sarrazin et Verdagner « L'Oxydoreduction » Ellipses 1991 p. 208-282 et 289-299** ; Hachette Tle Spé. 2002, p.213 ; Souil tome 2 Bréal 1997 p. 185-188 ; Ficheux et al. « Exposés de chimie prépa. aux épreuves orales » Ellipses 2000 leçon C12 p.136-150 ; Defranceschi « 144 manipulations de chimie générale et minérale » Ellipses 1990 p.96-100 ; F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p. 201-206. **D. Cachau-Herreillat "Des expériences de la famille Red-Ox", 2007 p.156-160** ; B. Fosset et al. "Chimie physique expérimentale" Herman, 2000 p.252-255 ; F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p. -192

- Pile d'Evans : influence de la pression partielle en oxygène (p_{O2}) ; influence de température

Piles de corrosion : de telles piles peuvent être constituées de 2 pièces métalliques de nature différente : Fer-cuivre sur une tuyauterie, bronze-acier entre hélice et coque d'un navire. La présence d'impuretés à la surface d'un métal peut jouer le même rôle.

Exemple de pile de corrosion : la pile d'aération d'Evans. Ce type de pile apparaît lorsqu'une pièce métallique homogène est immergée dans une solution qui présente une concentration d'oxydant non uniforme. Elle explique le phénomène de corrosion en milieu marin. Dans un grand tube à essai disposer quelques cristaux d'hexacyanoferrate (III) de potassium (Fe(CN)₆K₃) versé délicatement la solution de Na⁺+Cl⁻ (3%) suffisamment pour que le clou en fer (décapé) plonge au 2/3 puis ajouter quelques gouttes de phénophtaléine sans agiter. Observer les réactions électrochimiques au niveau des 2 parties du clou, l'une en présence de dioxygène en surface (réduction de O₂ :



Voir = B. Fosset et al. "Chimie physique expérimentale" Herman, 2000 p.252-255.

- **Piles de température** : Dans 2 béchers contenant une solution de NaCl (3%) additionnée de phénophtaléine et de d'hexacyanoferrate, introduire une lame de fer décapée. Plonger l'un des bécher dans un bain de glace et l'autre dans un bain marie à 70°C. Relier les 2 béchers par un pont salin et brancher un milliampèremètre (le sens du courant indique la polarité des plaques). Observer et interpréter.

- Phénomènes de corrosion et protection :

* *phénomènes d'écrouissage* : boîte de Pétri avec clou fer décapé droit et un autre tordu plusieurs fois au même endroit, placés dans une boîte de Pétri et recouvert du mélange électrolyte chauffé pour qu'il soit liquide (agar-agar + NaCl + hexacyanoferrate + phénophtaléine). On laisse reposer pour que le mélange prenne en masse. Et après plusieurs dizaines de minutes on observe.

* Dans une boîte de Pétri placer un clou entouré d'un fil de cuivre, et un autre clou entouré d'une feuille de zinc ou d'aluminium. Recouvrir du mélange électrolytique. Attendre et observer.

* *Protection cathodique par anode sacrificielle* : Dans un bécher contenant une solution de Na⁺+Cl⁻ (3%) additionnée d'hexacyanoferrate, placer une lame de zinc et une lame de Fer décapées parallèles et proches l'une de l'autre. Brancher un milliampèremètre entre les 2 plaques. Observer et déduire le sens du courant et les réactions aux électrodes.

* Dans tubes à essais bouchés, tests paille de fer + eau distillée ou eau salée, eau désaérée avec film étirable et paraffine en surface, ou rien..... (cf. Ficheux et al.).

Que pouvez vous dire concernant les différents moyens de protection contre la corrosion ?

Voir : D. Cachau-Herreillat "Des expériences de la famille Red-Ox", 2007 p.156-160 ; F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p. 290-293 ; « Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Girard F. & J., DeBoeck 2015, p.55

2.6. Electrolyses : CuBr₂, électrolyse type - Electrolyse de l'eau - Electrolyse NaCl : rôle des surtensions, intérêt industriel - Electrolyse à anode soluble - Dépôt électrolytique : anodisation de l'aluminium et électrozingage

(VERT) Leçons concernées : 05 - (24) – 25 – 26 – 27 - 29

Produits :

- _ solution de sulfate de cuivre (CuSO₄) à 0,1 mol.L⁻¹ acidifiée par acide sulfurique.
- _ solution de sulfate de zinc (ZnSO₄) à 0,1 mol.L⁻¹ acidifiée par acide sulfurique.
- _ solution de bromure de potassium (KBr) à 0,1 mol.L⁻¹
- _ cyclohexane
- _ eau distillée
- _ acide sulfurique 1 mol.L⁻¹
- _ solutions de chlorure de sodium (NaCl) à 1 mol.L⁻¹ et saturée.
- _ phénophtaléine
- _ indigo ou encre bleue, ou papier imbibé de solution de K⁺+I⁻ + empois d'amidon

