



Préparation CAPES de Sciences Physiques

Chimie

2009-2010

Liste des montages

- 1) Expériences illustrant les propriétés chimiques des alcools.
- 2) Expériences sur la spectrophotométrie et ses applications.
- 3) Expériences illustrant les propriétés chimiques des acides carboxyliques et de leurs dérivés.
- 4) Expériences portant sur les diagrammes potentiel-pH et leurs applications.
- 5) Expériences portant sur des synthèses en chimie organique.
- 6) Expériences portant sur les réactions d'estérification, d'hydrolyse ainsi que sur la saponification des esters.
- 7) Expériences utilisant des techniques de séparation, de purification et de caractérisation, courantes en chimie.
- 8) Expériences portant sur la caractérisation d'ions en solution aqueuse et sur leur dosage.
- 9) Expériences illustrant la notion d'équilibre chimique en solution aqueuse.
- 10) Expériences illustrant la notion de vitesse de réaction et permettant la mesure de sa valeur.
- 11) Expériences illustrant la notion de catalyseur.
- 12) Expériences portant sur la détermination de valeurs de grandeurs thermodynamiques caractéristiques de réactions chimiques.
- 13) Expériences permettant de comparer le comportement en solution aqueuse de différents acides entre eux et de différentes bases entre elles.
- 14) Expériences illustrant les propriétés acido-basiques de solutions aqueuses contenant par exemple un polyacide, une polybase, un mélange d'acides ou un mélange de bases.
- 15) Expériences illustrant les notions de solubilité d'un solide en présence d'un solvant. Influence de différents facteurs sur la précipitation et sur la dissolution de précipités.
- 16) Expériences illustrant la notion d'électrode. Utilisation des électrodes à des fins analytiques.
- 17) Expériences illustrant la notion de potentiel et de potentiel standard pour un couple redox.
- 18) Expériences sur l'électrolyse en solution aqueuse.
- 19) Expériences portant sur les courbes intensité-potentiel ; applications.
- 20) Expériences illustrant l'influence de différents facteurs sur les valeurs des potentiels des couples redox en solution aqueuse.
- 21) Expériences portant sur les piles électrochimiques et les accumulateurs.
- 22) Expériences illustrant les propriétés d'un même élément à différents degrés d'oxydation.
- 23) Expériences utilisant des "solutions tampons".
- 24) Expériences portant sur la notion d'indicateur coloré.
- 25) Expériences illustrant les propriétés chimiques des composés carbonylés
- 26) Expériences mettant en œuvre diverses méthodes de dosage.
- 27) Expériences portant sur des contrôles de qualité pour des produits d'usage courant (produits ménagers, pharmaceutiques, alimentaires ...)
- 28) Expériences sur la conductivité des électrolytes et ses applications
- 29) Expériences illustrant les réactions de complexation ; applications
- 30) Expériences illustrant les réactions de précipitation ; applications



Consignes générales de Sécurité

Bâtiment de Travaux Pratiques Paul Rivals



Tenue

- Port obligatoire d'une blouse en coton et de lunettes de protection. Le port des lentilles est vivement déconseillé.
- Port d'un vêtement couvrant les jambes et de chaussures fermées.
- La blouse doit être boutonnée, les cheveux attachés.
- Utilisation de gants appropriés si la manipulation le nécessite.

Manipulations

- La manipulation d'acides concentrés, de produits irritant, toxiques et/ou corrosif doit se faire sous la hotte en aspiration, ou la sorbonne. Le manipulateur doit porter des gants de protection.
- Avant de commencer à travailler sur un produit qu'il ne connaît pas, tout chimiste doit consulter la fiche de données de sécurité de ce composé, se renseigner sur les consignes de sécurité concernant ce produit, sur sa toxicité, sur l'évacuation des déchets.
- Dans la salle de T.P. des flacons pour la récupération des solvants et des produits chimiques à jeter sont disponibles. Ne peuvent être jetées dans l'évier que des solutions aqueuses ne contenant aucun produit toxique pour l'environnement.

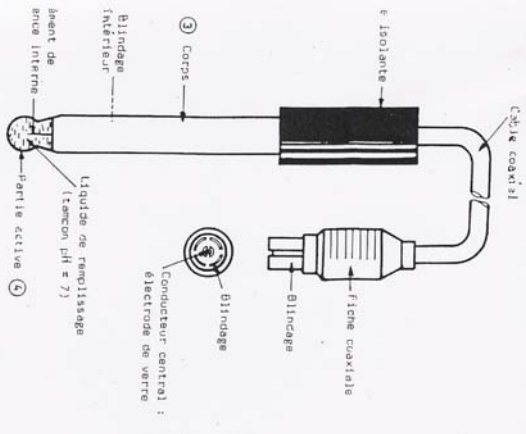
Hygiène

- Interdiction de boire, de manger ou de porter à la bouche quoi que ce soit.
- Interdiction de pipeter à la bouche.
- Interdiction de fumer.
- Se laver les mains chaque fois que l'on enlèvera les gants, en fin de séance et systématiquement en cas de souillure.

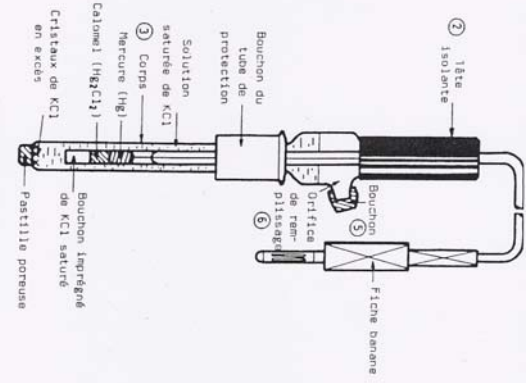
Rangement

- Les paillasses et sorbonnes doivent être propres et non encombrées.
- Les stockages "sauvages" sont prohibés.
- Tous les flacons doivent être étiquetés (nom, concentration, symboles de danger) et fermés après usage.
- Toutes les issues de la salle de travaux pratiques doivent être accessibles et non fermées à clé pendant la séance de travaux pratiques.
- Les vêtements, cartables et sacs doivent être rangés au vestiaire.
- Les chaises et tabourets ne doivent pas encombrer les circulations.
- Les accès aux moyens de premiers secours (douches, extincteurs ...) ainsi qu'aux dispositifs de coupure d'urgence et aux issues de secours ne doivent pas être encombrés.

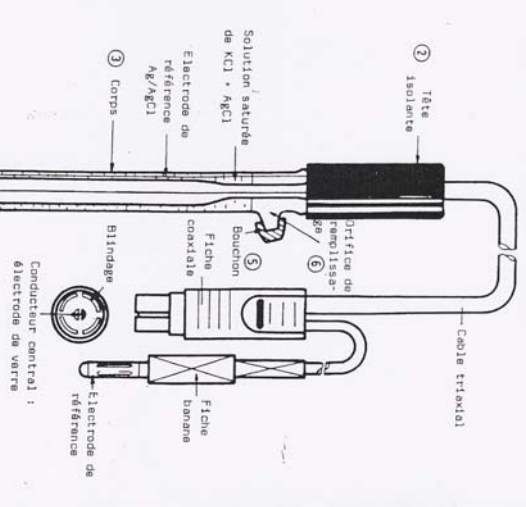
Tout étudiant ne respectant pas les consignes de sécurité est un danger pour lui-même et pour les autres, et se verra exclure immédiatement de la salle de travaux pratiques.



ELECTRODE DE VERRE



ELECTRODE DE REFERENCE AU CALOMEL



ELECTRODE DOUBLE CONCENTRIQUE
Electrode de verre
Electrode de référence

CONSTANTES DES CELLULES DE CONDUCTIMETRIE

- La valeur k indiquée sur les cellules de conductimétrie de la société SOLEA-TACUSSEL est la constante :

$$k_{S/l} = \frac{S(\text{cm}^2)}{l(\text{cm})}$$

- Si l'on effectue la mesure de la résistance d'une solution au moyen d'un résistivimètre, la résistivité de cette solution sera égale à :

$$\rho = R \cdot k_{S/l}$$

$\frac{\Omega \cdot \text{cm}}{\quad} = \frac{\Omega}{\quad} \cdot \frac{\text{cm}}{\quad}$

- ρ = résistivité de la solution
- R = résistance lue sur l'appareil (Ω)
- $k_{S/l}$ = constante de la cellule

- Si l'on effectue la mesure de la conductance d'une solution au moyen d'un conductimètre, la conductivité de cette solution sera égale à :

$$\gamma = \frac{X(S)}{k_{S/l}(\text{cm})}$$

- γ = conductivité de la solution
- X = conductance lue sur l'appareil (S ou Ω^{-1} ou \mathcal{U})
- $k_{S/l}$ = constante de la cellule

- La constante des cellules de conductimétrie a été déterminée en nos laboratoires dans les conditions suivantes :
 - ♦ séjour préliminaire de la cellule pendant quelques heures dans de l'eau déminéralisée ;
 - ♦ mesure effectuée dans une solution étalon de chlorure de potassium (KCl) 0,1 M maintenue à 25 °C ;
 - ♦ mesure effectuée avec un résistivimètre à une fréquence de mesure de 1 kHz.
- Pour des mesures précises de conductivité ou de résistivité, il est recommandé de procéder périodiquement à la détermination des constantes des cellules dans des conditions aussi proches que possible des conditions réelles d'utilisation.
- Lorsque les cellules de conductimétrie sont stockées à sec, la couche de noir de platine des plaques se déshydrate rapidement, ce qui se traduit par une diminution de la constante de la cellule.

... / ...

CONDUCTIVITE (exprimée en $S \cdot cm^{-2} \cdot cm$) DE QUELQUES ELECTROLYTES.

Temp. (°C)	KCl		KCl		H ₂ SO ₄ $d_{18}=1,223$	NaCl saturé $d_{18}=1,2014$	MgSO ₄ $d_{18}=1,190$
	1 M	10 ⁻¹ M	2 · 10 ⁻² M	10 ⁻² M			
0	0.06541	0.00715	0.001521	0.000776	0.5184	0.1345	0.02877
1	0.06713	0.00736	0.001566	0.000800	0.5304	0.1386	0.02979
2	0.06886	0.00757	0.001612	0.000824	0.5425	0.1427	0.03083
3	0.07061	0.00779	0.001659	0.000848	0.5547	0.1469	0.03188
4	0.07237	0.00800	0.001705	0.000872	0.5669	0.1512	0.03294
5	0.07414	0.00822	0.001752	0.000896	0.5792	0.1555	0.03402
6	0.07593	0.00844	0.001800	0.000921	0.5915	0.1599	0.03512
7	0.07773	0.00866	0.001848	0.000945	0.6038	0.1643	0.03623
8	0.07954	0.00888	0.001896	0.000970	0.6161	0.1688	0.03735
9	0.08136	0.00911	0.001945	0.000995	0.6285	0.1734	0.03849
10	0.08319	0.00933	0.001994	0.001020	0.6408	0.1779	0.03963
11	0.08504	0.00956	0.002043	0.001045	0.6532	0.1826	0.04079
12	0.08689	0.00979	0.002093	0.001070	0.6656	0.1872	0.04197
13	0.08876	0.01002	0.002142	0.001095	0.6780	0.1919	0.04315
14	0.09063	0.01025	0.002193	0.001121	0.6904	0.1967	0.04434
15	0.09252	0.01048	0.002243	0.001147	0.7028	0.2015	0.04555
16	0.09441	0.01072	0.002294	0.001173	0.7151	0.2063	0.04676
17	0.09631	0.01095	0.002345	0.001199	0.7275	0.2112	0.04799
18	0.09822	0.01119	0.002397	0.001225	0.7398	0.2161	0.04922
19	0.10014	0.01143	0.002449	0.001251	0.7522	0.2210	0.05046
20	0.10207	0.01167	0.002501	0.001278	0.7645	0.2260	0.05171
21	0.10400	0.01191	0.002553	0.001305	0.7768	0.2310	0.05297
22	0.10594	0.01215	0.002606	0.001332	0.7890	0.2360	0.05424
23	0.10789	0.01239	0.002659	0.001359	0.8013	0.2411	0.05551
24	0.10984	0.01264	0.002712	0.001386	0.8135	0.2462	0.05679
25	0.11180	0.01288	0.002765	0.001413	0.8257	0.2513	0.05808
26	0.11377	0.01313	0.002819	0.001441	0.8378	0.2565	0.05937
27	0.11574	0.01337	0.002873	0.001468	0.8499	0.2616	0.06067
28	0.01362	0.002927	0.001496	0.8620	0.2669	0.06197
29	0.01387	0.002981	0.001524	0.8740	0.2721	0.06328
30	0.01412	0.003036	0.001552	0.8860	0.2774	0.06459
31	0.01437	0.003091	0.001581	0.8980	0.2827	0.06591
32	0.01462	0.003146	0.001609	0.9099	0.2880	0.06723
33	0.01486	0.003201	0.001638	0.9217	0.2933	0.06855
34	0.01513	0.003256	0.001667	0.9335	0.2987	0.06988
35	0.01539	0.003312	0.9453	0.3041	0.07121
36	0.01564	0.003368	0.9570	0.3095	0.07254

Indicateurs de pH usuels.

NOM USUEL	CONCENTRATION	COULEUR		pH
		acide	alcaline	
VOILET DE MÉTHYLE				
Bleu de thymol	0,001 alc.	rouge	jaune	1,2-2,8
Jaune de méthyle	0,001 eau	"	"	2,9-4,0
Méthylorange ou héliantine	0,001 eau	jaune	bleu	3,1-4,4
Bleu de bromophénol	0,001 alc.	"	bleu	3,0-4,6
Vert de bromocrésol	0,002 "	rouge	jaune	3,8-5,4
Rouge de méthyle	0,001 "	rouge	jaune	5,2-6,8
Rouge de chlorophénol	"	rouge	jaune	4,8-6,2
Rouge de bromophénol	"	rouge	jaune	5,2-6,8
Bleu de bromothymol	"	"	bleu	6,0-7,6
Rouge de phénol	"	rouge	jaune brun	6,4-8,0
Rouge neutre	"	rouge	jaune brun	6,8-8,0
Rouge de crésoïl	"	rouge	jaune	7,2-8,8
Orange-phthaléine	"	rose	vert	7,3-8,7
Bleu de bromocrésol	"	jaune	bleu	8,0-9,6
Phénolphthaleïne	"	incolore	rouge	8,0-9,9
Thymolphthaleïne	"	incolore	bleu	9,3-10,5
Bleu de Nil	0,001 eau	bleu	rouge	10,1-11,1

Les indicateurs de potentiel d'oxydo-réduction.

Les indicateurs d'oxydo-réduction sont des systèmes qui échangent des électrons. Leur couleur change avec le potentiel d'oxydo-réduction du milieu, c'est-à-dire que la forme oxydée et la forme réduite de l'indicateur ont des couleurs différentes.

Intervalle de virage des indicateurs. — Soient I_0 la forme oxydée et I_1 la forme réduite d'un indicateur. Nous avons, dans le cas le plus simple :

$$I_0 + ne \rightleftharpoons I_1 \quad \text{avec :} \quad E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[I_0]}{[I_1]}$$

Les mêmes raisonnements et calculs qu'avec les indicateurs de pH peuvent être faits ici. La plupart des indicateurs usuels peuvent être considérés comme unicolores. La couleur de l'indicateur est perceptible à partir d'une certaine concentration α de la forme colorée, limite de sensibilité de l'indicateur. Si l'on suppose que la forme colorée est la forme oxydée, on a, en appelant α la concentration totale de l'indicateur :

totale de l'indicateur α , mais cette concentration est toujours fixée à une valeur donnée; le potentiel de virage est donc sensiblement constant (à la limite de l'observation par l'œil près). En général, le potentiel de virage est déterminé à 0,03 près.

