

TP de chimie agrégation de physique 2022-2023 (TP 13 à 23)

TP n° 13 : TP électrochimie courbes $i = f(E)$ et électrolyses

1) Caractéristiques des courbes i - E en régime de diffusion stationnaire

1.1. Domaine d'inertie électrochimique du solvant (Cachau-Herreillat : redox p248 et 252, Brénon-Audat : Chimie inorganique et générale p196).

Utilisation du potenstioestat Heito.

- influence de la nature de l'électrode : Pt ou Cu, $H_2SO_{4(aq)}$,
- influence de l'électrolyte support : Pt, $H_2SO_{4(aq)}$ ou $Na_2SO_{4(aq)}$

1.2. Etude du système $Fe(III)/Fe(II)$ sur électrode de platine. (Brénon-Audat p194)

ATTENTION : les explications théoriques du Cachau sont parfois incorrectes. Se référer plutôt au Brénon Audat.

2) Application aux électrolyses

- Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium : procédé à cathode de fer (Brénon-Audat ; Le Maréchal : Chimie générale)
Attention à la nature de l'anode pour obtenir Cl_2 , l'électrolyse est faite en tube en U.
- Electrolyse d'une solution de sulfate de zinc $ZnSO_4$: rendement faradique (Cachau-Herreillat : redox p278).
- Electrolyse d'une solution d'acide sulfurique : détermination de F ou du volume molaire d'un gaz (Le Maréchal : Chimie générale, Cachau-Herreillat : redox p274)
Le TAE gradué est fragile. Pour réaliser le test caractéristique de $H_{2(g)}$ on recueillera ce gaz dans un TAE classique.

TP n° 14 : Séparation - Extraction

1) Séparation par extraction liquide-liquide.

- Séparation Cu^{2+} et I_2 par extraction liquide-liquide (Hachette 1^{ère} Spé PC 2019 p 211)
- Détermination du coefficient de partage de l'acide propanoïque entre l'eau et le diéthyléther. (Chimie organique expérimentale, Chavanne , p153)

2) Séparation, purification par distillation fractionnée.

- Distillation fractionnée d'un mélange eau-acétone. (Belin 1^{ère} Spé PC 2019 p156).

3) Extraction par hydrodistillation.

- Extraction de l'eugénol du clou de girofle. (Mesplède Saluzzo p 190 (Ed. 2002) ou Chavanne p 227)
Masse initiale de clou de girofle de 5g, on ne séparera pas l'eugénol de l'acétate d'eugényle.

4) Extraction par macération

- Extraction de l'anéthol de l'anis étoilé par un solvant (Mesplède Saluzzo p 214 (Ed.2002) ; 2^{nde} Bordas 2010)

TP n° 15 : Conversions d'énergie chimique

1) Energie chimique \rightarrow Energie thermique

- Evaluation de l'énergie de combustion de la paraffine (1^{ère} S Hachette ed. 2011 p 275 ou Le Maréchal : Chimie générale p 254) **ou** de l'éthanol (1^{ère} S Belin ed. 2011 p 201)
- Détermination de l'enthalpie standard de réaction de l'oxydation du zinc par les ions cuivre (II). On déterminera au préalable la valeur en eau du calorimètre. (Le Maréchal Chimie générale p 259 : adapter les proportions des réactifs au matériel utilisé)

- Détermination de l'enthalpie standard de réaction de la neutralisation des ions H_3O^+ par les ions HO^- (Le Maréchal p 257 : ajouter 50 mL de soude en une seule fois).

2) *Energie chimique* → *Energie électrique*

- Fabrication d'une pile Leclanché (Brénon-Audat p 211 et Sarrazin-Verdaguer p 290 pour le gel agar-agar : 3g pour 100 mL)
- Etude de l'accumulateur au plomb (Le Maréchal p 201 ou Sarrazin-Verdaguer p 281 ou Florilège de chimie pratique p 261)
- Pile Daniell : mesure de la f.e.m. et tracé de la caractéristique (déjà vue TP 4).

3) *Energie chimique* → *Energie rayonnante*

- Oxydation chimiluminescente du luminol (Blanchard : Chimie organique p 361)
(Expérience réalisée par l'enseignant)

TP n° 17 : Synthèses organiques 2

1) SE aromatique : synthèse du rouge para (Chimie des couleurs et des odeurs p 119). **Diviser les quantités par trois.**

2) Estérification : synthèse de l'acétate d'isoamyle (Travaux pratiques de chimie tout prêts p129 ou Term S Nathan ed.2012 p 491 protocole A)
Analyse par mesure d'indice.

