

Agrégation Interne Physique Chimie

Stage 20/02/12 - 02/03/12

SOMMAIRE

Liste des montages de Chimie à l'Agrégation Interne.....	2
Insertion des expériences proposées dans les montages à l'Agrégation Interne	3
Liste des montages de Chimie au CAPES Externe.....	6
Insertion des expériences proposées dans les montages au CAPES Externe	7
 Chimie Générale	 9
Accumulateur au plomb.....	10
Analyse de l'eau : Electrolyse d'une solution de H_2SO_4	13
Diagramme potentiel-pH du fer.....	14
Dosage du dioxygène dans l'eau : méthode de Winkler.....	16
Dosage d'un polyacide : ΔpK_A grand ou ΔpK_A petit.....	19
Dosage d'un sérum physiologique : méthode de Charpentier-Volhard.....	20
Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium(III).....	21
La bouteille bleue	22
Mesure de la constante globale de formation du complexe $Ag(NH_3)_n^+$	23
Mesure de la dureté d'une eau minérale	24
Mesure du pK_A du BBP par spectrophotométrie	27
Passivation du fer.....	29
Pile Daniell	31
Réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée	33
Solvolyse du chlorure de tertio-butyle.....	35
Suivi cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique	37
Tracé de courbes i-E pour un système Fe(III)/Fe(II).....	38
 Chimie Organique.....	 40
Déshydratation d'un alcool : synthèse du styrène	41
Estérification de l'acide acétique.....	43
Extraction de l'eugénol contenu dans les clous de girofle.....	45
Préparation de l'anhydride phtalique.....	48
Préparation du nylon 6-10	50
Réaction de Cannizzaro	52
Réduction de l'acétophénone.....	55
Réaction d'aldolisation croisée.....	57
Synthèse du bromure d'éthyle magnésium.....	59
Synthèse de colorants diazoïques	61
Synthèse de la phénolphtaléine.....	63
Test à la 2,4-DNPH	65
Test de Lucas.....	66
 Annexe 1 : Tracé de courbes i-E à l'aide de l'appareil Voltalab® PGP 201	 67

Liste des montages de Chimie à l'Agrégation Interne

Session 2012

Au concours :

Chaque candidat a le choix entre deux sujets.

Préparation : 4 h

Présentation : 50 min

Questions : 30 min

Pour chacun des thèmes de la liste ci-dessous, il conviendra, dans la mesure du possible, de présenter des applications.

- MC1.** Dosages de produits de la vie courante.
- MC2.** Piles électrochimiques et électrolyses.
- MC3.** Constante de formation d'ions complexes.
- MC4.** Produit de solubilité.
- MC5.** Équilibres acido-basiques en solution aqueuse.
- MC6.** Vitesse de réaction et catalyse.
- MC7.** Indicateurs de fin de dosage.
- MC8.** Influence du pH, de la complexation, de la solubilité sur le pouvoir oxydant ou réducteur.
- MC9.** Diagramme potentiel-pH du fer.
- MC10.** Spectrophotométrie UV-visible.
- MC11.** L'azote et ses composés en chimie inorganique.
- MC12.** Le zinc et ses composés.
- MC13.** Notion d'équilibre chimique.
- MC14.** Les halogènes (fluor exclu)
- MC15.** Le dioxygène et l'eau oxygénée.
- MC16.** Oxydants minéraux.
- MC17.** Réducteurs minéraux.
- MC18.** Alcènes et alcynes (éthylène et acétylène exclus).
- MC19.** Aldéhydes.
- MC20.** Cétones.
- MC21.** Alcools.
- MC22.** Amines.
- MC23.** Organométalliques.
- MC24.** Substitutions électrophiles.
- MC25.** Substitutions nucléophiles.
- MC26.** Acides carboxyliques et dérivés.
- MC27.** Acides aminés, amides, polypeptides, polyamides.
- MC28.** Méthodes de séparation des constituants d'un mélange en chimie organique.
- MC29.** L'eau en chimie organique.
- MC30.** Produits organiques contenus dans les substances naturelles. Séparation et identification.

Insertion des expériences proposées dans les montages à l'Agrégation Interne

MC1. Dosages de produits de la vie courante.

Mesure de la dureté d'une eau minérale

Dosage d'un sérum physiologique : dosage de Charpentier-Volhard

MC2. Piles électrochimiques et électrolyses.

Accumulateur au plomb

Analyse de l'eau : électrolyse d'une solution de H_2SO_4

Tracé des courbes i - E pour un système $Fe(III)/Fe(II)$

Pile Daniell

MC3. Constante de formation d'ions complexes.

Mesure de la dureté d'une eau minérale

Mesure de la constante globale de formation du complexe $Ag(NH_3)_n^+$

Pile Daniell

MC4. Produit de solubilité.

Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium(III)

Pile Daniell

MC5. Équilibres acido-basiques en solution aqueuse.

Dosage d'un polyacide : ΔpK_A grand ou ΔpK_A petit.

Mesure du pK_A du BBP par spectrophotométrie

MC6. Vitesse de réaction et catalyse.

La bouteille bleue

Réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

Suivi cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique

Solvolyse du chlorure de tertibutyle

Test de Lucas

MC7. Indicateurs de fin de dosage.

Mesure de la dureté d'une eau minérale

Mesure du pK_A du BBP par spectrophotométrie

Dosage d'un sérum physiologique : dosage de Charpentier-Volhard

Synthèse de la phénolphthaléine

MC8. Influence du pH , de la complexation, de la solubilité sur le pouvoir oxydant ou réducteur.

Dosage du dioxygène dans l'eau : méthode de Winkler

Diagramme potentiel- pH du fer

Pile Daniell

MC9. Diagramme potentiel- pH du fer.

Diagramme potentiel- pH du fer

Passivation du fer

MC10. Spectrophotométrie UV-visible.

Mesure du pK_A du BBP par spectrophotométrie

Suivi cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique

MC11. L'azote et ses composés en chimie inorganique.

Passivation du fer

MC12. Le zinc et ses composés.

Pile Daniell

Test de Lucas

MC13. Notion d'équilibre chimique.

Estérification de l'acide acétique

MC14. Les halogènes (fluor exclu)

MC15. Le dioxygène et l'eau oxygénée.

Analyse de l'eau : électrolyse d'une solution de H_2SO_4

Dosage du dioxygène dans l'eau : méthode de Winkler

La bouteille bleue

Réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

MC16. Oxydants minéraux.

Passivation du fer

Suivi cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique

MC17. Réducteurs minéraux.

Réduction de l'acétophénone

MC18. Alcènes et alcynes (éthylène et acétylène exclus).

Déshydratation d'un alcool : synthèse du styrène

MC19. Aldéhydes.

Réaction d'aldolisation croisée

Test à la 2,4-DNPH

Réaction de Cannizzaro

MC20. Cétones.

Réduction de l'acétophénone

Réaction d'aldolisation croisée

Test à la 2,4-DNPH

MC21. Alcools.

Déshydratation d'un alcool : synthèse du styrène

Réduction de l'acétophénone

Réaction de Cannizzaro

Test de Lucas

Solvolyse du chlorure de tertibutyle

MC22. Amines.

Synthèse de colorants diazoïques

Préparation du nylon 6-10

Test à la 2,4-DNPH

MC23. Organométalliques.

Synthèse du bromure d'éthyle magnésium

MC24. Substitutions électrophiles.

Synthèse de la phénolphtaléine

MC25. Substitutions nucléophiles.

Solvolyse du chlorure de tertibutyle

Test de Lucas

MC26. Acides carboxyliques et dérivés.

Dosage d'un polyacide : ΔpK_A grand ou ΔpK_A petit.

Estérification de l'acide acétique

Préparation de l'anhydride phtalique

Préparation du nylon 6-10

Réaction de Cannizzaro

Synthèse de la phénolphthaléine

MC27. Acides aminés, amides, polypeptides, polyamides.

Préparation du nylon 6-10

MC28. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange en chimie organique.

MC29. L'eau en chimie organique.

Déshydratation d'un alcool : synthèse du styrène

Estérification de l'acide acétique

Solvolyse du chlorure de tertibutyle

MC30. Produits organiques contenus dans les substances naturelles. Séparation et identification.

Extraction de l'eugénol contenu dans les clous de girofle

Liste des montages de Chimie au CAPES Externe

Session 2012

Au concours :

Préparation : 3 h

Présentation : 30 min

Questions : 30 min

- MC1.** Acides carboxyliques et leurs dérivés
- MC2.** Alcools
- MC3.** Composés carbonylés
- MC4.** Esters
- MC5.** Synthèses en chimie organique
- MC6.** Séparation, purification et caractérisation en chimie organique
- MC7.** Grandeurs thermodynamiques caractéristiques de réactions chimiques
- MC8.** Vitesse de réaction
- MC9.** Catalyse
- MC10.** Réactions acido-basiques en solution aqueuse
- MC11.** Mélanges d'acides et de bases ; solutions tampons
- MC12.** Réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse
- MC13.** Diagrammes potentiel-pH
- MC14.** Potentiel d'un couple oxydant/réducteur ; potentiel d'électrode
- MC15.** Corrosion, protection contre la corrosion
- MC16.** Propriétés d'un même élément à différents degrés d'oxydation
- MC17.** Solubilité et précipitation d'un solide dans un solvant
- MC18.** Complexation en chimie inorganique
- MC19.** Indicateurs colorés
- MC20.** Caractérisation et dosage d'ions en solution aqueuse
- MC21.** Contrôles de qualité pour des produits d'usage courant
- MC22.** Conductivité des électrolytes
- MC23.** Électrolyse en solution aqueuse
- MC24.** Piles électrochimiques et accumulateurs
- MC25.** Courbes intensité-potentiel

Insertion des expériences proposées dans les montages au CAPES Externe

MC1. Acides carboxyliques et leurs dérivés

Estérification de l'acide acétique
Préparation de l'anhydride phtalique
Préparation du nylon 6-10
Réaction de Cannizzaro
Synthèse de la phénolphthaléine

MC2. Alcools

Solvolyse du chlorure de tertibutyle
Déshydratation d'un alcool : synthèse du styrène
Réaction de Cannizzaro
Réduction de l'acétophénone
Test de Lucas

MC3. Composés carbonylés

Réaction de Cannizzaro
Réduction de l'acétophénone
Réaction d'aldolisation croisée
Test à la 2,4-DNPH

MC4. Esters

Estérification de l'acide acétique

MC5. Synthèses en chimie organique

Préparation du nylon 6-10
Synthèse de la phénolphthaléine

MC6. Séparation, purification et caractérisation en chimie organique

Extraction de l'eugénol contenu dans les clous de girofle

MC7. Grandeurs thermodynamiques caractéristiques de réactions chimiques

Mesure de la constante globale de formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$
Mesure du pK_A du BBP par spectrophotométrie

MC8. Vitesse de réaction

La bouteille bleue
Solvolyse du chlorure de tertibutyle
Suivi cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique
Test de Lucas

MC9. Catalyse

Réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée
Suivi cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique

MC10. Réactions acido-basiques en solution aqueuse

Dosage d'un polyacide : ΔpK_A grand ou ΔpK_A petit.
Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium(III)

MC11. Mélanges d'acides et de bases ; solutions tampons

Dosage d'un polyacide : ΔpK_A grand ou ΔpK_A petit.

MC12. Réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse

Dosage du dioxygène dans l'eau : méthode de Winkler

La bouteille bleue

Pile Daniell

Réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

Suivi cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique

Tracé des courbes i-E pour un système Fe(III)/Fe(II)

MC13. Diagrammes potentiel-pH

Diagramme potentiel-pH du fer

MC14. Potentiel d'un couple oxydant/réducteur ; potentiel d'électrode

MC15. Corrosion, protection contre la corrosion

Passivation du fer

MC16. Propriétés d'un même élément à différents degrés d'oxydation

MC17. Solubilité et précipitation d'un solide dans un solvant

Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium(III)

MC18. Complexation en chimie inorganique

Dosage d'un sérum physiologique : dosage de Charpentier-Volhard

Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium(III)

Mesure de la constante globale de formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$

Mesure de la dureté d'une eau minérale

MC19. Indicateurs colorés

Dosage d'un sérum physiologique : dosage de Charpentier-Volhard

Mesure de la dureté d'une eau minérale

Mesure du pK_A du BBP par spectrophotométrie

Synthèse de la phénolphtaléine

MC20. Caractérisation et dosage d'ions en solution aqueuse

Dosage d'un sérum physiologique : dosage de Charpentier-Volhard

Mesure de la dureté d'une eau minérale

MC21. Contrôles de qualité pour des produits d'usage courant

Dosage du dioxygène dans l'eau : méthode de Winkler

Mesure de la dureté d'une eau minérale

MC22. Conductivité des électrolytes

Solvolyse du chlorure de tertibutyle

MC23. Électrolyse en solution aqueuse

Analyse de l'eau : électrolyse d'une solution de H_2SO_4

Tracé des courbes i-E pour un système Fe(III)/Fe(II)

MC24. Piles électrochimiques et accumulateurs

Accumulateur au plomb

Pile Daniell

MC25. Courbes intensité-potentiel

Passivation du fer

Tracé des courbes i-E pour un système Fe(III)/Fe(II)

Chimie Générale

Accumulateur au plomb

Thème abordé :	Equilibres redox - Courbes i-E
Technique expérimentale :	Pile - Electrolyse



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Toile émeri 2 lames de plomb 4 Pincres crocos Bécher 250 mL 6 Fils électriques Boîte à décade de résistances Voltmètre Lampe Ampèremètre Générateur de tension continue	H_2SO_4 (1 M)	100 mL



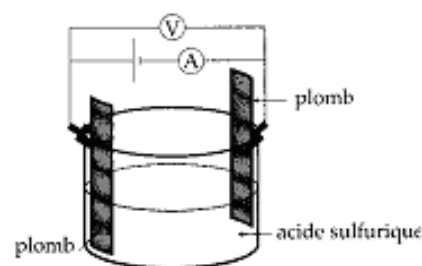
Protocole opératoire :

Montage de l'accumulateur au Pb :

Décaper à la toile émeri 2 lames de Pb. Réaliser le montage ci-contre et introduire quelques cm de haut d'une solution de H_2SO_4 .

Insérer cette cellule dans un circuit électrique contenant en série un générateur continu et un ampèremètre.

Mettre un voltmètre aux bornes de la cellule électrochimique.



Phase de la 1^{ère} charge :

Appliquer une faible différence de potentiel (0,2 ou 0,3 V). Noter qu'aucun courant ne passe.

Augmenter progressivement la ddp aux bornes des plaques de Pb et noter la ddp à partir de laquelle un courant passe. Noter ce qui se passe à chaque électrode (coloration, dégagement gazeux...). Dès que la tension entre les électrodes de Pb est suffisante, il y a électrolyse et le courant passe.

Noter le temps pendant lequel on fait traverser la cellule par un courant constant i qu'on appellera i_{charge} . Noter sa valeur.

Au bout de 20 minutes environ, déconnecter le générateur. Noter la ddp aux bornes des plaques de Pb.

Phase de décharge :

Laisser le voltmètre aux bornes de la cellule et mettre en série : la cellule, une lampe ou une résistance et l'ampèremètre. Noter le temps pendant lequel la lampe reste allumée (l'intensité du courant doit rester constante).

Calculer le rendement de l'accumulateur.



Questions de compréhension de l'expérience.

Diagramme potentiel-pH du plomb

La figure ci-dessous donne le diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du plomb.

1. Indiquer sur ce diagramme, les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : Pb^{2+} , Pb , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 .
2. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ d'après le diagramme potentiel-pH, sachant que le tracé est réalisé en prenant une concentration c_0 en plomb égale à 1 mol.L^{-1} .
3. Tracer, sur le même graphe, le diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau. On considérera que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar.
4. Que peut-on dire de la stabilité du plomb en milieu aqueux ? Ecrire l'équation-bilan de la (ou des) réaction(s) susceptible(s) de se produire.
5. Ecrire l'équation-bilan de la réaction thermodynamiquement permise entre Pb et PbO_2 à pH acide. Comment nomme-t-on une telle réaction ?
6. Que peut-on dire a priori de la cinétique des réactions étudiées aux questions 4. et 5. ? Pourquoi peut-on observer une décharge de l'accumulateur si celui-ci n'est pas utilisé pendant une durée suffisamment longue ?

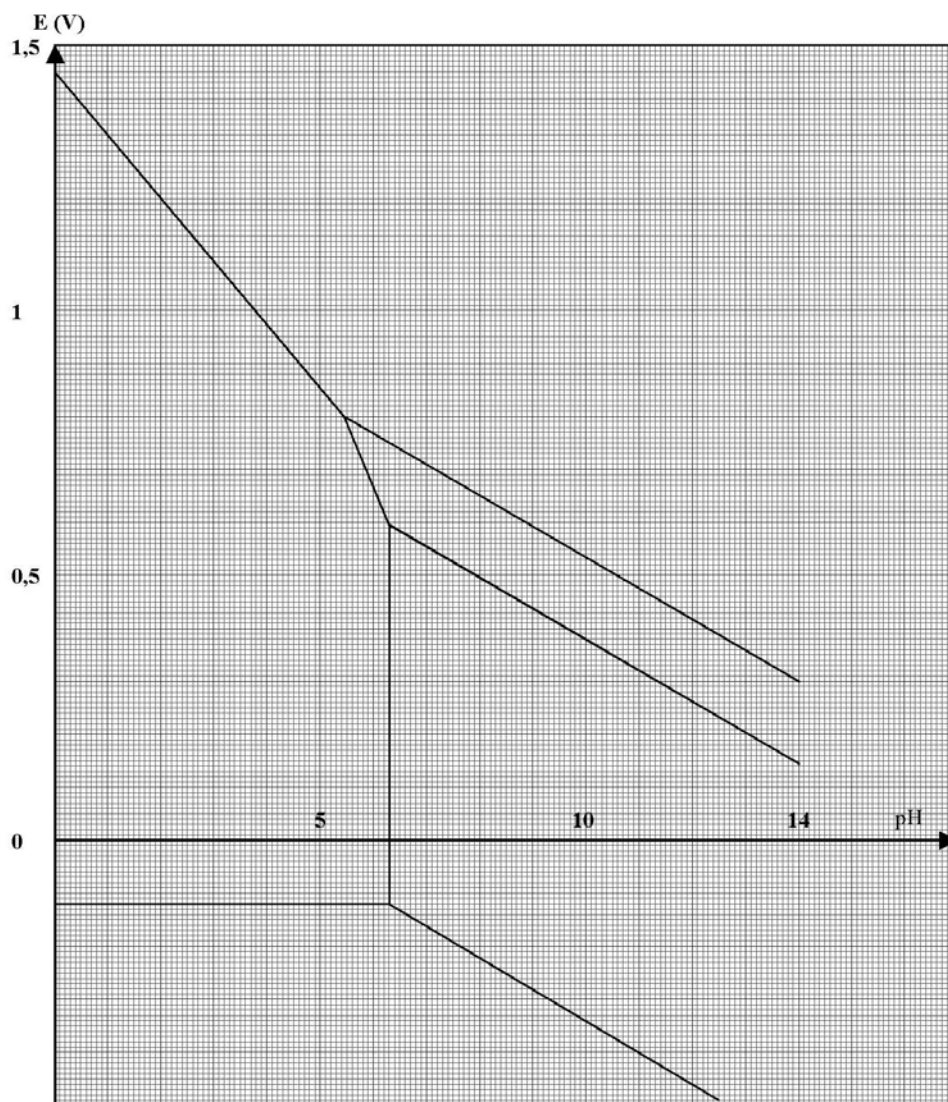


Diagramme potentiel-pH simplifié du plomb

Fonctionnement de l'accumulateur au plomb

7. Quelles sont les espèces majoritaires présentes dans une solution d'acide sulfurique concentrée de pH inférieur à 0,5 ?
8. En milieu sulfurique, les ions Pb^{2+} sont en équilibre avec le sulfate de plomb très peu soluble. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de PbSO_4 en faisant intervenir les espèces prépondérantes dans le milieu dont le pH est inférieur à 0,5. Donner l'expression de sa constante d'équilibre, ainsi que la valeur numérique correspondante.
9. Montrer que la concentration en ions Pb^{2+} est imposée dans un milieu sulfurique concentré. Quelle en est la valeur numérique ?
10. Calculer le potentiel standard du couple PbO_2/Pb .
11. Retrouver par le calcul les potentiels standard E^0 des couples $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$ et $\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}$.
12. Quelles sont les équations des réactions électrochimiques aux électrodes lors de la 1^{ère} charge ? Quelle réaction se déroule en premier ?
13. Ecrire les équations des demi-réactions se déroulant aux électrodes lors de la décharge de l'accumulateur. Quelle est l'anode ? Quelle est la cathode ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décharge de l'accumulateur : on veillera à faire intervenir les espèces prépondérantes dans le milieu.
14. Exprimer la force électromotrice e à courant nul de l'accumulateur en fonction du pH.
15. Pourquoi a-t-on intérêt à utiliser de l'acide sulfurique relativement concentré comme électrolyte ?
16. Comment recharge-t-on un tel accumulateur ? Quelles sont les réactions qui se produisent ?
17. Sachant que l'accumulateur est scellé, expliquer pourquoi il existe une limite de tension à imposer lors de la recharge.
18. On suppose un accumulateur comportant plusieurs plaques recouvertes de dioxyde de plomb PbO_2 pour une masse totale de 170 g en dioxyde de plomb. Calculer l'autonomie de l'accumulateur, exprimée en ampère-heure (A.h). On rappelle qu'une autonomie de 1 A.h correspond au fonctionnement d'une pile qui délivre une intensité de 1 A pendant une heure.