Influence du pH. — On sait que pour de nombreux systèmes, le potentiel d'oxydo-réduction dépend du pH, en particulier lorsque le système oxydo-réducteur fait intervenir des ions H^+ . Il importe donc de définir le potentiel de virage à chaque pH (fig. 54).

Principaux indicateurs d'oxydo-réduction au milieu acide.

Nom	CONCENTRATION DU RÉACTIF	NOMBRE DE GOUTTES PAR 100 ml DE SOLUTION	COULEUR		E à pH 1
			réducte	oxydée	
o-Phénanthroline fer-reuse	0,025 M	2	rouge	bleu	1 ^v ,10
N-phénylanthranilate de sodium	1 g par litre	2	incolore	pourpre	1 ^v ,00
iodure-empois d'ami-don	empois à 1 g % KI M/100	5 ml empois 3-4 gouttes KI	bleu	incolore	0 ^v ,90
Diphénylamine sulfonate de baryum	0,05 %	4-5	incolore	pourpre	0 ^v ,83
iodure-empois d'ami-don	voir plus haut	voir plus haut	incolore	bleu	0 ^v ,60 0 ^v ,55 à 0 ^v ,50
Colorants organiques (bleu de méthyle, carmin d'indigo, etc.)					

Autres types d'indicateurs d'oxydo-réduction. — Il y a en principe des indicateurs fluorescents et des indicateurs turbidimétriques.

Les complexes colorés dérivés par oxydo-réduction peuvent aussi être utilisés.

Les indicateurs de concentration d'ions.

Ce sont des systèmes qui mettent en jeu l'échange d'ions. Le virage de ces indicateurs a lieu sous l'influence des variations de concentration d'un ion donné. SCN^- est un indicateur de concentration de Fe^{3+} . En effet, si à une solution on ajoute une concentration donnée de SCN^- , la coloration rouge de $FeSCN^{2+}$ sera visible à partir d'une certaine concentration de Fe^{3+} .

Produits de solubilité (pK_s) à 25 °C d'après : Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale (G. CHARLIOT) Masson et Cie, 6^e édition, 1969 et Stability constants (SILLEN). Publication of the Chemical Society (Londres, 1964).

Anions	Cations																					
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Au ⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Hg ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	
OH ⁻	10,7	5,3	3,5	2,3	32,3	31	12,8	15,1	38	16 rose 14 bleu	17	14,7	19,7	7,7		17	14		25,3	28	15,3	
F ⁻	8,2	10,4	8,5	5,8										9,755							7,6	
Cl ⁻												6,7							17,9		4,8	
Br ⁻												8,3		12,3					22,2		4,4	
I ⁻												12,0		16,1	16				28,95	28,3	9,0	
BrO ₃ ⁻				1,0	5,3									4,3								
IO ₃ ⁻		6,2	6,5	8,8			6,3							7,1	7,5	5,4	7,1	17,9	18,7		12,5	
SCN ⁻												12,7		12	25				19,5		4,7	
CH ₃ CO ₂ ⁻														2,7					9,4			
CO ₃ ²⁻	4,6 7,5	8,2	10,0	8,3			10,7	10,5		12,8	8,2		9,6	11		10,8	13,6	16,1			13,5	
C ₂ O ₄ ²⁻	4,1	8,6	7,2	7,0			15,0	6,7		5,4	7,0		7,5	11,0		8,8	7,8	13			10,5	
S ²⁻							18,6 rose 22,6 vert	17,2	85	30,4 26,7 P	18,5 25,7		47,6	35,2	49,2	23,8 P 21,8 P	26,1		30 45	51,8 57,4	25	26,6
SO ₃ ²⁻		4,0	7,4	8,0															13,8			
SO ₄ ²⁻	2,25	4,6	6,5	9,9															4,8			7,8
S ₂ O ₃ ²⁻																				6,2		
CrO ₄ ²⁻			4,4	9,9				5,6					5,4	12					14,2			6,4
PO ₄ ³⁻	27,2	26	28	29	18	22	22									32			8,7			13,4
HPO ₄ ²⁻		6,6	7,1	7,6																		42
AsO ₄ ³⁻	19,7	18,2	18,8	50,1	15,8	20,1	28,7			20	28,1	25,5	35	22		27,5	32,7	30,7				9,9
																						35,4

3. PRODUITS DE SOLUBILITÉ DANS L'EAU

Reppel - L'équilibre, à température et pression données, entre une solution ionique aqueuse saturée et le sel solide correspondant selon



se traduit, l'activité du solide pur étant égale à l'unité, par le produit de solubilité thermodynamique :

$$K_S = a_M^p \cdot a_X^q$$

Si, pour un sel peu soluble, on remplace les activités a_M et a_X des deux ions par leurs concentrations en quantité de matière (ou leurs molalités), on obtient un produit de solubilité apparent (fonction de la force ionique I).

Le tableau ci-dessous donne, à 298 K et sous 101 325 Pa, les valeurs de $pK_S (-\lg K_S)$ pour $I = 0$ et $I = 0,1$ mol l^{-1} (sauf spécification contraire).

Sel	$I = 0$	$I = 0,1$	Sel	$I = 0$	$I = 0,1$
Argent			Aluminium		
AgOH	7,71	7,6	Al(OH) ₃ :		
Ag ₂ CrO ₄	11,95	11,3	amorphe	32,34	31,6
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	6,7 dil.		α	33,45	
Ag ₂ MoO ₄	11,55	10,9	boehmite	34,02	
Ag ₂ WO ₄	11,26	10,6	bayerite	35,56	
Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	40,8 dil.		hydrargillite	36,30	
Ag/Ag(CN) ₂		11,3 var.	AlPO ₄		18,2 var.
AgOCN	6,64	6,4	AlAsO ₄		15,8 var.
AgSCN	11,97	11,7			
Ag ₂ CO ₃	11,09	10,4	Or (III)		
Ag ₂ N ₃	8,54	8,3	Au(OH) ₃		45,6 var.
Ag ₂ PO ₄	15,84	14,7			
Ag ₂ AsO ₄	19,95	18,9	Baryum, Ba		
Ag ₂ S	49,2	48,2	BaCrO ₄	9,93	9,1
Ag ₂ SO ₄	4,80	4,1	BaCO ₃	8,31	7,5
AgCl	9,752	9,50	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	9,97	9,2
AgBr	12,305	12,06	BaSO ₄	5,98	5,3
AgBrO ₃	4,28	4,0	BaF ₂	8,82	8,2
AgI	16,08	15,83	Ba ₂ (IO ₃) ₂	6,79	6,0
AgIO ₃	7,51	7,3	Ba ₃ O ₄	8,3	7,7
Ag ₂ C ₂ O ₄	11,0	10,4	Ba (oxinate) ₂		
AgCH ₃ COO	2,7	2,1			

solutions aqueuses

Sel	$I = 0$	$I = 0,1$	Sel	$I = 0$	$I = 0,1$
Béryllium, Be			Cérium, Ce III		
Be(OH) ₂	17,7	17,3	Ce(OH) ₃	20,2	19,5
			Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	25,4	
			Ce ₂ (C ₄ H ₄ O ₆) ₃	19,0	
Bismuth, Bi (III)			Cérium, Ce IV		
Bi(OH) ₃ Cl	30,75	22,4 var.	Ce(OH) ₄	50,4 var.	7,9
BiPO ₄		($I = 2$) 18,1	Ce(IO ₃) ₄	9,50	
Bi ₂ S ₃		9,7 var.	Cobalt, Co II		
Bi(cupferron)	27,3		Co(OH) ₂ :		
			bleu	14,2	13,8
Calcium, Ca			rose frais	14,8	14,4
Ca(OH) ₂	5,26	4,9	rose âgé	15,7	15,3
CaCO ₃	8,42	7,6	Co ₂ [Fe(CN) ₆]		
Ca ₃ (PO ₄) ₂	26	23	Co ₃ (AsO ₄) ₂		14,7 var.
CaHPO ₄	7	6,2	CoCO ₃	12,84	12,0
Ca ₃ (AsO ₄) ₂		18,2 var.	CoSO ₄	20,4	19,6
CaSO ₃	6,51	5,7	CoS α	24,7	23,9
CaSO ₄	4,62	3,8	Co(oxinate) ₂	24,8	24,2
CaF ₂	10,47	9,8	Cobalt, Co III		
Ca(IO ₃) ₂	6,15	5,5	Co(OH) ₃	44,5	43,8
CaC ₂ O ₄	8,64	7,8	Chrome, Cr II		
Ca ₂ H ₄ O ₆	6,11	5,3	Cr(OH) ₂	17,0	16,6
CaMoO ₄	7,38	6,6			
Ca(oxinate) ₂	11,0	10,4	Chrome, Cr III		
			Cr(OH) ₃	31,0	30,3
Cadmium, Cd			CrAsO ₄	20,1 var.	
Cd(OH) ₂ : frais	13,6	13,2			
agé	14,23	13,8			
Cd ₂ [Fe(CN) ₆]		16,5 var.			
Cd ₃ (AsO ₄) ₂		32,7 var.			
CdS	26,1	25,3			
CdCO ₃	13,6	12,8			
Cd ₂ O ₄	7,82	7,0			
Cd(oxinate) ₂	22				

Sel	$I = 0$	$I = 0,1$	Sel	$I = 0$	$I = 0,1$
Etain, Sn ^{II}			Uranium, U ^{VI}		
Sn(OH) ₂	28,1	27,7	UO ₂ (OH) ₂	22	21,6
SnS	25,0		(UO ₂) ₂ [Fe(CN) ₆]		13,2 var.
Etain, Sn ^{IV}			Yttrium, Y		
Sn(OH) ₄	56		Y(OH) ₃		22,8 var.
Sn (cupferron)	34,1		Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃		28,3 var.
Thorium, Th					
Th(OH) ₄	44,9	44	Zinc, Zn		
Th(C ₂ O ₄) ₂	22		Zn(OH) ₂ :		
Titane, Ti ^{IV}			amorphe	15,68	15,3
TiO(OH) ₂	29	28,6	amorphe évolué	15,95	15,6
			crit. évolué	16,92	
			Zn ₂ [Fe(CN) ₆]		15,4 var.
			ZnCO ₃	10,78	10,0
			Zn ₃ (PO ₄) ₂		32 var.
			Zn ₃ (AsO ₄) ₂		
			ZnS:		
			sphalérite	23,8	
			(blende)	24,3	
			wurtzite	24,3	
			Zn(BiO ₃) ₂	10,2	9,6
			Zn ₂ C ₂ O ₄	8,89	8,1
			Zn (oxalate) ₂	24,3	23,7
Thallium, Tl ^{III}			Zirconium, Zr		
Tl(OH) ₃	45,2		Zr(OH) ₃	48,2	47
Tl (oxalate) ₃	37				

Références

- ANDERS RINGBOM, *Complexation in Analytical Chemistry*, Robert E. Krieger, P.C. (1979).
- G. CHARLOT, *Chimie analytique quantitative*, 6e éd., Masson (1974).

Solutions aqueuses

4. pH DE PRÉCIPITATION DES HYDROXYDES

Alcalins	> 14		
Ca (II)	12,3	Mn (IV)	0,5
Sr (II)	13,3	Ni (II)*	6,2 à 7,7
Ba (II)	13,9	Co (II)*	7,5
Mg (II)	9,5	Zn (II)*	0
Al (III)	4,0	Cd (II)*	6,5
Be (II)	6,3	Cu (I)	8
Fe (III)	7,5	Cu (II)*	2 mais dissimulé
Cr (II)*	2	Pb (II)	3,2
Cr (III)	6,5	Pb (IV)*	7,5
L (III)	5	Bi (IV)	< 0
Sc (III)	7,3 à 7,6	Bi (III)*	12,5
Ce (III)	6	Hg (I)	(4,5)
Ti (III)	1	Hg (II)	dissimulé
Ti (IV)	1 à 3	As (III)	2,4
Zr (IV)	0,5	As (IV)	solubles
Th (IV)	2	Sr (III)*	< 0
Nb (V)-Ta (V)	3,5	Sr (IV)*	< 0
U (III)	< 0	Sn (II)	2
U (IV)	8	Sn (IV)	≈ 0,5
U (V)	3	Ce (IV)	soluble
Ga (III)	3 à 3,5	V (IV)	4
In (III)	3,6	W (VI)	< 0
Mn (II)	8,5 à 8,8	Ag (I)	8,5
Mn (III)	dissimulé	Ag (II)	≈ 1
		Tl (I)	12,2
		Tl (III)	0
		Si (IV)	< 0
			7,5 à ?

* Il peut y avoir précipitation de sels basiques avant la précipitation de l'hydroxyde (BiOCl, SnOCl, etc.).

Nota - Le premier nombre indique le pH théorique de début de précipitation d'une solution 10⁻² mol l⁻¹. Le deuxième nombre est le pH de fin de redissolution (10⁻² mol l⁻¹) en milieu basique.

D/ POTENTIELS STANDARD REDOX : A pH = 0 PAR RAPPORT A L'E.S.H.

$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,799
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	-0,222
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	+0,071
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	-0,152
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,66
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0,56
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-2,90
$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be(s)$	-1,85
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,065
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2(l) + 6H_2O$	+1,52
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2,87
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0,402
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,359
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1,64
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2H_2O$	1,63
$ClO_2^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$	1,19
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0,28
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,82
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs(s)$	-2,952
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,521
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,337
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,87
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,440
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000

Potentiel standard redox (suite)

$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0,792
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,907
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	-0,534
$2I_2(s) + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 6H_2O$	+1,19
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2,925
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,03
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2,37
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1,19
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	0,99
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2,088
$NI^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,23
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,69
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0,126
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0,356
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,47
$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	1,685
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb(s)$	-2,93
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	+0,141
$HSO_4^- + 9H^+ + 8e^- \rightleftharpoons H_2S(g) + 4H_2O$	+0,316
$HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(g) + 2H_2O$	+0,14
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	-0,14
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,14
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(s)$	-2,89
$Te^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Te(s)$	+0,63
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$	-0,336
$Tl^3+ + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1,28
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,7628

Expériences illustrant les propriétés chimiques des alcools N°1

Introduction

Les alcools rencontrés dans la vie courante : ethanol et méthanol, les sucres, le glycol dans les liquides de refroidissement, le glycérol dans les savons glycérolés.

Prendre le temps de définir la fonction alcool (formule développée, nomenclature, classe, etc...); indiquer les polarités d'un alcool.

2. Rupture de la liaison OH ; Substitution de l'atome d'hydrogène fonctionnel

2.1 Caractère acide des alcools :

- Réaction des alcools avec le sodium métallique (*Attention manip dangereuse! ne pas peser 12 kg (!!)* de sodium pour n'en utiliser qu'un demi pois chiche !! Tout le matériel (pince, couteau, papier filtre, etc.....) en contact avec le métal sera plongé dans un bécher rempli d'éthanol. Vérifier la présence d'un extincteur!). Souil 1 46.
- Réaction des alcools avec l'amidure de sodium. Souil 1 47.

2.2 Caractère nucléophile des alcools \equiv Estérification (commune à tous les alcools) :

- HCOOH réagit avec EtOH en présence de H₂SO₄ pour donner un ester que l'on distille (T_{cb} 54 °C). Durupty (Hachette) Term. S., 245 et Spé. 39
- Polyestérification : résine Glyptal ou glycérophtalique: glycérol + anhydride phtaléique. Souil. 1, 72 (a-ed) et 70 (n-ed) – Durupty 85 - Ficheux (ellipses), 253.
- CH₃COCl est ajouté à l'alcool amylique I (ou isoamylique I) et conduit à l'ester détectable par son odeur (caractérisés par le test hydroxamique). L'ester pourra être distillé. (*Le chlorure d'acide sera ajouté à froid*). Souil 1, 47 (a-ed) et 45 (n-ed), Durupty 89 et 94 Ficheux (ellipses), 263.

