




TP Chimie générale 1

MANIPULATION 1 (environ 2h)

Etude de la cinétique de décoloration de l'erythrosine B

L'objectif de ce TP est de déterminer la constante de vitesse et les ordres partiels de la réaction entre l'érythrosine B et les ions hypochlorite.

Données sur les produits manipulés :

Produits	Pictogramme	Phrases de sécurité
Erythrosine B		H302 P264+P270
Eau de Javel		H290 ; H314 ; H411 P273 ; P280 ; P303 + P361 + P353 ; P305 + P351 + P338 ; P310 ; P390
Thiosulfate de potassium		
KI		
Acide éthanoïque		H226-H290-H314 P210-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338 + P310-P370 + P378

Préparation de la solution d'érythrosine B

Mode opératoire :

Porter des gants pour manipuler le colorant !

- Introduire 15,0 mg d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser la solution.
- Diluer cette solution mère par un facteur 20. Cette solution fille de concentration $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ sera notée S_1 par la suite.
- Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille S_1 entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale

Mode opératoire :

- Prélever 5,0 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Prélever 10,0 mL de cette solution fille et les verser dans un bécher de 50 mL.
- Ajouter 1,5 g d'iodure de potassium
- Ajouter 5,0 mL d'une solution d'acide éthanoïque à $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- Titrer cette solution par une solution de thiosulfate de sodium à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en ajoutant une pointe de spatule de thiodène juste avant l'équivalence.

Un peu de théorie :

- Tracer le diagramme E-pH du chlore et de l'iode à l'aide de Chimgéné, les superposer et raisonner sur les réactions qui sont mises en jeu lors de ce titrage.
- Ecrire l'équation de la réaction de titrage
- Utiliser le volume équivalent repéré pour remonter à la concentration en ions hypochlorite dans l'eau de Javel commerciale.

Suivi cinétique de la décoloration

Mode opératoire :

- Dans des béchers de 50 mL, préparer les 4 solutions suivantes

Solution	1	2	3	4
V _{Javel commerciale} (mL)	3	6	9	12
Veau (mL)	17	14	11	8

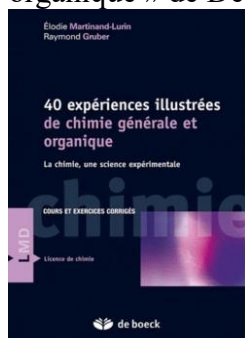
- Verser la solution 1 dans un bécher de 50 mL puis ajouter rapidement 10,0 mL de la solution d'érythrosine B. Déclencher le chronomètre dès l'ajout de la première goutte d'érythrosine B et mesurer le plus rapidement possible l'absorbance de la solution puis suivre l'évolution de l'absorbance au cours du temps (pendant environ 4 min) La mesure de l'absorbance se fait à longueur d'onde fixée, correspondant au maximum d'absorption de l'érythrosine B (déterminée dans la première partie).
- Faire de même avec les autres solutions.

Un peu de théorie :

- Ecrire la loi de vitesse de cette décoloration en notant α l'ordre partiel par rapport à l'érythrosine et β l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite.
- Expliquer en quoi il est possible de réaliser une dégénérescence de l'ordre et écrire la loi de vitesse simplifiée qui en découle.
- En traçant les courbes adaptées, montrer que l'on a bien $\alpha = 1$
- En traçant la courbe adaptée, montrer à présent que l'on a bien $\beta = 1$
- Calculer la valeur de la constante de vitesse k de la décoloration.