- _ solution de chlorure d'étain (SnCl_2) acidifié par acide chlorhydrique (environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ à 1 mol.L^{-1})
- _ cyclohexane
- _ acétone (pour nettoyage)
- _ solution de soude à 5 mol.L^{-1}
- _ solution d'acide nitrique à 1 mol.L^{-1}
- _ solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1}
- _ solution d'ammoniaque à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- _ rouge d'Alizarine à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ou éosine
- _ solution de chlorure de zinc (50 g.L^{-1})
- _ solution de chlorure d'ammonium (100 g.L^{-1})

Matériel :

- tube électrolyseur en U ; support avec pince et noix pour le tube en U ; générateur de tension continue ; 2 électrodes de graphite avec supports pour placer dans tube en U ; verre à pied poubelle ; 2 milliampèremètres-millivoltmètres ; fils électriques et pinces crocodiles ; 2 tubes à essai ; pipettes Pasteur. électrolyseur à électrodes de platine, générateur de courant continu, 2 tubes à gaz à parois épaisses et gradués, un voltmètre ; un ampèremètre ; un verre à pied poubelle ; fils électriques et pinces crocodiles.
- 2 tubes en U à électrolyse, générateur de courant continu, un petit tube à gaz, un voltmètre ; un ampèremètre ; un verre à pied poubelle ; fils électriques et pinces crocodiles ; 2 électrodes de graphites avec bouchons support pour placer aux extrémités du tube en U et comprenant des petits tubes à dégagement.
- béccher de 250 mL ; alimentation électrique contrôlée ; fils électriques et pinces crocodiles ; électrodes de cuivre (plusieurs fils de cuivre fin) et électrodes de graphite ; lampe ou ampoule ; verre à pied poubelle ; support pour fixer les électrodes dans le béccher ; 2 multimètres.
- 5 béchers, alimentation électrique contrôlée ; fils électriques et pinces crocodiles ; ampoule ; plaques d'aluminium ; plaque chauffante ; 2 multimètres ; support pour les électrodes ; 1 plaque de zinc et 1 plaque d'acier, toile émeri et tampon « vert ».

* Electrolyse de CuBr_2

Bibliographie : Hachette TS 2002 p.228 ; Bréal TS 2002 p.213 ; Nathan TS 2002 p.228-230 ; «Des Expériences de la famille Redox» Cachaut-Herreillat D. 2007, p.170

Protocole :

Faire un mélange de mêmes volumes des solutions de $\text{K}^+ + \text{Br}^-$ et $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ (25 mL avec une éprouvette graduée), en remplir le tube en U et introduire une électrode de graphite à chacun des côtés du tube. Relier les électrodes aux bornes du générateur avec un ampèremètre en série et un voltmètre en parallèle. Appliquer une tension au moins égale à la valeur théorique pour laquelle l'électrolyse doit avoir lieu. A partir de $0,74 \text{ V}$ on doit observer un léger courant, mais il faut aller au-delà et attendre 10 min pour constater les résultats au niveau des électrodes.

Pour quelle tension appliquée l'électrolyse est théoriquement possible ?

On donne $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} = 1,09 \text{ V}$.

Quels sont les produits attendus au voisinage de chaque électrode ? Quel est le sens du courant ? Quelles sont les polarités des électrodes ?

Prélever du liquide en surface du côté de l'anode, l'introduire dans un tube à essai avec 1 mL de cyclohexane, et observer. Observer ce qu'il se passe aux deux électrodes, conclure et écrire les réactions.

Commentaires : C'est une expérience par laquelle un exposé sur l'électrolyse peut être introduit, car elle ne fait intervenir que les seules espèces en solution. Elle est donc facile à interpréter.

Pourquoi cette réaction ne se produit pas en l'absence de générateur ?

Variantes : **électrolyse de CuCl_2** Hachette Hélios TS 2002 p.164 ; Bréal TS 2002 p.222 ; électrolyse de KI : F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.193. ; « Florilège de chimie pratique », F. Daumarie et al., Hermann, 2002, p.267 (SnCl_2) ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale» Dunod 2000, p.173 ; Mesplède et Randon « 100 Manip de Chimie générale et analytique» Bréal 2004, p.161.

* 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. Cachaut-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^{-1} , 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.

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^{-1} 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^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) soit de $1,23 \text{ V}$, il faut appliquer une différence de potentiel supérieure à $2,0 \text{ V}$ pour que l'électrolyse se produise (le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est un couple lent). Toutefois, il ne faut pas dépasser la valeur d'environ $5,0 \text{ V}$ au risque de favoriser la cinétique du couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ ($E^\circ = 2,01 \text{ V}$).

Commentaires : Il faut savoir expliquer le rôle des surtension aux électrodes et la différence des cinétiques de réaction pour les deux couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$. *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.

Variante : Une variante permettant de caractériser l'existence d'une surtension aux électrodes consisterait à utiliser un béccher comme électrolyseur, une anode de graphite, des cathodes en platine, en fer et en plomb, un ampèremètre, et de noter suivant la cathode utilisée la tension permettant l'établissement d'un courant dans le circuit.