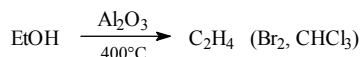
3. Rupture de la liaison C-O :

3.1 Substitution du groupement OH \equiv Caractère électrophile du C fonctionnel

- Test de Lucas avec les 3 isomères du butanols. (*Attention à l'ordre d'introduction des réactifs*). Souil 1, 18 (a-ed) et 19 (n-ed)– Durupty 67- Ficheux (ellipses), 265.

3.2 Réactions de déshydratation : des réactions d'élimination

- En phase gazeuse \equiv Catalyse hétérogène



Simplifier le montage du Souil 1, 30 (a-ed et n-ed). Chauffer le tube horizontal contenant au fond un coton imprégné d'EtOH et étaler sur les parois du Al₂O₃.

- En phase liquide \equiv Catalyse homogène
Déshydratation en milieu acide des alcools tertiaires, Souil 1, 30 (a-ed et n-ed) , ou bien montage complet pour la préparation de l'amyliène (recueilli par distillation, T.E. 38,6 °C) à partir du mélange alcool amylique III + H₂SO₄ 3M qu'on chauffe légèrement ; caractériser l'alcène formé par la décoloration de Br₂ dans CHCl₃ .

4. Oxydation

- par KMnO₄ (H⁺ concentré) ; comparer les 3 classes d'alcools. (*Attention : déshydratation des alcools tertiaires !*) BUP 2004 vol 98 Souil 1, 21 (a-ed) et 22 (n-ed) – Durupty 71.
- par O₂ (air) catalysée par le Cuivre : expérience de la "lampe sans flamme" avec EtOH. (*Attention manipulation anodine mais qui présente des risques importants d'inflammation*). Souil 1, 48 (a-ed et n-ed)– Durupty 69 - Ficheux (ellipses), 267.

Conclusion

Le méthanol et l'éthanol : des réactifs et des solvants

Les alcools (cyclohexanol, glycol, glycérol, amidon, cellulose impliqués dans les polymères

Les sucres sont utilisés aussi comme excipients pharmaceutique et soluté de perfusion

NB : on évitera l'emploi d'oxydants considérés toxiques tel que Cr₂O₇ ou CrO₃ dans la pyridine. Dès que l'on emploiera Br₂ on gardera à proximité une solution de soude ou de thiosulfate pour détruire toute goutte ou tout résidu de brome. On travaillera sous sorbonne avec des gants.

Expériences portant sur la spectrophotométrie et ses applications N°2

Introduction : rappeler le principe de la spectrophotométrie, **Durupthy Term 47, Maréchal 126, Souil 1, 96 (a-ed)**

1. Spectres d'absorption.

1.1 Exemples de spectres d'absorption

$A = f(\lambda)$ sur une forme du BBT **Durupthy Term. 148**

ou un colorant alimentaire : tartrazine ou bleu patenté ou érythrosine pour λ entre 350 et 750 nm, **Durupthy Term. Spéc, 123**

1.2 Etablissement de la loi de Beer-Lambert

Faire une série de mesures avec une solution de KMnO_4 préparée à différentes concentrations. Tracer $A = f(\lambda)$: établir la loi de Beer-Lambert, **Durupthy Term. 54**

2. Applications

2.1 Dosages

- Dosages du cuivre II par l'acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA) $\lambda = 600\text{nm}$ ou méthode des ajouts dosés, **Charlot violet, 211.**

- Dosage des ions fer III du vin blanc ou autre par complexation par SCN^- en présence d'acide sulfurique et d'eau oxygénée à 20 %. Mesure de l'absorbance du complexe en spectrophotométrie visible et calcul de la concentration de fer par détermination graphique sur une courbe étalon [absorbance = $f(\text{concentration du complexe})$] tracée préalablement avec des solutions de titre connu à $\lambda = 470\text{ nm}$. **Durupthy Term. Spéc, 162**

- Dosage du bleu de méthylène dans un collyre : tracer une courbe d'étalonnage à partir de solutions de bleu de méthylène de concentrations connues **Durupthy Term. Spéc, 160**

- Dosage des colorants d'un sirop de menthe (étalonnage à partir de solutions de colorants jaunes tartrazine et de bleu patenté) **Durupthy Term. Spéc, 160**

2.2 Caractérisation d'un indicateur coloré

- Détermination du pK_A du BBT par spectrophotométrie. **Souil. 1,97(a-ed) 90(n-ed), 100 Manip, 130**

2.3 Suivi d'une cinétique

- $\text{MnO}_4^- (\text{H}^+) + (\text{COOH})_2$: Spectrophotométrie - **Durupthy Première S, Livre du Professeur, 115 - 100 Manip, 207**

- $\text{I}^- (\text{H}^+) + \text{H}_2\text{O}_2$: Spectrophotométrie - **Souil 1, 186, 2^{ème} édition.**

2.4 Etudes de complexes

- **détermination de la stoechiométrie de la complexation :**

des ions fer(II) par l'orthophénantroline, **100 Manip, 179**

ou des ions fer(III) par les ions thiocyanate (SCN^-), **100 Manip, 176**

- **détermination de la constante de formation du complexe :**

$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, **100 Manip, 176**

Expériences portant sur les propriétés chimiques des acides carboxyliques et de leurs dérivés N° 3

1. Propriétés des Acides et des anions carboxylates

1.1 Acidité des acides, basicité des ions carboxylate

- Dosage de AcOH ou de $(\text{COOH})_2$ par pHmétrie et conductimétrie. Dosage de AcONa par HCl par conductimétrie. Souil 1, 118-120 (a-ed) 59, 108-109 et 118-119 et 134 (n-ed).
- Dosage de l'acide citrique de la limonade dégazée, par pHmétrie. Durupty Term. Spéc.
- Dosage de l'acide lactique du lait par pHmétrie volumétrique uniquement. Durupty Term. Spéc.
- réactivité des acides sur une base faible NaHCO_3 dégagement de CO_2
- Réduction par les métaux de l'ion oxonium H_3O^+ formé par déprotonation de l'acide acétique dans l'eau. Ex : réaction du zinc en présence de l'acide acétique Souil 1, 65 (a-ed) 60 (n-ed).

1.2 Réactions de complexation dues au doublet électronique de O

- Complexation de l'acide salicylique ou de sa base conjuguée avec le fer III en phase aqueuse.

1.3 Réactions de substitution nucléophile

- La réaction d'estérification. Souil 1, 65 (a-ed) 45 et 64 - 65 (n-ed). Durupty Term S , 245. Ester caractérisé par le test hydroxamique Durupty 89 et 94. Durupty Term. Spéc. 39 ou distillation pour le méthanoate d'éthyle.

1.4 Réactions rédox

- Oxydation à 50 °C de l'acide oxalique $(\text{COOH})_2$ en CO_2 par KMnO_4 . Souil 1, 151 (a-ed) 79 et 140 (n-ed)
- Les réductions ne seront pas étudiées les réducteurs étant trop dangereux.

1.4 Réactions de décarboxylation

La réaction de Piria. Souil 1, 50 (a-ed) 1, 48 (n-ed).

Décarboxylation des B-cétoester : décarboxylation de l'acide propandioïque ; caractériser le dégagement de CO_2 Souil 1, 65 (a-ed).

2. Propriétés des autres dérivés d'acide

La réactivité des autres dérivés d'acide que ce soit les carboxylates les esters, les chlorure ou les anhydrides ne doit être exploitée que par comparaison avec les acides. Les dérivés d'acide sont exploités en synthèse pour remplacer l'acide quand il n'est pas assez réactif. Par exemple les esters sont utilisés pour la synthèse des amides ou en trans-esterification, les carboxylates sont utilisés sur les halogénure d'alkyle pour la synthèse des esters d'alcool encombrés, les chlorures et les anhydrides sont utilisés dans la synthèse des esters et dans les Substitution électrophile.

2.1 Les chlorures d'acides et les amides

- Synthèse du nylon 6-10. Souil 1, 83 (a-ed) 74 (n-ed). Durupty / livre du prof. 1^{ère} S , 87.
- Hydrolyse basique des amides. Souil 1, 66 (a-ed) 61 et 78 (n-ed). Durupty / livre du prof. 1^{ère} S , 87.

2.3 Les anhydrides d'acides

- Synthèse de la résine glyptal. Souil 1, 72 (a-ed). Durupty / livre du prof. 1^{ère} S , 85.
- Synthèse de la phénolphtaléine. Souil 1, 77 (a-ed) 67 (n-ed). Durupty / livre du prof. 1^{ère} S , 91.
- Synthèse du paracétamol 100 manip.de chimie (Bréal 2002), 145, durupty Term S (hachette 95), 315.

Expériences portant sur les diagrammes potentiel-pH et leurs applications N°4

1. Mise en évidence de l'influence du pH sur le potentiel apparent du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

- Variation du pouvoir oxydant de l'ion MnO_4^- avec le pH Sarrazin p125

2. Tracé expérimental d'un diagramme potentiel – pH

2.1 Condition dictée par la thermodynamique : (présentation du diagramme potentiel – pH de l'eau)

- on ne peut mesurer expérimentalement un potentiel d'oxydo-réduction d'un couple que s'il se situe dans le diagramme de stabilité thermodynamique de l'eau. Cependant pour des raisons de cinétique, la plage de potentiels accessible dans l'eau est plus importante que celle prévue par la thermo = **tracé de la caractéristique $V=f(i)$ d'une solution de H_2SO_4 (0.5mol.L^{-1}) sur Pt**

2.2 Tracé expérimental (on n'oubliera pas de rappeler les conventions sur les droites frontières)

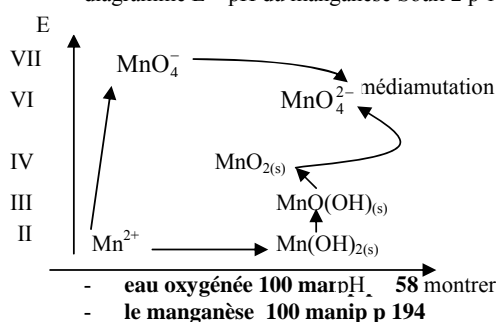
Diagramme E- pH du fer (faire figurer C_{totale} en espèces dissoutes) (Souil 1, 179 (a-ed), 163 (n-ed); Sarrazin 119 (explications pour les différences observées entre théorie et expérience), 100 manip 197. Pour le couple Fe^{2+}/Fe la mesure expérimentale du potentiel traduirait la cinétique d'attaque du fer par l'eau et non la thermodynamique du couple Fe^{2+}/Fe (cf 2.1). On ne peut donc pas compléter expérimentalement le diagramme E-pH du fer.

Diagramme E-pH du couple quinone – hydroquinone 100 manip p 198, Sarrazin p 121

(couple utilisé pour la mesure du pH de solutions avant la mise au point des électrodes de verre)

3. Voyage au cœur d'un diagramme E-pH : Domaine de prédominance dismutation médiamutation

diagramme E – pH du manganèse Souil 2 p 198



$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$: Dans un tube à essai, ajouter avec une pipette pasteur une solution de soude dans le fond d'un tube à essai contenant les ions Mn^{2+} .

$\text{MnO}(\text{OH})(\text{s})$: Par agitation du tube précédent, le précipité devient légèrement brun.

$\text{MnO}_2(\text{s})$: La solution prend une couleur foncée par action d'un oxydant : NaClO sur le tube précédent.

Médiamutation de l'ion manganate MnO_4^{2-} : Sarrazin p 129 (le retour au violet est difficile à obtenir (dismutation du manganate)

Passage direct de Mn^{2+} à MnO_4^- = Souil 2 p 196 (a-ed)

- eau oxygénée 100 manip p 58 montrer sa dismutation (par catalyse avec les ions $\text{Fe}(\text{II})$)

- le manganèse 100 manip p 194

4. Applications

4.1 Corrosion et protection contre la corrosion :

- **Comportement du fer dans l'acide nitrique (zone de corrosion – zone de passivation)** Sarrazin p296. (la couche protectrice étant fragile, ne pas manipuler le clou, le fixer à un socle et monter les béchers de solution pour l'immerger en partie, vous pouvez remplacer l'acide nitrique fumant par celui à 70%).

- **Tracé de la courbe intensité – potentiel du fer** (mise en évidence des différentes zones : immunité, corrosion, passivation, transpassivation) 100 manip p 220. Pour la courbe s'appuyer sur le Sarrazin p 236 : prendre une électrode auxiliaire en platine (plutôt qu'en zinc) pour pouvoir tracer la branche anodique et cathodique.

limites : le diagramme E – pH ne nous renseigne pas sur la cinétique des réactions de corrosion ni sur la structure cristalline des dépôts (et donc sur la qualité de leur protection)

Anodisation de l'aluminium Sarrazin p 298

Nickelage d'une tige de fer par électrolyse d'une solution de sel de nickel, anode soluble de Ni et clou de Fe

4.2 Prévision de réactions

- entre $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ et I_2/I^- 100 manip 196

- **Production d'eau de Javel ou de dichlore : confronter l'électrolyse de NaCl en tube en U et l'électrolyse de NaCl dans un bécher** (lorsque les électrodes sont rapprochées) = cas du tube en U, prélever un peu de la solution du compartiment anodique et montrer que la solution est acide et oxydante Cl_2 . Dans le cas du bécher, montrer que la solution est basique et oxydante ClO^- . S'appuyer sur le diagramme E – pH du chlore.

- dosage d'une eau de Javel Chimie expérimentale Maréchal 73

- $\text{I}_2(\text{KI}) \rightleftharpoons (\text{HO}^-)\text{I}^- + \text{IO}_3^-$ Souil 1, 179 et 166 (a-ed) 165 et 154 (n-ed), $\text{I}^- + \text{IO}_3^- \rightleftharpoons (\text{H}^+)\text{I}_2$

Châtelet 82, application dosage acide faible par iodométrie. Charlot violet 153 et 191. Dubois 3,61.

Expériences portant sur des synthèses en chimie organique N°5

Introduction

Le but est de montrer que le chimiste, par une succession d'étapes, est capable de créer ou reproduire des espèces chimiques. Les exemples de synthèses sont pris parmi les "produits" de la vie quotidienne ou d'intérêt industriel.

Les composés isolés pourront être caractérisés par leur indice de réfraction, leur point de fusion ou par CCM.

1. Synthèse d'un ester

Synthèse d'un ester odorant

- Préparation du méthanoate de méthyle ou d'éthyle (distillation de l'ester) : **Durupthy Term. Spéc. (Hachette, 1995), 39. Durupthy Term. S (Hachette, 2002), 275.**
- A partir d'acide éthanoïque et d'alcool isoamylique ou benzylique : **Durupthy Term. S (Hachette, 2002), 263. Durupthy Term. S (Hachette, 1995), 244. Durupthy 2nde (Hachette, 2000), 163.**

Synthèse d'un biodiesel par transestérification

- Préparation à partir d'huile d'olive: **Le Maréchal (Dunod, 2007), 89.**

2. Synthèse d'un médicament

- Synthèse d'un amide : le paracétamol : **100 manip. de chimie (Bréal 2002), 145. Durupthy Term. S (Hachette, 1995), 315.**
- Synthèse de l'aspirine à partir d'un anhydride d'acide: **Durupthy Term. S (Hachette, 2002), 305. Souil 1, 71 (a-ed) 64 (n-ed).**
- Synthèse de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine : **l'actualité chimique, mars 2003, p. 27.**

3. Synthèse d'un savon

- Préparation d'un savon par réaction de saponification d'un corps gras, l'huile de table : **Souil 1, 74 (a-ed) 66 (n-ed). Durupthy Term. S (Hachette, 2002), 306.**

4. Synthèse d'un conservateur

- Synthèse de l'acide benzoïque : **100 manip. de chimie (Bréal 2002), Manipulation n°23.**

5. Synthèse d'un colorant

- Synthèse de l'indigo : **Durupthy 2^{de} (Hachette, 2000), 302.**
- Synthèse d'un colorant azoïque, le Soudan I : **Le Maréchal (Dunod, 2007), 126.**

6. Synthèse d'un polymère

- Synthèse du polystyrène (polyaddition): **100 manip. de chimie (Bréal 2002), Manipulation n°59. Antonik Tome 1 (Ellipses, 1996), 125.**
- Synthèse d'un polyamide, le nylon-6,6 ou 6-10 (polycondensation): **Souil 1 (a-ed.) 83. 100 manip. de chimie (Bréal 2002), Manipulation n°49.**

**Expériences portant sur les réactions d'estérification, d'hydrolyse
ainsi que sur la saponification des esters. N°6**

1. Estérification, hydrolyse

1.1 Estérification de Fisher à partir d'un acide et hydrolyse retour

- *Synthèse quantitative de l'acétate d'éthyle* ou réactivité de celui-ci sur l'eau dans des éprouvettes avec étude de l'influence sur l'équilibre estérification-hydrolyse soit de la température, soit de l'ajout d'un catalyseur (l'acide sulfurique) soit de la concentration des substrats. Caractérisation possible de l'ester décanté après ajout de phase aqueuse par le test hydroxamique ou l'indice de réfraction. Calcul du rendement.

