

Protocoles de chimie utiles

Agrégation physique chimie option physique 2022

Table des matières

Index	4
Ressources	9
I Manipulations illustratives	10
I.1 Acide-base	10
🔺 1 Échelle de pH avec une infusion de choux rouge	10
I.2 Oxydoréduction	11
🔺 2 Comparaison des propriétés redox des halogènes	11
🔺 3 Propriétés acidobasiques et redox des alcalins et des alcalino-terreux	12
🔺 4 Le caméléon oxydoréducteur	13
🔺 5 Électrolyse d'une solution de sulfate de sodium : le papillon bleu	13
🔺 6 Arbre de Diane	14
I.3 Précipitation et complexation	15
🔺 7 Autour de l'ion cuivre (II)	15
🔺 8 Thermochromie des sels de cobalt	16
I.4 Tests de caractérisation	17
🔺 9 Tests colorés de présence de cations métalliques	17
🔺 10 Tests de flamme	19
🔺 11 Tests caractéristiques de présence d'anions en chimie minérale .	20
🔺 12 Test des alcools (Lucas)	21
🔺 13 Test des carbonyles à la 2,4-DNPH	22
🔺 14 Tests spécifiques des aldéhydes	23
🔺 15 Tests d'identification des protéines (Biuret)	24
🔺 16 Test d'identification des peptides / amines (ninhydrine)	25
🔺 17 Test d'identification des lipides (Sudan III)	25

	⚠ 18	Identification des gaz de combustion	26
I.5		Solvants et solutés	27
	⚠ 19	Un cocktail chimique coloré	27
	⚠ 20	Illustration de la différence mélange homogène/hétérogène . . .	28
	⚠ 21	Transfert de phase du permanganate de potassium	29
	⚠ 22	Séparation d'un mélange de colorants dans un sirop de menthe .	30
I.6		Cinétique	30
	⚠ 23	Influence de la concentration sur la cinétique	30
	⚠ 24	Illustration de quelques types de catalyse	31
	⚠ 25	Corrosion différentielle - Blocage cinétique	32
	⚠ 26	Horloge chimique de Briggs–Rauscher	33
I.7		Thermochimie	34
	⚠ 27	Effet thermique de la dissolution	34
	⚠ 28	Expérience de la pluie d'or	35
	⚠ 29	Influence de la salaison sur la fusion de la glace	36

II Chimie des solutions 37

		Liste des titrages par méthodes et réaction support	37
II.1		Dosages colorimétriques par étalonnage	38
	⚠ 30	Dosage du bleu brillant dans le curaçao	38
	⚠ 31	Dosage des ions permanganate contenus dans une solution de Dakin	38
	⚠ 32	Dosage d'un produit phytosanitaire : la bouillie bordelaise . . .	39
II.2		Dosages conductimétriques par étalonnage	41
	⚠ 33	Dosage conductimétrique par étalonnage d'un sérum physiologique	41
II.3		Réactions acido-basiques	42
	⚠ 34	Détermination du pK_i d'un indicateur coloré	42
II.4		Titrages acido-basiques	44
	⚠ 35	Étalonnage de la soude au KHP	45
	⚠ 36	Titration d'une solution d'ammoniaque commerciale	46
	⚠ 37	Titration de l'acide éthanoïque dans le vinaigre	46
	⚠ 38	Dosage d'un acide aminé : la glycine	47
II.5		Réactions d'oxydoréduction	48
II.6		Titrages redox	49
	⚠ 39	Titration du fer dans un produit commercial	49
	⚠ 40	Titration des ions hypochlorite contenus dans un désinfectant : Dakin, eau de javel	50
II.7		Précipitation	51
	⚠ 41	Influence du pH sur la solubilité de l'acide benzoïque	51