Explications du TP

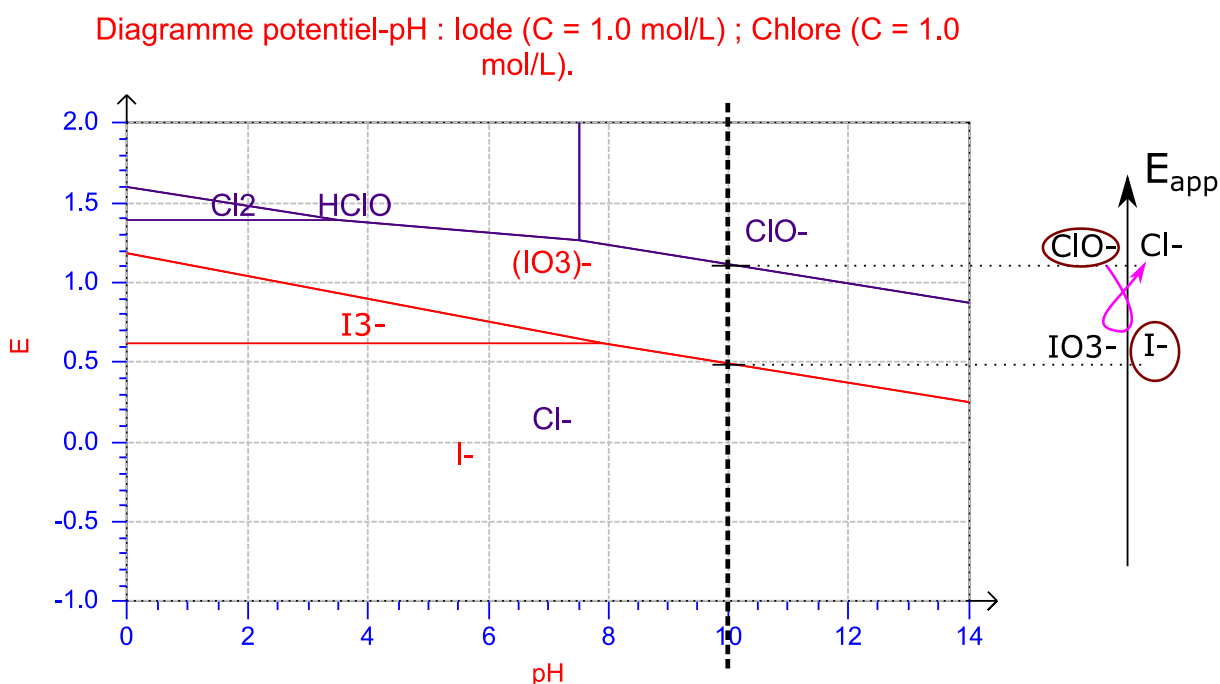
La manip est extraite du Martinand-Lurin « 40 expériences illustrées de chimie générale et organique » de De Boeck



Le dosage de l'eau de Javel n'y est que peu expliqué :

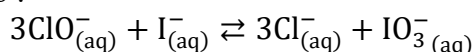
Pour le comprendre il faut les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode

Plaçons-nous dans le cas de l'eau de Javel à laquelle on a additionné un large excès d'ions iodures.



Pour une eau de Javel diluée on a un pH d'environ 10. Si on reporte sur le diagramme on obtient un axe en potentiel apparent (le potentiel à un pH différent de 0)

On voit qu'on a un bon oxydant (ClO^-) qui réagit avec un bon réducteur (I^-). La réaction est favorable sur le point thermo :