* 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-Herreillat, 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.

- Electrolyse NaCl

Remplir le tube en U avec la solution de chlorure de sodium, placer les électrodes avec les bouchons et tubes à dégagement. Du côté de la cathode : verser quelques gouttes de phénophtaléine et placer le petit tube à gaz au dessus du tube à dégagement. Du côté de l'anode : verser quelques gouttes d'indigo ou d'encre (diluée) ou de K^+/I^- et/ou placer le papier imbibé de K^+/I^- + empois d'amidon au niveau du tube à dégagement. Faire le branchement classique : générateur, voltmètre en parallèle et ampèremètre en série. Appliquer une différence de potentiel au moins égale à la différence théorique entre les deux couples. Observer et conclure sur les réactions se produisant aux électrodes. Relier ces observations aux phénomènes de surtensions.

Remarque : Pour mieux mettre en évidence les réactions à l'anode, après l'ajout d'une solution de K^+/I^- , prélever quelques mL en surface et introduire dans un tube à essai avec 1 mL de cyclohexane, et observer.

Commentaires : $E^\circ_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0,0 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Na}^+/\text{Na})} = -2,71 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)} = 0,81 \text{ V}$

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 ($\text{pH} < 4$) ?

Idée : faire du quantitatif en réalisant l'électrolyse de solution NaCl saturée dans un béccher, puis doser eau javel formée (SnCl_2 « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.264 et 292).

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_2 « 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_2)

Réaliser le même montage que précédemment avec la solution de chlorure d'étain dans le tube en U. Placer le tube à gaz du côté de la cathode et de l'indigo et/ou le papier imbibé de K^+/I^- du côté de l'anode. Augmenter progressivement la tension jusqu'au passage d'un courant au moins égale à plusieurs dizaines de milliampères, observer et laisser ainsi débiter pendant quelque dizaine de minutes. Ecrire les réactions aux électrodes. Calculer la quantité d'électricité Q mise en jeu pendant le temps T d'électrolyse. En déduire la masse m d'étain formée ainsi que les volumes de gaz formé.

Données = $E^\circ_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)} = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} = -0,14 \text{ V}$. $Q = I.T = n(e^-)_{\text{échangés}} \cdot F$ avec $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$. Volume molaire des gaz dans conditions de l'expérience $V = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

* Electrolyse à anode soluble

Bibliographie : Hachette TS 2002 p.237 ; Hachette TS spé. 2002 p.210 ; Nathan TS spé 2002 p.204 ; Bordas TS spé 2002 p.156 ; **F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.195.**; Barbe & Le Maréchal "La Chimie expérimentale. 2. Chimie organique et minérale", Dunod 2007, p.225.

Protocole : Peser préalablement avec précision la masse du petit fil de cuivre fin. Placer dans le bécher la solution de sulfate de cuivre acidifiée, utiliser le fil de cuivre à l'anode et l'électrode de graphite à la cathode. Insérer une ampoule dans le montage électrique classique et poursuivre l'électrolyse jusqu'à ce que la lampe s'éteigne et noter I pendant le temps T. Ou en fonction de la grosseur du fil, arrêter l'électrolyse et peser le fil (en le séchant délicatement avec du papier absorbant).

Données : $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$; $E^\circ_{(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})} = 2,0 \text{ V}$

Quels sont les couples intervenant dans cette électrolyse ? Donner les réactions aux électrodes.

A partir des valeurs de I et T calculer la valeur théorique de masse de cuivre disparue, et comparer à la pesée expérimentale. Cette électrolyse est largement utilisée pour la préparation et la purification du cuivre métallique. *Expliquer son principe.*

* Dépôt électrolytique : anodisation de l'aluminium et électrozincage

Bibliographie : Hachette TS Spé 2002 p.211 et 213 ; Nathan TS Spé 2002 p.205 ; Bordas TS Spé 2002 p.157 ; Sarrazin et Verdaguer « L'oxydoréduction » Ellipses1991 p.298-299 ; « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.232 ; **F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.280** ; Le Maréchal et Nowak-Leclercq « La chimie expérimentale - chimie générale » Dunod 2000, p.184

- Anodisation de l'aluminium :

Décaper la plaque d'aluminium comme suit = dégraisser dans l'acétone, rincer puis tremper dans la soude concentrée, rincer puis tremper dans l'acide nitrique 1 mol.L⁻¹ et rincer.

Réaliser l'électrolyse : l'anode est la plaque décapée, la cathode est en graphite et l'électrolyte est l'acide sulfurique. Electrolyser pendant environ 10 minutes avec un courant d'environ 100 mA. Sortir la plaque d'aluminium, la rincer à l'eau et la plonger dans la solution d'ammoniaque diluée (pour éliminer les traces d'acides). La plonger enfin dans la solution d'alizarine (ou d'éosine) en chauffant pendant 5 minutes. On obtient alors une couche protectrice d'alumine colorée en orange.