	⚠ 42	Séparation sélective des ions Cu II et Fe III	51
II.8		Titration par précipitation	53
	⚠ 43	Titration conductimétrique d'un sérum physiologique	53
	⚠ 44	Étalonnage d'une solution de thiocyanate	53
	⚠ 45	Titration des ions halogénure dans le lait par la méthode de Charpentier– Volhard	54
II.9		Réactions de complexation	55
	⚠ 46	Détermination de la constante de formation de l'ion tétraammi- necuire(II)	55
II.10		Titration par complexation	56
	⚠ 47	Dureté de l'eau	56
III		Chimie générale	57
III.1		Cinétique	58
	⚠ 48	Réaction des ions iodures avec les ions peroxodisulfate	58
	⚠ 49	Influence de la température sur la vitesse réaction	59
III.2		Solvants et solutés	60
	⚠ 50	Constante de partage du diode entre le cyclohexane et l'eau	60
III.3		Neutralisations	61
	⚠ 51	Neutralisation d'acides/bases	61
	⚠ 52	Neutralisation d'oxydants forts	62
IV		Thermochimie	63
IV.1		Enthalpie standard	63
	⚠ 53	Chaleur de combustion	63
	⚠ 54	Chaleur de solvation	64
	⚠ 55	Chaleur de réaction acide base	65
IV.2		Diagrammes binaires	66
	⚠ 56	Courbes de réchauffement de mélanges eau/éthanol	66
	⚠ 57	Distillation	67
	⚠ 58	Courbe de refroidissement du mélange Sn/Pb	69
IV.3		Equilibres et évolutions	70
	⚠ 59	Complexes du cuivre — Influence de la température	70
	⚠ 60	Equilibre gazeux - Azote - Procédé de Haber-Bosch	71
V		Électrochimie	73
V.1		Diagrammes E-pH	73
	⚠ 61	Titration du d'oxygène dissous dans l'eau du réseau (méthode de Winkler)	73

V.2	Conversion d'énergie	75
⚠ 62	La pile Daniell : the best – the incontournable	75
⚠ 63	Electrolyse de l'eau	76
⚠ 64	Étude de l'accumulateur au plomb	77
V.3	Courbes intensité-potentiel	78
⚠ 65	Evolution des courbes intensité au cours d'un titrage	78
⚠ 66	Synthèse de l'eau de javel par électrolyse	79
V.4	Corrosion	80
⚠ 67	Corrosion du fer	80
VI	Chimie organique	82
VI.1	Substitutions nucléophiles	82
⚠ 68	Substitution nucléophile monomoléculaire	82
VI.2	Réactions sur les dérivés d'acide	84
⚠ 69	Déplacement d'équilibre (synthèse de l'ester de banane)	84
⚠ 70	Synthèse de l'aspirine	87
⚠ 71	Synthèse du paracétamol (Doliprane)	88
⚠ 72	Saponification de l'huile d'olive	90
VI.3	Réaction sur les H en α	91
⚠ 73	Synthèse de l'arôme de cannelle	91
⚠ 74	Synthèse d'une molécule colorée : l'indigo	92
⚠ 75	Coloration d'un tissu à l'indigo	93
VI.4	Synthèses diverses	94
⚠ 76	Hydro-halogénéation régiosélective	94
VI.5	Extractions	96
⚠ 77	Extraction du pigment rouge de paprika	96
⚠ 78	Extraction d'une huile essentielle par hydrodistillation	97
VI.6	Polymères	98
⚠ 79	Synthèse du nylon-6,10	98
VI.7	Isomérisations	99
⚠ 80	Isomérisation et CCM de l'azobenzène par réaction photochimique	99
VI.8	Biochimie	100
⚠ 81	Les propriétés chimique de la vitamine C	100
⚠ 82	Hydrolyse de l'amidon	101
⚠ 83	Hydrolyse de la caséine	102
⚠ 84	Extraction de la caséine du lait	103
⚠ 85	Dégradation de l'ovalbumine	104
	Bibliographie	105