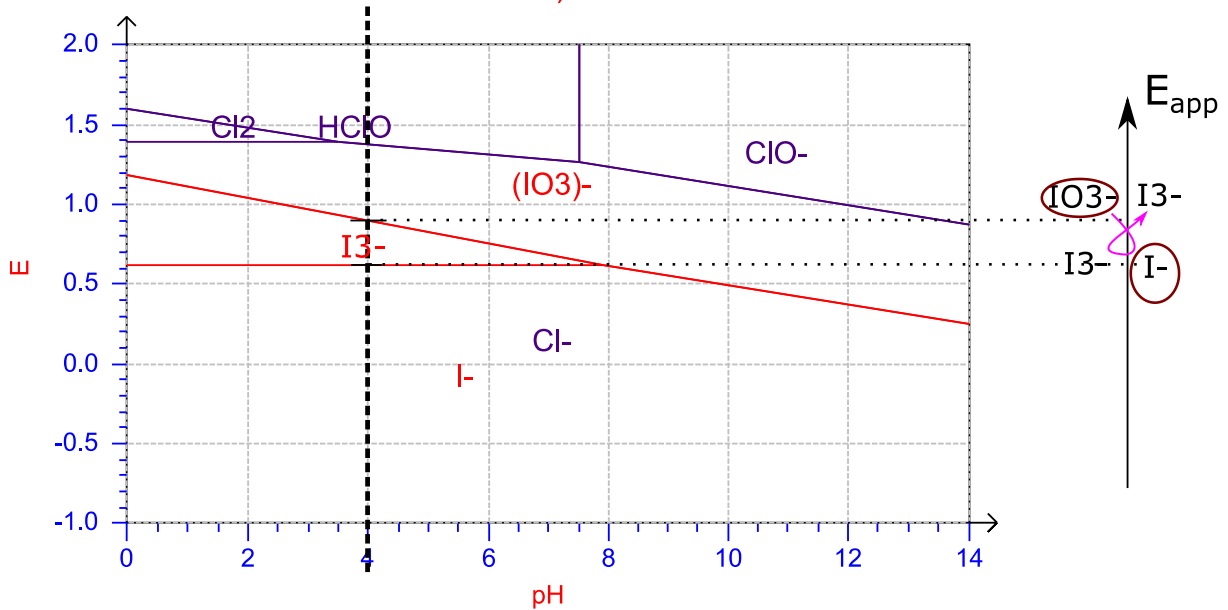
On peut calculer la constante thermo $K = 10^{\frac{E_{\text{app}}(\text{ClO}^-|\text{Cl}^-) - E_{\text{app}}(\text{IO}_3^-|\text{I}^-)}{0.01}} = 10^{\frac{1.1 - 0.5}{0.01}} = 10^{60}$

On consomme donc tous les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ pour former des ions $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$ avec

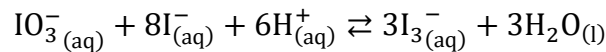
$$n_{\text{IO}_3^-} = \frac{n_{\text{ClO}^-}}{3}$$

On ajoute ensuite de l'acide acétique ce qui conduit à l'apparition d'une couleur brune intense : Il faut maintenant se placer au pH d'environ 4 qui est obtenu.

Diagramme potentiel-pH : Iode (C = 1.0 mol/L) ; Chlore (C = 1.0 mol/L).



On voit cette fois que l'on a l'oxydant IO_3^- qui réagit favorablement avec le réducteur I^-



On peut calculer la constante thermo

$$K = 10^{\frac{5 \times (E_{\text{app}}(\text{IO}_3^-|\text{I}_3^-) - E_{\text{app}}(\text{I}_3^-|\text{I}^-))}{0.06}} = 10^{\frac{5 \times (0.9 - 0.6)}{0.06}} = 10^{25}$$

Cette réaction correspond à une médimutation, (c'est l'inverse de la dismutation).

Ici je vous ai écrit cette réaction avec le triiodure $\text{I}_3^-_{(\text{aq})}$ car c'est l'espèce soluble dans l'eau qui se forme lorsque $\text{I}_{2(\text{s})}$ est en présence d'un excès d'ions iodure comme c'est le cas ici.

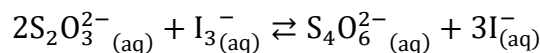
La totalité des ions iodates $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$ réagit donc pour former des ions triiodure

$$\text{On a } n_{\text{I}_3^-} = 3 \times n_{\text{IO}_3^-} = n_{\text{ClO}^-}$$

Enfin, pour le titrage on rajoute du thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\text{On a } E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.05 \text{ V}$$

La réaction de titrage est donc



On peut calculer la constante de la réaction

$$K = 10^{\frac{(E^\circ(\text{I}_3^-|\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}|\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))}{0.03}} = 10^{\frac{(0.56 - 0.05)}{0.03}} = 10^{17}$$

Remarque: ici les potentiels ne dépendent pas du pH donc c'est les potentiels standards et non les apparents.

