

## TP de chimie agrégation de physique 2022-2023 (TP 1 à 12)

Cette année, l'objectif des TP n'est plus seulement d'obtenir une valeur expérimentale (par exemple une concentration) ou un produit de synthèse (par exemple l'aspirine) mais aussi de réfléchir au mode opératoire suivi. Il faut en comprendre les différentes étapes afin de pouvoir les justifier lors des leçons.

Pour les dosages, il est fortement conseillé de faire la démarche permettant de prévoir la dilution éventuelle de la solution à doser, le volume d'échantillon à prélever connaissant la valeur approximative de la concentration de la solution à titrer et celle de la solution titrante.

Une analyse critique des valeurs expérimentales obtenues (concentrations, constantes d'équilibre...) est également attendue en recherchant les sources d'incertitudes et en effectuant éventuellement un calcul d'incertitude.

Pour beaucoup d'expériences, notamment celles relatives au secondaire, plusieurs références sont possibles. Vous pouvez choisir une autre référence que celle proposée à condition de vérifier que le mode opératoire sélectionné est correct. Pour les ouvrages du secondaire, ne pas oublier les anciennes éditions très riches expérimentalement. Mais il est indispensable de consulter les nouveaux programmes de 2<sup>nde</sup> (2019), 1<sup>ère</sup> (2019), Terminale (2020) et classes préparatoires (2021 et 2022) pour s'imprégner du nouvel état d'esprit de l'enseignement de la physique et de la chimie. Les expériences proposées peuvent être utilisées pour illustrer les différentes leçons de chimie au programme du concours de l'agrégation ou pour les présentations expérimentales au concours du Capes.

Avant ou après chaque TP, il peut être très profitable de rechercher dans quelles leçons les expériences réalisées peuvent être éventuellement réinvesties. Attention, une expérience peut être utilisée dans plusieurs leçons mais l'objectif n'est généralement pas le même. Il faut alors adapter le discours et l'exploitation de l'expérience à la démonstration souhaitée.

Le port de la blouse (non fournie) et des lunettes (fournies) est obligatoire pendant toute la séance de travaux pratiques. Pendant la séance, il faut être attentif à la sécurité et au traitement des déchets. En fin de séance, il faut nettoyer le matériel utilisé et laisser la paillasse propre.

**Les TP doivent être préparés : recherche et lecture attentive des modes opératoires des expériences proposées et préparation des éventuels calculs.**

## TP n° 1 : Différents types de dosages

### 1°) Dosages par étalonnage.

- conductimétrie : (Term S Hachette Ed. 2012 p 465 ou Mesplède Randon : Chimie générale et analytique)

Détermination de la concentration en chlorure de sodium du sérum physiologique.

**Données** : le sérum physiologique contient 0,9% de chlorure de sodium (pourcentage massique). La solution mère est à la concentration de  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On utilise des fioles de 50 mL.

- spectrophotométrie : dosage des ions permanganate dans l'eau de Dakin. (Cachau-Herreillat red-ox p 296).

On peut tracer le spectre de l'ion permanganate pour vérifier la longueur d'onde à laquelle il faut réaliser les mesures.

**Données** : l'eau de Dakin a une concentration en permanganate de potassium d'environ 10 mg.L<sup>-1</sup>. La solution mère est à la concentration de  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . On utilise des fioles de 10 mL.

### 2°) Dosage par titrage. (faire les calculs pour prévoir une éventuelle dilution et le volume à prélever)

- Dosage de la soude dans un déboucheur pour canalisation à l'aide d'un indicateur coloré. (Term S Hachette Ed. 2012 p 466 : à adapter car dosage conductimétrique proposé).

On pourra utiliser un logiciel de simulation pour déterminer l'indicateur coloré le plus adapté.

**Données** : L'étiquette indique que le pourcentage massique en hydroxyde de sodium est de 10%. La densité de la solution est  $d = 1,1$  (à vérifier). La solution titrante d'acide chlorhydrique a une concentration de  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Faire 3 essais par binôme. Pour chaque essai, calculer la concentration en soude dans le déboucheur. Mettre en commun les résultats obtenus. Calculer l'incertitude (de type A). En déduire l'incertitude élargie (avec  $k = 2$ ) et écrire le résultat sous la forme  $C_B = (... \pm ...) \text{ mol.L}^{-1}$ . Ce résultat est-il en accord avec la donnée de l'étiquette ?