Données (à pH = 0) :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : Pb : 207 O : 16

Faraday : F = 96500 C

Potentiels standard : $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
 $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,62 \text{ V}$ $E^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,31 \text{ V}$

$\text{pK}_s(\text{PbSO}_4) = 7,8$

$\text{pK}_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$



Référence :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 201.

Analyse de l'eau : Electrolyse d'une solution de H_2SO_4

Thème abordé : Equilibres redox - Courbes i-E
Technique expérimentale : Electrolyse



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Chronomètre Voltamètre Générateur de tension 2 éprouvettes 25 mL Allumettes 2 fils électriques 2 statifs + 2 pinces 2 noix	H_2SO_4 (1 M)	100 mL



Protocole opératoire :

Mettre dans une cuve à électrolyse une solution de H_2SO_4 . Sur les chaque électrode, retourner une éprouvette remplie d'eau. Alimenter l'électrolyseur de façon à observer un dégagement gazeux dans les éprouvettes. Déclencher le chronomètre dès la mise en route du générateur. Il faut que l'intensité délivrée par le générateur reste constante au cours du temps

Recueillir les gaz et arrêter l'expérience quand l'une des éprouvettes est presque vidée de son liquide. Mesurer alors les volumes de gaz dans chacune des éprouvettes en ayant pris soin de noter le temps de fonctionnement du générateur.

Mettre ensuite en évidence les gaz formés.



Compréhension de l'expérience.

1. Pourquoi ne place-t-on pas de l'eau dans la cuve à électrolyse ?
2. Ecrire les réactions ayant lieu aux électrodes.
3. Quels sont les gaz recueillis dans les tubes ?
4. Quelles sont les réactions ayant lieu lors de la caractérisation de O_2 et H_2 ?
5. Calculer la constante de Faraday.
6. Comment déterminer la formule brute de l'eau à partir de cette expérience ?
7. Pourquoi ne peut-on pas remplacer H_2SO_4 par HCl ?
8. Expérimentalement, on trouve que la quantité de gaz O_2 obtenue est un peu plus faible que prévu. Quelle en est la raison ?



Données (à $\text{pH} = 0$) :

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \quad E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$



Référence :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 184.

Diagramme potentiel-pH du fer

Thème abordé :

Diagrammes E-pH – Equilibres précipitation – Equilibres redox

Technique expérimentale :

Potentiométrie – pH-métrie



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantité
ECS	Lessive de soude	5 mL
Sonde de pH-métrie	NaOH (1 M)	10 mL
Câble pour sonde pH	Sel de Mohr (0,01 M)	50 mL
⚠ Allonge	Sulfate de fer(III) (0,01 M)	50 mL
Electrode de platine	KNO ₃ saturé	20 mL
Bécher 250 mL		
pH-mètre		
Voltmètre		
support électrode		
2 câbles pour électrode Pt/ECS		
Agitateur magnétique		
Barreau aimanté		
Eprouvette 100 mL		
2 Pipettes pasteur		



Protocole opératoire :

Dans un bécher, placer environ 50 mL de chacune des solutions de Fe(II) et Fe(III). Introduire les 3 électrodes de mesure.



Adapter une allonge remplie de KNO₃ saturée sur l'ECS.

Après chaque addition de soude à la pipette pasteur, noter le pH de la solution et le potentiel de l'électrode de platine par rapport à l'ECS.

Prendre soin d'ajouter de faibles volumes de soude quand cela s'avère nécessaire pour que la variation de pH entre 2 mesures n'excède pas 0,2 unité. Attendre suffisamment longtemps pour que l'indication du voltmètre soit stabilisée. (dès que le pH augmente sensiblement, verser de la soude 1 mol.L⁻¹ au lieu de la lessive de soude)

Observer l'apparition de précipités.

Faire varier le pH de la valeur initiale jusqu'à pH = 10 environ

Tracer la courbe représentant les variations du potentiel de l'électrode de platine en fonction du pH de la solution.



Compréhension de l'expérience :

1. Quel est le rôle de chacune des électrodes ?
2. Pourquoi adapter une allonge sur l'électrode au calomel saturée ?
3. Quelle est la valeur du potentiel initial de la solution ? Est-il identique à celui calculé à l'aide de la formule de Nernst ? Si ce n'est pas le cas, expliquer pourquoi.
4. Etablir l'équation de la frontière théorique entre les ions Fe²⁺ et Fe³⁺.
5. Calculer le pH de début de précipitation de deux hydroxydes de fer.
6. Calculer les potentiels standard des couples (Fe³⁺/Fe(OH)₂) et (Fe(OH)₃/Fe(OH)₃). Déterminer ensuite les équations des segments de droite marquant les frontières entre les espèces de ces deux couples.
7. Pourquoi n'observe-t-on pas une rupture de pente nette d'une frontière à l'autre mais plutôt un arrondi ?
8. Expliquer les changements de couleur observés dans la solution au cours de l'expérience.
9. Toutes les espèces de ce diagramme sont-elles stables dans l'eau ? à l'air libre ?
10. Préciser les domaines de corrosion et de passivation du fer.



Données :

Potentiels standard : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

$E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

Potentiel de l'ECS : $E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$

Produits de solubilité : $\text{pK}_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 38$

$\text{pK}_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 15$



Références :

J. Sarrazin et M. Verdaguer, *L'oxydoréduction*, Ed. Ellipses, 1991, p. 119.

Dosage du dioxygène dans l'eau : méthode de Winkler

Thème abordé :	Equilibres précipitation – Equilibres redox
Technique expérimentale :	Dosage colorimétrique

Le dioxygène contenu dans l'air peut se dissoudre dans l'eau. La concentration en dioxygène dissous est un paramètre essentiel pour juger de la qualité bactériologique de l'eau. A l'équilibre, la solubilité du dioxygène dépend de la pression partielle de O_2 au-dessus de la solution (loi de Henry) ainsi que de la température. Dans les eaux des rivières, les eaux usées, O_2 dissous est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau. L'équilibre de Henry n'est donc pas établi et O_2 est en concentration inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution. La solubilité du dioxygène dissous s'exprime habituellement en milligramme par litre d'eau. Pour une eau douce saturée elle vaut typiquement $9,45 \text{ mg.L}^{-1}$ à 18°C . L'objectif de cette expérience est de présenter une méthode de mesure de teneur en dioxygène dans l'eau : la méthode chimique de Winkler mise au point en 1888, précise mais longue à mettre en œuvre (contrairement à la méthode physico-chimique utilisant l'électrode de Clark, rapide à mettre en œuvre).



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantité
Grand cristallisoir ou cuvette	H_2SO_4 (9 M)	5 mL
Erlenmeyer 250 mL	NaOH (pastilles)	700 mg
Bouchon	$MnCl_2$ (solide)	2 g
Pipette 50 mL	KI (solide)	3 g
Pipette pasteur	$Na_2S_2O_3$ (0,01 M)	30 mL
Agitateur magnétique	Thiodène	1 spatule
Barreau aimanté	Eau du robinet	
Spatule		
Burette 25 mL		
Coupelle de pesée		
Papier pH		
Erlenmeyer 150 mL		
Baguette en verre		
Poire à pipetter		
Tige magnétique		



Protocole opératoire :

Remplir à ras bord un erlenmeyer de 250 mL avec l'eau à analyser (se mettre au-dessus d'une cuvette ou d'un grand cristallisoir). Introduire un barreau magnétique dans l'erien.

Etape 1 :

Ajouter environ 700 mg de soude et 2 g de chlorure de manganèse solide.

Boucher rapidement sans emprisonner d'air

Agiter pendant 30 minutes. Un solide brun doit précipiter.

Etape 2 :

Ouvrir l'erienmeyer et ajouter rapidement à la pipette de l'acide sulfurique concentré jusqu'à $pH < 7$.

Etape 3 :

Ajouter 3 g de KI et agiter. La coloration brune doit disparaître complètement.

Pipetter exactement 50 mL de cette solution et la doser par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de thiodène.

Relever le volume à l'équivalence et déterminer la concentration initiale du dioxygène dans l'eau.

Questions de compréhension de l'expérience :



Dissolution du dioxygène dans l'eau

1. Écrire l'équation bilan traduisant la dissolution du dioxygène dans l'eau.
2. En notant $K^0(T)$ la constante de cet équilibre, indiquer la relation liant la pression partielle de dioxygène gazeux à la concentration en dioxygène dissous à l'équilibre.
3. Comme le souligne l'introduction de ce problème, le dioxygène est soluble dans l'eau. Que pensez-vous qualitativement de l'influence de la pression partielle en dioxygène, à température constante, sur cette solubilité ?
4. Peut-on prévoir l'influence de la température sur cette solubilité ? Si non, indiquer de quelle grandeur cette influence dépend.
5. Le tableau suivant donne les valeurs, en fonction de la température, de la teneur en dioxygène à saturation d'une eau déminéralisée :

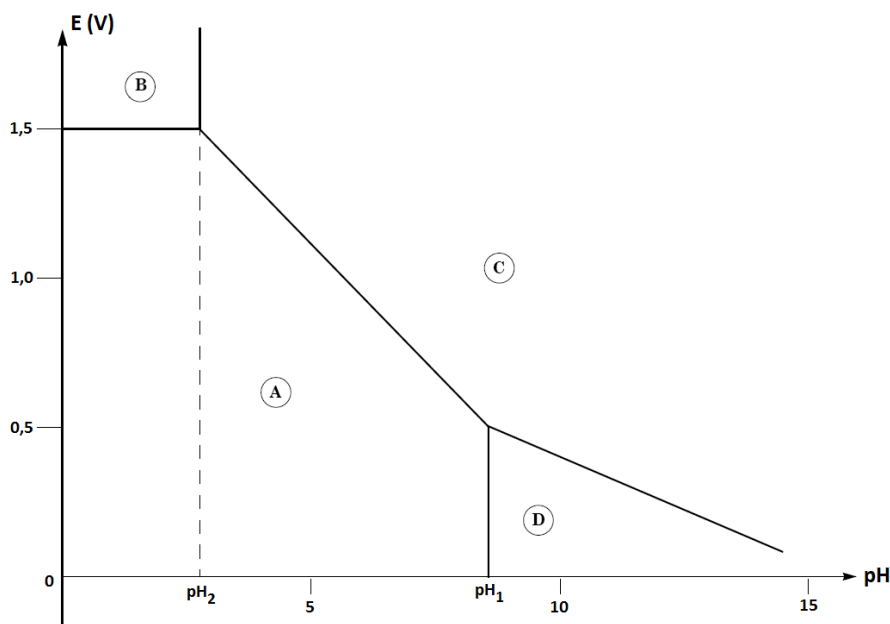
Température (°C)	5	10	15	20	25	30	35
$[O_2]$ (mol.L ⁻¹)	$3,86 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$

6. En considérant que la pression de dioxygène dans l'air en équilibre est de 0,2 bar, et en utilisant l'approximation d'Ellingham, déterminer l'enthalpie standard de dissolution du dioxygène dans l'eau $\Delta_{\text{dissol}}H^\circ$.
7. En déduire une mesure expérimentale de l'enthalpie standard de formation du dioxygène dissous.
8. La dissolution du dioxygène dans l'eau est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter alors l'influence de la température sur la dissolution du dioxygène dans l'eau.

Diagramme potentiel- pH simplifié du manganèse

Pour ce diagramme, on se limite aux espèces : $Mn^{2+}_{(aq)}$, $Mn^{3+}_{(aq)}$, $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$. Il est établi pour une concentration de tracé en espèces dissoutes égale à 10^{-2} mol.L⁻¹. La convention de frontière entre deux domaines de prédominance d'espèces dissoutes est l'égalité des concentrations.

L'allure du diagramme potentiel-pH du manganèse est donnée ci-dessous :



9. Rappeler la formule de Nernst pour le couple $Mn^{3+}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$. En déduire l'équation de la frontière entre ces deux constituants et identifier, en le justifiant, le domaine de prédominance de chacun de ces deux composés.
10. Écrire l'expression, en fonction des concentrations à l'équilibre, de la constante de l'équilibre de dissolution de $Mn(OH)_{3(s)}$. En déduire la valeur numérique de pH_2 .
11. En procédant de manière analogue, trouver la valeur numérique de pH_1 .
12. En déduire les domaines d'existence de $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.
13. Déterminer par le calcul et non graphiquement la pente du segment de droite marquant la frontière entre $Mn^{2+}_{(aq)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.

14. Conclure qualitativement sur l'évolution avec le pH du « pouvoir oxydant » de l'élément manganèse au degré d'oxydation +III.
15. Écrire la demi-équation électronique relative au couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ ainsi que la formule de Nernst associée en supposant la pression partielle des espèces gazeuses à la frontière égale à 1 bar.
16. Compléter alors la figure et y faire figurer les domaines de stabilité de $O_{2(g)}$ et de $H_2O_{(l)}$.
17. Montrer alors qu'il est possible de réduire le dioxygène dissous dans l'eau en milieu basique en utilisant $Mn(OH)_{2(s)}$. Écrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction.

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

Étape 1

18. À quoi servent les pastilles de soude ?
19. Quelle est la nature du précipité brun formé ?
20. Pourquoi est-il nécessaire d'attendre 30 minutes ?
21. Écrire l'équation bilan de la réaction du dioxygène dissous avec $Mn(OH)_{2(s)}$.

Étape 2

22. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique concentré ? Écrire l'équation de la réaction associée.
23. Pourquoi l'iodure de potassium est-il ajouté en large excès ? Écrire l'équation bilan de cette réaction chimique.

Étape 3

24. Écrire la réaction de dosage du diiode $I_{2(aq)}$ par l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}(aq)$. Calculer la constante de cet équilibre et justifier le caractère quantitatif de cette réaction chimique.
25. À quoi sert le thiodène ?

Exploitation de la mesure

26. Dédire du volume de thiosulfate versé à l'équivalence la quantité de matière de $I_{2(aq)}$ formée.
27. En déduire le nombre de mole d'ions $Mn^{3+}(aq)$ présents lors de l'étape 2.
28. En déduire le nombre de mole de $Mn(OH)_{3(s)}$ présents lors de l'étape 1 du dosage.
29. En déduire le nombre de mole de dioxygène dissous présent pour un volume de 50 mL de solution puis pour un volume 1 L de solution.
30. Donner, dans ce cas, la solubilité du dioxygène en milligramme par litre d'eau et évaluer la qualité de l'eau dosée.



Données :

Tableau de qualité d'une eau :

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, baignade, abreuvement des animaux	irrigation	Navigation, refroidissement
O_2 dissous ($mg.L^{-1}$)	> 7	5 – 7	3 – 5	

$$E^0(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V (à pH = 0)}$$

$$E^0(Mn(III)/Mn(II)) = 1,51 \text{ V (à pH = 0)}$$

$$E^0(I_3^-/I^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^0(O_2/H_2O) = 0,39 \text{ V (à pH = 14)}$$

$$E^0(Mn(III)/Mn(II)) = 0,13 \text{ V (à pH = 14)}$$

$$E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09$$

Remarque : I_2 n'existe pas en milieu basique, il se dismute en ions iodure IO_3^- et iodate I^- .

Produits de solubilité :

$$K_{S1}(Mn(OH)_{2(s)}) = 1,9 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{S2}(Mn(OH)_{3(s)}) = 2,1 \cdot 10^{-36}$$

Masse molaire :

$$O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$



Référence :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 77.

Dosage d'un polyacide : ΔpK_A grand ou ΔpK_A petit

Thème abordé : Equilibres acido-basiques
Technique expérimentale : pH-métrie



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
pH-mètre, sonde support électrode agitateur magnétique barreau aimanté burette 25 mL pinces + statif + noix câble sonde pH 2 béchers 100 ml pipette 50 mL poire à pipetter	Acide maléique $5 \cdot 10^{-3}$ M Acide fumarique $5 \cdot 10^{-3}$ M NaOH 0,05 M	50 mL 50 mL 25 mL



Protocole opératoire :

Doser 50 mL de chacun des acides par une solution de soude à 0,05 M.
Tracer la courbe $pH = f(V_{\text{soude}})$

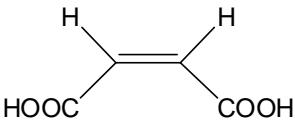
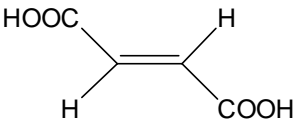


Compréhension de l'expérience.

1. Donner le nom de ces acides en nomenclature officielle.
2. Expliquer les différences de pK_A observée pour ces deux acides isomères.
3. Commenter les courbes de pH. Expliquer le nombre de sauts observés ?
4. Est-il possible de retrouver, à partir de la courbe, les valeurs des pK_A de ces deux acides ?



Données :

Acide maléique		$pK_{A1} = 1,8$ $pK_{A2} = 6,1$
Acide fumarique		$pK_{A1} = 3,0$ $pK_{A2} = 4,4$



Références :

B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson et C. Mingotaud, *Chimie Physique Expérimentale*, Ed. Hermann, 2000, p. 82.