A l'équivalence du titrage, on a $\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{I_3^-} = 3 \times n_{IO_3^-} = n_{ClO^-}$

On en déduit donc que $n_{ClO^-} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_{eq}}{2}$

On peut alors remonter à la concentration en ions hypochlorite dans l'eau de Javel commerciale initiale.

Pour le reste de la manip, je vous mets directement le livre

Pour la manip de Winkler, c'est extrait du Le Maréchal, et du Cachau Hereillat redox, et de chimactiv



Ce qu'il faut comprendre de cette manip c'est qu'on va encoder l'information de la quantité de dioxygène dissous dans l'eau dans une autre espèce chimique que l'on peut titrer facilement.

Pour ça on exploite le diagramme du manganèse qui est donné sur chimactive

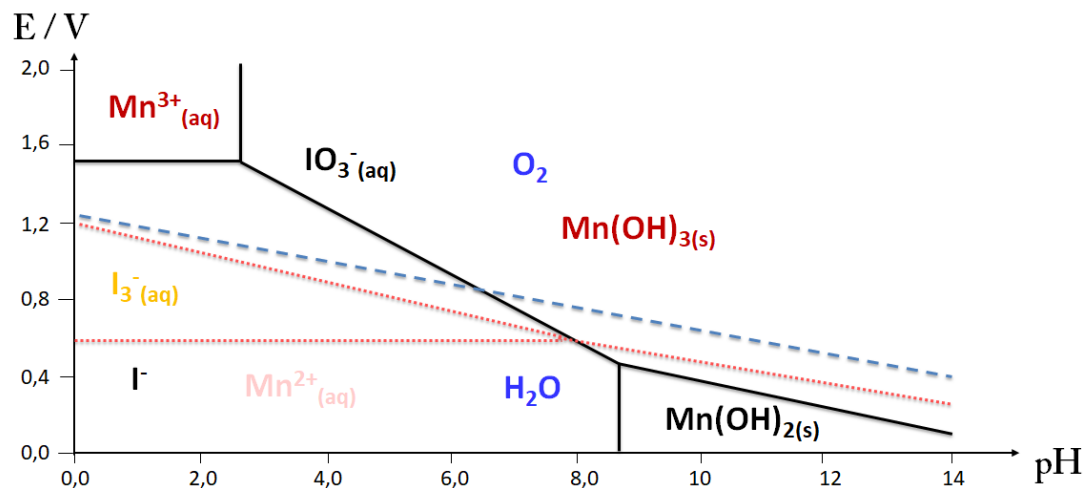
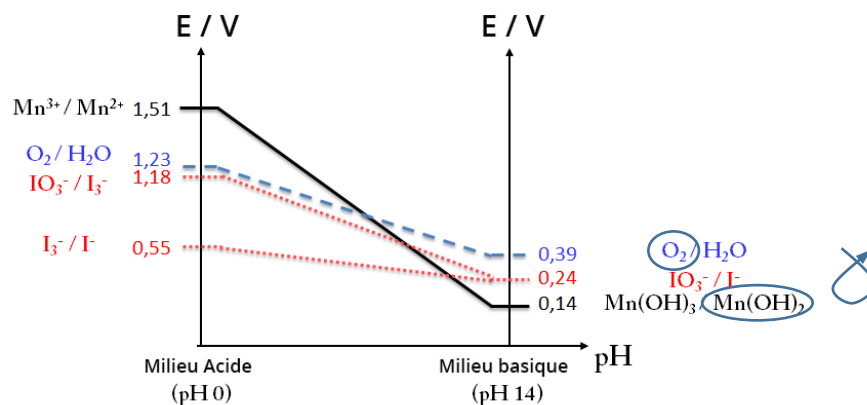
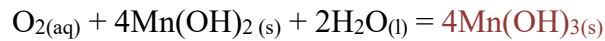


Diagramme simplifié



Au départ, Mn^{2+} ne réagit pas avec le dioxygène car ils ont un domaine commun. On passe en milieu basique pour qu'il devienne réactif. On forme alors $Mn(OH)_2$. Ce solide n'est pas stable en présence de dioxygène.

