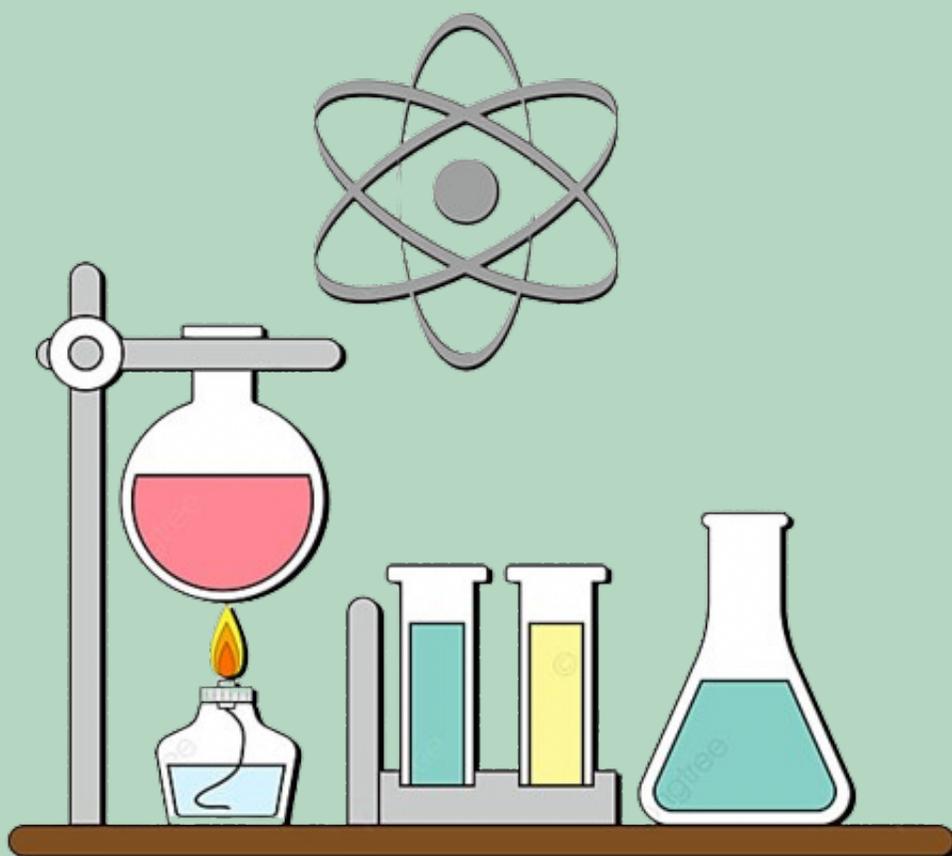


Cahier de Travaux-Pratiques en Chimie

- Vincent Combette -



PTSI Lycée Charles Coeffin - 2023/2024

- Sommaire -

Fiches mémo de chimie expérimentale

La sécurité au laboratoire	5
La verrerie en chimie	7
Principe d'un dosage par titrage	8
pH d'une solution	9
Conductivité d'une solution	10
Absorbance d'une solution	13

Énoncés de TP

Premiers pas en chimie	15
Sérum Φ	20
★ Acidité du Coca-Cola [©]	23
★ Eau minérale et méthode de Mohr	27
★ Cinétique et couleur	31
★ Titrage indirect de l'eau de Javel	36
★ Vitamine C et iodométrie	40
Pôles et pile	45

☞ Un binôme par groupe sera évalué sur un des TP étoilés ★. À vous de choisir lequel.

- Fiches-mémo de chimie expérimentale -

Fiche mémo

La sécurité au laboratoire



Règles de sécurité au laboratoire

- ▷ **Le port de la blouse est obligatoire**, de l'entrée à la sortie de la salle. Elle doit être en coton, à manches longues. Il faut venir avec sa propre blouse.
- ▷ **Chaussures fermées et pantalon sont obligatoires**. Les cheveux longs doivent être attachés. Les lentilles de contact sont interdites (très dangereux si du produit chimique s'intercale entre la lentille et la cornée : le produit n'est pas évacué naturellement).
- ▷ Les lunettes sont fournies. Elles ne peuvent pas être remplacées par des lunettes de vues (inefficaces pour protéger des projections) : elles se placent par dessus.
- ▷ **Le port des lunettes est obligatoire lors de la manipulation d'acide ou de base, quelles que soient les concentrations**. Cela vaut pour celui qui manipule, et pour ceux qui sont autour (on n'est jamais à l'abri d'une maladresse).
- ▷ Le port des gants est nécessaire lors de la manipulation de produits corrosifs (pour éviter les brûlures) ou toxiques (danger pour la santé), lorsque ceux-ci sont suffisamment concentrés. On suivra les instructions de l'énoncé et/ou du professeur.
- ▷ Attention, il est interdit de manipuler du matériel chaud (plaque chauffante, bécher chauffé ou autre) avec des gants, car ceux-ci peuvent fondre et coller à la peau. Les gants sont fournis. Il faut les mettre pour manipuler, puis les enlever. **Il ne faut pas toucher son cahier, son stylo, ses cheveux, son visage... lorsque l'on porte les gants.**
- ▷ **On manipule toujours debout**, afin d'éloigner son visage d'éventuelles projections.
- ▷ Certains produits chimiques sont nocifs pour l'environnement et ne doivent pas être rejetés directement à l'évier. Suivre les consignes données dans l'énoncé ou par le professeur.

Pictogrammes et étiquetage

Il existe une réglementation européenne d'étiquetage des produits chimiques. Elle définit un certain nombre de pictogrammes, auxquels sont associés des phrases de risque ou de danger et des conseils de prudence que l'on peut trouver dans les fiches concernant le produit.

Pictogrammes de danger

Société BONCOLOR
1 bis, rue de la Source 92300 PORLY
Tél. 01 23 45 67 89

TRICHLOROÉTHYLÈNE

Mention d'avertissement **DANGER**
Peut provoquer le cancer.
Susceptible d'induire des anomalies génétiques.

Mentions de danger
Provoque une sévère irritation des yeux.
Provoque une irritation cutanée.
Peut provoquer somnolence ou vertiges.
Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Conseils de prudence
Se procurer les instructions avant utilisation.
Porter des gants de protection, des vêtements de protection, un équipement de protection des yeux/du visage.
Éviter de respirer les brouillards/les vapeurs.
En cas d'exposition prouvée ou suspectée : consulter un médecin.
Éviter le rejet dans l'environnement.
Stocker dans un endroit bien ventilé. Maintenir le récipient fermé de manière étanche.

Section des informations supplémentaires
Réservé aux utilisateurs professionnels.