## TP n° 2 : Acidobasicité

### 1°) Vérification de la loi $\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+])$ (Term Belin Ed. 2020 p 22)

- Par pH-métrie : mesurer le pH de plusieurs solutions d'acide nitrique de concentrations comprises entre  $10^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Retrouver la loi entre le pH et  $-\log ([\text{H}_3\text{O}^+])$ .

### 2°) Détermination de constantes d'acidité.

- Par pH-métrie : Détermination du  $pK_A$  du couple acide éthanoïque/éthanoate. (Term S Bordas Ed. 2012 p 329). Compléter l'expérience en traçant les courbes de distribution des formes acide et basique de l'indicateur.

- Par spectrophotométrie : détermination du  $pK_A$  d'un indicateur coloré (Daumarie : Florilège de chimie pratique p 103)

### **3°) Dosages par titrage.**

- dosage de l'acide éthanoïque contenu dans un vinaigre par suivi conductimétrique. (Cachau-Herreillat Acide-Base p 259).

**Données** : Le degré d'un vinaigre représente la masse d'acide éthanoïque contenue dans 100 g de vinaigre. L'étiquette indique 10%.  $M = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$ . La masse volumique du vinaigre est  $\rho = 1,02 \text{ g.cm}^{-3}$ . La solution titrante d'hydroxyde de sodium a une concentration de  $1,00.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Certains binômes feront le dosage en ajoutant pas ou peu d'eau avant de commencer l'ajout de soude. D'autres ajouteront un grand volume d'eau avant de commencer. Ceci afin de discuter des conditions d'obtention des segments de droite.

## **TP n° 3 : Précipitation**

### **1°) Expériences qualitatives.**

- Précipitation et redissolution des hydroxydes métalliques . (Cachau-Herreillat Acide-Base p 96)

Réaliser la même expérience en remplaçant la soude par de l'ammoniaque et présenter les résultats sous forme d'un tableau contenant les formules des hydroxydes et des complexes ainsi que leurs couleurs.

- Illustration du procédé Bayer. (Term S spécialité Belin **Ed. 2002** p 197 ; Term S spécialité Hachette Ed. 2012 p 135).

- Précipitation et redissolution des halogénures d'argent. (Le Maréchal : Chimie organique et minérale p 274).

### **2°) Expériences quantitatives :**

- Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr : application aux ions chlorure contenus dans le Vichy Saint Yorre. (Brénon Audat : Chimie inorganique et générale ; Le Maréchal : Chimie générale ; Term S spécialité Hachette ed. 2012 p 39)

- Détermination d'un  $K_s$  par conductimétrie : étude du sulfate de calcium. (Brénon Audat : Chimie inorganique et générale p 104 ; Le Maréchal : Chimie générale p 160 ; Girard p 243)

## TP n° 4 : Oxydoréduction

### 1°) Expériences qualitatives :

- Action d'une solution de nitrate d'argent sur un tortillon de cuivre. (1<sup>ère</sup> S Bordas Ed. 2012 p 149 - Sarrazin Verdaguer : L'oxydoréduction p 61)
- Action d'une solution de sulfate de cuivre sur du fer (limaille + clou) et sur du zinc. (1<sup>ère</sup> S Bordas Ed. 2012 p 149 - Sarrazin Verdaguer : L'oxydoréduction p 60).
- Comparaison du pouvoir oxydant des halogènes (voir document en fin de poly)

### 2°) Applications :

- Pile Daniell : mesure de la f.e.m. et tracé de la caractéristique. (Le Maréchal : Chimie générale ; Porteu de Buchère : L'épreuve orale du capes de chimie ; livres 1<sup>ère</sup> S ed. 2012 ; Girard p 64).

- Dosage indirect de l'hypochlorite de sodium contenu dans une eau de Javel commerciale ou dans l'eau de Dakin. (Cachau-Herreillat red-ox p 292 ; Mesplède - Randon : Chimie générale ; Le Maréchal : Chimie générale).