3) Oxydation d'un alcool : oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque par le permanganate de potassium en milieu basique (Term PC Belin Ed. 2020 p 253). Ajuster la quantité de KMnO_4 pour qu'il ne soit pas le réactif limitant. **Diviser les quantités par 2.**
Analyse par mesure de T_{fus} .

4) Synthèse du paracétamol (Mesplède Saluzzo p 145 (Ed. 2002) pour la synthèse mais pas pour la CCM). **Diviser les quantités par 5.**
Analyse par CCM : acétate de butyle/cyclohexane/acide méthanoïque : 30/20/5 en volume (2nde Hachette ed. 2010)

TP n° 18 : Cinétique 1 : Facteurs cinétiques

Concentration (C), température (T), solvant, catalyseur.

1) Décomposition des ions thiosulfate en milieu acide (C, T qualitatif) (Sarrazin-Verdaguer p 183 et Term S Belin Ed. 2012 p 60)

2) Dismutation de l'eau oxygénée

- Catalyse hétérogène par le platine (Term S Belin Ed. 2012 p 62)
- Catalyse homogène par les ions Fe^{2+} (Sarrazin p 192)
- Catalyse enzymatique par la peroxodismutase du navet ou par la catalase du sang. (Sarrazin p 192, Mesplède Saluzzo : Chimie organique et inorganique p 266 ou p 298 (Ed.2002) et Term S Belin Ed. 2012 p 62)

3) Autocatalyse : suivi cinétique. (Le Maréchal : Chimie générale p 137 et BUP 768 Nov 1994 pour aller plus loin...)

Catalyse et intermédiaires réactionnels.

1) Oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée, catalysée par les ions cobalt (II). (Sarrazin-Verdaguer p 194)

2) Expérience de la bouteille bleue : oxydation du glucose par le dioxygène, catalysée par le bleu de méthylène. (Sarrazin-Verdaguer p 180)

TP n° 19 : Molécules d'intérêt biologique

1) Glucides

- **Hydrolyse acide de l'amidon** (Chimie du petit déjeuner p 55)
- **Mise en évidence du pouvoir réducteur du glucose : test du miroir d'argent** (Mesplède Saluzzo p 61 (Ed. 2002))
- **Dosage redox du glucose** par la liqueur de Fehling (voir le document en fin de poly) ou le diiode (Mesplède Randon p 142 (Ed. 2001))

2) Lipides

- **Saponification** : Synthèse d'un savon (Mesplède Saluzzo p 181 (Ed. 2002), **diviser les proportions par 5** et 2^{de} Bordas p 116 (Ed. 2010))

3) Acide-aminés et protéines

- **dosage acido-basique de la glycine avec et sans méthanal** (Mesplède Saluzzo p 80 (Ed. 2002))
- **Test du biuret** (Blanchard p 339)

Tester l'urée et les protéines de la gélatine alimentaire.

Ne pas faire le test à la ninhydrine (très toxique).

TP n° 20 : Cinétique 2 : méthodes de détermination d'ordres

1) Réduction de l'eau oxygénée par les ions iodure. (Le Maréchal : Chimie générale p 275 : méthode des ajouts dosés ; exploitation insuffisante; voir article BUP n° 764 mai 94 pour complément).

Tracer les fonctions correspondant aux ordres 0, 1 et 2 par rapport à l'eau oxygénée. Proposer une autre expérience qui permet de déterminer l'ordre par rapport aux ions iodure (la réaction est sans ordre par rapport aux ions H_3O^+ , voir le mécanisme dans le BUP).

2) Cinétique suivie par spectrophotométrie : décoloration du vert malachite en milieu basique. (Girard).

Déterminer l'ordre partiel par rapport au vert malachite à l'aide de la méthode différentielle et/ou des temps de demi-réaction puis confirmer la valeur par la méthode intégrale conformément aux programmes de PCSI 1^{ère} année.

Si on travaille à différentes concentrations en hydroxyde de sodium, on peut déterminer l'ordre partiel par rapport à l'ion hydroxyde.

3) Cinétique suivie par conductimétrie : hydrolyse du chlorure de tertibutyle. (Florilège p71 pour le mode opératoire et Girard p129 pour les exploitations).

Solvant : 30 mL (30 g) d'eau et 25 mL (20 g) d'acétone. $T = 35^\circ C$. $V(tBuCl) = 1\text{ mL}$.

Vérifier l'ordre partiel par rapport au chlorure de tertibutyle par ajustement par une fonction prédéfinie et la constante de vitesse apparente par la méthode de Guggenheim.