N° CE 201-167-4

Code	Pictogrammes	Mention	Remarques
SGH01		Explosif	Produits qui ont la capacité d'exploser lors d'un choc ou s'ils sont exposés à une source de chaleur.
SGH02		Inflammable	Produits inflammables, ils sont donc à utiliser loin d'une flamme ou d'une source de chaleur (F = facilement inflammable, F+ = extrêmement inflammable).
SGH03		Comburant	Produits comburants, c'est-à-dire qui facilitent la combustion. Ils sont donc à utiliser loin d'une flamme ou d'une source de chaleur.
SGH04		Gaz sous pression	Produits à stocker et à utiliser notamment à l'ouverture, avec une extrême précaution : éviter choc, flamme ou source de chaleur.
SGH05		Corrosif	Produits corrosifs, ils s'attaquent aux tissus biologiques ainsi qu'aux matériaux. Peuvent être dangereux pour la peau (brûlures) et <i>surtout pour les yeux</i> . Port des lunettes obligatoire. Port des gants selon les concentrations utilisées. Concerne les acides et les bases utilisés en TP.
SGH06		Toxique	Produits toxiques, ils peuvent donner la mort à faibles doses et doivent être manipulés avec une extrême précaution et des protections adéquates.
SGH07		Toxique, irritant, sensiblisant, narcotique	Produits toxiques ou nocifs (irritant, sensiblisant, narcotique,...) qui doivent être manipulés avec les protections adéquates.
SGH08		Sensibilisant, cancérigène, mutagène, reprotoxique	Produits qui peuvent occasionner des désagréments pour la santé, nocifs ou toxiques. Ils doivent être manipulés avec les protections adéquates.
SGH09		Néfaste pour l'environnement	Produits néfastes pour l'environnement, qui sont donc à récupérer après utilisation pour être traités (cas des solvants organiques).

Figure 1: Pictogrammes de danger en chimie

Fiche mémo

La verrerie en chimie



Verrerie de prélèvement

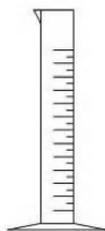
Pipette jaugée :
V unique précis



Pipette graduée :
V variable moins précis



Éprouvette graduée :
V variable, moins précis



Fiole jaugée :
V unique précis

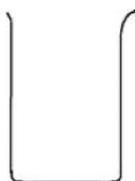


Burette graduée :
V variable précis

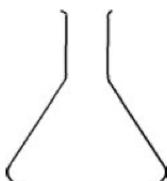


Verrerie de stockage

Bécher



Erlenmeyer



Tube à essai



Verre à pied



Ballon

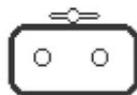


Matériel divers

Entonnoir



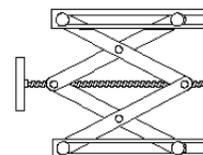
Agitateur magnétique



Chauffe ballon



Support élévateur



Fiche mémo

Dosage par titrage

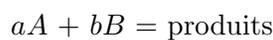


Principe général

Un **titrage** est une méthode de **dosage**, c'est-à-dire de détermination de la concentration d'une espèce chimique en solution, au moyen d'une réaction chimique, qualifiée de réaction support. Cette réaction doit nécessairement être **rapide**, **unique** et **totale**.

Équivalence d'un titrage

Considérons une espèce chimique A à titrer (concentration c_A inconnue, volume prélevé V_0 connu). On utilise pour cela dans la burette graduée une espèce chimique B (concentration c_B connue, volume versé depuis la burette V connu) comme sur le schéma ci-dessous. L'équation de la réaction s'écrit :



avec a et b les coefficients stoechiométriques respectivement associés aux espèces A et B .

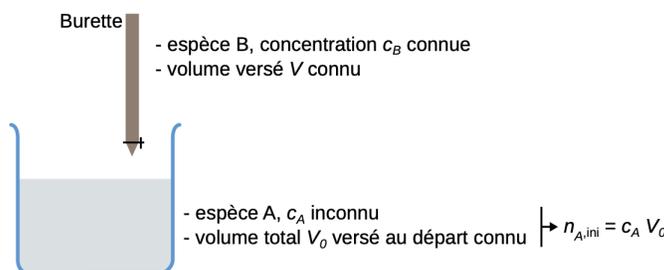


Figure 2: Schéma de principe d'un dosage par titrage

On appelle **équivalence** du titrage la situation où les deux réactifs (titrant et titré) sont apportés dans les **proportions stoechiométriques**, c'est-à-dire qu'ils sont tous les deux limitants.

▷ La quantité de matière initiale de l'espèce A à titrer est $n_A = c_A V_0$.

▷ La quantité de matière d'espèce titrante versée à l'équivalence depuis la burette est $n_B = c_B V_{\text{éq}}$.

Ainsi, à l'équivalence du titrage :

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} \quad \text{soit} \quad \frac{c_A V_0}{a} = \frac{c_B V_{\text{éq}}}{b}$$

Remarque : attention, lorsqu'il y a plusieurs réactions de titrage successives, le volume versé à prendre en compte est celui versé depuis que l'espèce B de la burette réagit avec A (cf TP n°3). Par exemple si une réaction 1 mène à un volume équivalent $V_{\text{éq},1}$, et qu'une seconde réaction a ensuite lieu et mène à un volume équivalent $V_{\text{éq},2}$, alors on a

$$\frac{c_A V_0}{a} = \frac{c_B (V_{\text{éq},2} - V_{\text{éq},1})}{b}$$

Fiche mémo

pH d'une solution



Définition du pH

Le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des protons en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous forme d'ions oxonium (ion H^+ hydraté, ou H_3O^+). La concentration en ions oxonium est reliée au pH par la relation connue :

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Le pH d'une solution aqueuse est toujours compris entre 0 et 14. Pour un $pH > 7$, on parle de solution acide; pour un $pH < 7$, on parle de solution basique (ou alcaline).

Mesurer un pH

Le pH est mesuré expérimentalement à l'aide d'un pH-mètre, qui est en fait un millivoltmètre mesurant la différence de potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence. Dans les pH-mètres disponibles usuels, les deux électrodes sont directement placées dans le même tube support sous forme d'une unique sonde pH-métrique. L'électrode indicatrice est une électrode de verre, dont le potentiel V est une fonction affine du pH de la solution dans laquelle elle est immergée :

$$V = a \times pH + b$$

L'électrode de verre est schématisée ci-dessous. Un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plonge dans une solution de chlorure de potassium de pH fixé. L'extrémité de l'électrode est une membrane très fine (donc très fragile) de verre, d'épaisseur inférieure à $100 \mu m$. La différence de concentration en H_3O^+ de part et d'autre de la membrane lui confère un potentiel électrique proportionnel au pH de la solution.

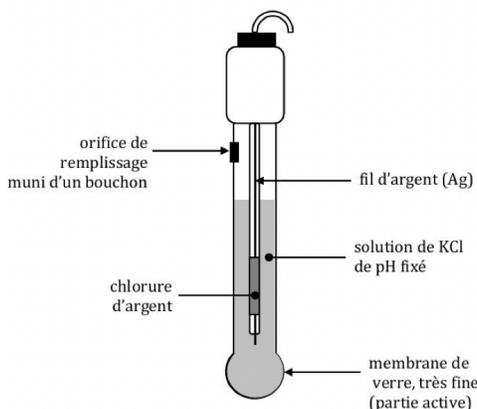


Figure 3: Schéma de principe d'une électrode de verre

La différence de potentiel mesurée par le pH-mètre entre l'électrode de verre et l'électrode de référence est donc une fonction affine du pH, et y donne accès si la pente et l'ordonnée à l'origine de cette fonction sont connues. Pour cela, on procède à un **étalonnage** avec des **solutions tampons** dont le pH est connu exactement. L'étalonnage se fait avec une solution acide ou basique suivant le domaine de pH où l'on souhaite avoir la meilleure précision.