Dosage d'un sérum physiologique : méthode de Charpentier-Volhard

Thème abordé :	Equilibres précipitation – Equilibres complexation
Technique expérimentale :	Dosage colorimétrique

L'ion thiocyanate SCN^- est utilisé comme réactif d'identification des ions ferrique Fe^{3+} en solution aqueuse. Il forme un ion complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ de couleur rouge perceptible à l'œil à partir d'une concentration d'environ $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantité
Pipette 1 mL	NaCl (0,1 M)	10 mL
Pipette 10 mL	AgNO_3 (0,1 M)	20 mL
Pipette 20 mL	KSCN (0,1 M)	20 mL
Burette	HNO_3 (10 M)	1 mL
Statif + Pincettes + Noix	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (1 M)	1 mL
2 Erlenmeyers 100 mL		
Entonnoir		
Agitateur magnétique + Barreau aimanté		
Papier filtre		



Protocole opératoire :

Prélever à la pipette exactement 10 mL de la solution d'ions chlorure à doser et l'introduire dans un erlenmeyer. Ajouter avec une pipette exactement 20 mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration connue et agiter vigoureusement. On observe l'apparition d'un précipité.

Ajouter 1 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée et environ 1 mL de solution de nitrate de fer(III).

Filtrer la solution en rinçant le précipité à l'eau distillée, et en ajoutant les eaux de lavage au filtrat

Doser le filtrat par une solution de thiocyanate de potassium. Arrêter le dosage à la coloration rouge persistante.



Questions de compréhension de l'expérience :

1. Ecrire les équations des réactions impliquées dans ce titrage.
2. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide nitrique ? Pourquoi ne pas utiliser de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique ?
3. Quel est l'intérêt de l'étape de filtration ? Quel inconvénient présente-t-elle cependant ?
4. Comment nomme-t-on ce type de titrage ?
5. Déterminer le volume équivalent puis calculer la concentration en ion Cl^- de la solution à doser.
6. On suppose que le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ de couleur rouge est perceptible à l'œil à partir d'une concentration d'environ $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la concentration résiduelle en ions Ag^+ lors de l'apparition de la teinte rouge de $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Conclure.



Données (298 K) :

$$K_S (\text{AgCl}) = 10^{-9,5}$$

$$K_S (\text{AgSCN}) = 10^{-12}$$

$$\beta_2 ([\text{FeSCN}]^{2+}) = 10^{2,2}$$



Références :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 90.
D. Cachau-Herreillat, *Des Expériences de la Famille des Acides et des Bases*, Ed. De Boeck, 2005, p. 234.

Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium(III)

Thème abordé :	Equilibres acide-base – Equilibres complexation
Technique expérimentale :	Equilibres précipitation pH-métrie



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Burette Statif + pinces + noix pipettes 25 mL agitateur magnétique barreau aimanté Support électrode pH-mètre + Sonde de pH câble électrode pH bêchers 100 mL	AlCl_3 , 6 H_2O (0,1 M) ou solide HCl 35,5 % NaOH (1 M)	25 mL qqs gouttes 15 mL



Protocole opératoire :

Remplir une burette graduée avec la solution de NaOH. Verser 25 mL de la solution de AlCl_3 acidifiée dans un bécher de 100 mL et y plonger la sonde de pH-métrie.

Suivre les variations du pH au cours de l'addition progressive de 15 mL de NaOH. Noter les pH d'apparition et de disparition des précipités. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$



Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire les équations des réactions acido-basiques faisant intervenir l'hydroxyde d'aluminium.
2. Quelles sont les propriétés acido-basiques de l'hydroxyde d'aluminium ?
3. Ecrire les équations des réactions successives qui se produisent lors du dosage. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de chacune de ces réactions.
4. Expliquer qualitativement les ruptures observées sur la courbe. Pourquoi observe-t-on un long palier sur la courbe ?
5. Déterminer le pH de début de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (pH_1) et de fin de redissolution du précipité (pH_2).
6. Exprimer la solubilité s de l'aluminium en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Quelles sont les limites de pH qui permettent de négliger l'un des termes devant l'autre dans l'expression de la solubilité.
7. Déterminer le pH pour lequel la solubilité est minimale.
8. Exprimer $\log(s)$ en fonction du pH dans les différentes zones de pH délimitées précédemment.
9. Représenter graphiquement les variations de $\log(s)$ en fonction du pH.
10. Quelle proportion d'aluminium peut-on précipiter au maximum dans la solution précédente ?



Données :

Produit de solubilité : $\text{pK}_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32,5$
Constante de complexation : $\beta_4(\text{Al}(\text{OH})_4^-) = 33,4$



Références :

B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson et C. Mingotaud, *Chimie Physique Expérimentale*, Ed. Hermann, 2000, p 122.

La bouteille bleue

Thème abordé :

Equilibres redox - Cinétique

Technique expérimentale :



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Erlenmeyer (100 mL)	KOH (pastilles)	0,5 g
Bouchon	Glucose (solide)	0,5 g
Eprouvette graduée 100 mL	Bleu de méthylène (solution)	5 mL
Spatule		
Coupelle de pesée		
Balance		



Protocole opératoire :

Dans un petit erlenmeyer, dissoudre 0,5 g de KOH dans 25 mL d'eau, puis 0,5 g de glucose.

Ajouter une solution de bleu de méthylène jusqu'à une coloration soutenue quoique encore transparente. La solution se décolore au bout de quelques instants.

Fermer le récipient et agiter un peu. Le tube redevient bleu, puis se décolore à nouveau au bout de quelques instants. On peut réaliser en parallèle la même expérience à une autre température.

On peut agiter plusieurs fois, le phénomène bleuissement-décoloration se répète.

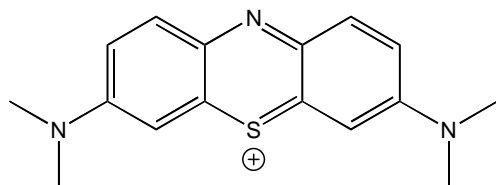


Compréhension de l'expérience :

1. Quel isomère du glucose trouve-t-on naturellement ? Le dessiner en représentation de Fischer.
2. Ecrire les demi-équations redox mettant en jeu l'indicateur coloré.
3. En notant RCHO le glucose, écrire les équations traduisant l'apparition et la disparition de la couleur.
4. Pourquoi le bleu de méthylène a-t-il les propriétés d'un indicateur coloré ? Quelles transitions électroniques sont mises en jeu ?
5. Quelle est la forme colorée de cet indicateur ? Pourquoi ?
6. Que pouvez-vous dire sur la cinétique de ces réactions ?
7. Pourquoi, à la fin de la décoloration, observe-t-on un anneau bleu à la surface du liquide ?
8. Le processus d'apparition et de disparition de la couleur est-il infini ? Si ce n'est pas le cas, quels seraient, suivant les conditions opératoires, les facteurs limitant de cette réaction ?

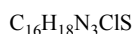


Données :

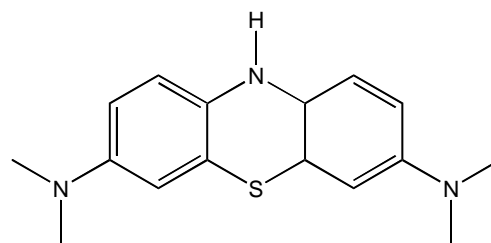


Forme oxydée BM⁺

Bleu de méthylène



$$M = 320 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Forme réduite BMH



Référence :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 265.


J. Sarrazin et M. Verdaguer, *L'oxydoréduction*, Ed. Ellipses, 1991, p. 180.

Mesure de la constante globale de formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$

Thème abordé : Equilibres redox – Equilibres de complexation
Technique expérimentale : Potentiométrie




Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Produits
Electrode d'argent	NaOH (0,1 M)	25 mL
Electrode au calomel saturé	AgNO ₃ (0,1 M)	5 mL
 Allonge remplie de KNO ₃	NH ₄ NO ₃ (1 M)	45 mL
Voltmètre	KNO ₃ saturé	20 mL
Eprouvette 100 mL		
Bécher 150 mL		
Agitateur magnétique		
Barreau aimanté		
Pipette 5 mL		
Poire à pipetter		
Burette		
Statif + Pincettes + Noix		
2 câbles pour électrode Ag/ECS		



Protocole opératoire :

Dans un bécher, mélanger 5 mL d'une solution de nitrate d'argent et 45 mL d'une solution de nitrate d'ammonium. Plonger les électrodes (**ne pas oublier l'allonge** remplie de KNO₃)  et mesurer la différence de potentiel ΔE initiale entre l'électrode d'argent et l'ECS à l'aide du voltmètre. Ajouter la solution de soude de 0,5 en 0,5 mL et noter les valeurs de la différence de potentiel ΔE à chaque ajout. Tracer le graphe $\Delta E = f(V_{\text{NaOH}})$.



Compréhension de l'expérience.

1. Pourquoi ajoute-t-on une solution de nitrate d'ammonium à la solution de nitrate d'argent ?
2. Pourquoi adapter une allonge remplie de KNO₃ sur l'ECS ?
3. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
4. Pourquoi introduit-on NH₃ en très large excès ?
5. Calculer les concentrations en ions Ag⁺, en complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_p]^+$ et en NH₃ à l'état initial et à l'équivalence.
6. A partir de la courbe déterminer le nombre de ligand NH₃ de ce complexe.
7. Ecrire l'expression de β en fonction de la valeur de la ddp ΔE lue sur le voltmètre.
8. Déterminer la valeur de β .
9. Calculer le potentiel standard du couple $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_p]^+/\text{Ag}$.



Données (à 25°C) :

$$\beta_{\text{théo}} = 10^{7,4}$$

$$E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$$

$$\text{p}K_{\text{A}} (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$



Référence :

F. Daumarie, P. Griesmar et S. Salzard, *Florilège de Chimie Pratique*, Ed. Hermann, 2002, p. 114.

Mesure de la dureté d'une eau minérale

Thème abordé :	Equilibres acido-basiques - Equilibres de complexation
Technique expérimentale :	Colorimétrie



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Burette	EDTA, sel disodique (0,05 M)	50 mL
Statif, pinces, noix	Eau minérale Hépar	50 mL
Spatule	Tampon pH=10	35 mL
Eprouvette 50 mL	Indicateur NET	pointe de spatule
Pipette de 25 mL	Indicateur de Patton et Reeder	pointe de spatule
Poire à pipetter	Lessive soude	5 mL
Agitateur magnétique		
Barreau aimanté		
Papier pH		
2 erlenmeyers 150 mL		
1 erlenmeyer 100 mL		



Gants, lunettes

L'EDTA est dangereux par contact avec la peau. C'est un complexant très puissant qui réagit avec tous les cations métalliques de l'organisme. Pour des concentrations élevées, il est préférable de porter des gants.



Protocole opératoire :

Préparation de la **solution témoin** : dans un erlenmeyer de 100 mL, verser 10 mL d'eau distillée, 2-3 grains de NET, 10 mL de tampon et 10 mL d'EDTA.

Dosage des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} :

Dans un erlenmeyer de 150 mL, mélanger 25 mL d'eau à analyser et 25 mL de tampon pH = 10. Ajouter quelques grains (2-3 grains) de NET (la solution doit être colorée tout en restant translucide).

Doser le mélange par la solution d'EDTA.

Dosage des ions Ca^{2+} seuls :

Dans un erlenmeyer de 150 mL verser 25 mL d'eau à analyser. Ajouter goutte à goutte une solution concentrée de NaOH jusqu'à atteindre un pH = 13 (vérification faite au papier pH). Ajouter quelques grains de l'indicateur de Patton et Reeder (la couleur de la solution ne doit pas être trop foncée).

Doser le mélange par la solution d'EDTA.



Compréhension de l'expérience.

La dureté totale de l'eau est exprimée en pratique en degrés de dureté, °H ou °f pour les degrés français ; 1°H ou 1°f correspondant à 10 mg de CaCO_3 dans 1 litre d'eau, soit $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

La dureté totale de l'eau est alors donnée par la relation :

$$d = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{10^{-4}}$$

En France, on distingue les eaux "douces" (moins de 15 °F), "moyennement dures" (de 15 à 35 °F) et "très dures" (plus de 35 °F).

1. Citer quelques inconvénients domestiques d'une eau dure. Comment adoucir une eau ? Comment enlever le calcaire avec des produits domestiques d'usage courant ?
2. Pourquoi l'EDTA est-il dangereux ?
3. Pourquoi utilise-t-on le sel disodique de l'EDTA dans le dosage proposé ?
4. Quelle est la forme complexante de l'EDTA ? A pH = 10, quelle est la forme majoritaire de l'EDTA en solution ?
5. Quelles sont les fonctions chimiques de l'EDTA responsables de la complexation du ligand avec les ions calcium et magnésium ?
6. Combien de liaison cation-ligand cette espèce chimique peut-elle former ? Quelle est la géométrie du complexe ?
7. Écrire, en milieu tampon, les équations des réactions prépondérantes ayant lieu dans l'erlenmeyer pendant l'ajout d'EDTA avant l'équivalence, puis celle qui permet de visualiser l'équivalence et préciser à chaque fois les espèces colorées présentes ainsi que leur couleur.
8. Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} forment-ils un complexe plus stable avec le NET ou avec l'EDTA ?
9. Expliquer le virage du violet au bleu clair à l'équivalence.
10. Rappeler les propriétés d'une solution tampon. Comment préparer une telle solution ?
11. Pourquoi se placer à pH = 10 lors du dosage simultané des deux ions ?
12. Pourquoi se placer à environ pH = 13 lors du dosage des ions calcium seuls ?
13. Pourquoi est-il important de vérifier que le pH ne varie pas lors du dosage ?
14. Calculer les concentrations en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau minérale. Comparer avec les données de l'étiquette.
15. Déterminer la dureté de l'eau dosée.



Données :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : Ca : 40,0 Mg : 24,3
 Constantes de complexation (ligand EDTA) : $\beta_1 ([\text{CaY}]^{2-}) = 10^{10,7}$ $\beta_2 ([\text{MgY}]^{2-}) = 10^{8,7}$
 Constantes de complexation (ligand NET) : $\beta_3 ([\text{CaI}]^-) = 10^{5,4}$ $\beta_4 ([\text{MgI}]^-) = 10^{7,0}$
 Produits de solubilité : $\text{pK}_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,3$ $\text{pK}_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11,2$
 Données lues sur l'étiquette d'une bouteille d'eau Hépar : $[\text{Ca}^{2+}] = 555 \text{ mg.L}^{-1}$ $[\text{Mg}^{2+}] = 110 \text{ mg.L}^{-1}$

Molécule	Structure	pK_A
EDTA (H_4Y)		$\text{pK}_{A1} = 2,0$ $\text{pK}_{A2} = 2,7$ $\text{pK}_{A3} = 6,2$ $\text{pK}_{A4} = 10,3$

Le NET et le réactif de Patton et Reeder sont des indicateurs colorés dont la couleur et la forme chimique varient en fonction du pH de la solution :

Indicateur coloré	Structure	pK_i	Couleur
Noir Eriochrome T (NET)		$\text{pK}_{A1} = 3,9$ $\text{pK}_{A2} = 6,4$ $\text{pK}_{A3} = 11,5$	H_3I : violet H_2I^- : violet HI^{2-} : bleu I^{3-} : violet
Acide calconecarboxylique (réactif de Patton et Reeder)		$\text{pK}_{A1} = 1,5$ $\text{pK}_{A2} = 3,8$ $\text{pK}_{A3} = 8,9$ $\text{pK}_{A4} = 13,5$	HI^{3-} : bleu I^{4-} : rose pâle



Référence :

M. Ficheux, L. Lecamp et J-P. Sauvage, *Exposés de Chimie*, Ed. Ellipses, 2000, p 107.
 J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 44.

Mesure du pK_A du BBP par spectrophotométrie

Thème abordé :	Equilibres acido-basiques - Equilibres de complexation
Technique expérimentale :	Spectrophotométrie – pH-métrie



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
2 fioles jaugées de 250 mL	Bleu de bromophénol	0,01 g
2 pipettes de 1 mL	Ethanol	10 mL
Bécher de 600 mL	HCl 2 M	1 mL
2 béchers de 100 mL	NaOH 2 M	1 mL
2 tubes à essai, support tubes		
spectrophotomètre, cuves,		
éprouvette 25 mL		
pH-mètre, sonde		
câble électrode pH		
support électrode		
poire à pipetter		
2 bouchons		
PC		



Protocole opératoire :

Préparation des solutions mères :

Le but est de préparer 2 solutions de l'indicateur coloré de concentration identique, l'une sous forme acide et l'autre sous forme basique.

Dissoudre 0,01 g d'IC dans 10 mL d'éthanol. Diluer avec environ 550 mL d'eau distillée. L'IC est totalement soluble. Cette solution est partagée dans 2 fioles de 250 mL. Dans la 1^{ère}, on ajoute exactement 1 mL de HCl (solution **A**) et, dans la 2^{ème}, 1 mL de NaOH (solution **B**). On ajoute que 1 mL d'acide ou de base car il ne faut pas que les solutions soient trop acides ou basiques pour la précision des mesures.

Homogénéiser. On a donc dans chaque fiole 251 mL de concentration en IC identiques $[IC]_0$.

Mesurer le pH des 2 solutions acide (jaune) et basique (violet).

Absorbance des solutions :

Dans un bécher, verser des volumes de solution **A** et de solution **B** de façon à obtenir une solution de couleur intermédiaire (verdâtre). Si la couleur de la solution finale reste jaune ou violette, ajouter un peu de base ou d'acide afin d'obtenir la couleur intermédiaire. Mesurer le pH de cette solution intermédiaire.

Etablir le spectre des 3 solutions entre 380 et 800 nm.



Compréhension de l'expérience.

1. Définir l'absorbance d'une solution. Rappeler l'expression de la loi de Beer-Lambert.
2. La cuve utilisée a une longueur $l = 1 \text{ cm}$; calculer, pour chaque valeur de pH, le coefficient d'absorption molaire de l'indicateur coloré à la longueur d'onde du maximum d'absorption.
3. Quelle est la réaction mise en jeu ici ?
4. Qu'appelle-t-on point isobestique ?
5. Pourquoi se place-t-on au maximum d'absorption ?
6. A partir de la loi de Beer-Lambert, exprimer la relation donnant, à une longueur d'onde donnée, la constante d'acidité K_A de l'indicateur coloré en fonction des absorbances de la solution acide (A_a), de la solution basique (A_b) et de la solution de pH intermédiaire (A_i). Calculer K_A .

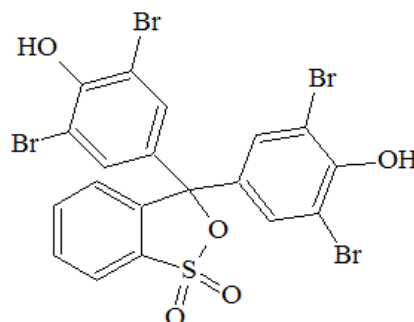


Données :

Bleu de bromophénol

Zones de virage : pH < 3 : jaune
 3 < pH < 4,6 : vert
 pH > 4,6 : bleu

pK_A = 3,9



Référence :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 142.
F. Daumarie, P. Griesmar et S. Salzard, *Florilège de Chimie Pratique*, Ed. Hermann, 2002, p. 103.

Passivation du fer

Thème abordé :	Courbes i-E
Technique expérimentale :	Utilisation d'un potentiostat

Le fer dans une solution d'acide nitrique suffisamment concentrée peut se recouvrir d'une couche protectrice qui empêche une oxydation ultérieure : c'est le phénomène de passivation.