- **Electrozincage** : réaliser le montage d'électrolyse classique avec comme électrolyte un mélange des solution de zinc et de chlorure d'ammonium. Peser préalablement les plaques d'acier et de zinc bien décapées. La cathode est la plaque d'acier et l'anode celle de zinc. Electrolyser pendant environ 10 minutes avec un courant de 500 mA. Observer et peser à nouveau les plaques séchées. Interpréter.

Variante : Etamage par électrolyse Hachette TS spé 2002 p.212

Variante : électrolyse solution de Zn dans synthèse industrielle du Zinc (p 286, « L'épreuve orale du CAPES de Chimie » F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012) ; électrodéposition de Co (Martinand-Lurin & Grüber "40 expériences illustrées de chimie générale et organique", DeBoeck 2012, p.97).

2.7. Chimie durable

HOTTE (ROUGE) Leçons concernées : 04 – 03 – 05 (H₂) – 07 – 27 (pile H₂)

Produits :

- acide lactique dimérisé = lactide
- acide sulfurique concentré
- huile de colza, huile olive
- éthanol, méthanol
- KOH et NaOH solide
- solution NaCl ou NH₄Cl saturée
- sulfate de magnésium ou sodium anhydre
- fécule de pomme de terre ou amidon de maïs
- glycérol pur ou à 50% dans eau distillée
- acide chlorhydrique 0,1 mol.L⁻¹
- soude à 0,1 mol.L⁻¹
- colorant alimentaire tartrazine
- lait entier
- vinaigre
- eau de Brome

- polyméthacrylate de méthyle en paillettes
- peroxyde de benzoyle.
- levure de boulanger
- glucose et saccharose
- eau de chaux
- 2 plaques Alu

Matériel : béccher plastique de 250 mL ; bécchers de verre de 50 mL ; éprouvette graduée de 10 mL ; plaque chauffante et agitante ; thermomètre ; papier pH ; baguette de verre ; **système de la pile à combustible** ; ballon bicol de 250 mL ; ampoule de coulé ; système de chauffage à reflux ; ampoule à décanter avec support et statif ; béccher de 500 mL ; petits bécchers de 50 et de 100 mL ; petit cristalliseur ; éprouvettes graduées 10 et 50 mL ; baguette verre ; maniques ; papier Alu ; tubes à essais assez gros en pyrex avec bouchons et tubes à dégagement et réfrigérant à air ; doigt chauffant et/ou décapeur thermique.; fils et pinces croco ; multimètre ; chronomètre ; ballon 250 mL fond plat avec bouchon et tube à dégagement ; spectro visible + cuves ; générateur de courant continu.

- Chimie "verte" : *A tester, améliorer, et compléter par théorie et réactions. Voir TP chimie orga. JL Clement*

*** synthèse d'un polymère biodégradable, le polylactate (PLA)**

Fiche ressource "Autour du lait", 1ère STL (Réseau STL) : Introduire environ 10 mL d'acide lactique (si possible dimérisé = lactide) dans béccher en plastique (pour éviter que polymère colle aux parois !). Ajouter qq gouttes d'acides sulfurique concentré. Chauffer avec précaution en portant progressivement jusqu'à maxi 110°C. Agiter régulièrement pendant 30 min ? Laisser refroidir, le mélange se solidifie et reste transparent : on a synthétisé un polymère. On peut montrer la « biodégradabilité » en dissolvant une pointe du polymère dans 20 mL d'eau.

BUP-Physique-Chimie n°888, nov. 2006, p.1409 "Qu'est-ce qu'un polymère biodégradable?".

*** Synthèse bio-plastiques :**

- Film plastique à partir d'amidon (*Fiche ressource STL - Réseau STL*) : Dans béccher 100mL peser 2,5g d'amidon + 2mL glycérol à 50% + qq gouttes colorant + 25mL eau + 3mL HCl à 0,1M et mélanger avec baguette en verre. Mettre dans bain marie sur agitateur chauffant avec barreau aimanté, fixer thermomètre et chauffer à 80°C pdt 15-20 min en agitant. En dehors chauffage, ajouter 1 à 3ml de NaOH 0,1M suivant viscosité. Verser sur feuille de papier Alu et mettre à sécher dans étuve à 90-100°C pdt plusieurs heures. Observer le film plastique.

- Synthèse d'un bioplastique (*1ère STI2D-STL, Hachette 2011 ; TP Olympiade de chimie - Pau 2007*) : la galatithe. 100mL de lait entier sous agitation et ajout petit à petit vinaigre jusqu'à milieu très acide. Faire chauffer pour obtenir solide. Filtrer sur büchner en lavant eau et avec un peu acétone pour éliminer graisse. Essorer et placer dans boîte pétri à étuve 90-100°C pdt 30 min pour sécher.