Fiche mémo

Conductivité d'une solution



Définition de la conductivité

La conductivité (sous-entendu électrique) d'une solution rend compte de sa capacité à conduire un courant électrique. En chimie on la note souvent σ (sigma), et en électromagnétisme γ (gamma). Elle est reliée à la résistance électrique d'une portion de solution : la résistance R d'une portion de longueur L et de section S est donnée par

$$R = \frac{L}{\sigma S}, \quad \text{en Ohm } (\Omega)$$

On définit également la conductance, qui est l'inverse de la résistance :

$$G = \frac{1}{R}, \quad \text{en Siemens (S)}$$

Cette dernière relation permet d'obtenir l'unité de la conductivité σ :

$$[\sigma] = \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

Loi de Kohlrausch

En solution aqueuse, ce sont les ions qui assurent cette conduction électrique en se déplaçant dans au sein du milieu. La conductivité est donc proportionnelle à leurs concentrations. La constante de proportionnalité est notée λ° et rend compte du fait que chaque espèce d'ion se déplace plus ou moins facilement dans la solution.

La conductivité σ d'une solution ionique est donnée par la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ C_i$$

- La somme porte sur toutes les espèces ioniques présentes en solution, C_i étant leur concentration, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Le coefficient λ_i° est mesuré expérimentalement et est disponible dans des tables. Il est appelé **conductivité ionique molaire**. Elle est toujours positive, quel que soit le signe de la charge portée par l'ion.

Exemple : une solution aqueuse contenant des ions H_3O^+ , Cl^- , Ca^{2+} et CH_3COO^- a une conductivité qui s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ [\text{Ca}^{2+}] + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

On donne dans le tableau ci-dessous la conductivité des espèces usuelles rencontrées en TP. On retiendra que les conductivités molaires de H_3O^+ et HO^- sont plus importantes que les autres.

Anion	λ_i° (mS · m ² · mol ⁻¹)	Cation	λ_i° (mS · m ² · mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺ ou H ⁺	35.0	HO ⁻	19.91
Na ⁺	5.01	Cl ⁻	7.64
K ⁺	7.35	I ⁻	7.68
NH ₄ ⁺	7.34	NO ₃ ⁻	7.15
Ca ²⁺	11.90	CH ₃ COO ⁻	4.09
Mg ²⁺	10.60	SO ₄ ²⁻	16.00

Figure 4: Exemples de conductivités molaires à 25°C de certains ions en solution aqueuse.

Mesurer une conductivité

Pour mesurer une conductivité, on utilise un **conductimètre**, qui impose une tension alternative u entre deux plaques qui trempent dans la solution. L'appareil mesure ensuite le courant i qui en résulte. Il en déduit la conductance G de la solution entre les deux plaques, qui est l'inverse de sa résistance : $G = i/u$.

La conductance est proportionnelle à la conductivité : $\sigma = kG$, avec k une constante de proportionnalité qui vaut $k = L/S$ (longueur des plaques divisée par leur surface) en première approximation, mais qui dépend aussi de l'état de surface des plaques. C'est pourquoi si on souhaite mesurer la conductivité σ de la solution, il faut d'abord **étalonner le conductimètre** en le trempant dans une solution dont on connaît déjà la conductivité.

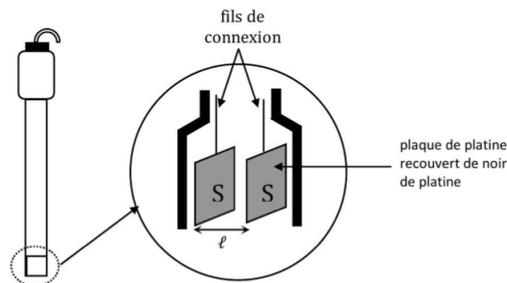


Figure 5: Schéma de principe d'un conductimètre

Quelques précautions expérimentales :

- ✂ Ajouter suffisamment d'eau pour que la cellule du conductimètre soit bien immergée.
- ✂ Prendre garde à ne pas piéger de bulle d'air dans la cellule.
- ✂ La conductivité est une mesure de la capacité qu'ont les ions à se déplacer sous l'action d'un champ électrique. Il faut donc, pour ne pas perturber cette mesure, que la solution ne soit pas agitée. Ainsi, lors d'un titrage après chaque versement depuis la burette on agite un peu (agitateur magnétique) pour homogénéiser la solution, puis on coupe l'agitation et on prend la mesure de la conductance.
- ✂ Enfin, dans le cas d'appareil où le calibre n'est pas automatique, prendre garde à en choisir un approprié et valable tout au long du titrage : il faut donc un calibre assez grand pour ne pas passer hors limites, mais assez petit pour être précis.

Fiche mémo

Absorbance d'une solution



Définition de l'absorbance

L'absorbance A d'une solution rend compte de la façon dont elle atténue un faisceau de lumière la traversant. Elle est définie pour une longueur d'onde incidente λ donnée.

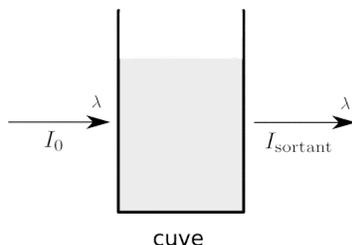


Figure 6: Schéma de principe pour l'absorbance

En notant I_0 l'intensité lumineuse en entrée de la cuve contenant la solution, et I_{sortant} celle en sortie de la cuve, alors on définit l'absorbance par

$$A = -\log\left(\frac{I_{\text{sortant}}}{I_0}\right)$$

Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution contenant une espèce colorée A_i est donnée par la **loi de Beer-Lambert** :

$$A = \varepsilon_{A_i}(\lambda) \times l \times [A_i]$$

avec :

- $[A_i]$ la concentration molaire de l'espèce colorée.
- l la longueur de la cuve
- $\varepsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire (ou coefficient d'extinction molaire) qui caractérise l'espèce chimique considérée. Il dépend de la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

Si ε est donné en $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$, alors il faut exprimer l en cm et $[A_i]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Cette loi est valable pour des concentrations inférieures à environ 0,1 mol/L.

On voit donc que la mesure de l'intensité en sortie de la cuve permet d'obtenir A , qui est directement relié à la concentration de l'espèce colorée : on peut donc suivre l'évolution de $[A_i]$.

Mesurer une absorbance

Pour mesurer une absorbance, on utilise un **spectrophotomètre**. Le principe de fonctionnement est détaillé ci-dessous.

- On place une cuve contenant la solution dans l'appareil.
- Celui-ci produit une lumière quasi-monochromatique dont on peut régler la longueur d'onde λ .
- Il est nécessaire de donner une référence au spectromètre, on appelle ceci "faire le blanc". Pour cela : placer une cuve contenant la solution mais sans l'espèce colorée, et appuyer sur la touche correspondant à faire le blanc (cf notice).

Le spectromètre considère alors que l'absorbance correspondante vaut 0 (soit donc que $I_{\text{sortant}} = I_0$), et ainsi ne prendra en compte pour les mesures ultérieures que de l'absorbance due à l'espèce colorée. Si le blanc n'est pas effectué, alors l'absorbance due au solvant et à la cuve contribuera aussi, et donc A décalée d'une constante par rapport au A donné par la loi de Beer-Lambert.