Liste de matériel et produits :

Variante 1

Matériel	Produits	Quantités
2 Bécher 100 mL Clou en fer Pince en bois Verre à pied	HNO ₃ fumant HNO ₃ dilué	25 mL 25 mL



Gants, lunettes, hotte

Variante 2

Matériel	Produits	Quantités
Bécher 100 mL Clou en fer ECS Voltmètre Burette, statif, pinces Agitateur magnétique + barreau aimanté 4 Fils électriques Verre à pied	HNO ₃ fumant	25 mL



Gants, lunettes, hotte

Variante 3

Matériel	Produits	Quantités
Potentiostat + câbles + réacteur Clou en fer Electrode au calomel saturé Pince crocodile	HNO ₃ fumant KNO ₃ (1 M)	1 mL 25 mL



Protocole opératoire :

Variante 1

Remplir le verre à pied d'eau, il servira en fin d'expérience à diluer l'acide restant avant élimination.
Dans un bécher contenant 25 mL de HNO₃ fumant, introduire le clou en fer. Observer.
Retirer ensuite le clou et le plonger progressivement dans HNO₃ dilué. Observer.

Variante 2

Remplir le verre à pied d'eau, il servira en fin d'expérience à diluer l'acide restant avant élimination.

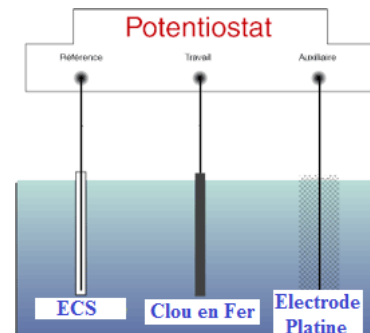
Dans un bécher contenant 25 mL de HNO_3 fumant, introduire le clou en fer et l'électrode au calomel précédemment reliés au millivoltmètre. A l'aide de la burette ajouter 40 mL d'eau distillée par pas de 1 mL. Mesurer l'évolution de la différence de potentiel entre les 2 électrodes. Dès que le clou est attaqué, lire la différence de potentiel et sortir rapidement l'électrode du bécher (afin de ne pas prolonger trop longtemps l'exposition aux vapeurs nitreuses).

Il est possible de faire encore quelques mesures en prenant soin de maintenir les électrodes hors du bécher lors de la dilution et de ne les introduire dans le bécher que pour la lecture du potentiel.

Lorsque les mesures sont terminées, plonger immédiatement le clou et l'ECS dans le verre à pied rempli d'eau.

Variante 3

Placer la solution d'acide nitrique dans le réacteur et y introduire les électrodes. Réaliser le montage ci-contre incluant un potentiostat (voir **Annexe 1** pour son utilisation). Tracer la courbe i-E en effectuant un balayage de potentiel allant de -1000 mV à 1800 mV par rapport à l'ECS.



Questions de compréhension de l'expérience :

Variante 1

1. Qu'observe-t-on lorsque l'on trempe le clou en fer dans l'acide nitrique fumant ?
2. Pourquoi le clou n'est-il pas attaqué lors de l'immersion prolongée dans l'acide nitrique fumant ?
3. Lors de l'immersion dans l'acide nitrique dilué, que se passe-t-il lorsque le niveau de l'acide fumant dans le premier bécher est plus haut que le niveau d'acide dilué dans le second bécher ? Pourquoi ?
4. Même question lorsque le niveau d'acide dilué est plus haut que le niveau d'acide nitrique fumant.

Variante 2

1. Qu'observe-t-on lorsque l'on trempe le clou en fer dans l'acide nitrique fumant ?
2. Pourquoi le clou n'est-il pas attaqué lors de l'immersion prolongée dans l'acide nitrique fumant ?
3. Expliquer la chute de ddp mesuré à l'aide de courbes i-E.
4. Qu'appelle-t-on « potentiel de Flade » ?

Variante 3

1. Expliquer l'allure des différentes portions de la courbe tracée.
2. Qu'appelle-t-on « potentiel de Flade » ? Donner une valeur de ce potentiel pour le couple étudié.
3. Citer des métaux qui sont spontanément passivés à l'air libre.



Données :

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

HNO_3 : d = 1,49

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ V}$$

$$E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$



Références :

B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson et C. Mingotaud, *Chimie Physique Expérimentale*, Ed. Hermann, 2000, p. 289.
J. Sarrazin et M. Verdaguer, *L'oxydoréduction*, Ed. Ellipses, 1991, p. 297.

Pile Daniell

Thème abordé :	Equilibres redox / complexation / précipitation
Technique expérimentale :	Pile

La pile Daniell a été inventée par le chimiste britannique John Daniell en 1836 au moment où le développement du télégraphe faisait apparaître un besoin urgent de sources de courant sûres et constantes.



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
3 Multimètres	CuSO ₄ (0,1 M)	50 mL
2 ECS	ZnSO ₄ (0,1 M)	50 mL
2 supports électrodes	NH ₃ (4 M)	10 mL
Pont salin		
2 béchers de 150 mL		
Boîtes AOIP de 100 et 1000 Ω		
Lames de cuivre		
Lame de zinc		
Toile émeri		
Fils électriques		
Eprouvette 100 mL		



Protocole opératoire :

Décaper les plaques de cuivre et de zinc à l'aide d'une toile émeri.

Dans un bécher **A** de 100 mL, mettre 50 mL d'une solution de CuSO₄ 0,1 M et tremper une lame de cuivre.

Dans un bécher **B** de 100 mL, mettre 50 mL d'une solution de ZnSO₄ 0,1 M et tremper une lame de zinc.

Relier les 2 béchers par un pont salin et placer un voltmètre en parallèle dans le circuit.

Mesure de la résistance interne de la pile et de la f.e.m.

Intercaler une résistance variable et un ampèremètre entre les lames de cuivre et de zinc. Introduire une ECS dans chaque compartiment. Relever les valeurs de i et de V_{Cu} et V_{Zn} lorsque la résistance varie de 0 à 500 Ω environ.

Tracer $i = f(V_{Zn})$ et $-i = f(V_{Cu})$ puis $(V_{Cu} - V_{Zn}) = f(i)$

Influence de la complexation sur la f.e.m.

Dans le bécher contenant les ions Cu²⁺, ajouter 10 mL de solution aqueuse d'ammoniac. Enlever la résistance ainsi que l'ampèremètre du circuit. Mesurer la nouvelle f.e.m.

Influence de la précipitation sur la f.e.m.

Dans un nouveau bécher, introduire 50 mL d'une solution d'ions Cu²⁺. Ajouter une solution aqueuse de soude jusqu'à atteindre pH=8 ou 9. Mesurer la nouvelle f.e.m.



Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire les équations se déroulant aux électrodes ainsi que l'équation bilan de la réaction.
2. Quelles sont les équations des réactions électrochimiques aux électrodes ?
3. Quel est le bilan de la réaction ?
4. Déterminer expérimentalement la f.e.m. de la pile ainsi que sa résistance interne.
5. Lors de l'ajout d'ammoniac ou de soude, doit-on s'attendre, *a priori*, à une diminution ou à une augmentation de la f.e.m. ?
6. Retrouver par le calcul les valeurs de la constante de formation du complexe [Cu(NH₃)₄]²⁺ et de la constante de solubilité de Cu(OH)₂.
7. Quelle différence notable présentent les caractéristiques des dipôles passifs et actifs ?



Données :

$$E^0 (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Zn}^+/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$$

$$\beta ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4 \cdot 10^{12}$$

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 10^{-18,2}$$



Référence :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 191.

D. Cachau-Herreillat, *Des Expériences de la Famille Réd-Ox*, Ed. de Boeck, 2007, p 217.

Réaction d'oxydation du tartrate par l'eau oxygénée

Thème abordé : Cinétique (catalyse)
Technique expérimentale :



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantité
Grand cristalliseur ou bassine	H ₂ O ₂ (2 M ou 20 volumes)	10 mL
Eprouvette 50 mL	Sel de Seignette	1 g
Eprouvette 100 mL	CoCl ₂ solide	spatule
Bécher 50 mL	Glace pilée	
Bécher 100 mL		
Pince en bois		
Plaque chauffante		
Spatule		



Protocole opératoire :

Dans un bécher dissoudre 1g de sel de Seignette (tartrate de sodium et de potassium) dans 20 mL d'eau. Porter cette solution à ébullition. La retirer du chauffage et ajouter 10 mL de H₂O₂ (environ 2 mol.L⁻¹ ou 20 volumes). Observez.

Verser cette solution encore chaude dans une éprouvette de 100 mL posée verticalement dans une bassine. Ajouter une pointe de spatule de CoCl₂. La solution rosit puis verdit et se met à mousser abondamment.

En s'aidant d'une pince en bois, verser dans un bécher contenant un peu de glace pilée, 1/3 du contenu de l'éprouvette, au moment où la solution est verte.

On laisse se dérouler l'expérience dans l'éprouvette pour les 2/3 restants. On note que la solution chaude de l'éprouvette redevient rose (on retrouve donc le catalyseur en fin de réaction) alors que la solution refroidie reste verte.

On prend la moitié de la solution verte froide que l'on réchauffe. La réaction redémarre et termine rose à son tour. La solution témoin est restée verte.

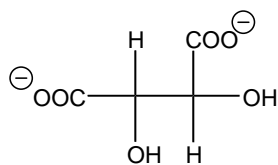


Compréhension de l'expérience :

1. La concentration de l'eau oxygénée est indiquée en volume ? Que signifie ce terme ? Comment relier cette concentration en volume à celle en mol.L⁻¹.
2. Combien existe-t-il de stéréoisomères de l'acide tartrique ?
3. Pourquoi porter à ébullition la solution de sel de Seignette ?
4. Ecrire l'équation redox entre les ions tartrate et l'eau oxygénée.
5. Observe-t-on une réaction entre le sel de Seignette et H₂O₂ ? Pourquoi ?
6. Quelle est l'utilité de l'ajout de chlorure de cobalt ? Montrer son influence à l'aide d'un diagramme énergétique.
7. Quelles sont les équations mises en jeu en présence de CoCl₂ ?
8. Pourquoi la solution se met-elle à mousser abondamment ?
9. Expliquer les changements de couleur observés lors de cette expérience.
10. Indiquer le degré d'oxydation du cobalt suivant la couleur de la solution ?
11. Pourquoi verse-t-on une partie du contenu du bécher dans de la glace pilée ? Quelle est son influence sur la vitesse d'une réaction chimique ? Justifier à l'aide de la théorie.
12. Au lieu de verser directement le contenu du bécher dans la glace pilée, on peut demander de placer le bécher et son contenu dans de la glace pilée. Quels sont les avantages et inconvénients de ces deux méthodes ?



Données :



Ion tartrate

Couple de l'ion tartrate : $\text{CO}_2/\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

$$E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,92 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^+/\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2) < 1,77 \text{ V}$$

Le potentiel standard E^0 du couple $\text{CO}_2/\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ est le plus bas de tous.



Référence :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 278.

Solvolyse du chlorure de tertiobutyle

Thème abordé :	Cinétique – Substitution Nucléophile – Alcool Dérivés halogénés
Technique expérimentale :	Conductimétrie



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Bécher 50 mL Bécher 100 mL Bain thermostaté Conductimètre + cellule Chronomètre Agitateur en verre Bain de glace	Chlorure de tertiobutyle Acétone	1 mL 40 mL



Protocole opératoire :

Placer 25 g d'eau dans un bécher de 100 mL. Préparer un bécher de 50 mL une solution de 1 mL de chlorure de tertiobutyle dans 25 g d'acétone. Introduire les deux béchers dans un bain thermostaté. Plonger la cellule conductimétrique dans l'eau. Ajouter la solution de chlorure de tertiobutyle et déclencher à cet instant le chronomètre. Mesurer la résistance de la cellule toutes les minutes pendant environ 30 minutes. Les intervalles de temps doivent être impérativement constants. Agiter régulièrement la solution avec la baguette en verre ; la solution ne doit pas être agitée lors des mesures conductimétriques.

On peut reproduire l'expérience :

- A des températures variables pour avoir accès à l'énergie d'activation de la réaction.
- En utilisant différents mélange eau/acétone.



Questions de compréhension de l'expérience.

1. Ecrire le mécanisme de la réaction de solvolyse. S'oriente-t-on vers un mécanisme de type S_N1 ou S_N2 ?
2. Etablir un tableau d'avancement de la réaction (on appellera C_0 la concentration initiale en RCl et x l'avancement volumique de la réaction à l'instant t).
3. Ecrire l'équation de vitesse de la réaction.
4. Calculer les quantités de matière d'eau et de chlorure de tertiobutyle introduites. Comment peut-on réécrire l'équation de vitesse ? Comment s'appelle cette technique en cinétique ?
5. En supposant que la réaction suive une loi d'ordre 1 par rapport à $tBuCl$, intégrer la loi de vitesse et exprimer le produit $k_{app}t$ en fonction de a et x .
6. En négligeant les ions issus de l'autoprotolyse de l'eau, donner l'expression de la conductivité σ (à l'instant t) de la solution en fonction de x et des différentes conductivités ioniques molaires.
7. La réaction étant totale, donner l'expression de la conductivité σ_∞ (à l'instant t_∞) de la solution en fonction de C_0 et des différentes conductivités ioniques molaires.
8. Comment évolue k_{app} lorsque le mélange est enrichi en acétone ? Est-ce cohérent avec le mécanisme proposé ?
9. Quelle fonction tracer pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction ?

Méthode intégrale

10. Réécrire l'équation donnant le produit $k_{app}t$ à la question 4. en fonction de σ et σ_∞ .
11. Vérifier l'ordre 1 par rapport à RCl et déterminer la valeur de k_{app} .

Méthode de Guggenheim

12. Pour deux dates t_1 et t_2 , exprimer $k_{app} \cdot (t_2 - t_1)$ en fonction de a , x_1 et x_2 .
13. En déduire l'expression de x_1 en fonction de x_2 , k_{app} , t_1 et t_2 .
14. Etablir l'expression de $\sigma(t_1)$ en fonction de C_0 , $\lambda^0(\text{H}_3\text{O}^+)$, $\lambda^0(\text{Cl}^-)$, k_{app} , t_1 , t_2 et $\sigma(t_2)$.
15. Réécrire l'équation précédente en fonction de σ_∞ , k_{app} , t_1 , t_2 et $\sigma(t_2)$.
16. Que peut-on en déduire si $\Delta t = t_2 - t_1$ est constant ?
17. Généraliser le raisonnement précédent en donnant l'expression de σ_n en fonction de σ_{n+1} si Δt est constant.
18. Détermination graphique de k_{app} . Quelle fonction doit-on tracer ? Quelle grandeur nous donne accès à k_{app} ?



Données (à 298 K) :

	Eau	Acétone	Chlorure de tertibutyle
Formule brute	H_2O	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$
Masse molaire	$18,0 \text{ g.mol}^{-1}$	$58,1 \text{ g.mol}^{-1}$	$92,57 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique	$1,00 \text{ g.cm}^{-3}$	$0,79 \text{ g.cm}^{-3}$	$0,84 \text{ g.cm}^{-3}$
Permittivité relative ϵ_r	78,3	19,1	

Type d'ion	H_3O^+	Cl^-
Conductivité limite $\lambda^0 \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	35,0	7,6



Références :

M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien et S. Palacin, *Chimie Organique Expérimentale*, Ed. Hermann, 1987, p 167.
J. Mesplède et J. Randon, *100 Manipulations de Chimie Générale et Analytique*, Ed. Bréal, 2004, p 209.

Suivi cinétique de la réaction d'oxydation de l'acide oxalique

Thème abordé : Cinétique - Catalyse
Technique expérimentale : Spectrophotométrie



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Spectrophotomètre UV-Visible	KMnO ₄ (10 ⁻³ M)	10 mL
Cuve en plastique	H ₂ C ₂ O ₄ (10 ⁻² M)	10 mL
2 béchers de 50 mL	H ₂ SO ₄ (2 M)	1 mL
Pipette jaugée 10 mL		
Pipette jaugée 1 mL		
Poire à pipetter		
Eprouvette 25 mL		
Chronomètre		



Protocole opératoire :

Faire le spectre de la solution de KMnO₄ afin de repérer le maximum d'absorbance de la solution.

Dans le bécher de 50 mL, mélanger 10 mL de KMnO₄ et 1 mL de H₂SO₄.

A t = 0, ajouter 10 mL de H₂C₂O₄ mesuré à l'éprouvette, remuer et remplir la cuve du spectrophotomètre réglé au préalable au maximum d'absorbance. Suivre l'évolution de la cinétique de cette réaction.



Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire l'équation de la réaction entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique.
2. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique dans le milieu ?
3. En considérant que la seule espèce colorée est l'ion MnO₄⁻, écrire la loi de Beer-Lambert.
4. Tracer A = f(t). Comment détermine-t-on la vitesse de la réaction à partir de cette courbe ?
5. Montrer que cette courbe correspond à une réaction autocatalysée.



Données :

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^0(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49 \text{ V}$$



Référence :

J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq, *La Chimie Expérimentale – Chimie Générale*, Ed. Dunod, 2000, p. 137.

Tracé de courbes i-E pour un système Fe(III)/Fe(II)

Thème abordé :	Courbes i-E
Technique expérimentale :	Utilisation d'un potentiostat

L'objectif est de tracer les courbes intensité-potentiel d'une solution contenant un mélange d'ions Fe(II) et Fe(III). Deux méthodes sont possibles : l'une utilisant un générateur, l'autre l'appareil Voltalab[®] utilisé ici.



Liste de matériel et produits :

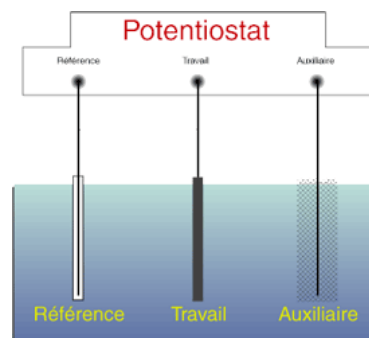
Matériel	Produits	Quantités
2 électrodes Pt	KNO ₃ (2 M)	50 mL
ECS	[Fe(CN) ₆] ³⁻ (0,5 M)	10 mL
Voltalab PGP 201	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ (0,5 M)	10 mL
Réacteur		
Cordons électrode		
Pipette 10 mL		
Poire à pipetter		
Fiole 100 mL		
Eprouvette 50 mL		



Protocole opératoire :

Dans une fiole de 100 mL, préparer une solution contenant 10 mL de la solution de Fe(II), 10 mL de la solution de Fe(III) et 50 mL de KNO₃. Compléter avec de l'eau distillée.

Réaliser le montage ci-contre incluant un potentiostat (voir **Annexe 1** pour son utilisation). Tracer la courbe i-E en effectuant un balayage de potentiel allant de -500 mV à 1800 mV par rapport à l'ECS.



Questions de compréhension de l'expérience.

1. Ecrire dans chaque cas les équations se déroulant aux électrodes ainsi que l'équation bilan de la réaction.
2. Quel est le rôle de chacune des électrodes ?
3. Y a-t-il un courant qui traverse l'ECS ?
4. Pourquoi ne pas utiliser un montage à 2 électrodes (une électrode de platine + une ECS) ?
5. Comment est assuré le transport de matière dans la solution ?
6. Pourquoi visualise-t-on des paliers sur les courbes i-E. Quel phénomène physique est à l'origine de ces paliers ?
7. Quel est le rôle de KNO₃ ?
8. Qu'est-ce qu'un couple lent ou rapide sur une électrode ? Quels sont les couples rapides et les couples lents dans cette expérience ?
9. Qu'appelle-t-on surtension ? La déterminer pour les différents couples redox considérés.
10. Expliquer l'allure générale de la courbe tracée.
11. Retrouver par le calcul la valeur du potentiel standard du couple [Fe(CN)₆]⁴⁻ / [Fe(CN)₆]³⁻.
12. Quelle valeur de potentiel lit-on pour i = 0 ? Calculer cette valeur grâce à la théorie et la comparer avec la donnée expérimentale.
13. En voltamétrie cyclique, pourquoi les courbes aller et retour ne se chevauchent-elles pas exactement ?