Index

- accumulateur, 77
- acide, 61
- acide acétylsalicylique, 87
- acide aminé, 25, 47
- acide faible, 47
- acide gras, 90
- acide-base, 10, 12, **42**, 45–47, 64, 65
- acquisition numérique, 77
- alcalino-terreux, 12
- alcalins, 12
- alcools (test), 21
- aldolisation, 91, 92
- aldéhyde, 91, 92
- aldéhydes (test), 22, 23
- amide, 88
- amidification, 88
- amidon, 101
- amine, 88
- ammoniaque, 46
- analyse thermique, 66, 69
- anhydride, 88
- anode sacrificielle, 80
- arbre de diane, 14
- argent, 14
- arome, 84
- athermique, 34
- azote, 71
- azéotrope, 66, 67

- banane, 84
- base, 61
- biomolécule, 24, 25, 100–104
- biuret, 102
- blocage cinétique, 32
- bouillie bordelaise, 39

- calorimétrie, 63, 65
- caséine, 102, 103
- catalyse
 - enzymatique, 31
 - homogène, 31
 - hétérogène, 31
- CCM, 87, 88, 94, 96
- chauffage à reflux, 87
- choux rouge, 10
- chromatographie colonne, 30
- cinétique, **30**, 30, 31, **58**, 58, 59
- cobalt, 16
- colonne de Vigreux, 67
- coloration, 93
- colorimétrie, 39
- combustion, 26, 63
- complexation, 16, 17, **55**, 56
- complexes, 15, 55, 70
- conductimétrie, 47
- conductivité corrigée, 48
- constante d'acidité, 42, 45, 46
- constante d'équilibre, 64
- constante de Faraday, 76
- constante de formation, 55
- constante de partage, 60
- corrosion, 32
- corrosion humide, 80
- couleur, 10, 11, 13, 17, 19, 20, 27, 29, 30, 45, 46, 60, 92, 93
- couleurs, 16
- courbes intensité-potentiel, 76, **78**, 78, 79
- crotonisation, 91
- cuivre, 14, 15, 39, 51, 55, 70, 75
- cétones (test), 22

Dakin, 50
 Daniell (pile), 75
 Dean-Stark, 84
 diagramme binaire, **66**
 liquide-vapeur, 66, 67
 solide-liquide, 69
 diagramme E-pH, **73**, 73
 diiode, 62
 dilution, 38
 dioxyde de carbone, 26
 dioxygène, 73
 dissolution, 64
 distillation, 97
 fractionnée, 67, 94
 simple, 67
 DNPH, 22
 dosage, 39, 50
 colorimétrique, 38
 conductimétrique, 41
 par titrage, *voir* titrage
 par étalonnage, 38, 41
 dureté de l'eau, 56
 dégradation, 104
 déplacement d'équilibre, 84
 désinfectant, 50

 E, 99
 eau, 26
 eau de javel, 50, 79
 EDTA, 56
 électrolyse, 76
 endothermique, 34
 enthalpie, 34, 63–65
 entropie, 64
 enzyme, 31
 ester, 84, 87, 90
 estérification, 84, 87
 eutectique, 36, 69
 exothermique, 34

 extraction, 51, **96**, 96, 103
 extraction liquide-liquide, 91

 fer, 49, 51, 80
 filtrage Buchner, 92, 96
 flamme (test), 19

 gaz , 71
 Gran (graphe méthode), 48

 halogènes, 11, 20, 54, 94
 halogénéation, 94
 horloge chimique, 33
 huile d'olive, 90
 huile essentielle, 97
 hydro-halogénéation, 94
 hydrodistillation, 97
 hydrolyse, 101, 102
 hydrometallurgie, 51
 hétéroazéotrope, 97

 indicateur coloré, 42, **44**, 45, 46
 zones de virage, 44
 indicateur de fin de réaction, 53, 54
 indigo, 92, 93
 influence du pH, 51
 invariance du pK_a , 42
 ions, 51
 isomérisation, 99
 isomérisations, **99**