- On choisit de préférence la longueur d'onde de travail λ au maximum ou au minimum d'absorption du spectre d'absorption de l'espèce colorée. Ceci garantit une minimisation des erreurs dues aux fluctuations de λ .

- Énoncés de Travaux Pratiques -

TP N°1 - PREMIERS PAS EN CHIMIE



Nous avons vu que les constantes d'équilibres K° pouvaient s'obtenir par combinaisons linéaires d'équations de réaction. Mais il faut bien que les constantes de certaines réactions de base soient connues : elles sont en fait mesurées expérimentalement, à T fixée. L'objectif de ce TP est d'illustrer une telle mesure.

Problématique

Comment déterminer une constante d'équilibre ?

● Matériel sur votre paillasse

Béchers de 50 mL, pipette jaugée de 10,0mL, burette graduée, agitateur magnétique, pH-mètre, lunettes.

● Produits à disposition

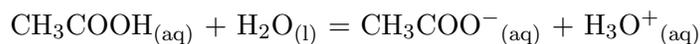
- ▷ Solution d'acide éthanoïque, $c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- ▷ Solution d'hydroxyde de sodium, $c_B = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- ▷ Solutions tampon pour le pH-mètre.

● Données utiles :

$pK_A = -\log K_A = 4,8$ et $pK_e = 14$.

Présentation

On illustre la mesure de constante d'équilibre sur l'exemple de la réaction acide/base suivante :



Dans le contexte des réactions acidobasiques, K° est la constante d'acidité K_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-$). Pour déterminer K_A , nous allons réaliser un titrage d'une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ par des ions hydroxydes HO^- , en suivant l'évolution du pH. L'exploitation de la courbe $\text{pH} = f(V)$ permettra d'en déduire une mesure de K_A .

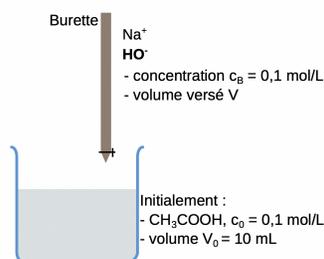


Figure 7: Schéma simplifié de l'expérience

Aspect théorique

✎ Écrire l'équation de la réaction de titrage. Justifier que cette réaction puisse servir de réaction support du titrage.

✎ Compléter le tableau d'avancement ci-dessous, qui fait apparaître le volume versé. On note V_0 le volume d'acide éthanoïque prélevé initialement, et c_0 sa concentration.

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})} =$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = 0$		$\simeq 0$	$\simeq 0$	excès
$V < V_{\text{éq}}$				excès
$V = V_{\text{éq}}$				excès
$V > V_{\text{éq}}$				excès

✎ En déduire le volume équivalent $V_{\text{éq}}$.

En utilisant la relation de Henderson $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ et le tableau d'avancement précédent, montrer que pour un volume versé $V < V_{\text{éq}}$, on a la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{V}{V - V_{\text{éq}}} \quad (1)$$

✎ Qu'obtient-on alors à la demi-équivalence ($V = V_{\text{éq}}/2$) ?

Dosage préalable colorimétrique

L'idée de ce dosage qualitatif préalable est d'obtenir la valeur approximative du volume équivalent, pour que le dosage quantitatif pH-métrique permette une meilleure précision.



Mettre en oeuvre le protocole suivant, **en veillant impérativement à porter des lunettes de protection** à cause de l'utilisation de la soude, à la fois pour celui qui manipule et ceux qui l'entourent.

Protocole pour le dosage colorimétrique

- ↪ Dans le bécher de 50 mL, introduire 10,0 mL mesuré précisément de la solution d'acide éthanóique. Mettre l'aimant de l'agitateur dans ce même bécher.
- ↪ Introduire quelques gouttes de phénolphaléine dans le bécher, et commencer à agiter doucement.
- ↪ Rincer et remplir la burette avec de la soude (utiliser un deuxième bécher).
- ↪ Verser la solution de soude depuis la burette en veillant à agiter constamment. On versera mL par mL.
- ↪ Le volume équivalent est atteint lorsque la solution change de couleur : celle-ci doit devenir rose (forme basique de la phénolphaléine).

✍ Volume de soude versé à l'équivalence :

$$V_{\text{eq}} = \dots\dots\dots$$

Dosage pH-métrique



Mettre en oeuvre le protocole suivant, **en veillant impérativement à porter des lunettes de protection** à cause de l'utilisation de la soude, à la fois pour celui qui manipule et ceux qui l'entourent.

Protocole pour le dosage pH-métrique

- ↪ Étalonner le pH-mètre en utilisant la notice.
- ↪ Dans le bécher de 50 mL, introduire 10,0 mL mesuré précisément d'acide éthanóique à l'aide de la pipette jaugée. Mettre l'aimant de l'agitateur et les électrodes du pH-mètre.
- ↪ Compléter par de l'eau distillée : juste ce qu'il faut pour que les électrodes du pH-mètre trempent correctement (ce volume ajouté n'est pas important pour déterminer le volume équivalent car il ne change pas la quantité de matière de CH_3COOH que l'on dose : on ajoute juste de l'eau; en revanche il l'est pour la valeur initiale du pH qui ne doit pas être trop élevée, donc la solution d'acide pas trop diluée).
- ↪ Ne pas faire cogner l'aimant contre l'électrode, et toujours agiter doucement.
- ↪ Re-remplir la burette avec de la soude.
- ↪ Réaliser le titrage et son suivi : relever la valeur du pH (appuyer sur READ pour chaque mesure) au fur et à mesure que vous versez depuis la burette. On prendra un point tous les 0,5 mL, voire plus au début du dosage et proche de l'équivalence. On entrera les données sous Régressi.

✎ Déterminer à l'aide de la méthode de la dérivée (cf. Fiche méthode *Titrages*) la valeur du volume équivalent $V_{\text{éq}}$. Estimer la précision sur cette mesure.

✎ En utilisant la relation (1) et de la question précédente, donner deux moyens de trouver la valeur de $\text{p}K_A$ en exploitant votre courbe (une qui utilise un seul point, l'autre qui utilise une régression linéaire).

✎ Estimer ainsi K_A et comparer avec la valeur tabulée. On donnera à chaque fois une estimation de l'incertitude sur la mesure.

TP N°2 - SÉRUM Φ



Après avoir réalisé un premier dosage par titrage, nous illustrons dans cette séance le principe d'un dosage par étalonnage, sur l'exemple du contrôle qualité d'un sérum physiologique commercial.

Problématique

Le sérum physiologique proposé est-il encore efficace ?

● Matériel sur votre paillasse

Béchers de 150 mL, fiole jaugée de 50 mL, pipettes jaugées de 5,0/10,0/20,0 mL, conductimètre, lunettes.

● Produits à disposition

- ▷ Solution de sérum physiologique commerciale à 0,9 %
- ▷ Solution mère de chlorure de sodium de concentration C_0 .

● Données utiles :

$M(\text{NaCl}) = 58,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho_{\text{sérum}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Aspect théorique

Document 1 : Sérum physiologique

Le **sérum physiologique** est une solution pharmaceutique utilisée pour nettoyer les yeux, le nez, etc. Elle contient de l'eau et du chlorure de sodium. Le pourcentage en masse de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-) est indiqué sur chaque flacon : 0,9% c'est-à-dire que 100 g de sérum physiologique contiennent 0,9g de chlorure de sodium.