Données (à pH = 0) :

$$\begin{array}{llll} E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} & E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} & E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V} & E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \\ E^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 0,35 \text{ V} & \beta_6([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 10^{31} & \beta_6([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 10^{24} & \end{array}$$



Références :

D. Cachau-Herreillat, *Des Expériences de la Famille Réd-Ox*, Ed. de boeck, 2007, p. 222 - 227.

J. Sarrazin et M. Verdaguer, *L'oxydoréduction*, Ed. Ellipses, 1991, p. 126.

Chimie Organique

Déshydratation d'un alcool : synthèse du styrène

Thème abordé :	Alcools – Alcène
Technique expérimentale :	Distillation – Lavage – Filtration – Séchage – Réfractométrie
	Utilisation ampoule à décanter
	Utilisation évaporateur rotatif



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
2 ballons 250 mL	1-phényléthanol	Quantité formée par réduction de l'acétophénone
Spatule		1 g
Valet		0,1 g
Colonne à distiller	KHSO ₄	40 mL
Réfrigérant droit	Cuivre en poudre	15 mL
2 supports élévateurs	Éther diéthylique	0,5 g
erlenmeyer 250 mL	KHCO ₃	2 spatules
éprouvette 50 mL	NaCl	1 mL
filtre Büchner	MgSO ₄ anhydre	
papier filtre	Eau de brome	
ampoule à décanter		
support ampoule à décanter		
tube à essai		
support tube à essai		
pipette pasteur		



Protocole opératoire :

Dans un ballon de 250 mL, introduire le 1-phényléthanol (synthétisé lors de la *réduction de l'acétophénone*). Ajouter 1 g d'hydrogénosulfate de potassium et 0,1 g (environ) de cuivre en poudre. Adapter une colonne à distiller courte équipée d'un réfrigérant droit. Chauffer la plaque à 250 °C. Recueillir les vapeurs passant vers 95 °C. La température ne doit pas dépasser 130 °C. Le distillat est constitué de 2 phases. Dans le cas contraire, ajouter 0,5 g de NaCl.

Ajouter 40 mL d'éther diéthylique, 15 mL de solution saturée de KHCO₃. Décanter, puis laver la phase étherée avec 50 mL d'eau. Séparer les phases et sécher la phase organique sur sulfate de magnésium. Filtrer le mélange et récupérer la phase liquide étherée dans un ballon préalablement taré.

Evaporer l'éther diéthylique sous pression réduite.

Déterminer la masse m de produit obtenu et calculer le rendement R de la réaction.

Prendre l'indice de réfraction du styrène et mettre en évidence la double liaison formée.



Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire le bilan de la réaction.
2. Détailler le mécanisme de cette réaction.
3. La déshydratation du 1-phényléthanol fournit-elle un autre composé ?
4. Quel est l'utilité du cuivre ?
5. Pourquoi peut-on utiliser un acide moyennement fort dans cette réaction (KHSO₄) ?
6. Quel est le rôle du lavage par KHCO₃ ?
7. Pourquoi le distillat recueilli se vaporise-t-il à une température plus basse que celle du styrène ?
8. Quels produits secondaires forme-t-on (produits issus d'autres réactions que la déshydratation du 1-phényléthanol) ?
9. Comment synthétise-t-on le styrène industriellement ?
10. Intérêt du styrène ?



Données :

1-phényléthanol :
styrène :

$M = 122,17 \text{ g.mol}^{-1}$

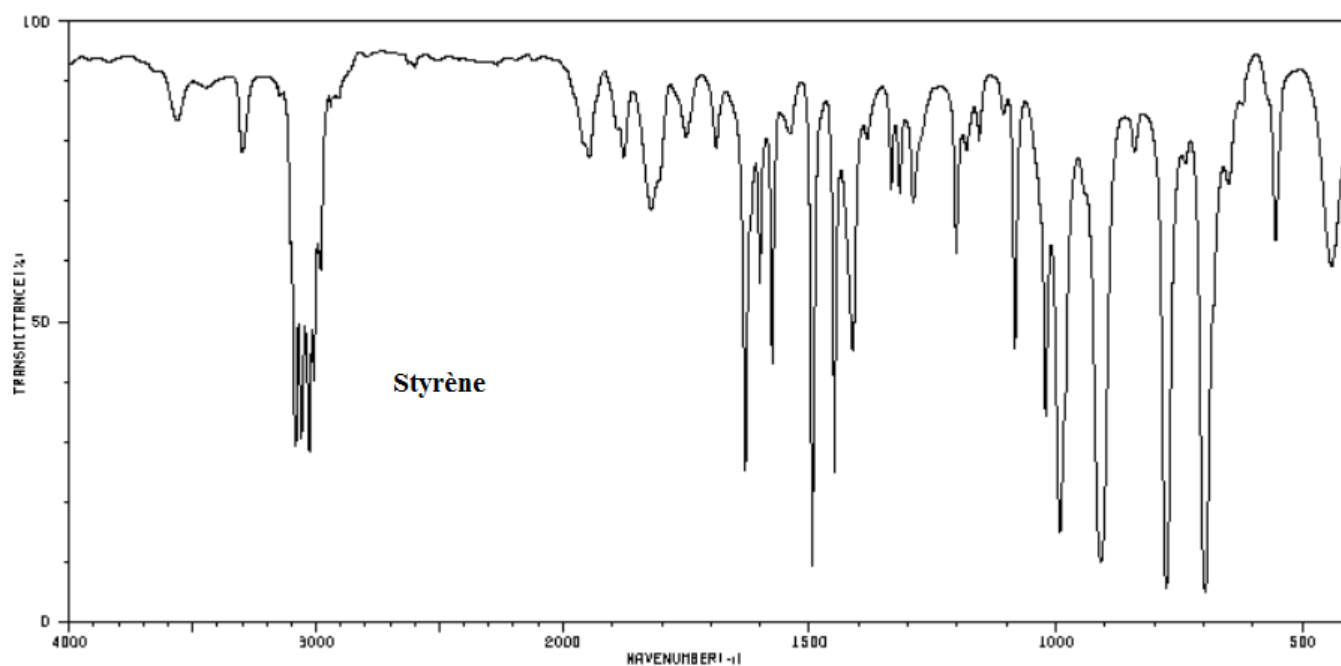
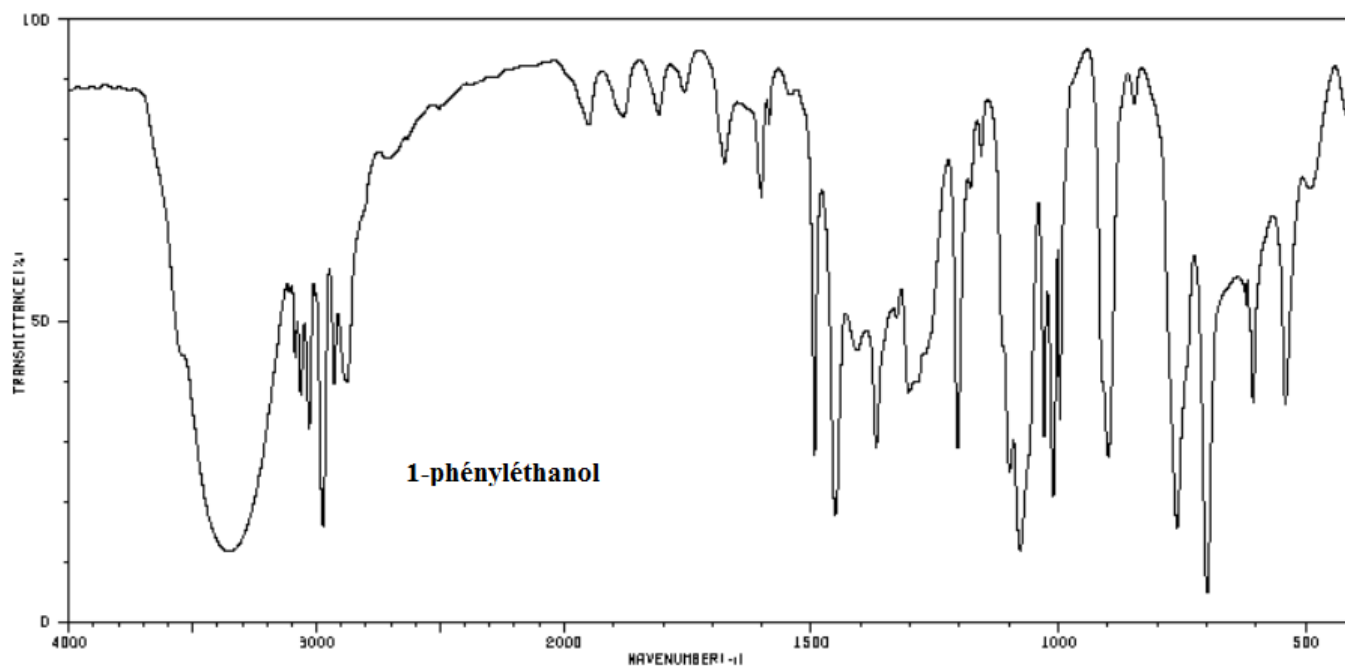
$d = 1,010$

$T_{\text{eb}} = 195^{\circ}\text{C}$

$M = 104,15 \text{ g.mol}^{-1}$

$d = 0,905$

$T_{\text{eb}} = 145^{\circ}\text{C}$



Référence :

J-P. Bayle, 400 Manipulations Commentées de Chimie Organique – Volume 2, Ed. Ellipses, 2006, p 343.

Estérification de l'acide acétique

Thème abordé :	Acides carboxyliques – Esters – Equilibres acido-basiques
Technique expérimentale :	Thermochimie – Cinétique
	Montage à reflux – pH-métrie



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
chauffe-ballon	H ₂ SO ₄ commercial	1 mL
ballon 50 mL	C ₂ H ₅ OH absolu	3,25 mL
réfrigérant	CH ₃ COOH glacial	3,2 mL
support élévateur	pierre ponce	
pincettes	phénolphtaléine	
3 pipettes graduées 5 mL	NaOH (0,5 M)	20 mL
propipette		
spatule		
pipette 20 mL		
burette		
bécher de 100 mL		
bassine		
fiolle jaugée 250 mL		



Protocole opératoire :

Dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant, introduire 3,25 mL de C₂H₅OH absolu, 3,2 mL de CH₃COOH glacial, 1 mL exactement de H₂SO₄ commercial et 3 grains de pierre ponce.

Chauffer à reflux pendant 30 minutes avec un chauffe-ballon. Au bout des 30 minutes, couper le chauffage et refroidir le ballon avec un bain d'eau froide (une trempe brutale n'est pas nécessaire car la réaction est normalement terminée, l'état d'équilibre est atteint).

Transférer le mélange réactionnel dans une fiole jaugée de 250 mL et compléter avec de l'eau distillée. S'assurer de l'homogénéité de la solution.

Prélever 20 mL de la fiole et l'introduire dans un bécher.

Doser les acides restant dans le mélange réactionnel avec une solution de soude en présence de phénolphtaléine.



Compréhension de l'expérience.

1. A l'état naturel, où trouve-t-on les esters ?
2. En spectroscopie IR, le nombre d'onde de la liaison C=O est-il plus ou moins élevé que celui associé à cette même liaison dans une cétone ?
3. Ecrire l'équation bilan de la réaction et son mécanisme.
4. Quel est le rôle de H₂SO₄ ?
5. A quoi correspondent les sauts de pH observés sur la courbe de dosage ?
6. Calculer le rendement de la réaction.
7. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction ? Conclusion ?
8. Quelles autres réactions permettent de synthétiser des esters ?



Données :

Éthanol absolu :	d = 0,79	M = 46 g.mol ⁻¹	T _{eb} = 78,5°C
Acide acétique :	d = 1,05	M = 60 g.mol ⁻¹	T _{eb} = 118,1°C
Éthanoate d'éthyle :	d = 0,90	M = 88 g.mol ⁻¹	T _{eb} = 77,1°C



Référence :

M. Ficheux, L. Lecamp et J-P. Sauvage, *Exposés de Chimie*, Ed. Ellipses, 2000, p 303.

Extraction de l'eugénol contenu dans les clous de girofle

Thème abordé :	Diagrammes binaires – Equilibres acido-basiques
	Interactions faibles
Technique expérimentale :	Hydrodistillation – Décantation – Séchage - CCM



Liste de matériel et produits :

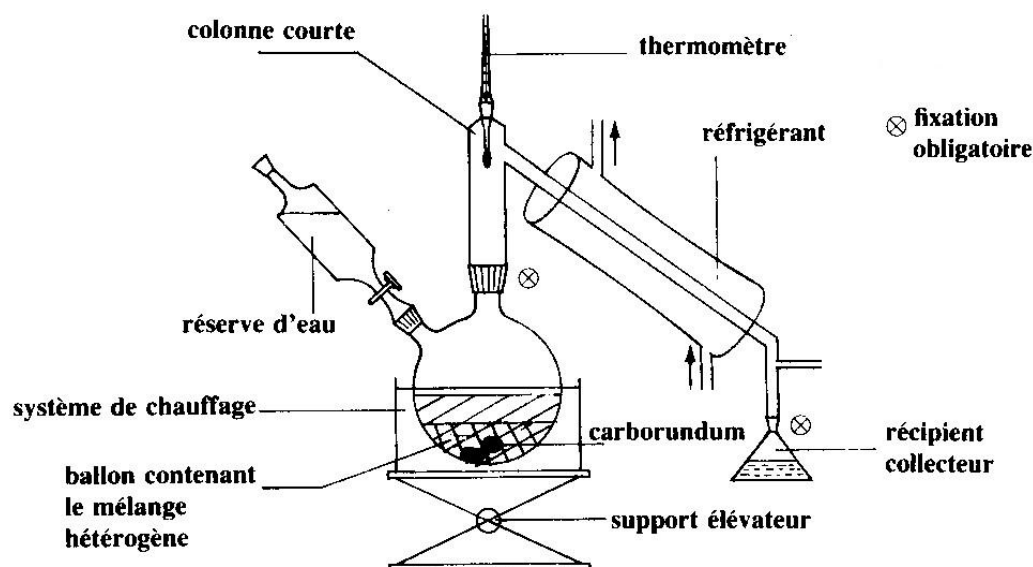
Matériel	Produits	Quantités
Mixer	clous de girofle	15 g
ballon bicol 250 mL	pierre ponce	
Valet	NaCl saturée	30 mL
4 éprouvettes 100 mL	éter	100 mL
réfrigérant	NaOH (2 M)	60 mL
thermomètre	HCl (4 M)	10 mL
ampoule de coulée	MgSO ₄ anhydre	1 g
colonne à distiller courte	eugénol commercial	1 goutte
2 supports élévateurs	acétyl eugénol commercial	1 goutte
chauffe-ballon	acétate d'éthyle	1 mL
pincettes de fixation	cyclohexane	5 mL
ampoule à décanter + bouchon		
support ampoule à décanter		
5 erlenmeyers 250 mL		
papier pH		
filtre Büchner		
papier filtre		
plaque CCM		
bécher 25 mL		
capillaires		
2 tubes à essai		
Support tube à essai		
Pipette pasteur		



Protocole opératoire :

Extraction de l'Eugénol

Mettre en place le montage suivant :



Ecraser environ 10 g de clous de girofle dans un mortier (ou mixer). Introduire la poudre dans un ballon bicol de 250 mL et ajouter environ 100 mL d'eau.

Mettre quelques grains de pierre ponce et porter à ébullition jusqu'à obtenir 60 à 80 mL de distillat (ajouter régulièrement de l'eau avec l'ampoule de coulée afin de maintenir un niveau suffisant dans le ballon. Repérer la température : elle reste inférieure à 100 °C.

Purification de l'Eugénol : séparation eau / eugénol

Verser le distillat dans une ampoule à décanter. Y ajouter 30 mL de NaCl saturé et 30 mL d'éther. Agiter puis laisser décanter.

Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer et la phase étherée dans un erlenmeyer A.

Réintroduire la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et y ajouter à nouveau 20 mL d'éther. Agiter, laisser décanter puis évacuer la phase aqueuse.

Purification de l'Eugénol : séparation eugénol / acétyleugénol

Ajouter à la phase étherée restée dans l'ampoule, la phase étherée de l'erlenmeyer A et 40 mL de NaOH 2 M. Agiter.

Après décantation, séparer les 2 phases obtenues et recueillir la phase aqueuse dans un erlenmeyer B. Traiter à nouveau la phase organique avec 20 mL de NaOH 2 M et recueillir la phase aqueuse dans le même erlenmeyer B.

Réserver la phase organique (extrait A) dans l'erlenmeyer A. Elle sera traitée ultérieurement.

Purification de l'Eugénol : récupération de l'eugénol

Acidifier la phase aqueuse contenue dans l'erlenmeyer B avec HCl 4 M jusqu'à ce que le pH soit voisin de 1 : une émulsion se forme alors.

Ajouter 30 mL d'éther à l'erlenmeyer B. Agiter puis introduire le mélange obtenu dans l'ampoule à décanter et recueillir la phase étherée dans un erlenmeyersec C. Relaver la phase aqueuse avec 20 mL d'éther et, après séparation, rassembler les phases étherées dans l'erlenmeyer C.

Éliminer toute trace d'eau dans cet erlenmeyer en y ajoutant environ 1 g de sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 .

Après avoir agité quelques instants, filtrer la solution afin d'obtenir une solution étherée limpide.

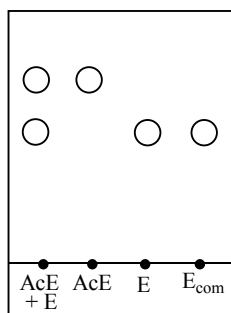
Prendre l'extrait A réservé précédemment Le sécher sur MgSO_4 anhydre. Filtrer.

Caractérisation de l'Eugénol par CCM

Dans un bécher, préparer un éluant E en introduisant 1 mL d'acétate d'éthyle et 5 mL de cyclohexane. Verser 1 mL de ce mélange dans un tube à essai et introduire 1 goutte de solution commerciale d'eugénol (même chose avec l'acétyleugénol si c'est possible).

Sur une plaque de silice sensible au rayonnement UV, déposer avec un capillaire 1 goutte d'eugénol commercial, 1 goutte d'acétyleugénol commercial, 1 goutte de l'erlenmeyer A et une goutte de l'erlenmeyer C.

Le chromatogramme obtenu est reproduit ci-contre.





Questions de compréhension de l'expérience.

Extraction de l'Eugénol

1. Que contient le distillat ?
2. Pourquoi le distillat est-il trouble ?
3. Pourquoi la température d'ébullition du mélange reste-t-elle inférieure à 100 °C ?
4. Dans quelle phase trouve-t-on l'eugénol ?

Purification de l'Eugénol : séparation eau / eugénol

5. Pourquoi ajouter NaCl ?
6. A l'issue de cette étape, indiquer dans quelle phase on trouve l'eugénol et l'acétyleugénol.