 K_a , *voir* constante d'acidité
 K_s , *voir* produit de solubilité

 lait, 54
 lipides, 25
 liqueur de Fehling, 23
 liquide, 36
 loi de Vant Hoof (cinétique), 59

 manganèse, 62
 micro-ondes, 84

miroir d'argent, 23
 miscibilité, 28
 mélange homogène, 28
 mélange hétérogène, 28
 métaux, 51, 80
 méthode de Bunsen, 50
 méthode de Charpentier–Volhard, 54
 méthode de Gran, 48
 méthode de Winkler, 73

 navet, 31
 neutralisation, 61, 62
 ninhydrine, 25
 nitrate d'argent, 14
 nylon, 98

 optimisation, 84, 91, 94
 ovalbumine, 104
 oxydant, 62
 oxydoréduction, 11–14, 30, 38, **48**, 49, 50, 55, 58, 59, 75, 76, 80

 paprika, 96
 paracétamol, 88
 peptides, 25
 permanganate, 38, 49, 100
 pH, 10, 47, 51
 photographie, 20
 pigment, 92, 93, 96
 pile, 75
 pile Daniell, 75
 pK_a , voir constante d'acidité
 pK_i , voir constante d'acidité
 pK_s , voir produit de solubilité
 plomb, 77
 point isobestique, 42
 polyacide, 47
 polymère, **98**, 98
 polymérisation, 98
 polypeptides, 24, 25

 précipitation, 17
 produit alimentaire, 10, 38, 46, 84, 96, 100–104
 produit de la santé, 41, 49, 53
 produit du quotidien, 38, 41, 46, 49, 53, 96, 98
 produits alimentaires, 54, 90
 produits de la santé, 38, 87, 88
 produits du quotidien, 38, 90
 protéine, 24, 102–104
 précipitation, 15, 20, **51**, 51, 53
 précipitation sélective, 51
 pureté, 87

 racémique, 94
 rendement, 84, 87, 91, 94
 rendement faradique, 76
 réactif de Schiff, 23
 réactif de Tollens, 23
 réaction oscillante, 33
 réaction photochimique, 99
 régiosélectivité, 94

 sapofinication, 90
 serum physiologique, 41, 53
 solide, 87
 solubilisation, 25
 solubilité, 27, 29, 35, 60, 64
 solvants, 27
 soude, 45
 spectrométrie UV-Visible, 42
 spectrophotométrie UV-Visible, 42
 spectrophotométrie UV-visible, 38, 58, 60, 92
 substitution, 82
 substitution nucléophile, **82**
 sucre complexe, 101
 surtension, 79
 synthèse, **82**, 82, 84, 87, 88, 91, 92, 94
 synthèse inorganique, 79

sécurité, 61, 62
 sélectivité, 88
 séparation, 30
 séparation sélective, 51

 tableau périodique, 11, 12
 Température, 70, 71
 température, 35, 59
 test, **17**, 17, 24–26
 test de flamme, 19
 test de Lucas, 21
 test du Biuret, 24
 test ions, 20
 thermochimie, **63**
 thermochromie, 16
 titrage, **37**
 acido-basique, 45–47
 colorimétrie, 50
 colorimétrie, 45, 46, 49, 53, 54, 56,
 73
 conductimétrique, 47, 53
 en retour, 54, 73
 oxydoréducteur, 50
 par complexation, 56
 par précipitation, 53, 54
 pH-métrique, 47
 potentiométrique, 78
 redox, 49, 73, 78
 titrage en retour, 50
 titrage indirect, 50
 traitement des déchets, 61
 transfert de phase, 29


 Van't Hoff, 70, 71
 Vant Hoff (loi de), 59
 vitamine, 100
 vitesse de réaction, 59

 zinc, 75

 échelle de teinte, 38

 électrolyse, 13, 79
 énantiomère, 94
 énergie électrique, 77
 énone, 91
 équilibre, 70
 étalonnage, 38, 39, 41
 de la soude, 45