Document 2 : Dosage par étalonnage

Le **dosage par étalonnage** est une méthode qui repose sur l'utilisation de solutions étalons (de différentes concentrations connues) et d'un conductimètre. En reportant sur un graphique les valeurs mesurées de σ en fonction des valeurs de la concentration, $\sigma = f(C)$ et en modélisant ces résultats par une relation mathématique adéquate on obtient une **courbe d'étalonnage**.

La courbe d'étalonnage ainsi obtenue permet de déterminer avec précision la concentration inconnue d'une solution à partir de la valeur de la conductivité mesurée pour cette solution.

✍ En vous appuyant sur les documents ainsi que sur la fiche mémo *Conductivité d'une solution*, proposer un protocole expérimental pour réaliser un dosage par étalonnage du sérum physiologique proposé.

Indication : La solution commerciale étant trop concentrée, le contrôle qualité sera réalisé sur une solution de sérum physiologique diluée 20 fois.

Mise en oeuvre expérimentale



Mettre en oeuvre le protocole proposé pour répondre à la problématique donnée.

✍ Déterminer la concentration du sérum physiologique commercial, et en déduire son pourcentage en masse de chlorure de sodium. Est-il encore efficace ?

TP N°3 - ACIDITÉ DU COCA-COLA[©]



La fameuse boisson au cola commercial regorge de secrets (plus ou moins connus...) dont l'un réside dans l'utilisation d'un additif appelé acide phosphorique, dont nous essayons de déterminer sa concentration dans ce TP.

Problématique

Comment déterminer la teneur en acide phosphorique contenu dans le Coca-Cola[©] ?

● Matériel sur votre paillasse

Béchers de 200 et 100 mL, fiole jaugée de 100 mL, ballon de 250 mL, pH-mètre, pipette jaugée de 10,0 mL, burette graduée, chauffe-ballon, réfrigérant.

● Produits à disposition

- ▷ Coca-Cola[©] commercial
- ▷ Solution d'hydroxyde de sodium, $c_B = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- ▷ Pierre ponce

● Données utiles :

Constantes d'acidité successives de l'acide phosphorique :

- ▷ $\text{p}K_{A1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,2$
- ▷ $\text{p}K_{A2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$
- ▷ $\text{p}K_{A3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4$

Constante d'acidité de l'acide carbonique :

- ▷ $\text{p}K_{A1}(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,4$
- ▷ $\text{p}K_{A2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Aspect théorique

Document : L'acide phosphorique

L'acide phosphorique (E338) est un additif acidifiant contenu dans de nombreux produits, associé à une teneur maximale légale autorisée de $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

A la suite de certaines polémiques, l'AESA a réexaminé l'apport maximal tolérable de phosphore et a conclu qu'il n'y avait pas de corrélation significative entre la consommation de phosphore (donc d'acide phosphorique) et les effets indésirables dont cet additif pouvait être accusé, notamment au niveau de la perturbation dans l'équilibre du calcium au sein de l'organisme).

Au niveau chimique, l'acide phosphorique est un triacide, caractérisé par ses constantes d'acidité successives rappelées en début d'énoncé.

Dégazage préalable

✎ Quelle est la nature des bulles dans les boissons gazeuses ? Ces bulles font intervenir des couples acido-basiques : écrire les couples acido-basiques correspondants.

✎ Pourquoi doit-on éliminer ce gaz pour le dosage de l'acide phosphorique contenu dans le Coca Cola ?



Mettre en oeuvre le protocole suivant pour dégazer la solution de cola commerciale.

Protocole pour le dégazage du Coca-Cola[®]

↪ Prélever 250 mL du Coca-Cola[®] commercial et les placer dans un ballon de contenance équivalente contenant quelques grains de pierre ponce.

↪ Munir le ballon d'un réfrigérant.

↪ Chauffer à reflux pendant 15 minutes, puis laisser refroidir.

Dosage de l'acide phosphorique

✎ Quelle méthode de suivi du dosage est pertinente ici ? Écrire les réactions liées aux acidités successives de l'acide phosphorique.

✎ Parmi ces réactions, laquelle permet de mesurer la seule concentration en acide phosphorique de la boisson au cola ? En déduire la réaction support du titrage. Quelle relation a-t-on à l'équivalence ?



Réaliser une dilution au dixième de la solution de soude à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Réaliser le dosage par la méthode proposée de 10,0 mL de solution de Coca-Cola[©] dégazé.

✎ En déduire la concentration massique en acide phosphorique contenue dans la solution commerciale. La législation est-elle respectée ?

TP N°4 - EAU MINÉRALE ET MÉTHODE DE MOHR



L'objectif de ce TP est de mesurer la concentration en ions chlorure d'une eau minérale commerciale Vichy Saint Yorre. Cette eau est environ 10 fois plus riche en ions chlorure que les autres eaux minérales. On dose les ions chlorure de cette eau minérale selon la méthode de Mohr.

Problématique

La teneur en ions chlorure d'une eau minérale est-elle conforme ?

● Matériel sur votre paillasse

Pipette jaugée de 10,0 mL, cinq béchers, burette graduée, pipette pasteur, agitateur magnétique

● Produits à disposition

- ▷ Eau minérale Vichy St Yorre, teneur en ions chlorure de $322 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
- ▷ Solution de nitrate d'argent à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- ▷ Solution de chromate de potassium à $0,2 \text{ mol/L}^{-1}$.

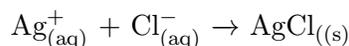
● Données utiles :

$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

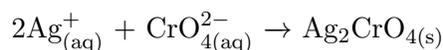
Aspect théorique

Document : Dosage par la méthode de Mohr

Le dosage de Mohr est une méthode de dosage des ions chlorure reposant sur des réactions de précipitation. La réaction de titrage est la réaction de précipitation



Comme $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$, cette réaction est quantitative, et comme toutes les réactions de précipitation, elle est rapide. La fin de titrage s'identifie à la fin de précipitation, mais repérer une "fin" est toujours difficile à repérer. Pour ce faire, on s'appuie sur une deuxième réaction de précipitation, celle du chromate d'argent,



avec $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,0$. Ces deux réactions sont successives : tant qu'il reste des ions chlorure en solution seul AgCl est formé, mais lorsque la quasi-totalité des ions $\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$ ont été consommés, la concentration en ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}$ augmente et atteint le seuil de précipitation de $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$. Comme ce précipité est de couleur rouge brique, son apparition se repère aisément. Il agit donc exactement comme un indicateur coloré.

Étude préalable

✎ Estimer la valeur attendue C_0 de la concentration molaire en ions chlorure dans l'eau minérale.

✎ Montrer que la réaction donnée dans la présentation de la méthode de Mohr peut effectivement servir de réaction support du titrage.

✎ Montrer que le titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versé. On pourra considérer qu'une goutte de burette a un volume de 0,05 mL. Pourquoi cette vérification est-elle essentielle ? Pour cela, comparer la concentration limite C_{lim} à l'apparition du précipité et la concentration versée en ions argent $[\text{Ag}^+]_i$ à la première goutte, et montrer que $[\text{Ag}^+]_i > C_{\text{lim}}$. Attention à la dilution !

✎ Déterminer la valeur attendue du volume équivalent V_E .