NB : attention l'acétate s'évapore à 60 °, il faut utiliser un réfrigérant !

- *Déplacement de l'équilibre par la distillation de l'ester* : ex du formiate d'éthyle. **Souil 1, 65 (a-ed) 63 et 65 (n-ed). Durupty Term S, 245. Durupty Term. Spéc, 39.** Ester caractérisé par son point d'ébullition. **Durupty 89 et 94.**

1.2 Estérification à partir d'un chlorure d'acide

- *Addition du chlorure d'acétyle* à froid goutte à goutte (sous la hotte, avec port des gants) sur un alcool comme l'alcool isoamylique. Caractérisation de l'ester par le test hydroxamique. **Durupty 89 et 94.**

. Rajout d'eau à froid pour hydrolyser le chlorure d'acide n'ayant pas réagi et dosage de l'acide formé dans la phase aqueuse pour calculer le rendement de la réaction (Bien décanter celle-ci de la phase organique constituée par l'ester et l'alcool résiduel). **Souil 1, 40 (a-ed) 38-39 (n-ed.). Durupty / livre du prof. ^{1ère} S, 94. chimie organique Exp. (herman) 187**

1.3 Estérification industrielle à partir d'un anhydride d'acide

- *Synthèse de la résine glyptal* ou glycérophthalique (peinture). **Souil 1, 72 (a-ed) 64 (n-ed). Durupty / livre du prof. ^{1ère} S, 85.**

Synthèse de l'aspirine (de l'acide acétyl salicylique) caractérisée par son point de fusion. **Durupty Term S (livre prof), 306. Durupty / livre du prof. ^{1ère} S, 92. Souil 1, 72 (a-ed) 64 (n-ed). Capes Agreg Le Maréchal 81 – 82.**

2. La saponification = hydrolyse totale

- *Préparation d'un savon* à partir d'huile de table. **Souil 1, 74 (a-ed) 66 (n-ed). Durupty / livre du prof. ^{1ère} S, 64. Durupty Term S (livre prof.), 266.** Après séchage d'une petite quantité de savon, mise en évidence de ses propriétés moussantes (savon + eau dans tube à essai secoué), tensioactives (solubilisation d'une goutte d'huile dans l'eau) et mouillantes (goutte d'eau sur un tissu comparée à une goutte d'eau savonneuse sur le même tissu).

Expérience utilisant des techniques de séparation, de purification et de caractérisation courantes de chimie, N° 7

1. Séparation

1.1 Tri magnétique de deux solides. Souil 1,11 (a-ed) et (n-ed)

1.2 Séparation d'un solide d'un liquide par Précipitation puis Centrifugation ou filtration

- par formation de sels peu solubles : CO_3^{2-} précipitant avec Pb^{2+}
- par variation de pH = Une solution limpide de naphthalène-2-ol traitée par NaOH 2M puis reacidifiée par HCl 2M laisse apparaître un précipité blanc de naphthalène.
Centrifuger ou filtrer les différents précipités sur Büchner avec la trompe à eau. **Souil 1,13 (a-ed) et (n-ed)**. La centrifugation permet de mieux isoler les précipités très fins.

1.3 Démixtion ou Extraction par un solvant puis Décantation (et évaporation du solvant)

- Démixtion (séparation de deux phases liquides) par addition d'un peu d'eau à deux liquides initialement miscibles, par exemple EtOH absolu et cyclohexane. On observera l'apparition de deux phases avec une phase aqueuse alcoolique plus volumineuse que le volume d'eau ajouté initialement.
- Démixtion par variation de pH : Mélanger de l'eau et de l'éthanol à volume égal puis rajouter de la soude en agitant jusqu'à ce que l'eau démixe. Ou bien l'aniline dans une solution de HCl 2M constitue une seule phase qui démixe sous traitement par NaOH 2M.
- Extraction par toluène de I_2 dans KI aq. - **Souil 1,14(a-ed) et (n-ed)**.
- Le mélange de Co^{2+} aq et de KSCN solide est rose mais est extrait par des solvants organiques non miscibles (méthylisobutylcétone, cyclohexanone...) qui bleussent- **Charlot rouge 242 et 283**.
- Décantation : Séparation maximale des phases liquides des mélanges précédents par repos dans une ampoule à décanter, et séparation par coulée. Habituellement le solvant d'extraction est ensuite éliminé par évaporation (distillé) sous pression réduite à l'aide d'un rotavapor ou même à l'aide d'un montage normal de distillation. Pour une petite quantité de solvant à évaporer vous pouvez chauffer sous hotte un tube à essai surmonté d'un bouchon dans lequel s'adaptera un tube de verre allant plonger dans un tube à essai réfrigéré par un bain d'eau glacée.

1.4 Chromatographie

La séparation ou la purification par chromatographie repose sur un temps de rétention spécifique de chaque produit à séparer au contact d'une phase stationnaire quand tous sont entraînés (élus) par une même phase mobile.
- Adsorption sur solide : Du charbon en poudre jeté dans une solution de bleu de méthylène ou de fuschine est agité puis filtré. La phase obtenue est devenue incolore, tout le produit étant retenu par le charbon. Ceci illustre seulement le principe de rétention par une phase stationnaire. **Vogel 128**
- Adsorptions sur papier et migrations différenciées du bleu de méthylène et de la fuschine déposés ensemble et élués par le mélange acétone + eau (50/50). Le papier peut être ensuite découpé, séché et extrait avec du solvant pour récupérer soit le bleu de méthylène ou la fuschine.

2. Purification

2.1 Sublimation

Souil 1,11(a-ed) et (n-ed). Chauffer avec un bain de sable de Naphthalène comprenant des impuretés dans un appareil de sublimation. Récupérer le solide recondensé (TF $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ = 90°C)

2.2 Recristallisation de l'Urée dans l'eau

2.3 Distillation : distiller un ester formé à partir d'un chlorure d'acide (réaction presque totale).

3- Caractérisation

3.1 Point de changement d'état : point de fusion, point d'ébullition, point de sublimation

Souil 1,11(a-ed) et (n-ed). Chauffer avec un bain de sable de Naphthalène comprenant des impuretés dans un appareil de sublimation. Récupérer le solide recondensé (TF $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ = 90°C)

3.2 Spectrométrie UV

3.3 Chromatographie : RF en CCM analogie à faire avec la chromatographie gazeuse sur les huiles essentielles

Expériences portant sur la caractérisation d'ions en solution aqueuse et sur leur dosage N°8

1. Tests préliminaires

- Couleur des solutions aqueuses :
 - ♦ cations : Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{4+} , Cr^{3+} Souil 1, 154(a-ed) et 142 (n-ed)
 - ♦ anions : MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, Souil 1, 157(a-ed) et 145(n-ed)
- application : dosage spectrophotométrique d'une solution de MnO_4^-
- Coloration de la flamme :
 Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Li^+ Souil 1, 154(a-ed) et 142 (n-ed). Charlot Rouge 459
- Conductivité des solutions :
 - ♦ Conductivité comparée de solutions aqueuses saline et de glucose.
 - ♦ conductivité ionique : conductance de solutions NaCl, KCl(Durupty 1^{ère} S nouveau 79)
- application : dosage par conductimétrie de NaCl 100 manip (géné)112
- ♦ Séparation anion-cation par le courant électrique (Cu^{2+} et MnO_4^-). Durupty 1^{ère} S 79.

2. Ions donnant un dégagement gazeux sous l'action d'un acide fort

- SO_3^{2-} (hotte). CO_3^{2-} . Souil 1, 157(a-ed) et 145(n-ed).
Application : dosage pHmétrique de CO_3^{2-} . Souil 1, 115 (a-ed) et 104(n-ed)

3. Ions donnant des précipités

- Sulfate : Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Souil 1, 155(a-ed) et 143(n-ed). Application au dosage conductimétrique de Ba^{2+} par SO_4^{2-} . Souil 1, 150(a-ed) et 138(n-ed). Charlot Violet 314.
- Phosphates : Ba^{2+} . Souil 1, 159(a-ed) et 146(n-ed)
- Hydroxydes : Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Souil 1, 155(a-ed) et 143(n-ed)
Application au dosage pHmétrique de $\text{Cu}^{2+}/\text{OH}^-$. Souil 1, 195(a-ed) et 184(n-ed).
- Halogénures: Ag^+ , Pb^{2+} . Souil 1, 155-8(a-ed) et 143-6(n-ed). Application au dosage volumétrique, potentiométrique, conductimétrique de Cl^- par Ag^+ . Term spé., Souil 1, 134, 139, 147, 192(a-ed) et 124,128,135 et 181(n-ed). Grécias 2,213. Dubois3, 79-82. Ou encore dosage du mélange ($\text{Cl}^- + \text{I}^-$) par Ag^+ . Souil 1, 140(a-ed) et 129(n-ed)
- tests spécifiques : caractérisation de l'ion nitrate, test de Richmond Souil 2 136 (a-ed)
 - caractérisation de K^+ par l'acide picrique 1^{ère} S (ancien programme)
 - caractérisation d' Al^{3+} précipité sous forme d'oxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ par l'alizarine Souil2 191(a-ed)
- Re-dissolution de certains précipités :
 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ Souil 2 191 (a-ed), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ par NH_3 100 manip 182

4. Ions donnant des complexes

- Fe^{2+} : orthophénantroline, hexacyanoférate III
 Fe^{3+} : hexacyanoférate II
 Cu^{2+} : NH_3
Souil 1, 155(a-ed) et 143(n-ed) et Souil 2, 205(a-ed) et (n-ed).
 Co^{2+} : Cl^- 100 manip 184
Application : dosage Mg^{2+} par EDTA en présence de N.E.T. Souil 1, 129 et 136(a-ed) et 120, 126(n-ed).Maréchal.

Expériences illustrant la notion d'équilibre en solution aqueuse N°9

1. Introduction

Définir la notion d'équilibre, l'influence de T° , le principe de Le Chatelier; Calculer une K d'équilibre. Définir les différents types d'équilibre que l'on peut rencontrer en milieu aqueux. Piocher dans la liste suivante pour illustrer vos propos.

2. Equilibres acido-basiques

- Mise en évidence des équilibres acido-basiques. **Durupty Term. S, 130**
- CH_3COOH 0.1M dans H_2O , mesurer le pH, rajout de qqs gouttes de CH_3COOH pur ou 0,5 g de CH_3COONa mesurer le pH.
- BBT dans $\text{H}_2\text{O} \rightarrow (+\text{H}_3\text{O}^+)$ jaune $\rightarrow (+\text{HO}^-)$ bleu
- Influence température :
 - ♦ équilibre $\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$. **Souil 2,158(a-ed) et (n-ed).**
 - ♦ $\text{NH}_4^+ \text{aq} + \text{HO}^- \rightarrow (\Delta T) \text{NH}_3 \uparrow$. **Souil 2,120 et 216(a-ed) et (n-ed).**
- Détermination d'une K_A
 - ♦ Mesure du pH d'un mélange équimolaire AcOH-AcONa
 - ♦ PK_a du BBT évalué après une étude par spectrophotométrie visible. **Souil 1, 97(a-ed) et 90(n-ed).**

3. Equilibres rédox

- $\text{I}_2(\text{KI})$ conduit à $\text{I}^- + \text{IO}_3^-$. **Souil 1, 166(a-ed) et 154(n-ed).**
- et $\text{IO}_3^- + \text{I}^-$ conduit à la formation de I_2 **Châtelet 82**
- Détermination d'une $K_{\text{éq}}$ dans l'expérience de la pile Daniell. **Souil 1, 181(a-ed) et 168(n-ed).**

4. Equilibres précipitation dissolution

- Mise en évidence $\text{Cu}^{2+} \text{aq} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \rightarrow (\text{H}_3\text{O}^+) \text{Cu}^{2+} \text{aq}$
- Influence de la température : expérience de la "pluie d'or" avec PbI_2 **Souil 1, 191(a-ed) et 180(n-ed).**
- Détermination d'un K_s par la mesure du pH d'une solution de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ saturée

5. Equilibre de complexation

- $\text{Al}^{3+} \text{aq}$ en présence de (HO^-) conduit à un précipité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui se redissout en présence de plus de HO^- pour former le complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ qui en milieu acide redonne $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipité. **Souil 1, 155(a-ed) et 143(n-ed). Souil-2,191 et 210(a-ed) et (n-ed).**
- Echange de ligands :
 - ♦ $\text{Fe}^{3+} \text{aq}$ en présence de (SCN^-) conduit au complexe FeSCN^{2+} rouge qui en présence de F^- donne une solution de FeF^{2+} incolore. **Souil 2, 210**
 - ♦ Le N.E.T. dans un tampon à pH 9.3 est bleu. En présence de (Mg^{2+}) la solution est rose mais le rajout d'EDTA redonne une solution bleue. **Souil 1, 136 et 129(a-ed) et 120,126(n-ed).**

- Détermination d'une K_D :

Détermination de la K_d de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ($K_D \cong 10^{-7}$). **Bottin 117-19**

Mesurer la f.é.m. d'une pile réalisée avec une électrode d'argent et une électrode de Hg_2SO_4 plongées dans une solution de Ag^+ en présence d'un excès de NH_3 ; par ex $20 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$ 1M; en tirer $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$; on admet $[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \cong 0,5$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} \cong 10^{-2}/2$.

- Influence de la température mise en évidence par l'expérience de l'« encre invisible » : $\text{CoCl}_2 \text{aq}$ sur papier filtre est rose très pâle. Par chauffage on obtient du CoCl_4^{2-} bleu qui à l'air, à température ambiante, devient lentement rose pâle. **Nathan, 1^{ère} spéc, 167.**

6. Conclure

Consulter « Des expériences de la famille acide-base. Comment réussir, exploiter et commenter quarante manipulations de chimie » de D.Cachau-Herreillat. Debocq Université.