*** Recyclage plastique :**

Dépolymérisation styrène : *«Chimie expérimentale 2-chimie organique et minérale » Barde - Le Maréchal, Dunod 2007, p.115.*

Recyclage PMMA (polyméthacrylate de méthyle) : *TS Spécialité, Hachette 2012 p. 139.* Dans tube à essai pyrex mettre qq morceaux de PMMA, adapter tube à dégagement débouchant dans tube dans bain eau glacée. Chauffer et recueillir distillat. Tester liquide obtenu avec eau de Br. Récupérer qq mL de distillat dans autre tube à essai pyrex avec pointe de spatule de peroxyde de benzoyle. Adapter condenseur à air et placer dans bain marie bouillant : observer.

- Energie : Pile à combustible

TS Hachette 2012, p. 419 ; « Chimie expérimentale - chimie générale » Le Maréchal, Dunod, p.189 ; TS Spécialité, Hachette 2012 p.56 ; Terminale STI2D-STL Hachette 2012 p.123 ; Terminale STI2D-STL Nathan p.165. = produire du H₂ et du O₂ avec cellule à hydrogène grâce à cellule photoélectrique. Puis brancher en pile et faire fonctionner éolienne. Tenter de faire quantitatif en mesurant U et i pdt charge en électrolyse, et calcul de rendement avec H₂ produit (pb de connexion sur le montage !!) (*TS Spécialité, Hachette 2012 p.56*).

- Chimie durable :

*** synthèse d'un biodiesel** *«Chimie expérimentale 2-chimie organique et minérale » Barde - Le Maréchal, Dunod 2007, p.89 ; TS Hachette 2012, p. 444 ; Terminale STI2D-STL Hachette 2012 p.114*

Dans ballon bicol de 250 mL introduire 60 mL d'huile et chauffer à 60°C. Préparer mélange 0,4g NaOH dans 12mL méthanol et introduire mélange par ampoule de coulée goutte à goutte. Chauffer 1h à 60°C. Qd température ambiante, arrêt agitation : 2 phases. Décanter et déparer dans ampoule à décanter (biodiesel au dessus), phase supérieur lavée avec solution saturée NH₄Cl puis séchée sur Na₂SO₄ anhydre. Comparaison spectres RMN (*Le Marechal*), test viscosité entre huile et biodiesel...

* **Synthèse bioéthanol** *Terminale STI2D-STL Hachette 2012 p.108* : Dans ballon fond plat introduire 100mL eau et 5g levure boulanger émietée. Ajouter 5g de glucose ou saccharose et chauffer au bain marie à 40°C max. Tube à dégagement bulle dans eau de chaux.

- Protection et/ou contrôles écosystèmes vis à vis pollutions

* **Traitement eaux usées par électrofloculation** : *BUP-Physique-Chimie n°867, oct. 2004, p.1441 "Illustration d'un cours de traitement des eaux"*. Réaliser un montage d'électrolyse avec les 2 plaques d'Alu et une solution mimant eau usée agroalimentaire (tartrazine + sel + un peu de lait caillé...) avec une tension telle que densité courant au niveau plaques entre 5 et 20 mA/cm². Faire fonctionner pdf 30 min et observer. Comparer absorbance dans visible de la solution avant et après traitement.

* **AUTRES idées = dosages** : O₂ dissous par Winkler (*F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.251*) ; dosage des nitrates dans eaux usées ou engrais (*F. Porteu-de-Buchère "L'épreuve orale du Capes de Chimie", Dunod 2012 p.249*). **Synthèse ester micro-onde** (*Florilège de chimie organique, F. Daumarie, Herman*). **Economie d'atome** (*cas phénol, TS 2012 Hachette p. 446*). **Synthèse sans solvant** (**40 expériences illustrées, Le Maréchal...**).

2.8. Courbes Intensité / Potentiel + Corps purs et Mélanges binaires

- Courbes intensité / potentiel

(VERT) Leçons concernées : (08) – 26 - 29

Produits : _ solution H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹
_ solution hexacyanoferrate de fer II (K₄Fe(CN)₆) à 0,1 mol.L⁻¹ dans solution de KCl à 1 mol.L⁻¹
_ solution hexacyanoferrate de fer III (K₃Fe(CN)₆) à 0,1 mol.L⁻¹ dans solution de KCl à 1 mol.L⁻¹

Matériel : papier millimétré ; petite cuve à électrolyse ou bécher de 150 mL à col large ; support d'électrodes ; une électrode de référence ECS avec allonge ; 2 électrodes de platine ; une électrode de cuivre, une électrode de fer et une de graphite ; 2 multimètres ; un générateur d'alimentation variable ou générateur alimentation continue 6V + 1 rhéostat 33 Ω ; 5 petits béchers, 3 éprouvettes graduées de 50 mL ; un verre à pied poubelle ; fils électriques et pinces crocodiles (si nécessaire) *OU système CAPES avec ordinateur et logiciel adapté.*

Bibliographie : Brénon – Audat et al. « TP de chimie commenté » Dunod 2001 p.194-200 ; Sarrazin et Verdagner « L'oxydoréduction » Ellipses 1991 p.227-250 ; « L'épreuve orale du CAPES de Chimie » F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012 p.196 et 391 ; « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.222-227.