Purification de l'Eugénol : séparation eugénol / acétyleugénol

7. Quel est le rôle de la soude ?
8. Que contiennent les erlenmeyers A et B ?

Purification de l'Eugénol : récupération de l'eugénol

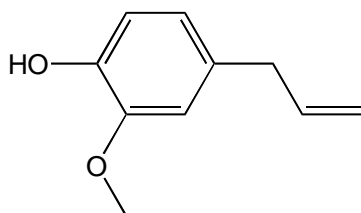
9. Pourquoi acidifie-t-on la phase aqueuse ?
10. Pourquoi une émulsion se forme-t-elle ?

Caractérisation de l'Eugénol par CCM

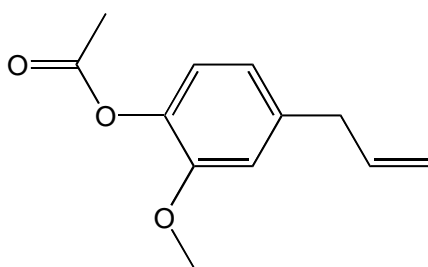
11. Déterminer les rapports frontaux de l'eugénol et de l'acétyleugénol.
12. Expliquer l'ordre relatif de ces rapports frontaux.



Données :



Eugénol : $M = 164,2 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{eb}} = 256^\circ\text{C}$ $d(20^\circ\text{C}) = 1,06$



Acétyleugénol : $M = 206,2 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{eb}} = 281^\circ\text{C}$



Référence :

A. Durupthy, *TS Spécialité*, Ed. Hachette

J. Mesplède et C. Saluzzo, *100 Manipulations de Chimie Organique et Inorganique*, Ed. Bréal, 2004, p 170.

Préparation de l'anhydride phtalique

Thème abordé :	Anhydrides d'acide – Acides carboxyliques - Thermochimie
Technique expérimentale :	Prise point de fusion



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
verre de montre bêcher de 250 mL plaque chauffante banc Köfler pince en bois spatule	acide phtalique glace	1 g



Protocole opératoire :

Dans un bêcher de 250 mL, placer environ 0,5 g d'acide phtalique (acide benzène-1,2-dicarboxylique). Couvrir le bêcher avec un verre de montre sur lequel on a mis des morceaux de glace. Chauffer le bêcher sur une plaque chauffante.

L'acide phtalique se déshydrate en anhydride phtalique qui se sublime et se condense en filaments blancs sur le verre de montre.

Identifier ensuite l'anhydride phtalique par son point de fusion.



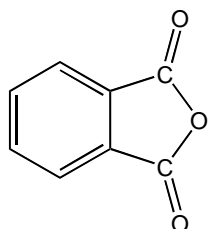
Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de formation de l'anhydride phtalique ainsi que son mécanisme.
2. Quelles autres réactions permettent de synthétiser des anhydrides ?
3. Pourquoi l'anhydride phtalique se sublime-t-il ?
4. Décrire le principe de mesure d'un point de fusion à l'aide d'un banc Köfler.

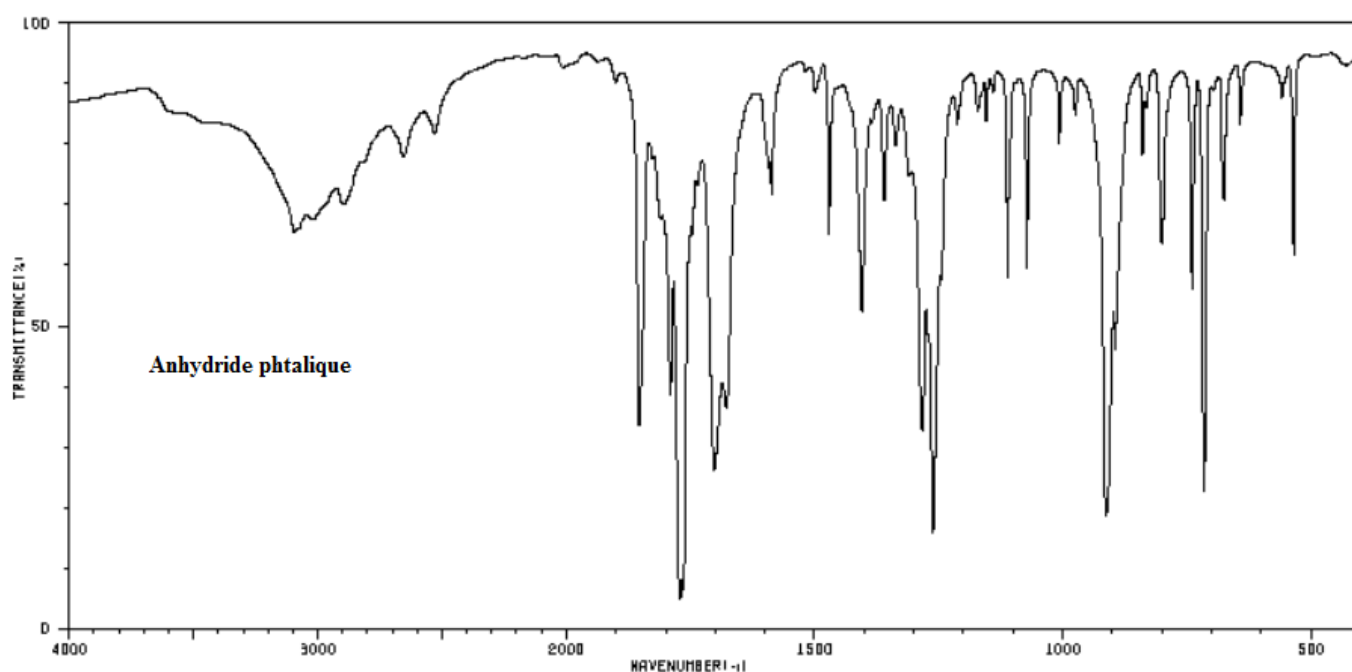
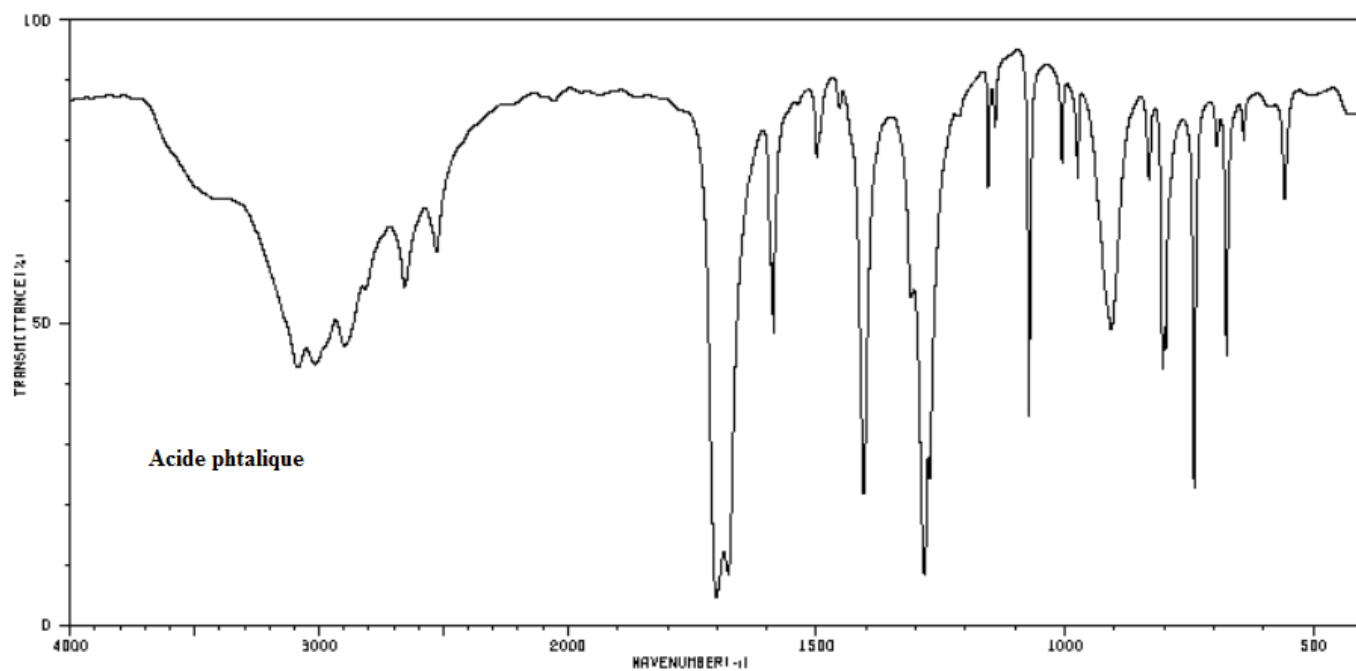


Données :

Acide phtalique : $T_{\text{fus}} : 230\text{ }^{\circ}\text{C}$



Anhydride phtalique : $M = 148\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = 131^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{sublimation}} = 285^{\circ}\text{C}$



Référence :

M. Ficheux, L. Lecamp et J-P. Sauvage, *Exposés de Chimie*, Ed. Ellipses, 2000, p 289.

M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin, *Chimie Organique Expérimentale*, Ed. Hermann, 1987, p 311.

Préparation du nylon 6-10

Thème abordé : Polyamides
Technique expérimentale :



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
2 béchers de 50 mL baguette en verre 2 pipettes pasteur éprouvette 25 mL cristalliseur	Solution de chlorure de sebacoyl Solution d'hexan-1,6-diamine Phénolphtaléine	qqs mL qqs mL qqg gouttes

Préparation des solutions (déjà effectué)

Solution de chlorure de sebacoyl :

Diluer 1 mL environ de chlorure de sebacoyl dans 20 mL de dichlorométhane.

Solution d'hexan-1,6-diamine :

Diluer 0,8 g d'hexan-1,6-diamine et 0,28 g de NaOH dans 20 mL d'eau.



Gants, lunettes, hotte



Protocole opératoire :

Dans un bécher de 50 mL, diluer 1 mL environ de chlorure de sebacoyl dans 20 mL de dichlorométhane (préférable au méthane pas assez lourd et au tétrachlorométhane trop toxique) (**phase organique**).

Dans un bécher de 50 mL, diluer 0,8 g d'hexan-1,6-diamine et 0,28 g de NaOH dans 20 mL d'eau (**phase aqueuse**).

Ajouter éventuellement quelques gouttes de phénolphtaléine

Introduire la solution organique dans un cristalliseur et ajouter **très lentement**, à l'aide d'une pipette pasteur, la solution d'amine à la phase organique en la faisant couler le long de la baguette en verre : il se forme du nylon-6,10 à l'interface des 2 phases. Ensuite essayer de tirer un fil et l'enrouler doucement autour de la baguette en verre.

Ne pas toucher le polymère avec les mains !

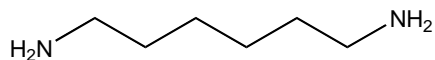


Compréhension de l'expérience.

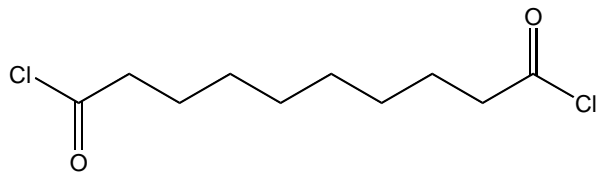
1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de ce test ainsi que son mécanisme. Pourquoi donne-t-on le nom de nylon « 6-10 » ? Quelle fonction chimique forme-t-on ?
2. Comment sont liées les chaînes de nylon entre elles ?
3. Quand le nylon a-t-il été inventé ?
4. Quelle utilisation fait-on du nylon ?



Données :



Héxa-1,6-diamine : $M = 116 \text{ g.mol}^{-1}$



Chlorure de sebacoyl : $M = 239 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 1,12$

Dichlorométhane : $d = 1,33$

NaOH : $M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$



Référence :

R. Barbe et J-F Le Maréchal, *La Chimie Expérimentale – Chimie Organique et Minérale*, Ed. Dunod, 2007, p119.

M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin, *Chimie Organique Expérimentale*, Ed. Hermann, 1987, p 226.

Réaction de Cannizzaro

Thème abordé :	Aldéhydes – Equilibres redox
Technique expérimentale :	Extraction – Séchage – Filtration - Recristallisation
	Utilisation évaporateur rotatif



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Erlenmeyer 50 mL	KOH	10 g
2 Erlenmeyer 100 mL	Benzaldéhyde	10 mL
Ballon 50 mL	Ether	120 mL
Ballon 100 mL	MgSO ₄ anhydre	Qqs spatules
Bain de glace	HCl concentré	5 mL
Réfrigérant	Glace	
Agitateur magnétique chauffant		
Bain d'huile		
Barreau aimanté		
Ampoule à décanter 100 mL		
Entonnoir + Papier filtre		
Entonnoir verre fritté		
Papier pH		
2 Valets		



Gants, lunettes, Hotte



Protocole opératoire :

Dans un erlenmeyer de 50 mL (plongé dans un bain de glace et posé sur un agitateur magnétique), dissoudre 10 g de potasse dans 10 mL d'eau (**éviter les projections !**).

Quand la solution est homogène et à température ambiante, la verser dans un ballon de 50 mL placé sur un agitateur magnétique chauffant (bain d'huile ou de silicone).

Introduire **sous la hotte** 10 mL de benzaldéhyde et adapter un réfrigérant sur le ballon.

Porter le mélange blanchâtre à reflux pendant 1h30 sous agitation vigoureuse. Après l'arrêt du chauffage, verser 15 à 20 mL d'eau jusqu'à obtention d'une solution homogène. Refroidir et extraire avec 4 portions de 30 mL d'éther.

Les deux phases sont alors traitées de la façon suivante :

- La *phase organique* est séchée sur sulfate de magnésium anhydre puis filtrée sur un filtre en papier. La solution limpide est recueillie dans un ballon de 100 mL, préalablement taré. L'éther est chassé à l'aide de l'évaporateur rotatif.
- La *phase aqueuse* est placée dans un erlenmeyer de 100 mL puis refroidie dans un bain de glace. Celle-ci est acidifiée jusqu'à pH < 4 avec de l'acide chlorhydrique concentré (**réaction exothermique !**). Contrôler le pH à l'aide du papier pH. A pH = 6, un solide blanc apparaît. Laisser reposer quelques instants puis filtrer les cristaux blancs sur verre fritté. Les rincer à l'eau et les laisser sécher. Prendre le point de fusion de ces cristaux.

On peut recristalliser les cristaux blancs dans l'eau chaude et prendre le nouveau point de fusion après purification.



Compréhension de l'expérience.

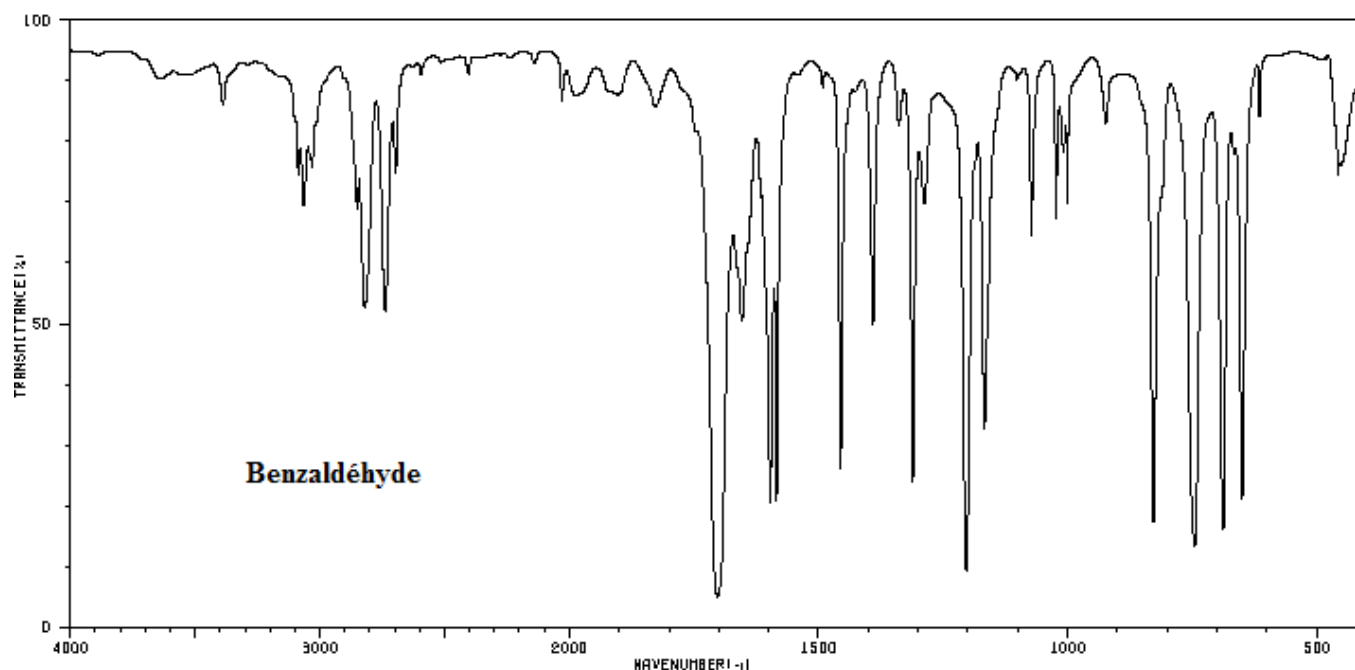
1. A quelle grande classe de réactions appartient la réaction de Cannizzaro ?
2. Ecrire le mécanisme de la réaction de Cannizzaro.
3. Sous quelle forme se trouve l'acide benzoïque en fonction du pH ?
4. Quels sont les produits finaux obtenus dans la phase aqueuse et dans la phase organique ?
5. Expliquer pourquoi la séparation des 2 produits est facile.
6. Quel est le principe de la recristallisation ?
7. Calculer le rendement de la réaction par rapport à l'alcool benzylique et l'acide benzoïque (avant et après recristallisation).
8. Commenter les spectres IR, en indiquant les pics caractéristiques de chacune des espèces.
9. La réaction de Cannizzaro est-elle envisageable avec tous les aldéhydes ?