Expériences illustrant la notion de vitesse de réaction et permettant la mesure de sa valeur L'aspect énergétique pourra être abordé N°10

I- VITESSE D'UNE REACTION. Notions qualitatives. (Cf. Souil 1-anc. Ed., 197-198)

* **Réactions "rapides"**: - Précipitation: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ou $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ - Complexation: $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3$
- Oxydo-réduction: $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^-$

* **Réactions "lentes"**: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+$; $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^-$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^-$; $\text{MnO}_4^- + \text{cellulose}$

II-INFLUENCE DES FACTEURS CINÉTIQUES SUR LA VITESSE DE LA REACTION. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^-$

- **Concentration des réactifs:**

1^{er} exemple : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^-$

- Variation de la concentration en I^- : 10 mL de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.025 mol.L⁻¹) + 50 mL de I^- :
- 10⁻¹ mol.L⁻¹ - 5.10⁻² mol.L⁻¹ - 10⁻² mol.L⁻¹

- Variation de la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: 25 ml de solution de I^- (0.1 mol.L⁻¹) + 5 mL de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:
- 5.10⁻² mol.L⁻¹ - 2,5.10⁻² mol.L⁻¹ - 10⁻² mol.L⁻¹

2^{ème} exemple : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ (Cf. Souil 1-anc. Ed., 200 - Souil 1-nouv. Ed., 187)

- **Catalyseur.**

1^{er} exemple : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^-$: - Action de l'ion Fe^{2+} sur la vitesse de la réaction: (Cf. Souil 1-anc. Ed., 93-94)

25 ml I^- (0.1 mol.L⁻¹) + Fe^{2+} 25 ml I^- (0.1 mol.L⁻¹)
+ 10 ml $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.01 mol.L⁻¹) + 10 ml $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.01 mol.L⁻¹)

2^{ème} exemple : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_2$ (Cf. Souil 2 - anc. Ed., 42)

3^{ème} exemple : $\text{MnO}_4^- (\text{H}_3\text{O}^+) + (\text{COOH})_2$ autocatalyse. (Cf. Souil 1-anc. Ed., 201 - Souil 1-nouv. Ed.,

188) (100 manip 207)

4^{ème} exemple : $\text{OOC-CHOH-CHOH-COO}^- + (\text{H}_2\text{O}_2) + \text{Co}^{2+}$ (100 manip 211)

- **Température:** Etude qualitative de la réaction à différentes températures.

1^{er} exemple : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^-$: Utiliser 5 ml de solution de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.025 mol.L⁻¹) et 25 ml de KI décimolaire.

2^{ème} exemple : $\text{MnO}_4^- (\text{H}_3\text{O}^+) + (\text{COOH})_2$ autocatalyse. (Cf. Souil 1-anc. Ed., 201 - Souil 1-nouv. Ed.,

188) (100 manip 207)

III- MESURE DE LA VITESSE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE –Détermination de l'énergie d'activation.

1^{er} exemple : **Etude de la réaction entre $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (25 mL - 0.025 mol.L⁻¹) et I^- (100 mL - 0.5 mol.L⁻¹) : pseudo 1^{er} ordre.**

- Utilisation de la technique de trempe, à différents temps, dans la glace. Dosage, par une solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.01 mol.L⁻¹) de l'iode formé au cours de la réaction dans des prélèvements de 10 mL.
- Mesure de la vitesse de la réaction (apparition de I_2 et disparition de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$): vitesse initiale, vitesse moyenne et vitesse instantanée. Mesure du temps de demi-réaction par la courbe d'évolution de $[\text{I}_2]$ au cours du temps.
- A partir des mesures effectuées à 3 températures, déduire les constantes de vitesse et calculer l'énergie d'activation.

2^{ème} exemple : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- : « technique du retour au bleu ». Elle met en jeu un excès d'ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ placés initialement dans le milieu réactionnel, en présence des deux réactifs et d'empois d'amidon. On note le temps d'apparition de la coloration. Utiliser 10 ml de solution de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.025 mol.L⁻¹) et 50 ml de KI décimolaire et 2 ml de solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.02 mol.L⁻¹). Détermination de la constante de vitesse à trois températures différentes. Calcul de l'énergie d'activation.

3^{ème} exemple : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- (\text{H}_3\text{O}^+)$: « technique du retour au bleu ». En milieu H_2SO_4 (3 mol.L⁻¹) + dilution
Calcul des vitesses initiales, instantanées et moyenne. (Durupthy-Ter.S, 50-51)

4^{ème} exemple : $\text{MnO}_4^- (\text{H}_3\text{O}^+) + (\text{COOH})_2$:

Spectrophotométrie. (Durupthy-I^{ère}S, Liv. Prof.115 - Mesplède-Randon-nouv.Ed. : 207-208)

5^{ème} exemple : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- (\text{H}_3\text{O}^+)$: Spectrophotométrie. (Cf. Souil 1 -nouv. Ed., 186)

6^{ème} exemple : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- : Spectrophotométrie. (Durupthy-Ter.S, 70-73 - Mesplède-Randon-nouv.Ed. :199-201)

7^{ème} exemple : Hydrolyse du chlorure de tertibutyle suivie par conductimétrie : effectuée à des températures différentes. Détermination de l'énergie d'activation. (Blanchard-Desce- 167 - Mesplède-Randon-nouv.Ed.209-210, Florilège 74) (100 manip 209)

8^{ème} exemple : vitesse d'oxydation d'alcool Florilège 80

CONCLUSION

Expériences illustrant la notion de catalyseur N°11

1. Mise en évidence de la catalyse

- Oxydation des ions tartrate par H_2O_2 catalysée par (Co^{2+}) - Souil 2, 44 (a-ed) et (n-ed) – Durupty Term. S 54

2. Catalyse homogène

2.1 Catalyse acido-basique

- Inversion du saccharose (hydrolyse en milieu acide), Antonik 1(Ellipses), 147.

- Estérification en milieu acide. Souil 1, 47 (a-ed) et 63 (n-ed) - Durupty (Hachette) Term. S 245 et Spé. 39

- Déshydratation de l'alcool amylique III + H_2SO_4 3M \rightarrow amylène (TE \approx 39°C)

2.2 Catalyse redox

- Oxydation de I^- par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ catalysée par Fe^{2+} - Souil 1, 93 (a-ed) et 92 (n-ed)

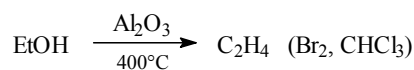
- Autocatalyse: de la réduction de MnO_4^- en présence de $(\text{COOH})_2$ - Souil 1, 91 (a-ed) et 79 (n-ed) – Durupty Term S 59. On peut réaliser un suivi potentiométrique (électrodes Pt et calomel) et tracer un graphe - Term S, 52 (Ed. Breal) – Charlot violet 273 – Sarrazin 85. Ou bien faire un suivi spectrophotométrique $[\text{KMnO}_4]=10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ - Durupty ^{1ere} S, livre Prof., 115 (100 Manip.pour les concentrations).

3. Catalyse hétérogène

- Expérience de la Lampe sans flamme (EtOH) – Châtelet 107 - Souil 1, 48 (a-ed) et 45 (n-ed), Durupty TP 69 et Term S 67

- Réduction de H_2O_2 en eau catalysée par MnO_2 - Souil 2, 42 (a-ed) et (n-ed)

- Déshydratation de EtOH catalysée par Al_2O_3 :



Simplifier le montage du Souil 1, 30 (a-ed et n-ed). Chauffer le tube horizontal contenant au fond un coton imprégné d'EtOH et étalé sur les parois du Al_2O_3 .

4. Catalyse enzymatique

- Exemple de la fermentation alcoolique : Une solution aqueuse de glucose et de levure de bière est chauffée à 35 °C pendant 30 min et un dégagement de CO_2 est observé – Souil 1,153

- Hydrolyse de l'amidon. Souil 1, 94 (a-ed)

Expérience portant sur la détermination de valeurs de grandeurs thermodynamiques caractéristiques de réactions chimiques N°12

1. Détermination d'un potentiel standard apparent

Potentiel d'oxydo-réduction par mesure de la *fem* entre une électrode de référence et une électrode:

- du 1^{er} type : lame Cu dans Cu^{2+} 0.1M $\Rightarrow E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$. **Souil 1, 169 (a-ed) et 156 (n-ed)**
- du 3^{ème} type (rédox) : Pt dans sol équimolaire $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \Rightarrow E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu sulfurique. **Souil 1, 177(a-ed) et 163 (n-ed).**

2. Détermination de grandeurs de réaction : enthalpie, enthalpie libre et entropie de réaction

2.1 Détermination d'une enthalpie de réaction par calorimétrie

Etalonner le calorimètre (on détermine dans un premier temps la capacité du calorimètre)

réaction exothermique =

- acide base : mélanger un acide fort et une base forte en proportions stœchiométriques (par exemple 100 mL de chacun à 1 mol.L⁻¹), noter ΔT , en tirer $\Delta H = mc \Delta T$

- réaction d'oxydo-réduction entre les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} (équilibre atteint lentement)

Souil 1,181(a-ed)

réaction endothermique = dissolution de NH_4Cl (10g dans 200 mL d'eau)

2.2 Détermination d'une enthalpie libre de réaction par potentiométrie

pile Daniell **souil 1 p 169 (a-ed)** et $\Delta_r G(T) = -nFE(T)$

3. Détermination de Constantes d'équilibre.

On pourra insister sur la distinction entre constante vraie et constante apparente (où activités et concentrations sont assimilées) et c notera la température à laquelle sont déterminées les constantes d'équilibre.

3.1. Constante d'équilibre de réaction d'oxydo-réduction

De la mesure de $E(T)$ de la pile Daniell, on peut calculer $K(T)$ puisque $\Delta_r G(T) = -RT \ln K(T)$

3.2. Produit de solubilité

- Estimation par mesure de pH : sol. saturée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

- Estimation par mesure de f.é.m.

- d'une pile avec électrodes de Ag et de Hg_2SO_4 dans une solution saturée de AgCl

E lue = $E_{\text{Ag}} - 0.64 \Rightarrow (\text{Ag}^+)$ et $K_s = (\text{Ag}^+)^2$ (il s'agit d'une constante vraie).

- D'une pile de concentration (Ag/AgCl sat // pont NH_4NO_3 // AgNO_3 / Ag)

La solution 1 de AgCl est saturée et la solution 2 de AgNO_3 est de molarité connue. $E = 0.06 \log \frac{(\text{Ag}^+)_2}{(\text{Ag}^+)_1}$

avec l'approximation $(\text{Ag}^+)_2 = [\text{Ag}^+]_2$ on a $K_s = [\text{Ag}^+]_1^2$

Sans approximation : La force ionique dans le bécher 2 est égale à la concentration de la solution de AgNO_3 , on estime $\gamma(\text{Ag}^+)$ par la loi de Debye Huckel, on calcule alors $(\text{Ag}^+)_2 = \gamma(\text{Ag}^+) * [\text{Ag}^+]_2$ et par conséquent on détermine la constante vraie.

(une variante de cette manipulation se trouve dans le Brenon Audat p 129)

- Détermination du K_s de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par volumétrie : on dose par une solution HCl décimolaire une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en présence de phénophtaléine

avec l'approximation activité = concentration $K_s \approx [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \frac{[\text{OH}^-]^3}{2}$ (constante apparente)

Sans approximation on calcule la force ionique puis $\gamma(\text{OH}^-)$ et $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ enfin (OH^-) et (Ca^{2+}) et dans un ultime effort le K_s

3.3. Constantes d'acidité

- Par mesure de pH : sol. équimol AcOH/AcO^- (constante apparente)

- Par mesure d'absorbance : BBT. Souil 1,97(a-ed) et 90 (n-ed) (constante apparente)

3.4. Constante de dissociation d'un complexe

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$ $K_D = 10^{-7.2}$. **Bottin 117-119.**

Mesurer f.é.m. d'une pile avec électrodes Ag et Hg_2SO_4 dans solution de Ag^+ avec NH_3 aq en excès. Par exemple utiliser 20 cm³ AgNO_3 10⁻² et 20 cm³ NH_3 aq 1M. Calculer $(\text{Ag}^+)_{\text{éq}}$ à partir de E. on admet $[\text{NH}_3 \text{ aq}]_{\text{éq}} \approx 0.5$ et

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{éq}} \approx 10^{-2}/2$

Consulter « Des expériences de la famille acide-base. Comment réussir, exploiter et commenter quarante manipulations de chimie » de D.Cachau-Herreillat. Debocq Université

Expériences permettant de comparer le comportement en solution aqueuse de différents acides entre eux et de différentes bases entre elles. N°13

1. Introduction

• *Enoncés des définitions et concepts. Définition d'acide et de base de Brønstedt. Rôle du solvant.*

• *Mise en évidence* : Dissolution dans l'eau de NH_3 : Utilisation d'indicateurs colorés.

Notion de couple acide/base.

• *Comparaison entre différents acides de concentration identique ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)* : HCl , AcOH , NH_4Cl .

Avec indicateurs colorés (Hélianthine) : (*Souill-anc.Ed.-117 – nouv.Ed.-107*)

2. Force des acides et des bases - dissociation

2.1 - Mesure de la conductivité des solutions aqueuses décimolaires

• HCl ($\gamma=35 \text{ mS.cm}^{-1}$) ; $-\text{CH}_3\text{COOH}$ ($\gamma=0.47 \text{ mS.cm}^{-1}$) ; $-\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ($\gamma=5.04 \text{ mS.cm}^{-1}$) ;

• NaOH ($\gamma=18.1 \text{ mS.cm}^{-1}$). - NH_3 ($\gamma=0.4 \text{ mS.cm}^{-1}$).

• Conclusion. (*Mesplède-Randon : nouv.Ed.18 – Souill-anc.Ed.148*)

2.2 - Mesure du pH des solutions décimolaires et centimolaires Evolution du pH des solutions.

• Solutions décimolaires : HCl ; CH_3COOH ; CH_2ClCOOH ; NaOH ; NH_3 .

• Solutions centimolaires : HCl ; CH_3COOH ; CH_2ClCOOH ; NaOH ; NH_3 .

Discussion : Détermination des pK_a et du coefficient de dissociation.

Représentation graphique de Flood (*Grécias2-anc.Ed.chap.8*)

2.3 - Comparaison des graphes de titrage pHmétriques des solutions centimolaires (*Souill-anc.Ed.-117*)

• Comportement d'un acide fort: HCl .

• Comportement d'un acide faible: CH_3COOH .

• Comparaison des graphes dans la zone de demi-équivalence: pK_a de CH_3COOH

• Comportement de NaOH et de NH_3 : Comparaison : valeur du pK_a du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

2.4 - Comparaison des graphes de titrage conductimétriques des solutions centimolaires :

• Composés du § 3. (*Souill-anc.Ed.-119 et 145*)

• Dosage d'un mélange de solutions: $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$

2.5 -Chaleur de dissolution:

H_2SO_4 et CH_3COOH dans l'eau (mesure de ΔT). (*Souill-anc.Ed.-96*)

3. Effet tampon

Propriétés d'un vrai tampon: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$. Pouvoir tampon vis à vis de l'addition d'acide ou de base et de la dilution.

Propriétés d'un pseudo-tampon: Acide fort (HCl). Tampon vis à vis de l'addition d'acide ou de base uniquement.

4. Réactivité - Propriétés oxydo-réductrices .

• Action des solutions molaires de HCl et de CH_3COOH sur le zinc. (*Souill-anc.Ed.120 – nouv.Ed.110*)

• Action des solutions molaires de NaOH et de NH_3 sur l'aluminium. (*Châtelet-14 et 344*)

CONCLUSION

Expériences illustrant les propriétés acido-basiques de solutions aqueuses contenant un polyacide, ou une polybase, ou un mélange d'acides, ou un mélange de bases N°14

1. Caractérisation et propriétés des polyacides

- Dans 20 mL de solution décimolaire d'AcOH et de H₃PO₄, verser 20 de soude 10⁻¹M. Mesurer le pH et caractériser
- Dosage pH-métrique de H₂CO₃ par la soude, caractérisation des deux acidités et des pK_a, **Souil 1, 115 (a-ed) et 113 (n-ed) – Durupty Term. Spé ou**
- Dosage de H₃PO₄ (solution du labo) par pH métrie **Souil 1, 124 (a-ed) 113 (n-ed).**

2. Mélanges:

- HCl + AcOH et dosage par conductimétrie - **Souil 1, 146 (a-ed) et 133 (n-ed)**
- Soude carbonatée et dosage par pH-métrie - **Charlot violet 184**
- H₂SO₄ + H₃PO₄ et dosage par volumétrie - **Chaussin 118**
- Dosage différencié des acides du vin : Acidité totale d'un vin blanc et dosage par volumétrie **Durupty Term. Spé. (Mespède Bréal Pb corr. 94-2000 capes agreg, 58 et 75-77).**

NB : L'acidité fixe du vin est l'acidité totale moins l'acidité volatile. L'acidité volatile se retrouve dans le distillat du vin et ne correspond qu'aux acides de la série acétique. En sont exclus le CO₂ et le SO₂. L'acidité volatile est réglementée afin d'éviter la commercialisation des vins altérés.