Ressources utiles

- ▷ **Pour faire les étiquettes de produits chimiques :**
<https://www.etiquette.scienceamusante.net/sgh/index.php>
 - ▷ Pour faire des schémas d'expériences :
<https://chemix.org/>
 - ▷ Pour dessiner des molécules : <https://marvinjs-demo.chemaxon.com/latest/demo.html>
 - ▷ Pour avoir des infos de sécurité :
<https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox.html>
 - ▷ Pour simuler des spectres RMN :
<https://www.nmrdb.org/>
 - ▷ Pour visualiser des molécules dans l'espace : <https://www.chemtube3d.com/>
-  ELEMENT IMPOSE : visualiser une maille



I Manipulations illustratives

I.1 Acide-base

⚠ 1 Échelle de pH avec une infusion de choux rouge

Source : Cachau, *Acide-base*, 3 D.6 (p. 165) ;

Mots-clefs : acide-base, pH, choux rouge, couleur, produit alimentaire,

Produits :

- ▷ choux rouge
- ▷ acide chlorhydrique HCl (0,1 M et 1.10^{-4} M)
- ▷ soude NaOH (0,1 M et 1.10^{-3} M)

Matériel :

- ▷ 2 béchers assez grands
- ▷ 4 petits béchers
- ▷ 5 tubes à essai
- ▷ tige en verre
- ▷ entonnoir à liquide (en plastique)
- ▷ papier filtre
- ▷ ciseaux
- ▷ bouilloire
- ▷ plaque chauffante

Protocole ● En préparation

- ▷ Couper la feuille de choux en lamelles fines au fond d'un bécher
- ▷ Recouvrir d'eau chaude
- ▷ Faire chauffer à feu doux pendant environ 10 min pour faire infuser (ne pas faire bouillir)
- ▷ Filtrer dans le deuxième bécher
- ▷ Verser dans les tubes à essai environ 5 mL de solution :
 - tube 1 : Acide à 1 M
 - tube 2 : Acide à 1.10^{-4} M
 - tube 3 : Eau
 - tube 4 : Base à 1.10^{-3} M
 - tube 5 : Base à 1 M
- ▷ Ajouter quelques goutte de l'infusion de choux rouge

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Admirez le couleurs

I.2 Oxydoréduction

⚠ 2 Comparaison des propriétés redox des halogènes

Source : Cachau, *Redox*, 3 C.3 (p. 146) ; Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, 2014, pp. 132–333 ;

Mots-clefs : tableau périodique, oxydoréduction, halogènes, couleur,

Produits :

- ▷ chlorure de potassium KCl (0.1 M)
- ▷ bromure de potassium KBr (0.1 M)
- ▷ iodure de potassium KI (0.1 M)
- ▷ eau de chlore (concentrée, fraîche)
- ▷ solvant organique (cyclohexane, heptane ou à défaut pentane, hexane)
- ▷ thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_4$ (1 M)

Matériel :

- ▷ 6 petits béchers (100 mL)
- ▷ 1 gros bécher (300 mL)
- ▷ 2 gros tubes à essai
- ▷ bouchons adaptés aux tubes
- ▷ pipettes Pasteur

Protocole • En préparation

- ▷ Dans le gros tube à essai, sous hotte, mettre environ 1/3 de solvant organique et 1/6 d'eau de chlore (1/2 tube en tout)
- ▷ Agiter 2-3 fois avec le bouchon, dégazer régulièrement
- ▷ Le solvant organique prend une légère couleur jaune-vert (Cl_2)

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ Toujours sous hotte, verser successivement à la pipette Pasteur, en agitant avec bouchon et dégazant régulièrement :
 - ▷ $KBr \Rightarrow$ phase organique orange (Br_2)
 - ▷ $KI \Rightarrow$ phase organique rose (I_2)

Protocole • Traitement des déchets

- ▷ Traiter les dihalogénures formés (très oxydants) au thiosulfate dans le gros bécher poubelle avant de jeter le tout

Remarques

Pouvoir oxydant des halogènes : $Cl < Br < I$.