**Données :** L'étiquette de la bouteille d'eau de Javel commerciale indique un % de chlore actif de 2,6 (% de chlore actif = masse de dichlore utilisée pour fabriquer 100 g de solution). La densité de la solution sera prise égale à 1. La concentration de la solution d'iodure de potassium est de  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  et celle de la solution de thiosulfate de sodium est de  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ .  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- Dosage direct de l'eau oxygénée par le permanganate. (Cachau-Herreillat red-ox p 289)

**Données :** L'étiquette indique "eau oxygénée à 10 volumes" (1 litre de cette eau oxygénée peut libérer 10 L de dioxygène par réaction de dismutation dans les conditions normales de T et P). La concentration de la solution titrante de permanganate de potassium est de  $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## TP n° 5 : Potentiométrie à intensité nulle

### 1) Vérification de la loi de Nernst (électrode redox)

Etude de l'électrode  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (Cachau-Herreillat, redox, p 228). *Comment procéder pour réaliser un dosage des ions  $\text{Ag}^+$  par étalonnage ?*

### 2) Utilisation pour un dosage par titrage (électrode redox)

Dosage des ions chlorure dans un sérum physiologique (Brénon-Audat : Chimie inorganique et générale p 259 ; Cachau-Herreillat, redox, p 404) et détermination de  $K_s(\text{AgCl})$  (Brénon-Audat : Chimie inorganique et générale p 259).

**Données :** le sérum physiologique contient 0,9% de chlorure de sodium et la solution d'ions  $\text{Ag}^+$  est à la concentration de  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 3) Utilisation pour un dosage par étalonnage (électrode à membrane)

Etalonnage du pH-mètre. (Le Maréchal : Chimie générale). *Tracer la courbe  $ddp = f(pH)$  et l'utiliser pour déterminer le pH d'une solution d'acide acétique de concentration connue.*

## TP n° 6 : Des dosages plus complexes

### 1) Dosage pH-métrique d'un polyacide

Dosage de l'acide citrique contenu dans le jus de citron par suivi pH-métrique. (Cachau-Herreillat Acide-Base p 269)

**Données** : Le jus de citron contient entre 5 et 8 % d'acide citrique en masse. On supposera que la masse volumique du jus de citron est égale à celle de l'eau. La solution titrante d'hydroxyde de sodium est à la concentration de  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'acide citrique se comporte comme un triacide faible dans l'eau ( $pK_A$  égaux à 3,1 4,7 et 6,4.  $M = 192 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Etablir la formule littérale donnant le pourcentage massique en acide citrique ( $w$ ) puis faire l'application numérique. Calculer l'incertitude (de type B). En déduire l'incertitude élargie (avec  $k = 2$ ) et écrire le résultat sous la forme  $w = (\dots \pm \dots)\%$ . Ce résultat est-il en accord avec la valeur attendue ?

### 2) Dosages des 2 constituants d'un comprimé tamponné de vitamine C

Dosage de la vitamine C contenue dans un comprimé tamponné : dosage pH-métrique direct par la soude (Cachau, famille acide-base, p 249) et dosage indirect par iodométrie (Cachau, famille red-ox, p 302).

### 3) Dosage complexométrique d'ions métalliques

Détermination de la dureté d'une eau minérale : eau de Vittel (Term S spécialité Belin Ed. 2012 p 40; Mesplède Randon : Chimie générale)

Pourquoi ne faut-il pas utiliser une eau minérale trop riche en ions  $\text{HCO}_3^-$  ou en  $\text{CO}_2$  pour réaliser ce dosage ?

## TP n° 7 : Evolution et équilibre chimique - déplacements d'équilibre

### 1) Equilibre et constante d'équilibre

#### 1.1. Mise en évidence et détermination de la constante de formation de $[\text{FeSCN}]^{2+}$ par spectrophotométrie

(« une solution rouge-sang » Term S Nathan Spé PC 2021).

#### 1.2. Détermination de constantes d'équilibre

Les expériences suivantes ont déjà été vues et ne seront pas reprises lors de ce TP :

- $K_s(\text{CaSO}_4)$  par conductimétrie (voir TP 3)
- $K_a$  d'un indicateur coloré par pH-métrie et mesure d'absorbance (voir TP 2)
- $K_s(\text{AgCl})$  par potentiométrie (voir TP 5)

## **2) Evolution et équilibre chimique.**

Influence du pH sur la solubilité de Al(III) (Fosset p122 ou Mesplède et Randon p155).

La condition de précipitation sera testée en qq points judicieux du dosage.