3. Composés amphotères

- Dosage d'un aminoacide : la glycine

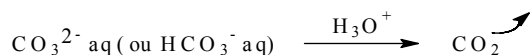
4. Applications, vie courante et autres propriétés :

4. 1. Autres propriétés

- Indiscernabilité des différentes acidités : dosage de l'acide citrique (limonade dégazée par chauffage) par pH-métrie. **Durupty Term. Spé.** Utilisation d'indicateur universel et estimation du pH à l'aide d'échelle de teintes préparée à l'avance avec diverses solutions.
- Influence de la structure géométrique de la molécule : acidité comparées des acides fumarique maléique. Dosage pilotés (ou simple mesure de la première acidité).

4. 1. Applications et vie courante

- Fabrication d'un tampon à base de monohydrogénophosphate de sodium et de dihydrogénophosphate en quantité stœchiométrique égale. On montrera la faible variation de pH lors de l'ajout de base ou d'acide.
- Dosage d'un cola dégazé par chauffage **Durupty Term. Spé**
- Rondelle de citron dans eau gazeuse : **Souil 2, 153 et 158 (a-ed et n-ed)**



Expériences illustrant les notions de solubilité et d'équilibre de solubilisation pour un solide en présence d'un solvant. Influence de différents facteurs sur la précipitation et la dissolution de précipités. N°15

1. Phénomène de solubilité: mise en évidence et conditions

Natures du solvant et du soluté. Dans 6 tubes à essais, mélanges de thiosulfate de sodium, de sucre et de I₂ dans l'eau et le cyclohexane. Explications basées sur la polarité.

2. Mise en évidence de la limite de solubilité

Saturer progressivement H₂O avec NaCl ou NaHCO₃ ou du sucre. Attention la saturation ne peut être déclarée qu'après une très longue agitation. **Souil 1,190(a-ed) et 179 (n-ed)**. La saturation peut être suivie par conductimétrie.

3. Equilibre de solubilité: détermination du produit de solubilité

- Par dosage d'une solution d'iodure par AgNO₃ **Souil 1,139-140 (a-ed)**
- Par mesure du pH d'une solution saturée de Mg(OH)₂
- Par mesure de la f.é.m. d'une pile avec électrode de travail à Ag et une électrode de référence de Hg₂SO₄ dans une solution saturée de AgCl . $E_{\text{lue}} = E_{\text{Ag}^-} - 0.65 \Rightarrow [\text{Ag}^+]$

4. Facteurs influençant la précipitation

- Effet d'ions communs : BaCl₂ conc + HCl conc **Souil 1,190 (a-ed) et 179 (n-ed)** et Ca(OH)₂: effet de la force ionique pour le calcul de la solubilité **100 manip p82**.
- Effet du pH du milieu : précipitation du sulfure de zinc **Souil 1,129 (a-ed)**
- Dissimulation d'ions par complexation : $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$ précipité mais $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$ pas de précipitation ; opérer comparativement.
- Réaction d'oxydoréduction : $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} + \Gamma^-_{\text{aq}}$ conduit au précipité de CuI **Souil 2,172 (a-ed et n-ed)**. **Ch. Rouge 126**
- Température : PbI₂ (« pluie d'or »). **Souil 1,191(a-ed) et 180 (n-ed)**

5. Facteurs influençant la dissolution

- Dilution : précipité de BaCl₂ + H₂O
- Effet d'ions étrangers: effet de la force ionique sur le calcul de la solubilité.
- Echange d'ions : Ag₂CrO₄ + Cl⁻. **Souil 1,190 (a-ed) et 179 (n-ed)**
- Variation du pH du milieu : précipitation puis redissolution de Al(OH)₃ par ajout successifs de NaOH **Souil 1,194-195 (a-ed)**
- Complexation avec un autre ligand : Cu(OH)₂ et Cu(NH₃)₄²⁺, **Souil 1,192 (a-ed)** ou AgCl et Ag(S₂O₃)₂³⁻ **Souil 2,208 (a-ed et n-ed)**

6. Applications

- Dosage par précipitation: Cu²⁺ précipite en présence de OH⁻. **Souil 1,195 (a-ed) et 184 (n-ed)** ou dosage d'ions dans une eau minérale **Durupty, TermS Ens. Spe. 191**.
- Séparation d'ions: Fe³⁺ et Al³⁺, **Souil 1,195 (a-ed)**

1. Notion d'électrode

- Notion de réaction aux interfaces :

Réaction entre différents métaux (Zn et Fe) et un ion métallique Cu^{2+} (Ch. Rouge 254. Souil 1, 168 (a-ed) 156 (n-ed)).

- Comme dans les livres de 1^{ère} S, introduire la notion à partir de la pile Daniell qu'on construit et dont on mesure la f.é.m.

2. Fonctionnement d'une électrode

a. Principe de la mesure d'un potentiel d'électrode

- électrodes calomel et Cu^{2+} aq. Souil 1, 169(a-ed) et 156 (n-ed).
- Electrodes au calomel et Pt dans $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (H^+). Souil 1, 177(a-ed) et 163 (n-ed).

b. Etalonnage d'une électrode

- électrode d'Ag : plonger électrode Ag et Hg_2SO_4 dans plusieurs solutions de $[\text{Ag}^+]$ connues. Tracer $E_{\text{luc}} = f(\log[\text{Ag}^+])$. Sarrazin 73-75. 100 manip 137.
- électrode de verre : plonger électrodes verre et calomel dans plusieurs solutions connues avec $0 < \text{pH} < 12$. Tracer $E_{\text{luc}} = f(\text{pH des solutions})$

3. Exemples d'utilisation

- détermination de constantes thermodynamiques : K_s de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par mesure d'une solution saturée
- dosages :
 - acido-basiques (verre-calomel) : au choix
 - rédox (Pt-calomel) : Fe^{2+} - Ce^{4+} . Souil 1, 141 et 133(a-ed) et 129 et 123 (n-ed).
 - Par précipitation :
 - Cu^{2+} - HO^- (verre-calomel). Souil 1, 195(a-ed) et 184 (n-ed)
 - Cl^- - Ag^+ (Ag - Hg_2SO_4). Souil 1, 139(a-ed) et 128 (n-ed). Dubois 3,80 ou bien mélange
 - $(\text{Cl}^- + \text{I}^-)$ - Ag^+ . Souil 1, 140(a-ed) et 129 (n-ed)

Expériences illustrant la notion de potentiel et de potentiel standard pour un couple redox N°17

1. Couples oxydant et réducteur

- Zn (lame ou poudre) dans Cu^{2+} aq., caractériser Zn^{2+} par NaOH et redissolution du précipité
(Ch. Rouge 284. Souil 1, 168 (a-ed) 156 (n-ed))
- Cu (lame ou poudre) dans Zn^{2+} aq. = rien

d'où Cu^{2+}/Cu couple ox. et Zn^{2+}/Zn couple red..

2. Classification électrochimique qualitative

2.1- Réactions métaux-ions métalliques.

Utiliser les métaux sous forme de lames décapées, poudres, ...

Noter les dépôts, caractériser si possible les ions (Souil 1, 168 (a-ed) 156 (n-ed)), on peut rajouter Mg ou Fe (dans Zn^{2+} , Cu^{2+}), Al (dans Cu^{2+} , Ag^+), Pb (dans Cu^{2+} , Ag^+)...

En déduire une ébauche de classification des métaux.

2.2- Place de H_2

- Mg ou Zn, ou Fe +HCl dilué => dégagement de H_2 (Souil 1, 161 (a-ed) 149 (n-ed))
- Na ou Ca, + H_2O - !Précautions ! (Souil 1, 174(a-ed) 160 (n-ed) - Châtelet 14 et 116).

2.3- Exemples divers

Choisir quelques couples parmi les plus courants y compris en chimie organique : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, avec I_2/I^- (Souil 1, 178 (a-ed) 164 (n-ed)) - $\text{MnO}_4^- (\text{H}^+)$ avec Fe^{2+} (Souil 2, 179) avec H_2O_2 et $(\text{COOH})_2$ (Souil 2, 196).

EtOH avec $\text{KMnO}_4 (\text{H}^+)$ (Souil 1, 21 (a-ed) 22 (n-ed))-glucose avec $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (Souil 1, 21 (a-ed) 22 (n-ed)).

3. Principe de la mesure d'un potentiel redox

- Electrodes calomel et Cu dans Cu^{2+} aq (Souil 1, 169 (a-ed) 156 (n-ed))ou Ag^+/Ag
- " Pt dans Fe^{3+} aq/ $(\text{Fe}^{2+}$ aq ($\text{H}^+)$) (Souil 1, 177 (a-ed) 163 (n-ed)).
- Définir le potentiel standard.
- Potentiel mixte par ajout d'une solution réductrice à MnO_4^-

4. Application aux piles

Mesurer E° de la pile Daniel (Souil 1, 169 (a-ed) 156 (n-ed))

Mesure de K_s (AgCl) Souil Souil 1, 139(a-ed) et 128 (n-ed)

Expériences sur l'électrolyse en solution aqueuse N°18

Attention : ne pas recueillir de dépôt métallique sur les électrodes de platine !

I. Le solvant : Domaine d'électroactivité de l'eau

Electrolyse de l'eau (milieu acide sulfurique dilué) avec électrodes de platine :

- Détermination du domaine d'électroactivité de l'eau,
- Définition de la tension aux bornes d'un électrolyseur,
- Aspect quantitatif- la loi de Faraday : Détermination approximative de la valeur du Faraday : recueillir le gaz dihydrogène dans une éprouvette graduée retournée. Tracer la courbe volume de dihydrogène en fonction du temps en supposant l'intensité constante.

[Souil 1, 206 (a-ed) 150 et 192 (n-ed), Sarrazin p222 (rappels théoriques), p232, Brénon p199, Durupty p189].

II. Electrolyse sans intervention chimique des électrodes

- Electrolyse de la soude diluée. Souil 1, 203 (a-ed) 189 (n-ed). Châtelet, 307.
- Electrolyse de l'acide sulfurique dilué. Souil 1, 203 (a-ed) 150 et 189 (n-ed).
- Electrolyse du chlorure de sodium en utilisant une cathode de fer, de cuivre ou de Platine (pas de mercure) pour la préparation de l'eau de javel Souil 1, 205 (a-ed) 191 (n-ed). Sarrazin , 249-50.

Faire l'expérience similaire avec un tube en U. Sarrazin , 246. Châtelet, 301. Bordas 1^{ère} S.

- Electrolyse du sulfate de cuivre (et conserver le dépôt de cuivre sur l'électrode de charbon pour l'expérience de l'anode soluble). Souil 1, 204 (a-ed) 190 (n-ed).
- Electrolyse du sulfate de zinc avec une anode inattaquable. Recueillir le dépôt de zinc sur diverses cathodes (fer, cuivre, charbon).
- Expérience de Kolbe sur une solution de AcOH et AcONa 2 M (réaction lente d'une ½ h). Visualisation du dégagement gazeux, d'éthylène et de dioxyde de carbone troublant l'eau de chaux à la cathode et de dihydrogène à l'anode. Vollhardt, 765. Allinger, 566.

III. Electrolyse avec intervention chimique des électrodes

- Obtention de ferrates FeO_4^{2-} par électrolyse de soude diluée entre anode de fer et cathode de graphite. Souil 1, 186 (a-ed) 175 (n-ed). Souil 2, 179 (a-ed et n-ed). Sarrazin , 251.
- Oxydation anodique de cuivre
 - Expérience de l'anode soluble. Souil 1, 204 (a-ed) 190 (n-ed).. Durupty 1^{ère} S , 114. Variante avec ampoule en dérivation entre les électrodes.
 - Formation de Cu_2O . Souil 1, 171 (a-ed) 161 (n-ed). Châtelet, 412.

Expériences portant sur les courbes intensité-potentiel, applications N°19

Consulter :

- Brénon Audat, etcChimie inorganique et générale .TP commentés. Ed Dunod 2^{ème} édition
- Durupthy- Casalot- Jaubert : Chimie des matériaux inorganiques Ed. Hachette – Classes Prépa
- Aspects théoriques et exemples Sarrazin Verdaguet : l'oxydoréduction Ed. Ellipses à partir p207.

A- Notion de systèmes électrochimiques hors équilibre : mise en évidence qualitative de la relation $i(E)$:

- * pile en circuit ouvert : équilibre thermodynamique : $I=0$ et la fem obéit à la loi de Nernst.
- * pile qui débite sur une ampoule : système hors équilibre : mesure du couple (I, E).
- * corrosion du zinc en milieu acide.

B- Les courbes intensité-potentiel : la cinétique électrochimique.

- Du point de vue expérimental :
 - Domaine d'électroactivité dans l'eau : couples H_2O/H_2 et O_2/H_2O [**Brénon p199**].
Mise en évidence de la nécessité du montage à trois électrodes ($E_{travail}$, $E_{référence}$, $E_{auxiliaire}$) pour le tracé des courbes $I(E)$ [**Brénon p190, Durupty p181**]
- Etude de cas modèles :
 - Mise en évidence des différents régimes :
 - * Cas du couple FeIII/FeII (sous formes complexées $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$) sur électrode de travail en platine, autour de $E_{équilibre}$ - variation importante de I avec E, puis pour $|E-E_{eq}| > 100mV$ - plateau limite $i=cste$. [**Brénon p194, Durupty p184**]
 - * Cas du couple CuII/Cu en milieu $CuSO_4$ 0.05M et Na_2SO_4 $5 \cdot 10^{-2}$ M, idem que précédemment pour la branche cathodique, par contre pas de limite pour la branche anodique.
 - * Passivation du fer [**Sarrazin p236, Durupty p202**]
 - Notion de vitesse : réaction lente/rapide :
Réduction de l'eau (couple H_2O/H_2) sur différents métaux (faire attention aux surface de travail): sur platine (rapide), sur plomb (lente) [**Brénon p196, Durupty p182, Sarrazin p287**]. A noter possibilité d'exploiter quantitativement les courbes en coordonnées de Tafel [**Sarrazin p294**].

C- Application des courbes I(E)

Détermination des conditions de travail dans différents procédés:

- plaquage par électrodéposition : réduction des ions CuII [**Sarrazin p243**].
- Electroaffinage des métaux : cas du cuivre (principe de l'anode soluble) [**Durupty exercice p208, Sarrazin p258**].
- Electrolyse NaCl : cas d'une anode de platine par rapport à une anode de graphite [**Sarrazin p249, Durupty T^{al} S Ed. Hachette p233, Durupty p204**].
- Exploitation du plateau limite à des fins de dosage : capteur ampérométrique.

Détermination des conditions de corrosion :

Qualitatif : couplage galvanique Pb/Pt, Zn/Fe ou encore Fe/Pt [**Sarrazin p287**]

Quantitatif : mesure d'un courant de corrosion (vitesse de dissolution) cas du fer en milieu acide [**Sarrazin p294**].