⚠ Attention : les gaz sont toxiques...

🧪 3 Propriétés acidobasiques et redox des alcalins et des alcalino-terreux

Source : Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, 2014, p. 126 ;

Mots-clefs : tableau périodique, alcalins, alcalino-terreux, oxydoréduction, acide-base,

Produits :

- ▷ phénolphtaléine (ou substitut)
- ▷ lithium élémentaire $\text{Li}_{(s)}$
- ▷ chaux vive $\text{CaO}_{(s)}$
- ▷ acide chlorhydrique HCl (0.1 M)
- ▷ soude NaOH (0.1 M)

Matériel :

- ▷ grand cristalliseur
- ▷ spatule et pinces
- ▷ scalpel ou couteau
- ▷ boîte de pétri avec papier buvard
- ▷ 3 tubes à essai avec bouchon
- ▷ papier absorbant

Protocole • En préparation

- ▷ *Première manipulation : lithium dans l'eau*

Remplir le cristalliseur d'eau et de quelques gouttes de phénolphtaléine

- ▷ *Seconde manipulation : chaux dans l'eau*

Préparer 3 tubes : HCl , eau, NaOH

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ *Première manipulation : lithium dans l'eau*

Après avoir bien séché les instruments avec un papier absorbant

Couper un petit bout de Li dans le pot avec le scalpel

Le récupérer avec la pince

Le mettre dans le petri pour absorber l'huile minérale

Mettre dans l'eau : ça devient rose

- ▷ *Seconde manipulation : chaux dans l'eau*

Mettre quelques gouttes de phénolphtaléine dans chaque tube

NaOH devient rose

Mettre CaO dans le tube avec l'eau \Rightarrow il devient rose

Remarques

Les alcalins / alcalino-terreux sont basiques, pouf dans l'eau

Pour les têtes brûlées : <https://youtu.be/uixxJtJPVXk?t=63>

4 Le caméléon oxydoréducteur

Source : Bermudez et al. ;

Mots-clefs : couleur, oxydoréduction,

Produits :

- ▷ permanganate de potassium concentré
- ▷ soude concentrée NaOH (2 M)
- ▷ glucose solide
- ▷ oxalate de sodium (concentré)

Matériel :

- ▷ un erlenmeyer de 250 mL
- ▷ une grande spatule
- ▷ une pipette pasteur

Protocole

- ▷ introduire 10 mL de soude et compléter à 100 mL d'eau distillée
- ▷ ajouter quelques goutte de permanganate de sorte que ce soit encore limpide
- ▷ ajouter 1 grosse spatule de glucose

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ neutralisation du permanganate avec des ions oxalate

Remarques

On observe les différents états d'oxydation du manganèse : permanganate MnO_4^- (VII, violet), manganate MnO_4^- (VI, vert), hypomanganate MnO_4^{2-} (V, bleu), dioxyde de manganèse MnO_2 (IV, noir), ions manganèse Mn^{2+} (II, jaune)

5 Électrolyse d'une solution de sulfate de sodium : le papillon bleu

Source : Cachau, *Redox*, 3 C.20 (pp.202–203) ;

Mots-clefs : oxydoréduction, électrolyse, couleur,

Produits :

- ▷ solution de sulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_4^{2-}$) à 0.2 M
- ▷ bleu de bromothymol
- ▷ acide sulfurique à env. 0.01 M
- ▷ soude à env. 0.01 M

Matériel :

- ▷ boîte de Pétri
- ▷ deux électrode de platine
- ▷ générateur à courant continu
- ▷ 2 pipettes pasteur

Protocole ● En préparation

- ▷ dans un bécher, verser la solution de sulfate de sodium et quelques gouttes de BBT

- ▷ la solution doit être verte, si ce n'est pas le cas, ajuster avec quelques gouttes d'acide ou de base
- ▷ verser dans la boîte de Pétri, ne pas hésiter à en mettre une bonne hauteur pour bien voir les couleurs