Mettre en oeuvre le protocole suivant, **en veillant impérativement à porter des lunettes de protection** à cause de l'utilisation de la soude, à la fois pour celui qui manipule et ceux qui l'entourent.

Protocole pour le dosage de l'eau minérale

- ↪ Prélever 10,0 mL de la solution commerciale d'eau minérale.
- ↪ L'introduire dans un petit bécher avec quelques gouttes de chromate de potassium. Ajouter une vingtaine de millilitres d'eau distillée pour avoir un volume de solution suffisant.
- ↪ Procéder à un premier dosage rapide à l'aide de la solution titrante (nitrate d'argent) pour repérer approximativement le volume équivalent
- ↪ Recommencer en ralentissant au voisinage de l'équivalence pour le mesurer avec précision, idéalement à la goutte près.

✎ Déterminer la concentration massique en ions chlorure de l'eau minérale commerciale.

✎ Mettre en commun les résultats de la classe. Conclure quant à la valeur de la concentration massique de la solution commerciale avec une incertitude.

TP N°5 - CINÉTIQUE ET COULEUR



Nous avons vu que les constantes d'équilibres K° pouvaient s'obtenir par combinaisons linéaires d'équations de réaction. Mais il faut bien que les constantes de certaines réactions de base soient connues : elles sont en fait mesurées expérimentalement, à T fixée. L'objectif de ce TP est d'illustrer une telle mesure.

Problématique

Comment suivre la cinétique de réaction d'une espèce colorée ?

● Matériel sur votre paillasse

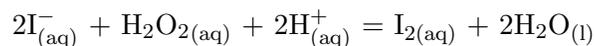
Spectrophotomètre et cuves, chronomètre, pipette jaugée de 10,0 mL, pipette jaugée de 2,0 mL, éprouvette graduée de 20 mL, bécher de 50 mL, lunettes.

● Produits à disposition

- ▷ Iodure de potassium (K^+ , I^-) à $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- ▷ Eau oxygénée (H_2O_2) à $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (diluée à un volume).
- ▷ Acide sulfurique ($2H^+ + SO_4^{2-}$) à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Aspect théorique

On étudie la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) H_2O_2 :



La réaction est quasi-totale. La seule espèce colorée est le diiode I_2 , et ceci va permettre de suivre l'avancée de la réaction à l'aide d'un spectrophotomètre. L'objectif est d'établir, par la méthode intégrale, si la cinétique est d'ordre 1 ou 2 en H_2O_2 .

🔍 En supposant que la réaction admet un ordre, écrire la loi de vitesse. On notera p l'ordre partiel en eau oxygénée.

🔍 Calculer les concentrations initiales de chacun des réactifs dans le bécher.

🔍 En déduire une conséquence sur la loi de vitesse écrite précédemment et la réécrire en faisant intervenir une constante de vitesse apparente k' . Comment s'appelle cette méthode de simplification de la loi de vitesse ?

✎ Dresser le tableau d'avancement en concentration ci-dessous (on notera x l'avancement volumique et c_0 la concentration initiale en H_2O_2 , les autres réactifs étant considérés en excès).

✎ On suppose $p = 1$. Montrer que l'absorbance de la solution s'écrit :

$$A(t) = \alpha (1 - e^{-k't}) \quad (2)$$

✎ On suppose $p = 2$. Montrer que l'absorbance de la solution s'écrit :

$$\frac{\alpha}{\alpha - A(t)} = 1 + c_0 k' t \quad (3)$$

Aspect expérimental

☠☠ L'acide sulfurique est concentré : **gardez les lunettes tout au long de la manipulation**, même si vous ne manipulez pas.

Protocole pour l'étude de la cinétique

↪ Dans un bécher de 50 mL, verser 8 mL d'eau distillée, 10,0 mL d'iodure de potassium et 10 mL d'acide sulfurique (éprouvette graduée).

À ce stade, le bécher contient les réactifs I^- et H^+ . L'ajout ultérieur de l'eau oxygénée H_2O_2 fera donc démarrer la réaction : c'est pourquoi on ne l'ajoute pas tout de suite.

↪ **Préparer le spectrophotomètre à l'aide du protocole ci-après.**

↪ Prélever 2,0 mL d'eau oxygénée avec la pipette jaugée. La verser dans le bécher. Agiter légèrement pour homogénéiser (avec la pointe de la pipette). La réaction démarre, il s'agit de l'instant 0 : au même moment, lancer le chronomètre.

↪ Remplir rapidement une cuve avec la solution et la placer dans le spectrophotomètre.

↪ Relever la valeur de l'absorbance toutes les minutes pendant 20 minutes.

Préparation du spectromètre

↪ Sélectionner le menu .

↪ Prendre pour la longueur d'onde d'acquisition.

↪ Faire le blanc : remplir une cuve du spectrophotomètre avec la solution préparée dans le bécher, mettre la cuve dans la machine et appuyer sur .

↪ Retirer la cuve et la vider.

Le spectrophotomètre est alors prêt. On pourra choisir le mode continu pour avoir des mesures d'absorbance en continu.



Mettre en oeuvre le protocole précédent pour suivre l'absorbance de la solution au cours du temps. Entrer vos données sous Regressi (ou Python). Tracer dans un premier temps A en fonction de t .

Exploitation des données

🔗 Quel tracé faut-il effectuer pour ramener la loi théorique (2) à une droite du type $y = ax + b$? Le faire sur vos données. On évaluera la constante α par la valeur de l'absorbance pour votre temps le plus grand.

✎ Quel tracé faut-il effectuer pour ramener la loi théorique (3) à une droite du type $y = ax + b$? Le faire sur vos données.

✎ Conclure sur la meilleure des deux hypothèses : est-ce un ordre 1 ou un ordre 2 ? En déduire la valeur de la constante de vitesse k' (attention à son unité).

TP N°6 - TITRAGE INDIRECT DE L'EAU DE JAVEL



Jusqu'ici, nous avons réalisé des dosages dits *directs*, c'est-à-dire qui met en jeu une seule réaction qui est unique, rapide et totale. Dans ce TP, nous réalisons le dosage des ions hypochlorite contenus dans une solution d'eau de Javel, par un titrage indirect.

Problématique

Comment vérifier l'indication " % de chlore actif " sur une bouteille d'eau de Javel ?

● Matériel sur votre paillasse

Pipettes jaugées de 5,0 et 10,0 mL, fiole jaugée de 50 mL, béchers de 50 mL et 100 mL, éprouvette graduée de 50 mL, burette graduée.

● Produits à disposition

- ▷ Eau de Javel commerciale à 3,6% de chlore actif
- ▷ Solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) à 0,10 mol/L.
- ▷ Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) molaire au distributeur, pour un volume de 10 mL.
- ▷ Solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) à 0,10 mol/L.
- ▷ Thiodène.

● Données utiles :

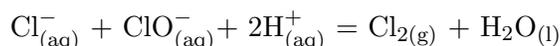
$M_{Cl_2} = 71,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $E^\circ(ClO^-/Cl^-) = 0,88 \text{ V}$; $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$;
 $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$.

Aspect théorique

Document 1 : Composition de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse de ($Na^+ + Cl^-$) et ($Na^+ + ClO^-$) : c'est ce dernier, appelé **ion hypochlorite**, qui donne à l'eau de Javel son caractère désinfectant. Il s'agit d'un oxydant puissant, qui peut réagir avec des composés organiques et les détruire.