Expériences illustrant l'influence de différents facteurs sur les valeurs des potentiels des couples redox en solution aqueuse

1. Influence de la concentration

- Couple Cu^{2+}/Cu : mesure du potentiel de l'électrode, variation de la concentration en ions Cu^{2+} .
- Couple Ag^+/Ag : idem. Prise en compte de l'activité des ions. (Sarrazin- 173 – Mesplède-Randon n.ed.137)

2. Influence du pH

- Réaction entre MnO_4^- et H_2O_2 (ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) dans des milieux de pH différents. (Souil 1 a.ed.178)
- Tracé du diagramme potentiel-pH du fer. (Souil 1 a.ed 177 n.ed 163 - Sarrazin - 119-121)
- Réactions de dismutation :
 - de l'ion thiosulfate H_3O^+ (Souil 1 a.ed 200 - n.ed 187)
 - de l'ion nitrite par H_3O^+ (Souil 2 n.ed 138)
 - I_2 (KI) par HO^- (Souil 2 a.ed 191 - n.ed 180)

3. Complexation

- Mesure du potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans différents milieux (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl , HClO_4) avec une électrode de référence au calomel.
- Pile Daniell: Mesure de la f.e.m. de la pile, puis détermination de K_d de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ par ajout d'une solution de NH_3 (Souil2-208, Florilège 124)
- Action des ions F^- sur la réaction entre les ion Fe^{3+} et les ions I^- . (Sarrazin-131)

4. Précipitation

- Couple Ag^+/Ag : Ajout d'une solution d'ions Cl^- . Mesure du potentiel – détermination du pKs (Mesplede-Randon-n.ed .- 139)
- Oxydation de I^- par Cu^{2+} . (Souil2 a.ed. -172)

5. Influence de la température

Pile $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} // \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Pt}$
 $\text{Pt}/\text{fer}/\text{iode}/\text{Pt}$

(Brénon-Audat – 130)
(Florilège 259)

6. Interaction du solvant.

- Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: mise en évidence d'un couple mixte. (Sarrazin-83-85 – Chaussin-Bizot 190-191). Dosage des ions Fe^{2+} par MnO_4^- . Mesure du potentiel mixte à 2Veq.

1. Couples oxydant et réducteur

- Zn (lame ou poudre) dans $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$; caractériser Zn^{2+} noir en présence de Cu^{2+} par $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, ou tout simplement par NaOH.

Souil 1,168(a-ed), 155(n-ed), Charlot rouge 284

- Cu (lame ou poudre) dans $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$; il ne se passe rien.

ou : Laine de fer dans CuSO_4 (caractérisations avec NaOH) et lame de cuivre dans ZnSO_4 .

2. Générateurs électrochimiques

2.1. Pile Daniel

- La construire, mesurer E° , calculer $K_{\text{éq}}$ **Souil 1,169 et 181(a-ed), 156 et 168 (n-ed)**

- Influence de la nature de l'anion = remplacer SO_4^{2-} par NO_3^-

♦ Influence de la concentration **Souil 1,170(a-ed) 157 (n-ed)**

♦ Influence de la complexation par NH_3 aq. **Souil 2,205**

♦ Influence de la précipitation = ajouter NaOH concentré dans Cu^{2+} , puis Zn^{2+} .

2.2. Pile de concentration

- Demies piles Ag/AgCl et Ag/AgNO₃.

Ag $E = 0.061 \log \text{Ag}^+_2 / \text{Ag}^+_1$, en déduire le Ks de AgCl.

- Détermination du Ks de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par mesure du pH d'une solution saturée (cas limite qui peut entrer dans "3. autres piles" puisqu'il s'agit de réaliser une pile avec E_{ECS} et E_{verre}).

2.3. Pile $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Pt}$

♦ Influence de la température. **Brénon Audat 130**

3. Autres exemples de piles

- Pile EVANS (d'aération différentielle) **Sarrazin 270 ; Michel Bénard, Métallurgie 343**. A préparer à l'avance pour l'oral.

- Diverses possibilités, par exemple piles Ag-Cu, Ag-Zn et vérifier que $E^\circ_{\text{Ag-Zn}} = E^\circ_{\text{Ag-Cu}} + E^\circ_{\text{Cu-Zn}}$ **Souil 1,170(a-ed) 157 (n-ed), voir Durupty + nathan + Hatier 1 S**

4. Accumulateurs

4.1. Mise en évidence

Réaliser un accumulateur au Pb simplifié. **Hatier 1^{er} S, 31**.

Charger puis décharger dans une lampe.

4.2. Etude de l'accumulateur au plomb (Logiciel Generis)

- Suivi des potentiels anodique et cathodique (par rapport E_{ECS}) pendant la charge et/ou la décharge de l'accumulateur

- Courbes intensité potentiels :

♦ suivi des potentiels anodique et cathodique au cours de la charge et/ou la décharge, **Sarrazin p 280-281**.

♦ courbe intensité potentiel à l'anode et la cathode de l'accumulateur.

Expériences illustrant les propriétés d'un même élément à différents degrés d'oxydation : le fer N°22

1 - Caractérisations

Fe^{2+} : NaOH, *o*-phénantroline, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Fe^{3+} : NaOH et KSCN · $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

FeO_4^{2-} : Ba^{2+}

2 - Le Fer métallique

2. 1. oxydation en fer (II) :

- par voie sèche : Fe métal (paille) brûlé dans O_2 (ne pas oublier le sable) - Souil 2,23 Chât. 104 Formation de Fe_3O_4 , mélange $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (Fe_2O_3 , FeO)
- En solution :
 - oxydation par H_3O^+ (H_2SO_4 ou HCl dilués) - Souil.2,176
 - pile Evans – Sarrazin 270 ; Michel-Bénard
 - oxydation par Cu^{2+} (egal. Ag^+)- Souil. 1,168 (a-ed) 156 (n-ed) et 2,176

2. 2. oxydation en fer (III) : HNO_3 6 M – Souil.2,178

2. 3. oxydation en fer (IV) : - (FeO_4^{2-}) électrolyse de NaOH 10 M, anode de fer Souil 1,186(a-ed) 175 (n-ed); Souil 2,179; Châtelet 368

- par action de l'ion ClO^- en milieu (OH), Manuel L. Charin.

3 - Le Fer (II)

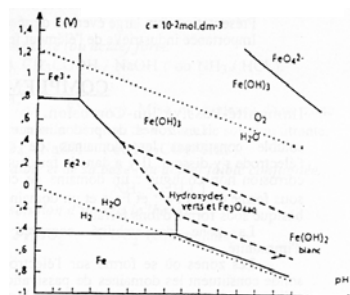
La réduction est difficile.

Oxydation en fer (III) :

- solution de Fe^{2+} non récente du labo + SCN^- = rouge, donc présence de Fe^{3+}
- Anneau de Richmond : NO_3^- (H^+), Souil.2,136 et 181, Chât. 236.
- Oxydation par ClO^- (sur Fe^{2+} neutre), Châtelet 373; I_2 (KI) basique, Souil. 1,178 (a-ed) 164 (n-ed) et Souil 2,179; H_2O_2 , Souil.2,43
- dosage par MnO_4^- (H^+) :
 - volumétrique (Souil.1,134(a-ed) 124 (n-ed))
 - pot. classique ou différentiel (Charlot. violet 272-75)
- dosage potentiométrique par Ce^{4+} (*o*-phénantroline ferreuse) Souil. 1,133 et 141 (a-ed) 123 et 129 (n-ed) et Souil 2,179 – Grécias 2,272 – Charlot violet 272, 142, 166

4 - Réduction du Fe (III)

- réduction par le zinc (poudre), Châtelet 376
- réduction par I^- (H^+), Souil. 1,178(a-ed) 164 (n-ed) et Souil 2,181
- dosage par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (formation de $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ violet qui disparaît.
- dosage potentiométrique par $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, Charlot violet 523



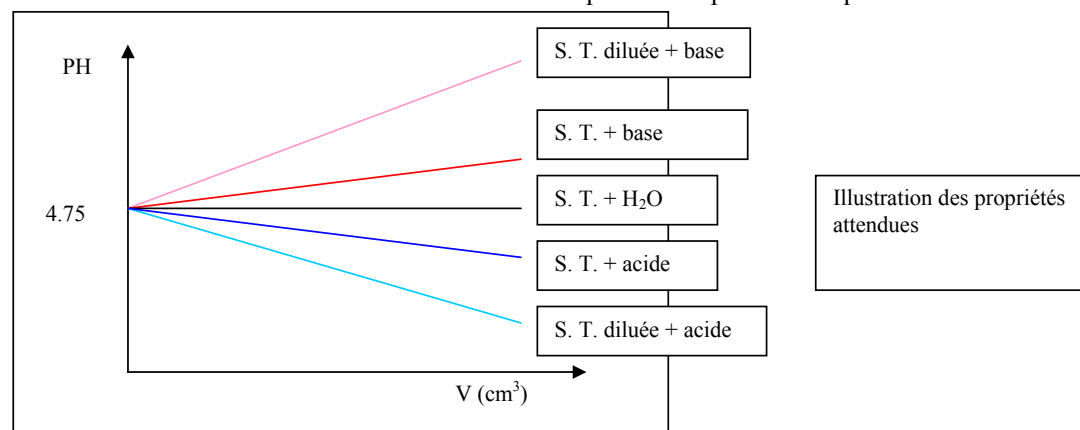
1. Propriétés des solutions tampons

1.1. Tampons Acido-Basiques

- Pouvoir tampon (100 manip p174)
- Calcul du pouvoir tampon maximal Souil 1, 114 et 130 (a-ed)

A partir d'un tampon acétique ou ammoniacal, montrer (Souil 1, 127(a-ed) 118 (n-ed)-Grécias 2, 153.):

- 1- l'effet tampon vis à vis de la dilution par H₂O.
- 2- l'effet tampon vis à vis de l'addition d'acide ou de base.
- 3- l'influence de la dilution des solutions tampons sur le pouvoir tampon.



1.2. Tampons rédox

A partir d'un mélange Fe³⁺/Fe²⁺ équimolaire acidifié, montrer (Grécias 2, 272) :

- l'effet de la dilution par H₂O
- l'effet de l'addition d'un oxydant (Ce⁴⁺) ou d'un réducteur (S₂O₄²⁻).

2. Applications

- Etalonnage du pHmètre (Souil 1, 113, a-ed)
- Précipitation sélective d'hydroxydes (Souil. 1, 110(a-ed) 101 (n-ed))
- Oxydation sélective des halogénures (Sarrazin 125. Charlot rouge 273)
- Dosage de Mg²⁺ par EDTA (N.E.T.) (cf. Souil. 1, 129(a-ed) 120 (n-ed) ; Charlot rouge 196) Maréchal (Hotte, gants)

Consulter « Des expériences de la famille acide-base. Comment réussir, exploiter et commenter quarante manipulations de chimie » de D.Cachau-Herreillat. Debocq Université

Expériences portant sur la notion d'indicateur coloré N°24

1 Indicateurs colorés acido-basiques

- Notion de zone de virage : le mélange (tampon acétique + hélianthine) est jaune, par addition lente de HCl, il vire au rose, suivre avec un pHmètre et faire des témoins.
- Utilisation :
 - ♦ *Indication de la concentration : utilisation de violet de Me dans HCl 2M (jaune) – 1M (vert-jaune) – 0,2 M (vert) – 0,1 M (bleu) – 10⁻²M (violet).*
 - ♦ Force de différents acides par le bleu de thymol. **Souil. 1,117(a-ed) 107 (n-ed)**
Estimation d'un pH par une échelle de teintes préparée avec un indicateur universel.
 - Dosages de CO₃²⁻ par H₃O⁺ en présence phénolphthaléine et d'hélianthine **Souil. 1,115(a-ed) 114 (n-ed)** et **Souil 2,159**
- Détermination du pK_A du BBT par spectrophotométrie. **Souil. 1,97(a-ed) 90(n-ed)**
- Electrolyse de H₂O, tube en « U » et BBT **Exposés de chimie 59**

2 Indicateurs colorés rédox

- Expérience de la Bouteille bleue. **Châtelet 194 Sarrazin 179, 1^{ère} S spécialité**
- Dosages :
 - ♦ Fe²⁺ et Ce⁴⁺ dosés avec l'*o*-phénantroline ferreuse. **Souil. 1,133(a-ed) 123 (n-ed) – Grécias 2 ;272 Charlot Violet 142-166, Sarrazin p 87.**
 - ♦ Cas particulier où un des réactifs sert d'indicateur coloré rédox : cas de MnO₄⁻ dans le dosage de Fe²⁺-MnO₄⁻. **Souil 1,134(a-ed) 124 (n-ed)**
 - ♦ Iodométrie avec empois d'amidon : l'eau de Javel avec un excès de I⁻ en présence d'acide conduit à I₂ qu'on dose par S₂O₃²⁻. **Dubois 3,63 Souil. 2,77 Bottin 1,114 Chaussin**
 - Dosage indirect de MnO₄⁻ par I₂

3 Indicateurs colorés complexométriques

- Dosage de Mg²⁺ par l'EDTA en présence de NET sous hotte – **Durupty 1 Spé et Term.S., Souil 1,136 et 129(a-ed) 120 et 126 (n-ed). Charlot Rouge 197. Maréchal**

4 Indicateurs coloré de fin de précipitation

- Dosage de Mg²⁺ par l'EDTA en présence de NET. **SOUS HOTTE – Souil 1,136 et 129(a-ed) 120 et 126 (n-ed). Charlot Rouge 197. Maréchal**
- **Indicateurs coloré de fin de précipitation : dosage de Cl⁻ par Ag⁺ en présence de CrO₄²⁻ (Méthode de Mohr. Souil. 1,134 et 147(a-ed) 124 et 135 (n-ed)), Dubois 3,80**

Consulter « Des expériences de la famille acide-base. Comment réussir, exploiter et commenter quarante manipulations de chimie » de D.Cachau-Herreillat. Debocq Université

Introduction

Les aldéhydes, les cétones et les énones en nomenclature

Polarisation $C-C=O$: mobilité du H sur le C en α .

Test caractéristiques des fonctions carbonyle

1. Addition sur le groupement carbonyle

Sans élimination

- Réaction avec un organomagnésien : $EtMgI$ (éventuellement fait à l'avance) sur la cétone de Michler. L'alcool formé protoné en milieu acide ($AcOH$) conduit à un carbocation bleu vert stabilisé par conjugaison et par ajout de I_2 . - Souil 1, 41 (a-ed) et 38 (n-ed) Hermann 246 – Vogel 241 - Ficheux. (ellipses), 279.

- Combinaison bisulfite - Durupty / livre du prof. 1^{ère} S, 73

Avec élimination l'addition est une condensation

- Addition de 2,4-dinitrophénylhydrazine Formation de dinitrophénylhydrazones précipitées de point de fusion caractéristique- Souil 1, 52 (a-ed) 24 et 48 (n-ed) - Durupty / livre du prof. 1^{ère} S, 75.

- Synthèse du métaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde, Ficheux (ellipses), 243 et 256.

4. Mobilité des hydrogènes en α

- Synthèse de l'iodoforme à partir de l'acétone. - Souil 1, 39 (a-ed) et 42 (n-ed) Ficheux. (ellipses), 282. Durupty / livre du prof. 1^{ère} S, 34.

- Aldolisation ou Cétolisation suivie d'une crotonisation - Souil 1, 52 (a-ed) et 49 (n-ed)

5. Oxydation ou réduction

- Oxydation du glucose par le réactif de Tollens ou la liqueur de Fehling - Souil 1, 22 (a-ed) et (n-ed) – Durupty 77-78. Ficheux. (ellipses), 283.

- Oxydation par O_2 de l'air :

- La benzaldéhyde ϕCHO laissée à l'air dans une coupelle se transforme en acide benzoïque qui cristallise sur les bords de la coupelle - Durupty 80 – Souil 1, 53 (a-ed) et 51 (n-ed).
- Réaction de la « Bouteille bleue » - Châtelet. 194 – Sarrazin 179-180.

- Réduction du 2-diphényléthanedione par $NaBH_4$ dans l'éther - Ficheux. (ellipses), 279. Réduire les quantités indiquées par 4. Extraire le diol formé par de l'eau chaude et le faire précipiter à froid. Caractériser l'alcool par son point de fusion

-
NB : les Résines Urée-Formol ou Phénol-Formol ne se font plus en milieu acide du fait de la formation possible de substances dangereuses à partir du formol (consultez le Bulletin de l'union des physiciens de 2001) or en milieu basique les réactions ne marchent pas. La réaction de Cannizzaro n'est pas très intéressante, la caractérisation des alcools n'étant pas facile. La réduction de Clémensen utilise de l'acide chlorhydrique concentré à chaud et donc présente des risques.