* **Système rapide = ions fer II et fer III sur platine.**

Montage à 3 électrodes avec générateur variable d'alimentation stabilisée (-15V, +15 V) = Electrode de travail ET en Platine (à laquelle est imposé un potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence ER), une électrode auxiliaire (ou contre électrode) EA en Platine, et l'électrode de référence (ER en général ECS) placée très près de ET. On mesure le potentiel imposé entre ET et ER, et on relève le courant passant dans le circuit aux bornes de ET et EA. *Conseils* : avoir des électrodes de surfaces voisines, ne pas agiter et relever rapidement les valeurs de I pour un E imposé (peu stable !!).

CONVENTION = courant positif pour oxydation et négatif pour réduction.

- Tracé anodique : $i_a = f(E_a)$ avec EA et ET en platine et ER = ECS, électrolyte = solution de Fe^{II}(CN)₆⁴⁻. Relever les valeurs de i_a et E_a régulièrement jusqu'à environ un courant de 2 mA.

-Tracé cathodique : $i_c = f(E_c)$ avec EA et ET en Pt et ER = ECS, et électrolyte = solution de Fe^{III}(CN)₆³⁻. On relève I_c et E_c dans les mêmes conditions.

Tracer les deux courbes sur un même graphe et en déduire la courbe $i_t = i_a + i_c = f(E)$ sur le même graphe.

Ecrire les réactions intervenant sur les courbes. Placer le point E_{eq} correspondant à $i_t=0$. Quelles particularités présentent ce point ? Définir le système rapide. Définir les phénomènes de surtension.

* **Système lent** : couples O₂/H₂O et H⁺/H₂ sur platine

Montage 3 électrodes : TE et EA en platine, ER = ECS, électrolyte = solution H₂SO₄ à 1 mol.L⁻¹. Tracer $i_a = f(E_a)$ et $i_c = f(E_c)$ et $i_t = f(E)$ sur le même graphe. Ecrire les réactions sur les graphes. Interpréter.

* **Influence de la nature de ET** : couple H⁺/H₂ sur diverses électrodes.

Montage à 3 électrodes avec ECS et EA= Pt, et ET variable : Pt (fait précédemment !), Cu et Fe. Electrolyte = solution H₂SO₄ à 1 mol.L⁻¹. On relève dans chacun des cas $i_c = f(E_c)$ jusqu'à i_c environ -1,5 mA. Tracer sur un même graphe les 3 courbes $i_c = f(E_c)$. Conclure sur les surtensions et la cinétique.

Remarque : application à l'électrolyse de NaCl avec différentes cathodes (Fe, C, Hg, Pt..) et préparation soude et Cl₂ et eau de Javel (Brénon – Audat et al. « TP de chimie commenté » Dunod 2001 p.201-208 ; Sarrazin et Verdaguer « L'oxydoréduction » Ellipses1991 p.248-251 ; « Des expériences de la famille REDOX » D. Cachau-Herreillat, 2007 p.264).

- Corps purs et Mélanges binaires

HOTTE (ROUGE) Leçons concernées : 19

Produits :

- α-naphtol
- naphthalène
- Sn solide

Matériel : Chronomètre, plaque chauffante et bécher de 400 mL forme haute pour faire bain marie, 5 sondes de température ou thermomètre au 1/10ième capable d'atteindre 100°C, 5 gros tubes à essais en pyrex avec bouchons, 5 erlens de 100 mL, 5 réfrigérants à air adaptables sur tubes à essais, 5 bouchons percés adaptable aux tubes pour y glisser une sonde de température ou un thermomètre.

Bibliographie : F. et J. Girard "Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre" De Boeck 2015 p.321 ; BUP n°573 (04 1975) p.810.

Pour corps purs = tracé de la courbe de refroidissement de Sn liquide en enregistrant la température à P cste. Voir matériel en physique (creuset, chalumeau, Sn solide, thermocouple et table traçante).
ou variante : courbe de refroidissement du corps pur acide stéarique "Expérience de Chimie" F Dunac et F Le Maréchal 2019, p.457.

Mélanges binaires = Préparer sous la hotte, dans des gros tubes à essais en pyrex, des mélanges de fractions molaires X_α connue en α-naphtol selon tableau ci-dessous (protocole p. 321 "Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre") ou dans BUP 573 p.810. Boucher les tubes.

Fraction molaire X_α	0,10	0,25	0,40	0,60	0,80
Fraction massique W_α	0,11	0,28	0,43	0,63	0,82
m α-naphtol en g	2,2	5,5	8,6	12,6	16,4
m naphthalène en g	17,8	14,5	11,4	7,4	3,6

Mettre les tubes à essais équipés des réfrigérants à air dans bain marie sous la hotte, en homogénéisant doucement le mélange fondant. Enlever le réfrigérant et placer rapidement le bouchon avec la sonde de température (l'extrémité de la sonde doit se situer au milieu du mélange). Placer les tubes secs extérieurement dans les erlens afin de former un manchon d'air autour des tubes régulant le refroidissement. Déclencher le chronomètre et relever la température toutes les 30 secondes, puis minutes et 2 ou 3 minutes jusqu'à 40 ou 35°C en notant la température à laquelle apparaissent les premiers cristaux.