## **3) Déplacement d'équilibres.**

**3.1. Thermochromie :**  $[\text{CoCl}_4]^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{Cl}^-$  (Fosset p 207)

**3.2. Influence de la dilution :**  $\text{Fe}^{2+} + \text{SCN}^- = [\text{FeSCN}]^{2+}$  (résultats de l'expérience 1.1))

## **3.3. Influence de l'élimination d'un produit**

Utilisation d'un Dean-Stark pour la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle (Hatier, Terminale Spé PC, 2020, p261)

## **TP n° 8 : Exemples de synthèses organiques 1**

**1) Réduction du groupement carbonyle :** réduction du benzyle (Blanchard : Chimie organique : p 303). **Diviser les quantités par 2.**

**2) Synthèse d'un médicament :** synthèse de l'aspirine (Le Maréchal, tome 2, p 151 ; Term S Hatier ed 2012 p 498, adapter les quantités à 2,5 g d'acide salicylique)

## **TP n° 9 : Alcènes et polymères**

### **1) Réactivité des alcènes.**

- Test de caractérisation des alcènes : addition du dibrome en solvant organique. (Mesplède Saluzzo : Chimie organique et minérale p 43)

- Bromation du stilbène. (Blanchard : Chimie organique p 87) **/4 les proportions indiquées**

- Oxydation par les ions  $\text{MnO}_4^-$  à différents pH (Brénon-Audat p 212)

- Isomérisation photochimique de l'acide maléique en acide fumarique (1ère S Bordas ed. 2011 p 46 ou 1ère S Hachette ed. 2011 p 98; Blanchard : Chimie organique p 99)

### **2) Polymérisation par polyaddition.**

- Polymérisation du styrène en solution, par voie radicalaire. (Blanchard : Chimie organique p 104 ; Le Maréchal : Chimie organique et inorganique p 111). Remplacer le méthanol et le benzène par des solvants plus appropriés.

### 3) Polymérisation par polycondensation.

- Synthèse d'un polyamide : le nylon 6,6. (Bayle vol.2 p 591, Le Maréchal : Chimie organique et inorganique p 120).

### 4) Polymère agrosourcé

- Modification de la structure de l'amidon avec ou sans glycérol (Chimie dans la maison p 329).

## TP n° 10 : Corrosion humide

### 1) Corrosion uniforme

- Mise en évidence de la corrosion du fer (Cachau-Herreillat : redox, p166 et 187). En tube à essai.  
- Détermination du potentiel de Flade du fer (Cachau-Herreillat : redox, p 268). Potentiostat Heito.

### 2) Corrosion différentielle

- Détermination du potentiel de corrosion du fer et du zinc dans  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$   
*Proposer un protocole. Que peut-on prévoir si on met en contact  $\text{Fe}_{(\text{s})}$  et  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  ?*

- Corrosion du fer en contact avec du zinc (ou Mg) ou du cuivre (Cachau-Herreillat : redox, p 171, Sarrazin-Verdaguer : L'oxydoréduction p 296) et influence des zones d'écrouissage. (Sarrazin-Verdaguer : L'oxydoréduction p 290).

*Les trois expériences peuvent être réalisées dans la même boîte de Pétri dans  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  gélifié.*

- Construction du diagramme d'Evans relatif au système Fe / Zn (Cachau-Herreillat : redox, p 271)

- Corrosion par aération différentielle (Cachau-Herreillat : redox, p 167 ; Sarrazin-Verdaguer : L'oxydoréduction p 291). Expérience de la goutte d'Evans.

### 3) Protection contre la corrosion

- cathodique du fer par courant imposé (Cachau-Herreillat : red-ox, p 174)

- anodisation de Al (Fosset : Chimie physique expérimentale p293 ; Le Maréchal : Chimie générale p 185 ; Cachau-Herreillat : red-ox p 182; Term S spé Hachette ed. 2012 p 137)

- par anode sacrificielle : cf corrosion galvanique.

Rq : Les expériences peuvent souvent être réalisées sous différentes formes : en tube à essai, en tube en U ou en boîte de Pétri, dans un gel d'agar-agar ou en

solution. Recette du gel d'agar-agar . (Sarrazin-Verdaguer : L'oxydoréduction p 290 ou Cachau-Herreillat : redox p 166)

<b>TP n° 11 : Examen de TP</b>
--------------------------------

<b>TP n° 12 : Construction et utilisation de diagrammes <math>E = f(\text{pH})</math> (Fe et Zn) (Se munir des diagrammes potentiel-pH du fer et du zinc)</b>
---

**1) Construction du diagramme  $E=f(\text{pH})$  du fer.** (Mesplède Saluzzo : Chimie organique et inorganique Ed. 2002 p 252-253)

On peut utiliser uniquement de la soude à 2,5 mol/L à condition de l'ajouter très progressivement surtout vers le milieu de l'expérience.