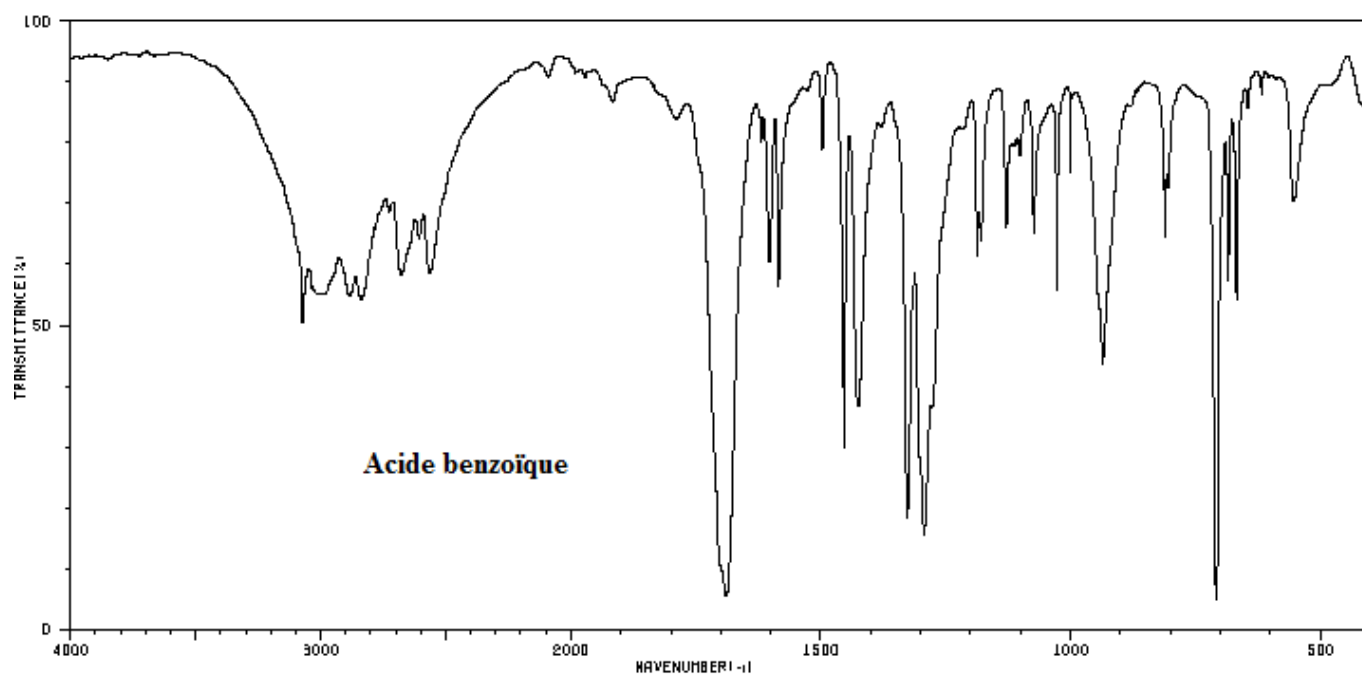
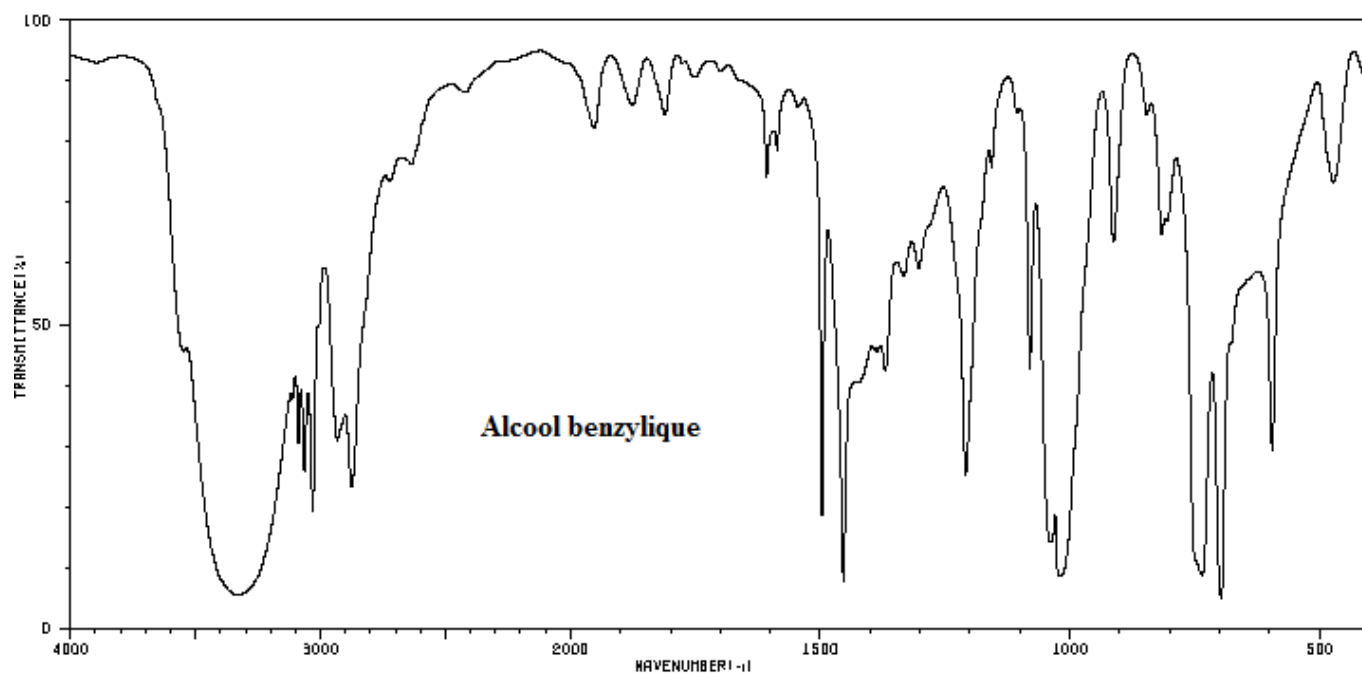


Données :

	Benzaldéhyde	Acide benzoïque	Alcool benzylique
Formule brute	C_7H_6O	$C_7H_6O_2$	C_7H_8O
Masse molaire	$106,1 \text{ g.mol}^{-1}$	$122,1 \text{ g.mol}^{-1}$	$108,1 \text{ g.mol}^{-1}$
Indice de réfraction	$n_D^{25} = 1,5437$		$n_D^{25} = 1,5384$
pK_A		4,2	15,4
T_{fus}	-26°C	122°C	-15°C

Spectres IR :





Référence :

T. Barilero, A. Deleuze, M. Emond et H. Monin-Soyer, *Travaux Pratiques de Chimie Tout Prêts*, Ed. ENS Rue d'Ulm, 2009, p 161.

M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien et S. Palacin, *Chimie Organique Expérimentale*, Ed. Hermann, 1987, p 301.

Réduction de l'acétophénone

Thème abordé :	Composés carbonylés – Alcools – Réduction
Technique expérimentale :	Réfractométrie – Séchage – Filtration
	Utilisation ampoule à décanter
	Utilisation évaporateur rotatif



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Eprouvette 15 mL	Acétophénone	12 mL
Eprouvette 50 mL	Éthanol	25 mL
Eprouvette 100 mL	NaBH ₄	1,3 g
2 Erlenmeyer 250 mL	HCl 10 %	30 mL
Bassine	Éther	150 mL
Valet	MgSO ₄ anhydre	2 spatules
Spatule	glace	
Agitateur magnétique		
Barreau aimanté		
Papier pH		
Ampoule à décanter		
Support ampoule à décanter		
Filtre Büchner		
Papier filtre		
Ballon 250 mL		
Baguette en verre		



Hotte, gants, lunettes



Protocole opératoire :

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 100 mmol d'acétophénone (12 mL environ) et 25 mL d'éthanol absolu. Refroidir le mélange sous agitation dans un bain d'eau froide. Ajouter ensuite par petites portions 35 mmol de NaBH₄ (1,3 g environ). Laisser sous agitation 10 min après la fin de l'addition. Verser le mélange dans 100 mL d'eau glacée et ajouter, sous agitation, 30 mL d'HCl à 10 %. On observe un dégagement gazeux, vérifier que le pH est acide en fin d'addition.

Extraire le mélange avec 2 portions d'éther diéthylique de 75 mL. Laver la phase étherée résultante avec 100 mL d'eau. Sécher la phase étherée sur sulfate de magnésium. Récupérer la phase étherée dans un ballon préalablement taré. Evaporer l'éther diéthylique à l'évaporateur rotatif. Peser le ballon.

Déterminer la masse d'alcool obtenue ainsi que le rendement de la réaction.

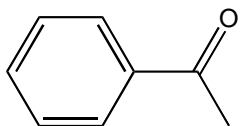


Questions de compréhension de l'expérience.

1. Ecrire le bilan de la réaction ainsi que son mécanisme.
2. Quel est l'utilité du traitement acide ? Donner le nom du gaz formé au cours de l'hydrolyse.
3. Quels autres agents réducteurs peut-on utiliser pour réduire un composé carbonylé ?
4. Comment mettre en évidence le produit formé ?



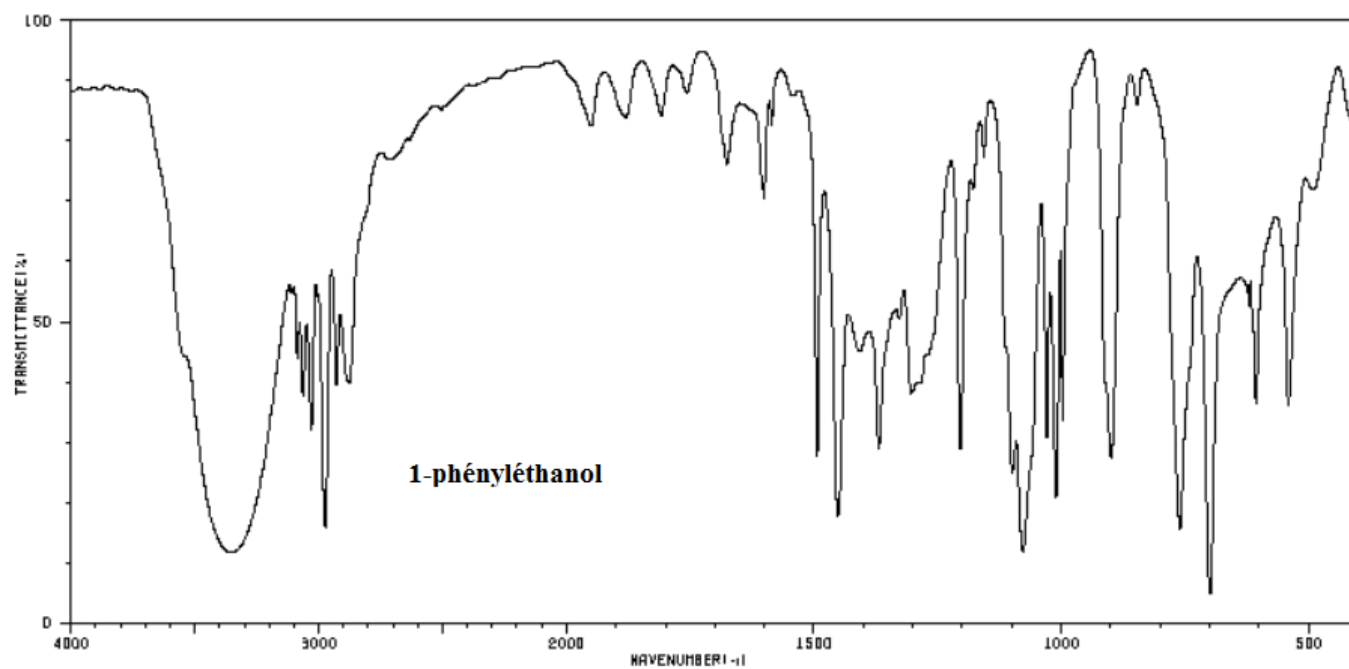
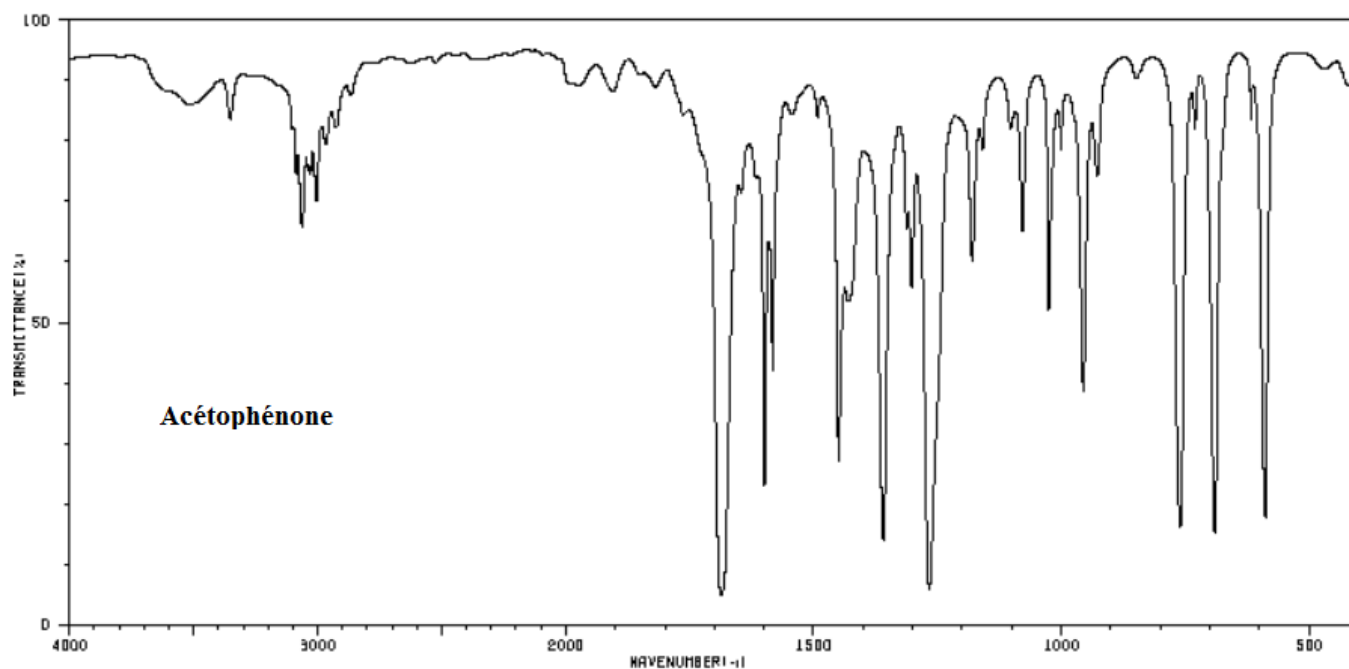
Données :



Acétophénone : $M = 120,15 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 1,028$

NaBH_4 : $M = 37,83 \text{ g.mol}^{-1}$

Spectre IR :



Référence :

J-P. Bayle, 400 Manipulations Commentées de Chimie Organique – Volume 2, Ed. Ellipses, 2006, p 342.

Réaction d'aldolisation croisée

Thème abordé :

Composés carbonylés

Technique expérimentale :

Séchage – Filtration – Prise point de fusion



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Erlenmeyer 100 mL	Éthanol	25 mL
Agitateur magnétique	Cinnamaldéhyde	4 mL
Barreau aimanté	Soude (2 M)	15 mL
Filtre verre fritté	Propanone (acétone)	1 mL
Spatule		
Coupelle de pesée		
Fiole à filtrer		
Eprouvette 50 mL		
Eprouvette 10 mL		
Pipette pasteur 1 mL		



Hotte, gants, lunette

Le cinnamaldéhyde est irritant : il faut donc éviter le contact avec la peau.



Protocole opératoire :

Introduire dans un erlenmeyer 25 mL d'éthanol à 95 %. Ajouter 4 mL de cinnamaldéhyde. Agiter de façon à obtenir une solution homogène puis ajouter 15 mL de soude aqueuse à 2 mol.L⁻¹.

Tout en maintenant l'agitation, additionner en une seule fois 1 mL de propanone. On observe, après 1 ou 2 secondes, l'apparition d'un trouble dans la solution auparavant homogène. Après 15 minutes d'agitation, les cristaux de dicinnamalacétone qui se sont formés sont recueillis par filtration sur verre fritté. Laver avec un peu d'éthanol puis laisser sécher par aspiration.

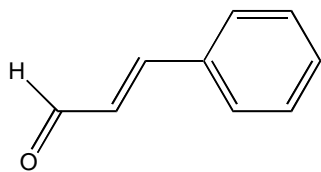


Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction ainsi que son mécanisme.
2. Pourquoi est-il possible de déprotoner l'atome de carbone situé en α du groupe carbonyle ?
3. Comment se nomme la réaction de déshydratation de ce mécanisme ?
4. Pourquoi la déshydratation finale est-elle facile ?
5. Pourquoi les réactifs utilisés ici sont-ils particulièrement adaptés pour une aldolisation croisée ?
6. Quelles autres réactions permettent de créer des liaisons C–C
7. Donner le nom en nomenclature systématique du cinnamaldéhyde.

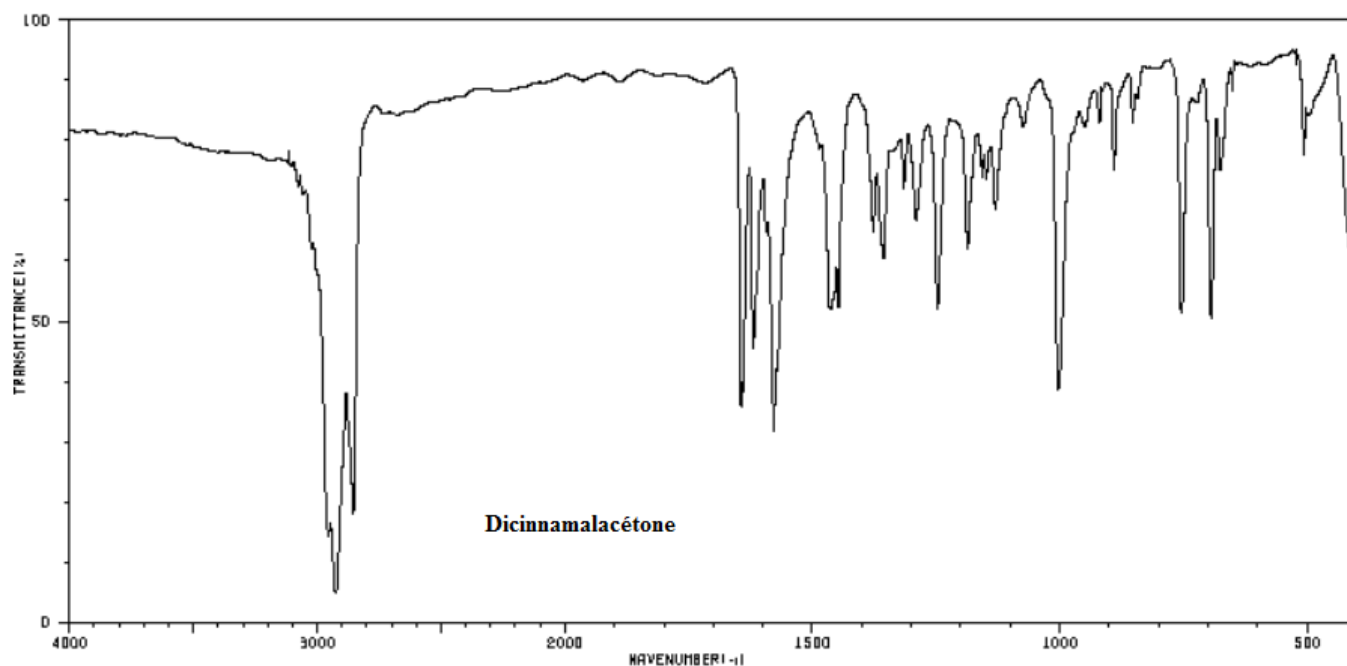
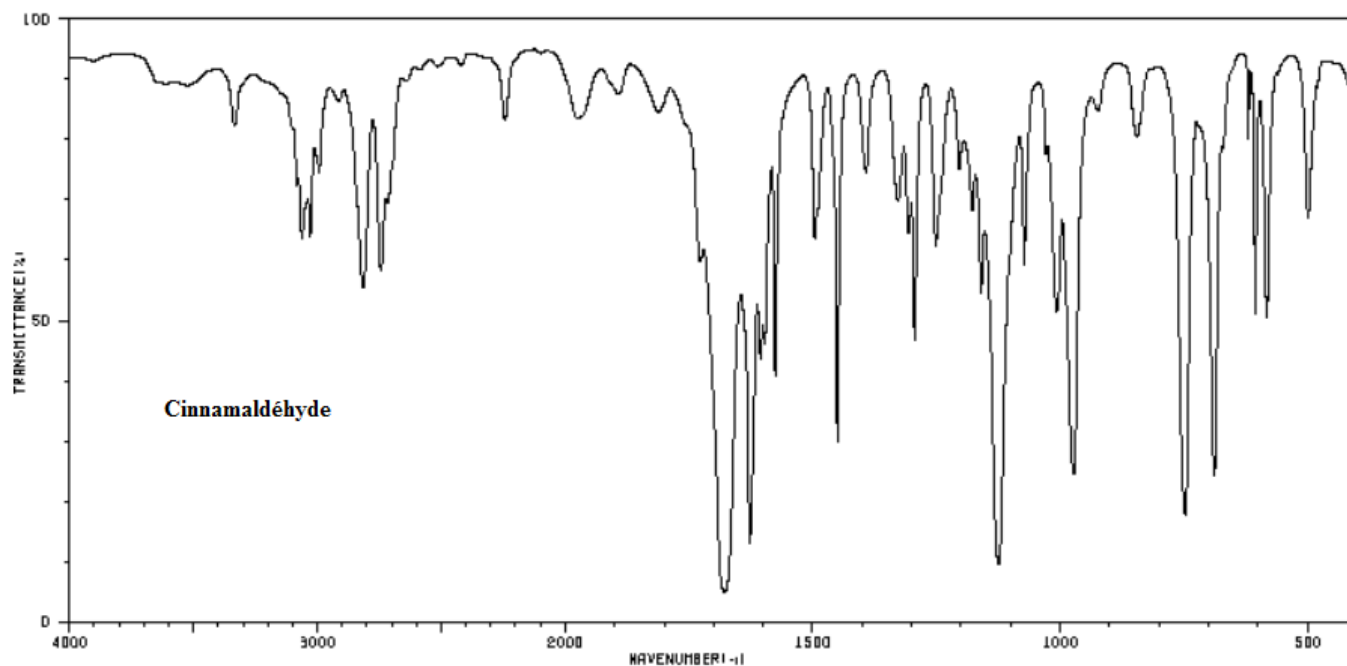


Données :



Cinnamaldéhyde : $M = 132,16 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = -7,5^{\circ}$ $T_{\text{eb}} = 251^{\circ}$

Acétone : $M = 58 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = -94,9^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{eb}} = 56,3^{\circ}\text{C}$
Dicinnamalacétone : $T_{\text{fus}} = 140^{\circ}\text{C}$



Référence :

M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin, *Chimie Organique Expérimentale*, Ed. Hermann, 1987, p284.