TP n° 21 : Chimie inorganique

1) Le dioxygène.

- Dosage du dioxygène dissout par la méthode de Winckler. (Le Maréchal : Chimie générale ; Mesplède Randon : Chimie générale ; Term S spécialité Hachette ed. 2012 p 37).
Se munir d'un diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse.
- Combustion du carbone ou du soufre dans le dioxygène : caractérisation de l'oxyde formé et mise en évidence de ses propriétés acides. (Cachau-Herreillat, red-ox p 141).
- Combustion du magnésium dans le dioxygène Mise en évidence des propriétés basiques de l'oxyde de magnésium. (Cachau-Herreillat, red-ox p 138).

2) L'ammoniac.

- Expérience du jet d'eau. (Mesplède Randon : Chimie générale).

TP n° 22 et 23 : TP libres

Le programme de ces deux derniers TP sera établi en fonction des demandes des étudiants en accord avec les enseignants.

Dosage du glucose par la liqueur de Fehling (TP 19)

Le glucose est un sucre réducteur : la forme ouverte possède une fonction aldéhyde (d'où le nom d'aldose). On peut donc doser une solution de glucose par oxydoréduction, avec la liqueur de Fehling par exemple. Nous allons déterminer la masse de glucose contenue dans un sachet d'Adiaril (boisson de réhydratation).

Principe du dosage

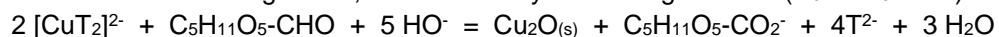
La liqueur de Fehling est préparée au dernier moment par mélange des deux solutions suivantes :

- solution de sulfate de cuivre CuSO_4 très légèrement acidifiée pour favoriser la dissolution.
- solution de tartrate double de sodium et de potassium en milieu fortement basique (l'ion tartrate sera noté T^{2-}).

Le mélange permet de former l'ion complexe $[\text{CuT}_2]^{2-}$, de couleur bleue intense. Si la solution n'est pas rapidement utilisée, un précipité d'hydroxyde de cuivre apparaît (c'est pourquoi il faut la préparer au dernier moment).

A chaud, en présence d'un réducteur, le cuivre(II) est réduit en cuivre(I), avec précipitation de la cuprite $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, solide rouge (stable uniquement en milieu basique).

Si le réducteur est le glucose, celui-ci est oxydé en ion gluconate ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{-CO}_2^-$) selon la réaction :



Il semble que ce ne soit pas la seule réaction qui se produise. Il est donc impossible de faire un dosage direct. Il faut faire un dosage par comparaison, c'est-à-dire doser le même volume de liqueur de Fehling par une solution titrée de glucose puis par la solution de concentration inconnue.

Manipulation

Préparer suffisamment de liqueur de Fehling pour réaliser tous les dosages en mélangeant des volumes égaux des deux solutions (mesurées à l'éprouvette).

Préparer un litre (fiolle jaugée) d'une solution de glucose de concentration $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (ne pas prendre une solution ancienne, les solutions de glucose ne se conservent pas bien).

($M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$)

Dissoudre un sachet d'Adiaril dans une fiolle jaugée de 1L (bien rincer le sachet). La concentration inconnue en glucose est noté C.

Prélever 10,00 mL (pipette jaugée) de la liqueur de Fehling, l'introduire dans un erlen puis porter à ébullition douce sous agitation (agitateur magnétique chauffant).

Dans une burette, introduire la solution de glucose titrée. La verser dans l'erlen en poursuivant le chauffage. Noter le volume équivalent (V_0) lorsque la solution est entièrement décolorée (la présence du précipité rouge rend cette opération délicate).

Recommencer la même opération en remplaçant la solution titrée par la solution d'Adiaril. Le volume équivalent vaut V.

Calculs

La quantité de matière en ions $[\text{CuT}_2]^{2-}$ est la même pour les deux dosages. Les quantités de glucose utilisées sont donc égales.

On a donc $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V$

En déduire la concentration en glucose dans la solution d'Adiaril et la masse de glucose contenue dans le sachet. Comparer avec les données de la boîte.

L'Adiaril contient également du saccharose. En présence de liqueur de Fehling, le test du saccharose est négatif ce qui prouve que dans ces conditions le saccharose n'est pas hydrolysé en glucose et fructose. Le dosage est donc valable (Pour hydrolyser le saccharose, il aurait fallu chauffer en présence d'un acide).

On peut de la même manière déterminer le pourcentage du glucose contenu dans le miel. Mettre au point le mode opératoire en supposant que le miel contient environ 40% en masse de glucose.