**2) Illustration du diagramme potentiel-pH du fer.** (Mesplède Randon : Chimie générale p 220)

- seul : Oxydation du fer par les ions ferriques; commentaires sur l'évolution du caractère oxydant/réducteur des ions en fonction du pH.
- superposé au diagramme de l'eau : Oxydation du fer par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Mesplède Randon p195)
- superposé à d'autres diagrammes : Oxydation des ions ferreux par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide, neutre et basique : préparer une solution de sulfate ferreux et la partager en trois parties. Dans la première, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ; dans la seconde, quelques gouttes de soude à 2,5 mol.L<sup>-1</sup> et rien dans la troisième. Ajouter du peroxyde d'hydrogène dans chacune des solutions. Justifier les observations à l'aide du diagramme potentiel-pH du fer (Mesplède Saluzzo p 294).
- Action d'une solution de sulfate de cuivre sur un clou et sur de la poudre de fer. (Sarrazin-Verdaguer p 60)).
- Réaction entre les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$  en fonction du pH. (Sarrazin-Verdaguer : L'oxydoréduction p 126)

**3) Illustration du diagramme potentiel-pH du zinc.**

Expériences illustrant l'hydrométallurgie du zinc. (Term S spécialité Belin ed. 2002 p 188 ou Belin ed. 2012 p 128 - complet + compléments Bup 770 janvier 95 p 111)

- Elimination des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Tester l'absence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans le filtrat et montrer la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Elimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par cémentation. Tester l'absence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le filtrat et la présence d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .



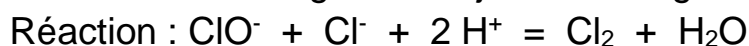
## Comparaison du pouvoir oxydant des dihalogènes (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub>)

Le dichlore (gaz) et le dibrome (liquide) sont volatils et toxiques. Il ne faut pas les utiliser sans précaution. On peut en fabriquer de petites quantités juste avant leur utilisation.

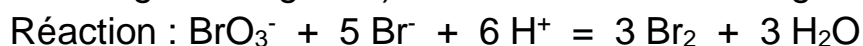
Toutes les expériences seront réalisées sous la hotte.

### Préparation

Dichlore : acidification (par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 mol.L<sup>-1</sup> goutte à goutte) d'une eau de javel : la solution devient légèrement jaune et un gaz apparaît (bulles).



Dibrome : mélange d'une solution de bromate de potassium (KBrO<sub>3</sub>) et d'une solution de bromure de potassium (KBr) en excès puis acidification (par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 mol.L<sup>-1</sup> goutte à goutte). La solution devient rouge.



Diode : prendre une solution de diiode (très peu soluble dans l'eau) dans l'iodure de potassium (KI) en excès : l'espèce majoritaire est l'ion triiodure (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) formé par la réaction quasi-totale entre I<sub>2</sub> et I<sup>-</sup>.

### Extraction par le cyclohexane (témoins)

Dans trois tubes à essais, verser un peu des solutions précédentes fraîchement préparées. Ajouter un peu de cyclohexane, boucher puis agiter pour extraire chaque dihalogène. Les couleurs de la phase organique (phase supérieure car  $\rho(\text{cyclo}) = 0,775 \text{ g.cm}^{-3}$ ) sont très différentes.

dichlore : jaune

dibrome : orange

diiode : violette

Remarque : dans le cyclohexane (solvant apolaire), il n'y a pas d'ion triiodure, mais seulement du diiode.

Conserver ces trois tubes à essais bouchés comme témoins.

### Comparaison du pouvoir oxydant

Dans chaque tube à essais introduire les réactifs suivants, agiter. Ajouter un peu de cyclohexane, agiter et observer la couleur de la phase organique.

- 1- Solution de dichlore + solution de bromure de potassium (KBr) en excès.
- 2- Solution de dichlore + solution d'iodure de potassium (KI) en excès.
- 3- Solution de dibrome + solution de chlorure de potassium (KCl) en excès.
- 4- Solution de dibrome + solution d'iodure de potassium (KI) en excès.

5- Solution de diiode + solution de chlorure de potassium (KCl) en excès.

6- Solution de diiode + solution de bromure de potassium (KBr) en excès.

Classer les trois dihalogènes du plus au moins oxydant (confirmer les conclusions en recherchant les potentiels standard).

### **Réduction des dihalogènes (traitement des déchets)**

En fin de manipulation réduire les dihalogènes par une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) jusqu'à décoloration complète de la solution.

Séparer la phase organique (cyclohexane) de la phase aqueuse puis jeter dans les bidons adaptés.