Remarque : les tubes contenant les mélanges peuvent être conservés pour réutilisation, mais les fermer hermétiquement.

Tracer les courbes de refroidissement (T_{pt} en fonction de T_{ps}) pour chaque mélange, et y relever la température de début de solidification permettant d'obtenir les points pour tracer le liquidus. Idem pour température de disparition de la dernière goutte de liquide et traçage du solidus (cas eutectique).

Données : α-naphtol = T_{fusion} 95°C, M = 144,17 g.mol⁻¹, enthalpie standard de fusion ΔH_f = 23,10 kJ.mol⁻¹ ; Naphtalène T_{fusion} 80,3°C et M = 128,17 g.mol⁻¹, ΔH_f = 19,01 kJ.mol⁻¹.

Variante : acides stéarique et benzoïque "Expérience de Chimie" F Dunac et F Le Maréchal 2019, p.469.

2.9. Aspects thermiques

(VERT) Leçon concernée : 20

- Détermination de l'enthalpie de réaction redox (calorimétrie)

Produits :

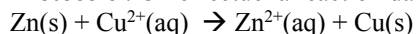
- _ CuSO₄, 5H₂O en poudre
- _ Zn en poudre

_ solution de chlorure d'ammonium, NH_4^+ , Cl^- à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Matériel : 2 béchers ou erlens de 200 mL et 2 petits béchers ; agitateur magnétique + barreau aimanté ; spatule, sabot de pesée ; verre à pied poubelle ; fioles jaugées de 200 et 100 mL, pipettes jaugées de 10 et de 100 mL et propipette, pissette eau distillée ; Calorimètre ou vase de Dewar ; sonde thermique ($\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$).

Bibliographie : « Des expériences de la famille Red-Ox », Danielle Cachau-Herreillat, 2006, p. 187

Protocole : On effectue la réaction dans un calorimètre en suivant l'évolution de la température :



Préparer 200 mL de solution à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de cuivre.

Détermination de l'enthalpie de réaction entre Zn et les ions cuivre(II) : placer 100 mL (pipette jaugée) de la solution à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de cuivre dans le calorimètre et mesurer la température jusqu'à ce qu'elle soit stabilisée. Noter cette température T_i .

Introduire une masse précise connue de poudre de zinc en excès (environ 4 fois celle de Cu^{2+} , soit entre 0,04 et 0,05 moles de Zn). Agiter et relever la température jusqu'à ce qu'elle soit stabilisée. Noter cette température finale T_f .

La réaction entre Zn solide et les ions Cu^{2+} est totale. La variation d'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ associée à cette réaction est la quantité de chaleur produite lors de la réaction.

A partir des valeurs tabulées en kJ.mol^{-1} , $\Delta_r H^\circ \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = 64,8$ et celle de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) = -153,9$ et $\Delta_f H^\circ \text{Zn(s)}$ et $\text{Cu(s)} = 0$. On peut calculer la quantité de chaleur dégagée par la réaction de n moles de réactif en défaut, $Q/n = \Delta_r H^\circ$

Et $Q = (m_{\text{sol}} C_{\text{sol}} + m_{\text{calo}} C_{\text{eau}}) (T_f - T_i)$ avec

$C_{\text{sol}} = \text{capacité thermique de la solution} = C_{\text{eau}} = 4180 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

- Aspects thermiques de dissolution et cristallisation de composés ioniques

1 h (VERT) Leçons concernées : 20

Produits :

- _ NaCl en cristaux ($M_{\text{Na}}=23 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}}=35,5 \text{ g.mol}^{-1}$)
- _ NaOH en cristaux ($M_{\text{O}}=16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{H}}=1 \text{ g.mol}^{-1}$)
- _ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en cristaux ($M_{\text{S}}=32,1 \text{ g.mol}^{-1}$) ou à 1 mol.L^{-1}
- _ CaCl_2 anhydre en cristaux ($M_{\text{Ca}}= 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$)
- _ bain de glace
- CH_3COONa en cristaux
- NH_4NO_3 en cristaux

Matériel : 3 coupelles de pesée, 3 béchers de 250 mL et 2 de 100 mL, thermomètres, agitateur magnétique et barreau aimanté ; entonnoir et support pour une faire filtration, papier filtre, plaque chauffante et cristallisateur ; éprouvette graduée de 100 mL, verre à pied ; calorimètre.