L'indication " n% de chlore actif " sur l'étiquette de l'eau de Javel représente la masse m de dichlore Cl_2 gazeux formé à partir de 100 g d'eau de Javel quand cette dernière subit la transformation suivante :



✎ À partir du pourcentage de chlore actif de l'eau de Javel commerciale à disposition, exprimer et calculer la concentration molaire $c_{0,\text{fab}}$ attendue.

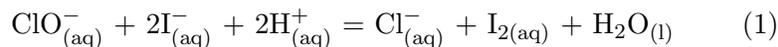
Document 2 : Titrage indirect des ions hypochlorite

Il n'existe pas de réaction courante avec les ions ClO^- qui soit totale, rapide, unique, et dont on peut facilement repérer l'équivalence. Les deux premières étapes du titrage consistent donc à transformer tout ClO^- en une espèce chimique facile à titrer, à savoir le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$. Celui-ci sera titré dans l'étape 3, et comme sa quantité de matière est liée à la quantité de matière de ClO^- initiale, on en déduira cette dernière indirectement, d'où le principe de dosage indirect.

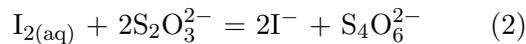
● **Étape n°1** : pour transformer ClO^- en diiode, on le fait réagir avec des ions iodures I^- introduits en excès. La réaction a lieu en milieu basique car l'eau de Javel est basique, et implique les couples d'oxydoréduction ClO^-/Cl^- et IO_3^-/I^- . Cette étape permet de transformer les ions hypochlorite ClO^- en ions iodate IO_3^- .

● **Étape n°2** : pour atteindre l'objectif initial, il faut encore transformer les ions IO_3^- en diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$. On réalise ceci en acidifiant la solution. Les ions IO_3^- réagissent alors avec les ions I^- pour former $\text{I}_{2(\text{aq})}$. Les couples en jeu sont $\text{IO}_3^-/\text{I}_{2(\text{aq})}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$.

Les étapes 1 et 2 peuvent se résumer en une équation bilan :



● **Étape 3** : titrage du diiode. On titre le diiode à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), de concentration $c_B = 0,10 \text{ mol/L}$. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. La réaction du titrage est :



Elle est quasi-totale, rapide, unique, et l'équivalence se repère facilement car le diiode en solution aqueuse est orange-brun. La couleur orange-brun disparaît donc lorsque l'équivalence est atteinte, car alors tout le diiode est consommé. On utilise du thiodène (solide) qui permet de mieux repérer l'équivalence.

✎ Écrire les demi-équations redox associées aux couples ClO^-/Cl^- et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$. Retrouver alors l'équation bilan d'oxydoréduction (1). Cette réaction est-elle totale ?

✎ On prélève un volume V_1 de la solution diluée de Javel à la concentration c_1 que l'on place dans un bécher. Donner l'expression de la quantité de matière n_1 d'ions hypochlorites dans ce prélèvement, en fonction de V_1 et c_1 . Donner également la quantité de matière de diiode présente dans le bécher une fois les étapes 1 et 2 réalisées.

✎ Écrire les demi-équations redox associées aux couples $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$. Retrouver alors l'équation bilan (2). Cette réaction peut-elle être utilisée comme réaction support d'un titrage ? Justifier.

✎ Réaliser un schéma du titrage.

✎ Quelle est la relation entre le volume équivalent V_E , le volume V_1 , et les concentrations c_1 et c_B ? En déduire l'expression de la concentration initiale c_0 en fonction de V_E , V_1 , c_B et du rapport de dilution α .

Aspect expérimental

● Dilution de la solution titrante

On souhaite diluer la solution titrante de thiosulfate par 10 (donc diviser la concentration des différents ions par 10). On veut un volume final $V_1' = 100$ mL de solution de thiosulfate diluée. On notera $\alpha = 10$ le rapport de dilution.

✎ Proposer un protocole pour effectuer cette dilution. On précisera en particulier le volume V_0 de thiosulfate de sodium à prélever, et la verrerie à utiliser.

● Titrage indirect

Protocole pour le titrage indirect

↪ Étapes 1 et 2 : introduire dans le bécher, dans l'ordre indiqué :

- ▷ $V_1 = 10,0$ mL de la solution diluée.
- ▷ 30 mL environ de solution d'iodure de potassium de concentration 1,0 mol/L (étape 1).
- ▷ 10 mL environ d'acide sulfurique de concentration 1,0 mol/L (étape 2).

↪ Réaliser le titrage par la solution de thiosulfate de sodium diluée de concentration $c_B = 0.010$ mol/L. À mesure que l'on verse la solution de thiosulfate de sodium depuis la burette, le bécher perd progressivement sa coloration (car le diiode est consommé).

↪ Lorsque le diiode devient jaune très pâle, ajouter une petite spatule de thiodène. Ceci recolore la solution. Verser alors goutte à goutte le contenu de la burette jusqu'à disparition de la coloration. Tout le diiode est alors consommé.

↪ Relever le volume équivalent V_E .



Mettre en oeuvre les protocoles précédents pour déterminer la concentration en ions hypochlorite d'une solution d'eau de Javel commerciale. Comparer à la valeur attendue.

TP N°7 - VITAMINE C

Dans ce TP, nous illustrons les réactions d'oxydo-réduction grâce à la mesure de la teneur en vitamine C d'un comprimé commercial, à l'aide d'un dosage dit *iodométrique*.



Problématique

La teneur en acide ascorbique d'un comprimé de vitamine C est-elle conforme ?

● Matériel sur votre paillasse

Pipette jaugée de 10,0 mL, fiole jaugée de 100 mL, burette graduée, cinq béchers de 100 mL et un de 500 mL, mortier et pilon, une spatule, entonnoir et support, agitateur magnétique, papier filtre, baguettes de verre.

● Produits à disposition

- ▷ Un tube de comprimés de vitamine C
- ▷ Solution de diiode à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'iodure de potassium
- ▷ Thiosulfate de sodium à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ▷ Thiodène

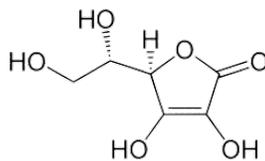
Aspect théorique

✎ À l'aide des documents suivants, expliquer la nécessité d'un dosage en deux temps.

✎ Expliquez avec soin les deux derniers points du protocole par l'écriture des équations de réaction dont vous justifierez les caractéristiques thermodynamiques (réaction favorisée ou non) et cinétiques.

Document 1 : Acide ascorbique

La molécule de vitamine C est appelée **acide ascorbique**, de masse molaire $M = 176,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sa formule brute est $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et sa formule semi-développée est représentée ci-dessous.



Pour faire plus simple, nous le noterons tout simplement H_2Asc . C'est une molécule très soluble dans l'eau : on peut en dissoudre plus de 300 g par litre d'eau. Sur le plan chimique, il s'agit d'un diacide faible, de $\text{p}K_a$ respectifs 4,17 et 11,57. Un comprimé de vitamine C est en fait un mélange d'acide ascorbique et d'ascorbate de sodium dans des quantités telles que la dissolution d'un comprimé donne un pH de 4,4, ce qui correspond environ au pH de l'estomac en début de digestion.