Expériences mettant en œuvre diverses méthodes de dosage. N°26

1. Dosage acido-basique

- Limonade "dégazée" (acide citrique) par NaOH 0,1 M pKa (3.1 - 4.8 -6.4) ou carbonates par HCl. Dosage volumétrique ou pH-métrique.
- Dosage calorimétrie de HCl ou AcOH par NaOH. (**Souil1-a.ed.-120 – n.ed.-109**)

2. Dosage redox

Dosage potentiométrique de Fe²⁺ par Ce^{IV} (**Souil1-a.ed.-141, Florilège 218**), dosage différentiel.

Dosage volumétrique de Fe²⁺ par Ce^{IV} et o-phénanthroline. (**Souil1-a.ed.-133**)

Dosage auto-indicateur :

- Fe²⁺(ou de H₂O₂) par MnO₄⁻. (**Mesplède n.ed.-100**)
- I₂ (dans KI) par Na₂S₂O₃ :

Application : - Dosage indirect de l'eau de Javel (**Mesplède -n.ed.-10,0 Chaussin-Bizot-134**)
- Dosage indirect de MnO₄⁻ par S₂O₃²⁻ avec KI en excès (**Chaussin-Bizot-124**)

3. Dosage par précipitation

Dosage conductimétrique de Cl⁻ dans 100 ml d'eau minérale :

- par une solution (0,05 molaire) d'ions argent (**Souil1-a.ed.147**)
- par une méthode d'étalonnage externe (**Mesplède-Randon- n.ed.-111**)

Dosage potentiométrique de Cl⁻ par AgNO₃ (**Souil1-a.ed.-139 – Mesplède n.ed.-104-105**)

Dosage à l'aide d'un indicateur de fin de précipitation :

- Méthode de Mohr, dosage d'une solution de sérum physiologique, soit 10 ml de solution (0.9% de NaCl) par AgNO₃ 0,1M. (**Souil1-a.ed.-134 - Mesplède-Randon- n.ed.-103**)
- Méthode de Charpentier-Volhard. Dosage des Cl⁻ : Ag⁺ 0,1 M en excès dosé en retour par SCN⁻ (0.05 molL⁻¹). Indicateur de fin de dosage : alun de fer et d'ammonium. **Porter à ébullition** la prise d'essai d'eau minérale dans l'excès d'Ag⁺ pour de favoriser l'agglomération des précipités (**Mesplède-Randon- n.ed.-103- Chaussin-Bizot-138**)

4. Dosage par indicateur de complexation d'ion

Dosage des ions Ca²⁺ et Mg²⁺ par l'EDTA 10⁻² M pour 25 ml d'eau d'Evian, milieu tampon pH 10 en présence de NET. (**Souil1-a.ed.136 - Chaussin-Bizot-172**)

5. Dosage par spectrophotométrie

- Dosage des ions Cu²⁺ (directement ou complexés avec l'ammoniac) en faisant une gamme de solutions étalons à partir d'une solution décimolaire de sulfate cuivrique.
- Dosage des ions MnO₄⁻ dans l'eau de Dakin. (**Mesplède-Randon-n.ed.-119**)

Expériences portant sur des contrôles qualité pour des produits d'usage courant (ménager, pharmaceutique, alimentaire) N°27

1 Introduction

Introduire la notion de mesure !

2 Contrôle quantitatif du principe actif

- Dosages des ions ClO^- de l'eau de javel par iodométrie classique (oxydation des iodures). **Chaussin - Souil 2, 77 (a-ed et n-ed). Durupty / livre du prof. ^{1ere} S, 95. Grécias 2, 367. Durupty Term. Spéc. 172 et 177. Bordas Term Spé139.**

- Dosages de l'acide acétylsalicylique de l'aspirine 500 non tamponnée par pHmétrie. (NB : le dosage conductimétrique est possible). **Souil 1, 67- 68 (a-ed et n-ed) . Durupty Term S, 328 et 333. Cachau-Hereillat 174-175.**

- Dosage de la vitamine C des cachets de vitascorbol 500 non effervescent par iodométrie. **Durupty / livre du prof. ^{1ere} S, 96. Durupty Term. Spéc, 31. Par pH-métrie Cachau-Hereillat 177-180.**

3 Contrôle de la conservation ou de l'adultération

- Dosage de l'eau oxygénée 20 volumes par oxydation par MnO_4^- . **Souil 2, 45 (a-ed et n-ed), ou par iodométrie Chaussin- Durupty / livre du prof. ^{1ere} S, 98. Bordas Term Spé138. .**

- Dosages de l'acide lactique du lait par pHmétrie volumétrique uniquement. **Durupty Term. Spéc. 186. Cachau-Hereillat 200.**

- *Dosage de l'acidité libre d'une huile alimentaire (indice d'acidité).* **Durupty Term. Spéc. 181 et 185.**

4. Contrôle d'additifs

- Dosage de la vitamine C d'un jus de fruit commercial par iodométrie. **Durupty / livre du prof. ^{1ere} S, 96. Durupty Term. Spéc, 31**

- Recherche par chromatographie sur couche mince (élution à l'alcool) de colorant interdits d'un vin rouge par référence à la cochenille A (E124) ou le Bleu d'aniline après avoir débarrassé le vin de ses tanins par mise en contact sur du charbon actif.

- Dosage du SO_2 d'un vin blanc et d'un vin rouge par le diiode 0.01 M. **Bordas Term Spé 142.**

4. Contrôle de pollution et de pureté

- Dosage des ions chlorure dans une eau minérale par précipitation en présence de nitrate d'argent par conductimétrie ou précipitation en présence de chromate de sodium **Durupty Term. Spéc, 191.**

- Contrôle de la sanité d'un lait par titrage conductimétrique de ions chlorure par du nitrate d'argent. (*Les mammites sont une pathologie affectant les vaches laitières qui affecte l'équilibre ionique du lait (augmentation en Na^+ et en $\text{Cl}^- > 1.2 \text{ g/l}$, diminution de K^+).*) **Fiche de la chambre d'agriculture de Loire atlantique. Durupty Term. Spéc, 16.**

- Dosage des ions fer III du vin blanc par complexation par SCN^- en présence d'acide sulfurique et d'eau oxygénée à 20 %. Mesure de l'absorbance du complexe en spectrophotométrie visible et calcul de la concentration de fer par détermination graphique sur une courbe étalon [$A = f(\text{concentration du complexe})$] tracée préalablement avec des solutions de titre connu. **Durupty Term. Spéc, 18.**

5 Conclure

Notion de conductivité dans les électrolytes N°28

1. Courant électrique dans les solutions

Mise en forme : Puces et numéros

- Nature du courant : montage électrique avec lampe + générateur + eau distillée puis addition de KNO_3 .
- Mobilité des ions : tube en U, électrolyse de CuSO_4 (0.1 mol.L^{-1}) et KMnO_4 ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) acidifié par H_2SO_4 , électrodes de graphite. **Chimie seconde Belin 49 (Ed 1987)**

2. Conductance et conductivité

2. 1. Etablir la relation

- A l'aide de différentes cellules de géométries variables, faire varier la surface et l'écartement des plaques, introduire $G = k.s/l$
- Effet de la concentration: mesurer G de NaCl : 5.10^{-2} , 10^{-2} , 5.10^{-3} , $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, montrer que $G = k.c$
- Effet de l'espèce ionique présente : comparer σ pour des solutions de NaCl 10^{-2} , de KCl 10^{-2} , de NaOH 10^{-2} ou de KOH $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, comparez à HCl $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. **BUP mai 2001 vol 95**

Mise en forme : Puces et numéros

Etablir alors les notions de conductance $G = \sigma . s/l$ (où l/s est la constante de cellule) et de conductivité $\sigma = \sum \lambda_i * C_i$ où C_i est la concentration de l'ion i et λ_i sa conductivité molaire ionique. Déterminer la constante de cellule à l'aide d'une solution étalon de KCl à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. 2. Facteurs physiques modifiant la conductivité d'une solution

- Effet de la température : conductivité de KCl à 20, 30, 40 °C. **Brénon Audat 15, 1ère S Hachette n^{le} éd p 81.**
- Electrolytes fort et faible : conductivité de HCl et CH_3COOH 10^{-2} M .
- Effet de la dissociation dans différents solvants : CH_3COOH dans l'eau et dans l'alcool éthylique.

Mise en forme : Puces et numéros

3. Applications

- Détermination du pK_a d'un acide faible (CH_3COOH) **Mesplède 67**
- Dosages conductimétriques :
 - $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ par NaOH **Souil 1,109 et 119 (a-ed) et 101, 109 (n-ed)**
 - EtNH_2 par HCl **Souil 1,58 (a-ed) et 55 (n-ed)**
- Dosage de précipitation
 - Ions Cl^- par les ions Ag^+ **Term S Spé Hachette, Souil 1 134,139, 147, 192 (a-ed) et 128, 135, 181 (n-ed), Gracias 2,213, Dubois 3, 79.**
 - Ions Ba^{2+} par les ions SO_4^{2-} **Souil 1 150(a-ed) ou 138 (n-ed).**

Mise en forme : Puces et numéros

Expériences illustrant les réactions de complexation ; applications N° 29

1. Mise en évidence de la complexation

1.1 : *changement de couleur*

- $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ avec $\text{NH}_3(\text{aq})$ ou NaCl . **Souil 2, 205**
- $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ avec o-phenantroline ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. **Souil 2, 206**

1.2 : *solubilisation des précipités*

- Dissolution d'AgCl en présence de $\text{NH}_3(\text{aq})$. **Souil 2, 205**
- Précipitation puis solubilisation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ lors de l'ajout de soude à une solution de Al^{3+} . Application : dosage conductimétrique d'une solution d'aluminium (III). **Charlot, 314**

2. Stabilité

2.1 : *détermination d'une constante de dissociation Kd*

Déterminer K_d du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: mesurer la f.e.m. d'une pile constituée d'une électrode d'argent en contact avec une solution d' AgNO_3 de concentration connue dans laquelle un excès d'ammoniaque a été ajouté. La deuxième électrode est une électrode de sulfate mercurieux. **Bottin 1, 117**

2.2 : *stabilité relative de complexes d'un même élément*

- $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ en présence de SCN^- conduit au complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ (rouge), qui en présence de F^- donne une solution de $[\text{FeF}]^{2+}$ (incolore). **Souil 2, 210**
- Dosage complexométrique de Mg^{2+} par l'EDTA en présence d'un indicateur de fin de réaction : le Noir Eriochrome T (NET). **Souil 1, 136 et 129.**

2.3 : *compétition entre précipitation et complexation*

- Cu^{2+} en présence d'une faible quantité de $\text{NH}_3(\text{aq})$: formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ par augmentation du pH. Lorsqu'on augmente la concentration en $\text{NH}_3(\text{aq})$: déplacement de l'équilibre vers la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- Dissolution d'AgCl en présence de $\text{NH}_3(\text{aq})$: formation de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. On peut inverser la réaction par ajout de Ag^+ .

3. Facteur influençant les équilibres de complexation

3.1 : *Variation de la concentration en espèces* : diminution ou augmentation de la concentration d'une ou des espèces. Voir exemple solution $\text{SCN}^- 10^{-3} \text{ M} + \text{Fe}^{3+} 10^{-4} \text{ M}$: très faible coloration rouge. $\text{SCN}^- 10^{-3} \text{ M} + \text{Fe}^{3+} 10^{-1} \text{ M}$: coloration rouge intense

3.2 : *Influence du pH*

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en présence d'acide sulfurique. **Souil 2, 209**

3.3 : *Influence de la température*

Expérience de l'encre invisible : chauffer du papier-filtre imprégné de CoCl_2 : la couleur vire au bleu (formation de CoCl_6^{4-}).

4. Applications

4.1 : *Stabilisation d'espèce* :

Fe^{3+} est stabilisé par formation du complexe avec CN^- : I réagira avec Fe^{3+} mais pas avec $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Expériences illustrant les réactions de précipitation ; applications N° 30

INTRODUCTION. Mise en évidence :

- comparaison du comportement de solutions d'ion Cl^- , SO_4^{2-} et OH^- sur des solutions d'ions Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} et Ag^+ . Conclusion sur les ions acteurs et spectateurs. (Term S.16 et 122)
- Limite de solubilité : saturation d'une solution très diluée de chlorure de plomb.
- Rappels sur les réactions de précipitation : quotient réactionnel et constante d'équilibre.

I- FORMATION DES PRECIPITES.

1-Influence de la nature des ions sur la précipitation.

- Addition de solutions d'ions halogénure (Cl^- , Br^- , I^-) diluées ($0,01 \text{ molL}^{-1}$) à des solutions diluées d'ions Pb^{2+} ($0,02 \text{ molL}^{-1}$). Comparaison et conclusion.

2-Influence de la température sur la stabilité des précipités.

- Sur les précipités d'halogénures de plomb. (Souil I-180)
- Sur les précipités d'halogénures d'argent.
Conclusion.

3-Effet d'ion « commun ».

- Ajout d'ions Pb^{2+} et I^- à une solution saturée d'iodure de plomb.

4- Influence du pH.

- Précipitation des hydroxydes : Jusqu'à pH10, sur les ions Fe^{3+} , Al^{3+} , (Cf. cations présents dans la bauxite).
(Souil I-182)
- Précipitation des sulfures en fonction du pH: Sur les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} : Comparaison et conclusion sur la précipitation sélective des sulfures.
(Souil I-120-184)

II- DISSOLUTION DES PRECIPITES.

1- Par élévation de la température.

- Cf.§-I-2 : Sur les halogénures de plomb. (Mesplède et Randon-190.Souil I-180)

2- Par précipitation compétitive.

- Obtention d'un précipité de chromate d'argent puis addition d'une solution d'ions chlorure. Interprétation et application à la méthode de Mohr
(Souil I-179)
- Addition d'ions iodure à une solution contenant un précipité de PbCl_2 . Conclusion (HPrépa-1^{ère}an.MPSI-253)

3 – Par la formation de complexes.

- Complexes ammoniacaux : Ajout d'une solution ammoniacale à des précipités :
 - ▶ d'halogénures d'argent (comparaison entre AgCl , AgBr , AgI). Conclusion (Souil I-146, Exposés de chimie 24)
 - ▶ d'hydroxyde de cuivre II. (Souil I-181, Le Maréchal 233)
- Complexes iodures : Préparation du réactif de Nessler. Application à la caractérisation de l'ion ammonium.
(Souil I-178-180)

4- Influence du pH.

- Augmentation du pH : Reprendre la précipitation des hydroxydes du §-I-3 à $\text{pH} > 10$. Observation et Conclusion sur l'application au traitement de la bauxite.
(Souil I-183)
- Diminution du pH : Action des ions H_3O^+ sur un précipité de chromate d'argent. Conclusion sur la nature du milieu dans le dosage par la méthode de Mohr.
(Brénon-Audat-252)

5 – Influence de la présence d'ions « spectateurs ».

- Dissolution de KNO_3 dans une solution saturée d'ions Pb^{2+} et I^- , en présence d'une faible quantité de solide, PbI_2 . Interprétation sur le rôle de la force ionique.
(Verrier-ellipses-108)

III- ETUDE QUANTITATIVE.

1-Dosage des ions chlorure :

- Par la méthode de Mohr, dans le sérum physiologique. (Brénon-Audat-251.Souil I-124-181)
- Par la méthode de Charpentier-Volhard. (Brénon-Audat-253.Souil I-181)

2- Dosage d'un mélange d'ions halogénure par les ions argent. Par potentiométrie.

(Brénon-Audat-254. Mesplède et Randon-44. Souil I-129)

3- Dosage d'une solution obtenue par mélange de AlCl_3 et HCl :

- (Mesplède et Randon-109.Souil I-183)
- par une solution de soude. Mesures conjointes par pH et conductimétrie.

IV- CONCLUSION.