Bibliographie : Bordas 1998 1^{ère} S, p 175 ; Nathan éd 2001, 1^{ère} S, p 221; Hachette 1^{ère} S 1998 p.226 et 227 ; 178-179 , Ficheux et al. « exposés de chimie prépa. aux épreuves orales » Ellipses 2000 leçon C6 p.79 ; Souil 1996, « 43 montages CAPES », p 180

- **Dissolution endo-exo et a-thermique :** mettre 100 ml d'eau distillée dans 3 béchers. Mesurer la température des 3 béchers. Mettre par pesée 0,05 mol des 3 produits respectivement (NaCl, NaOH et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans un bécher, et mesurer la température après dissolution complète.

Q : Dire lesquelles sont endothermiques, athermiques, exothermiques. Pourquoi mettre le même nombre de mole dans chaque bécher plutôt que la même masse ? Comment faire pour mesurer la chaleur molaire de dissolution ?

- **Calcul d'une chaleur de réaction : chaleur de dissolution :**

- Déterminer la capacité thermique du calorimètre (de masse à vide m_0) utilisé en ajoutant une masse m_1 d'eau à une température proche ce celle ambiante dans le calorimètre, noter la température t_1 stabilisée du système (après qq minutes dans le calorimètre). Puis ajouter un volume v d'eau chaude à température $t_2 (>t_1)$, bien agiter rapidement et mesurer la température t_f maximale atteinte. Peser l'ensemble du calorimètre soit m_{tot} , et m_2 masse d'eau chaude ajoutée vaut $m_2 = m_{\text{tot}} - m_0 - m_1$. Alors $Q_1 = m_1 c (t_f - t_1)$ chaleur reçue par l'eau froide ; $Q_2 = m_2 c (t_f - t_2)$ chaleur reçue par l'eau chaude et $Q_3 = \mu (t_f - t_1)$ chaleur reçue par le calorimètre ; avec $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ capacité thermique massique de l'eau, et $\mu =$ capacité thermique du calorimètre en $\text{J. }^\circ\text{C}^{-1}$.

Et $\mu = [-m_2 c (t_f - t_2) - m_1 c (t_f - t_1)] / (t_f - t_1)$ car on considère l'ensemble thermiquement isolé et $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$

- Détermination de la chaleur de dissolution (chlorure de calcium ou soude) : une masse précise m (5g pour CaCl_2 ou 10g pour NaOH) de solide est introduite dans 100 mL d'eau (température initiale t_0) dans le calorimètre. On agite pour dissoudre

la totalité du sel et on relève la température maximale atteinte t_{\max} . La chaleur Q_r reçue par le calorimètre vaut $Q_r = (\mu + (m_{\text{eau}} + m)c) \cdot (t_{\max} - t_0)$. Le système étant considéré isolé, on a $Q_{\text{dissolution}} = -Q_r$.

Calculer Q_r et en déduire la chaleur molaire de dissolution du sel. Comparer à la valeur théorique.

Données : $E_{\text{ret}}(\text{NaOH}) = 827 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $Q_{\text{hyd}}(\text{Na}^+) = -410 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $Q_{\text{hyd}}(\text{HO}^-) = -460 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{\text{ret}}(\text{CaCl}_2) = 2254 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $Q_{\text{hyd}}(\text{Ca}^{2+}) = -1575 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $Q_{\text{hyd}}(\text{Cl}^-) = -380 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec E_{ret} : énergie réticulaire nécessaire à la dissociation du cristal en ses ions à l'état gazeux, et Q_{hyd} : chaleur molaire d'hydratation d'une mole d'ion pris initialement à l'état gazeux (à température donnée). Et $Q_{\text{diss}}(\text{M}_a\text{X}_b) = E_{\text{ret}}(\text{M}_a\text{X}_b) + a Q_{\text{hyd}}(\text{M}^{n+}) + b Q_{\text{hyd}}(\text{X}^{p-})$.

Densité eau (Hand Book, p. F-5)

Tpt °C	d g/mL	Tpt °C	d g/mL
10	0.9997	35	0.9940
11	0.9996	36	0.9937
12	0.9995	37	0.9933
13	0.9994	38	0.9930
14	0.9993	39	0.9926
15	0.9991	40	0.9922
16	0.9989	41	0.9919
17	0.9988	42	0.9915
18	0.9986	43	0.9911
19	0.9984	44	0.9907
20	0.9982	45	0.9902
21	0.9980	46	0.9898
22	0.9978	47	0.9894
23	0.9976	48	0.9889
24	0.9973	49	0.9885
25	0.9970	50	0.9879
26	0.9968	51	0.9876
27	0.9965	52	0.9871
28	0.9963	53	0.9867
29	0.9960	54	0.9862
30	0.9957	55	0.9857
31	0.9954	56	0.9852
32	0.9950	57	0.9847
33	0.9947	58	0.9842
34	0.9944	59	0.9837

Variantes : "Expérience de Chimie" F Dunac et F Le Maréchal 2019, p.452 et 460.- « L'épreuve orale du CAPES de Chimie » F. Porteu-de-Buchère, Dunod 2012 p.74 - « Des expériences de la famille Acide-base » D. Cachau-Herreillat 2005, p.129 - « Des expériences de la famille Red-Ox », Danielle Cachau-Herreillat, 2006, p. 190 -