L'acide ascorbique possède également des propriétés d'oxydoréduction, plus intéressantes ici, pour lesquelles toutes les formes acido-basiques se comportent de la même façon. L'acide ascorbique est le réducteur du couple $\text{Asc}/\text{H}_2\text{Asc}$ associé à la demi-équation redox



Le potentiel standard du couple vaut 0,13 V. En raison de la structure complexe de la molécule, les réactions d'oxydo-réductions dans lesquelles elle intervient sont généralement lentes : en laboratoire, elles se font en quelques minutes avec agitation.

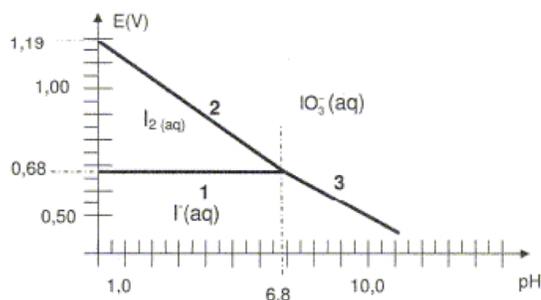
Document 2 : Thiosulfate de sodium

Le **thiosulfate** (autrefois dit hyposulfite) est un ion qui a pour formule $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Pour le faire intervenir, le composé habituel est le thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). C'est un composé très soluble dans l'eau. En solution aqueuse, l'ion Na^+ est inerte tant du point de vue acido-basique que du point de vue redox.

Au contraire, l'ion thiosulfate intervient dans plusieurs couples d'oxydoréduction grâce aux deux atomes de soufre, ce qui lui confère des propriétés très riches. Un seul couple suffit à décrire le comportement du thiosulfate en présence de réducteurs doux comme peut l'être le diiode et dans une solution basique ou modérément acide. Le thiosulfate est le réducteur du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, de potentiel standard égal à 0,08 V. En solution trop acide, d'autres réactions sont à prendre en compte et ce couple ne suffit plus à les prévoir.

Document 3 : L'iode en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'iode est représenté ci-dessous. Il est obtenu pour une concentration de tracé $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec égalité des concentrations en espèces dissoutes aux frontières.



Le potentiel standard du couple I_2/I^- vaut $0,62\text{V}$. C'est une valeur intermédiaire dans l'échelle des potentiels, ce qui permet au couple de réagir aussi bien dans le sens de l'oxydation que de la réduction.

Les solutions de diiode se caractérisent par leur couleur brune foncée. Lorsque la concentration en diiode est très faible, la teinte de la solution tend vers le jaune pâle. Pour mettre en évidence la présence du diiode, on peut alors utiliser de l'empois d'amidon ou du thiodène, qui est un mélange d'empois d'amidon et d'urée. Il se forme alors un complexe amidon-iodo à la couleur bleue foncée caractéristique, beaucoup plus intense que la couleur du diiode dont le complexe dérive, et suffisante pour colorer nettement une solution qui semblait pratiquement incolore auparavant. Dans le cadre d'un dosage, l'empois d'amidon n'est à ajouter qu'au voisinage de l'équivalence, lorsque la solution est très pâle. Si une trop grande quantité de diiode réagit avec l'empois d'amidon, la cinétique de la réaction de complexation ralentit, ce qui peut fausser le repérage du changement de teinte.

Document 4 : Protocole expérimental

- ▷ Broyer un comprimé de vitamine C dans un mortier. Introduire la poudre dans un bécher de 100 mL et la dissoudre dans 20 à 30 mL d'eau distillée.
- ▷ Filtrer la solution obtenue en récupérant le filtrat dans une fiole jaugée de 100 mL. L'écoulement est lent, on peut donc agiter avec une baguette en verre en veillant à ne pas percer le filtre.
- ▷ Rincer le bécher, le mortier et le pilon au dessus du filtre. Compléter avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée \mathcal{S}_1 .
- ▷ Réaliser une dilution au dixième de la solution \mathcal{S}_1 , ce qui forme la solution \mathcal{S}_2 .
- ▷ Dans un bécher, introduire à la pipette jaugée 20,0 mL de la solution \mathcal{S}_2 et 10,0 mL de la solution de diiode. La solution obtenue est appelée \mathcal{S}_3 . Placer sous agitation et attendre quelques minutes.
- ▷ Doser la solution \mathcal{S}_3 par le thiosulfate de sodium.

Aspect expérimental



Mettre en oeuvre le protocole du document 4 pour vérifier la conformité de l'emballage du comprimé de vitamine C.

TP N°8 - PÔLES ET PILE



Nous avons vu l'étude théorique de la Pile Daniell dans le cours sur l'oxydo-réduction. On se propose de réaliser un tel dispositif expérimentalement, afin de déterminer la résistance interne de la pile lorsqu'elle débite dans un circuit extérieur.

Problématique

Comment déterminer la résistance interne d'une pile ?

● Matériel sur votre paillasse

Béchers de 150 mL, erlenmeyers de 500 mL, balance de précision, spatule et coupelle, fioles jaugées de 50 mL, pont salin, millivoltmètre, milliampèremètre, lames de cuivre et de zinc, pinces crocodile, lunettes.

● Produits à disposition

▷ Sulfate de cuivre solide pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$).

▷ Sulfate de zinc solide heptahydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

● Données utiles :

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

Préparation de la pile

● Rappels de la pile Daniell

 Réaliser le schéma de principe de la pile Daniell. Identifier l'anode et la cathode, ainsi que le sens de circulation des espèces chargées.

● Préparation des demi-piles

On souhaite d'abord réaliser les solutions aqueuses en Ag^+ et Zn^{2+} des demi-piles, de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Mettre en oeuvre le protocole suivant pour préparer les solutions contenues dans les deux demi-piles.

Protocole pour la préparation de la solution de sulfate de cuivre

↪ Peser 12,5 g de sulfate de cuivre.

↪ Introduire le solide pesé dans un erlenmeyer de 100 mL, puis amener à 50 mL avec de l'eau distillée.

↪ Diluer la solution obtenue au dixième.

Protocole pour la préparation de la solution de sulfate de zinc

↪ Peser 14,4 g de sulfate de zinc.

↪ Introduire le solide pesé dans un erlenmeyer de 100 mL, puis amener à 50 mL avec de l'eau distillée.

↪ Diluer la solution obtenue au dixième.

● Réalisation de la pile



Réaliser la pile Daniell à l'aide de deux béchers (contenant 50 mL des solutions) et des plaques métalliques correspondantes, sans oublier le pont salin.

Étude expérimentale

● Polarité de la pile



Mesurer la fem de la pile à l'aide d'un voltmètre.

✎ En déduire la polarité de la pile.

● Influence de la dilution



Diluer la solution de Cu^{2+} . Tracer $e = f\left(\log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}\right)$. Ajuster par une droite affine.

✎ À quoi correspondent l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression linéaire réalisée ?

● Mesure de la résistance interne



Intercaler une résistance variable et un ampèremètre entre les lames de cuivre et de zinc. Mesurer simultanément la tension aux bornes des électrodes. Tracer $U = f(I)$ lorsque la résistance varie entre 0 et 500 Ω environ.

✎ Déterminer la résistance interne r de la pile Daniell. Commenter.