On a la réaction



On laisse cette réaction se faire pendant 30 min

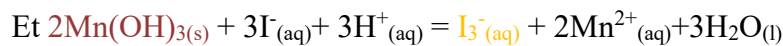
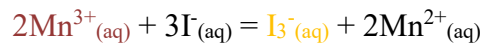
On a alors $n_{\text{Mn}(\text{OH})_3} = 4 \times n_{\text{O}_2}$

Puis on ouvre et on acidifie très rapidement pour se débarrasser du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ qui, sinon, continuerait à réagir avec le dioxygène.

On descend en dessous de pH 7 (on peut aller à pH 2) on voit alors $\text{Mn}(\text{OH})_2$ disparaître et $\text{Mn}(\text{OH})_3$ également si on va assez bas en pH.

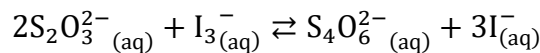
On a alors $n_{\text{Mn}^{3+}} + n_{\text{Mn}(\text{OH})_3} = 4 \times n_{\text{O}_2}$

On ajoute enfin un excès d'ion iodures I^- qui réagissent pour donner les ions triiodures I_3^-



On alors $n_{\text{I}_3^-} = \frac{n_{\text{Mn}^{3+}} + n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}}{2} = 2 \times n_{\text{O}_2}$

On fait enfin le même titrage que pour l'eau de Javel



A l'équivalence du titrage, on a $\frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = n_{\text{I}_3^-} = \frac{n_{\text{Mn}^{3+}} + n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}}{2} = 2 \times n_{\text{O}_2}$









On en déduit donc que $n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{4} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times V_{\text{éq}}}{4}$

MANIPULATION 2 (environ 2h)

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

Le but de cette expérience est de doser la quantité de dioxygène dissous dans l'eau par iodométrie. Nous allons doser le dioxygène dans l'eau du robinet.

Données sur les produits manipulés :

Produits	Pictogramme	Phrases de sécurité
NaOH		H290-H314 P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
Chlorure de manganèse	   	H302-H318-H373-H411 P273-P280-P301 + P312 + P330-P305 + P351 + P338 + P310-P391-P501
Acide sulfurique 9M		H290-H314 P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
KI		
Acide éthanoïque	 	H226-H290-H314 P210-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338 + P310-P370 + P378

Oxydation du Mn(II) par le dioxygène

Mode opératoire :

- Remplir un erlenmeyer de 250 mL avec de l'eau du robinet. Remplir jusqu'à ras bord et introduire un barreau magnétique puissant.
- Ajouter environ 700 mg d'hydroxyde de sodium et 2 g de chlorure de manganèse.
- Boucher rapidement en utilisant un bouchon en plastique. Il faut être rapide pour éviter d'emprisonner de l'air et de fausser les mesures.
- Agiter le tout pendant 30 min (pendant ce temps, faire la théorie). Un solide brun se forme progressivement.
- Ouvrir l'erien et ajouter rapidement de l'acide sulfurique 9 M jusqu'à avoir un pH<7. (Contrôler le pH à l'aide d'un papier-pH et d'une baguette en verre). Les solides disparaissent en acidifiant le milieu. La solution reste de couleur brune.
- Ajouter 3 g de KI, et agiter vigoureusement. La couleur brune disparaît et la solution devient orange.
- Prélever 50,0 mL de cette solution et les placer dans un bécher.
- Titrer cette solution par une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,01 mol.L⁻¹ en repérant l'équivalence par ajout de thiodène.

Un peu de théorie :

- Consulter les diagrammes E-pH des différents composés mis en jeu
- Ecrire les équations des réactions chimiques mises en jeu.
- Remonter à la quantité de dioxygène dans l'eau du robinet.