Synthèse du bromure d'éthyle magnésium

Thème abordé :	Organomagnésiens – Equilibres redox
Technique expérimentale :	Synthèse en ballon - Dosage



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Tricol 250 mL	Mg	2,6 g
Réfrigérant	C ₂ H ₅ Br	7,5 mL
Ampoule de coulée isobare	Ether anhydre	90 mL
2 cristallisoirs 1 L	diode	2 g
ampoule à décanter 250 mL	toluène	50 mL
pipette graduée 10 mL	Na ₂ S ₂ O ₃ (0,2 M)	20 mL
éprouvette 100 mL	thiodène	
agitateur magnétique		
barreau aimanté		
mortier + pilon		
olive aimantée		
support élévateur		
pipette 1 mL		
pipette 20 mL		
burette		
statif + pinces		
erlenmeyer 50 mL + bouchon		

Le but de cette expérience est de préparer un dérivé organométallique afin de le doser. La préparation de tels composés ne représente pas une fin en soi : ce sont des intermédiaires de synthèse (équivalents de carbanions très nucléophiles).



Gants, lunettes, hotte



Protocole opératoire :

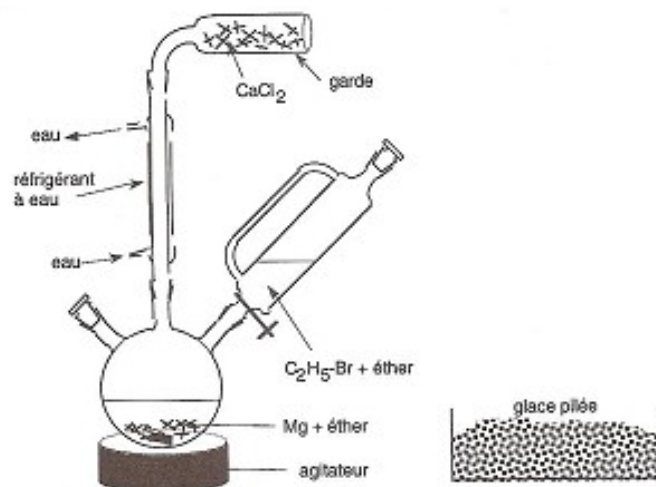
Synthèse de l'organo magnésien

Réaliser le montage de la figure ci-contre sous hotte avec un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule de coulée isobare et d'un réfrigérant. Le tricol doit être préalablement séché à l'acétone. L'ensemble du montage doit être placé sur un support élévateur.

Placer 2,6 g (0,1 mol) de magnésium bien sec dans un mortier et l'écraser le plus finement possible pendant 1 minute. Le transvaser dans le tricol puis ajouter 10 mL d'éther diéthylique anhydre.

Mélanger 7,5 mL de bromure d'éthyle (0,1 mol) dans 80 mL d'éther diéthylique. Transvaser le tout dans l'ampoule de coulée isobare.

Additionner goutte à goutte (10 gouttes) la solution de bromure d'éthyle à l'aide de l'ampoule de coulée isobare.



Attendre que la réaction démarre pour continuer l'addition (ce démarrage est effectif lorsque la solution se trouble et qu'un léger reflux d'éther apparaît). Le démarrage peut être long (> 5 min).

Remarque : si la réaction ne démarre pas, ajouter quelques gouttes de bromure d'éthyle pur dans le tricol ou un cristal de diiode.

Régler la vitesse d'introduction de manière à maintenir une douce ébullition. Surveiller constamment la réaction et prévoir un bain de glace si elle s'emballe.

Lorsque toute la solution est introduite, maintenir un reflux d'éther diéthylique pendant 15 minutes.

Dosage de l'organomagnésien (si temps)

Prélever 1 mL du mélange réactionnel et le transvaser dans un erlenmeyer. Ajouter 20 mL d'une solution de diiode dans le toluène à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (1,27 g de I_2 dans 50 mL de toluène).

Boucher l'erlenmeyer et mettre sous agitation pendant 30 min.

Doser l'excès de diiode par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.



Questions de compréhension de l'expérience.

1. Pourquoi utilise-t-on de l'éther comme solvant (2 raisons) ?
2. Décrire les précautions expérimentales à prendre pour éviter la présence d'eau dans un tel montage.
3. Comment doit se faire l'addition du 2-bromobutane ? Pourquoi (2 raisons) ?
4. Quelle réaction a lieu entre le diiode et l'organomagnésien formé ?
5. Ecrire l'équation de dosage du diiode par le thiosulfate de sodium.
6. Calculer le rendement de la synthèse.



Données :

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$:	$M = 109 \text{ g.mol}^{-1}$	$d (20^\circ\text{C}) = 1,46$	$T_{\text{eb}} = 38^\circ\text{C}$
Ether diéthylique :	$M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$	$d (20^\circ\text{C}) = 0,71$	$T_{\text{eb}} = 34,5^\circ\text{C}$
Masse molaires (g.mol^{-1}) :	Mg : 24,3	I : 126,9	S : 32 O : 16



Référence :

F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard, Florilège de Chimie Pratique, Ed. Hermann, 1999, p 40.

Synthèse de colorants diazoïques

Thème abordé : Amines – Aromatiques - S_EAr
Technique expérimentale : Filtration - Séchage



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
2 erlenmeyers 50 mL	HCl concentré	3 mL
Erlenmeyer 100 mL	Aniline	0,9 mL
Pipette graduée 5 mL	NaNO ₂	0,75 g
Coupelle pesée	NaOH (10 % en masse)	9 mL
Spatule	1-naphtol	1,6 g
crystalliseur	2-naphtol	1,6 g
	gros sel	



Gants, lunettes, hotte



Protocole opératoire :

Solution 1 :

Dans un erlenmeyer de 50 mL, introduire environ 3 mL d'eau, 3 mL d'acide chlorhydrique concentré et 0,9 mL d'aniline (10 mmol).

Solution 2 :

Dans un erlenmeyer de 50 mL, introduire environ 10 mL d'eau et 0,75 g de nitrite de sodium (11 mmol ; 1,1 eq).

Solution 3 :

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire environ 9 mL de soude à 10 % en masse et ajouter 1,6 g de 2-naphtol (11 mmol ; 1,1 eq).

Solution 4 :

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire environ 9 mL de soude à 10 % en masse et ajouter 1,6 g de 1-naphtol (11 mmol ; 1,1 eq).

Préparation du sel de diazonium :

Refroidir la **solution 1** dans un bain glace/sel (3/1 en masse). Lorsque sa température descend au dessous de 5°C, ajouter doucement la **solution 2**. La température doit rester inférieure à 5°C.

Une fois l'ajout terminé, conserver le mélange dans un bain de glace.

Préparation du colorant Soudan I :

Utiliser le bain glace/sel préparé précédemment pour refroidir la **solution 3** (si le naphtol précipite un peu à froid ce n'est pas gênant). Lorsque la température de cette dernière est inférieure à 5°C, ajouter doucement et sous vive agitation le sel de diazonium en veillant à ce que la température rester inférieure à 5°C.

Laisser le milieu sous agitation et dans un bain de glace pendant une dizaine de minute.

Filtrer le mélange sur Büchner et laver le solide avec un peu d'eau et d'éthanol à 95° glacé (le solide étant particulièrement soluble dans l'éthanol, on utilisera ce solvant avec parcimonie).

Sécher le solide par aspiration. Calculer le rendement.

Préparation du colorant avec le 1-naphtol :

Utiliser le bain glace/sel préparé précédemment pour refroidir la **solution 4**. Lorsque la température de cette dernière est inférieure à 5°C, ajouter doucement et sous vive agitation le sel de diazonium en veillant à ce que la température rester inférieure à 5°C.

Laisser le milieu sous agitation et dans un bain de glace pendant une dizaine de minute.

Filtrer le mélange sur Büchner et laver le solide avec un peu d'eau et d'éthanol à 95° glacé.

Sécher le solide par aspiration. Calculer le rendement.

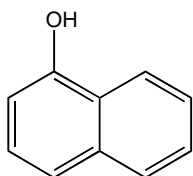


Compréhension de l'expérience.

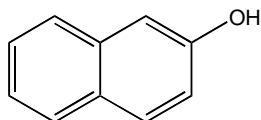
1. Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique introduit dans la solution 1 ?
2. Pourquoi ajoute t-on de la soude dans la solution 3 ?
3. Ecrire le mécanisme de formation du sel de diazonium.
4. Pourquoi utilise t-on un bain glace/sel pour refroidir et non un bain de glace uniquement ?
5. Ecrire le mécanisme de formation du Soudan I. De quel type de réaction d'agit-il ?
6. Ecrire le mécanisme de formation du colorant avec le 1-naphtol.



Données :



1-naphtol (α -naphtol)
 $M = 144,17 \text{ g.mol}^{-1}$



2-naphtol (β -naphtol)
 $M = 144,17 \text{ g.mol}^{-1}$

Aniline : $M = 93,12 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 1,02$
 NaNO_2 : $M = 69 \text{ g.mol}^{-1}$



Référence :

R. Barbe et J-F Le Maréchal, *La Chimie Expérimentale – Chimie Organique et Minérale*, Ed. Dunod, 2007, p126.

Synthèse de la phénolphtaléine

Thème abordé : Anhydride – Phénol – Aromatique - S_EAr
Technique expérimentale :



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Coupelle de pesée	anhydride phtalique	1,5 g
Spatule	ZnCl ₂ anhydre	1 g
2 tubes à essai	Phénol	2,4 g
plaque chauffante	Ethanol	5 mL
3 pipettes pasteur	NaOH (1 M)	1 mL
Allumettes	HCl (1 M)	1 mL
pince en bois		
support tubes à essai		



Hotte, gants, lunette



Protocole opératoire :

Dans un tube à essai, placer : 1,5 g d'anhydride phtalique, 2,4 g de phénol, 1 g de ZnCl₂.

Chauffer le tube avec précaution sur une plaque chauffante sous la hotte (présence de phénol).

Dès que les solides sont fondus, laisser refroidir. Prendre quelques gouttes de la solution obtenue et la diluer dans quelques mL d'éthanol dans un tube à essai.

Mise en évidence :

Ajouter dans le tube à essai quelques gouttes de soude \Rightarrow coloration rose

Puis ajouter quelques gouttes de HCl \Rightarrow décoloration

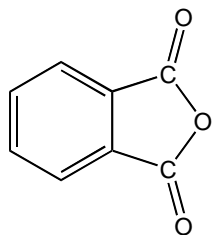


Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de ce test ainsi que son mécanisme.
2. Quel est le rôle de ZnCl₂ ?
3. Pourquoi une solution de phénolphtaléine présente-t-elle des couleurs différentes selon le pH ?
4. Définir un indicateur coloré.
5. Expliquer la différence d'acidité entre le phénol ($pK_A = 9$) et un alcool ($pK_A = 16-19$)



Données :



Anhydride phtalique : $M = 148 \text{ g.mol}^{-1}$

Phénol : $M = 94 \text{ g.mol}^{-1}$
 $\text{pK}_A (\text{PhOH}/\text{PhO}^-) \approx 9$



Référence :

R. Barbe et J-F Le Maréchal, *La Chimie Expérimentale – Chimie Organique et Minérale*, Ed. Dunod, 2007, p139.

F. Souil, Ed Bréal, p78.

Test à la 2,4-DNPH

Thème abordé : Amines – Composés carbonylés
Technique expérimentale : Utilisation Banc Köfler



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
Coupelle de pesée	DNPH solide	3 g
Bécher 250 mL	H ₂ SO ₄ commercial	15 mL
Plaque chauffante	Ethanol	70 mL
tube à essai + bouchon	Acetone	1 mL
support tube à essai	Benzaldéhyde	1 mL
2 pipettes pasteurs		
papier Joseph		
filtre Büchner		
papier filtre		
pompe à vide		
fiolle à vide + joint		

Préparation de la solution de DNPH (déjà effectuée) :

Dissoudre 3 g de DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) dans 15 mL d'H₂SO₄ concentré. Ajouter cette solution en agitant à un mélange de 20 mL d'eau et 70 mL d'éthanol. Refroidir



Protocole opératoire :

Dans un tube à essai, verser 1 mL de solution de 2,4-DNPH. Ajouter quelques gouttes de composé à tester (éthanal, benzaldéhyde ou acétone).

Le test est positif lorsqu'apparaît un **précipité jaune-orangé**. Lorsque le précipité ne se forme pas immédiatement, chauffer au bain-marie en agitant. Le précipité peut être isolé, lavé avec un peu d'éthanol. Le point de fusion du solide est caractéristique de l'aldéhyde ou de la cétone.

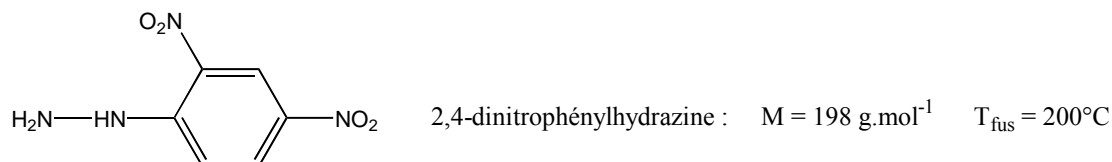


Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction ainsi que son mécanisme.
2. Pourquoi cette réaction est-elle appelée une réaction de « condensation » ?
3. Le précipité est coloré en jaune ou en rouge-orangé selon le composé carbonyle de départ. Pourquoi ?



Données :



Hydrazone de l'acétaldéhyde (éthanal) : $T_{\text{fus}} = 168^\circ\text{C}$

Hydrazone du Benzaldéhyde : $T_{\text{fus}} = 237^\circ\text{C}$

Hydrazone de l'acétone : $T_{\text{fus}} = 128^\circ\text{C}$



Référence :

M. Ficheux, L. Lecamp et J-P. Sauvage, *Exposés de Chimie*, Ed. Ellipses, 2000, p 275, 280.

Test de Lucas

Thème abordé : Alcools – Dérivés halogénés – Substitution Nucléophile
Technique expérimentale :



Liste de matériel et produits :

Matériel	Produits	Quantités
3 tubes à essais	Réactif de Lucas	10 mL
4 pipettes pasteur	Butan-1-ol	1 mL
plaque chauffante	cyclohexanol	1 mL
pince en bois	2-méthylpropan-2-ol	1 mL

Préparation du réactif (déjà effectué) :

Mélanger 10 ml d'une solution de HCl concentré (12 M) et 16 g de ZnCl_2 anhydre.



Protocole opératoire :

On effectuera cette expérience avec un alcool primaire (butan-1-ol), un alcool secondaire (cyclohexanol) et un alcool tertiaire (2-méthylpropan-2-ol).

Introduire dans un tube à essai 4 gouttes de l'alcool à tester. Ajouter 1 mL (20 gouttes) du réactif de Lucas. Mélanger et observer. Chauffer lorsque l'apparition du trouble n'est pas immédiate.



Compréhension de l'expérience.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de ce test ainsi que son mécanisme.
2. Pourquoi ce test ne donne t-il pas les mêmes résultats selon la classe de l'alcool ?
3. Pourquoi observe-t-on une demixtion lorsque le test est positif ?
4. Quel est le rôle de HCl ?
5. Quel est le rôle de ZnCl_2 ? Pourquoi faut-il l'utiliser anhydre ?
6. Pourquoi doit-on utiliser des solutions fraîchement préparées de réactif de Lucas ?
7. Pourquoi faut-il ajouter l'alcool dans le réactif et non l'inverse ?



Données :

ZnCl_2 : $M = 136 \text{ g.mol}^{-1}$



Référence :

R. Barbe et J-F Le Maréchal, *La Chimie Expérimentale – Chimie Organique et Minérale*, Ed. Dunod, 2007, p56.
J-P. Bayle, *400 Manipulations Commentées de Chimie Organique – Volume 1*, Ed. Ellipses, 2006, p 103.

Annexe 1 : Tracé de courbes i-E à l'aide de l'appareil Voltalab[®] PGP 201

- 1) Verser la solution dans le réceptacle et placer les électrodes.
- 2) Allumer l'appareil puis lancer le logiciel *Voltamaster*
- 3) Désactiver **Monitor Bar** (dans **Toolbar**)
- 4) Sélectionner **Instrument Setup** (dans **Setting**)
- 5) Sélectionner l'appareil (**Voltalab PGP 201**)
- 6) Appuyer sur **Test**
- 7) Appuyer sur **OK**
- 8) Réactiver **Monitor Bar**
- 9) Sélectionner l'onglet **File**
- 10) Sélectionner **New Sequence** (caractéristiques de la manip)
- 11) Sélectionner **Sequence edition**
- 12) Sélectionner l'onglet **Voltammetry**
- 13) Sélectionner **Pot. Linear V** et appuyer sur **Add**
- 14) Double clic sur **Pot. Linear V**
- 15) Régler **Potential 1** (potentiel de départ)
- 16) Régler **Potential 2** (potentiel de d'arrivée)
- 17) Régler l'incrément (**Scan Rate**) à 1 mV / sec
- 18) Fermer les fenêtres de réglage et appuyer sur la flèche ► verte