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ placer les électrodes de part et d'autre de la boîte de pétri
- ▷ allumer le générateur avec une tension de quelques volts
- ▷ observer le changement de couleur (jaune à l'anode où les ions H^+ sont consommés et bleu à la cathode où ils sont formés)
- ▷ À la fin, on peut mélanger la solution qui redevient verte

Remarques

Ici on effectue en réalité une électrolyse de l'eau, le sulfate de sodium servant à augmenter la conductivité de la solution

🔪 6 Arbre de Diane

Source : Nathan, *Physique-Chimie 1^{ère} spé*, 2019, chapitre 2 (p.44 – protocole), chapitre 3 (p.66 – jolie illustration) ;

Mots-clefs : oxydoréduction, cuivre, argent, nitrate d'argent, arbre de diane,

Produits :

- ▷ solution de nitrate d'argent à 0.05 M
- ▷ fil de cuivre

Matériel :

- ▷ 2 gros tubes à essai + bouchons troués (pour mettre le fil dedans)

Protocole ● En préparation

- ▷ verser le nitrate d'argent dans les tubes à essai
- ▷ en avance, plonger déjà un fil de cuivre dans l'un des deux (pour pouvoir présenter le résultat rapidement)

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ plonger le fil de cuivre dans le deuxième tube à essai

Remarques

- ▷ Il faudrait voir s'il est intéressant de tester la présence d'ion argent (en ajoutant quelques gouttes de KCl concentré) dans la solution après un certain temps pour discuter si la réaction est totale ou non.
- ▷ Il existe des variations avec d'autres espèces : l'arbre de Saturne, arbre de Jupiter...

I.3 Précipitation et complexation

7 Autour de l'ion cuivre (II)

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M66 (p.182–183) ;

Mots-clefs : cuivre, complexes, précipitation,

Produits :

- ▷ solution de sulfate de cuivre à 0.01 M
- ▷ acide chlorhydrique commerciale diluée 2 fois
- ▷ solution d'ammoniac commerciale diluée 2 fois
- ▷ pyridine (solution pure)

Matériel :

- ▷ béchers de 100 mL (5 ou 6)
- ▷ pipettes pasteur en plastique
- ▷ pipette pasteur en verre
- ⊗ éprouvette de 10 mL

Protocole • En préparation

- ▷ Manipulation sous hotte
- ▷ préparer des béchers avec les différentes solutions
- ▷ Tester le protocole (cf. en-dessous) pour s'assurer que ça marche avec les solutions qu'on a

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ Manipulation sous hotte
- ▷ verser 10 mL (à l'éprouvette) de la solution de sulfate de cuivre dans un bécher
- ▷ ajouter goutte à goutte l'acide chlorhydrique : on observe normalement un changement progressif du bleu vers le vert
- ▷ ajouter goutte à goutte l'ammoniac : on observe un retour vers la couleur bleu pâle, puis un précipité bleu foncé qui disparaît à la goutte suivante
- ▷ ajouter goutte à goutte la pyridine (pipette pasteur en verre) : on observe une coloration bleu violacée

Remarques

- ▷ Nous n'avions pas dilué deux fois les solutions commerciale donc on avait des solutions un peu trop concentrées
- ▷ Pour la réaction avec l'ammoniac, on était reparti du coup de la solution de sulfate de cuivre
- ▷ Nous la pyridine ça n'avait pas donné un résultat très probant à voir en ayant dilué les solutions commerciale avant

⚠ 8 Thermochromie des sels de cobalt

Source : Fosset, *Chimie Physique*, §4.2.11 (p. 207) ;

Mots-clefs : thermochromie, couleurs, complexation, cobalt,

Produits :

- ▷ chlorure de cobalt (II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$
- ▷ acétone
- ▷ acide chlorhydrique HCl (concentré)

Matériel :

- ▷ bain d'eau glacée
- ▷ bain d'eau bouillante
- ▷ 2 éprouvettes 50 mL
- ▷ 1 erlen 100 mL
- ▷ 3 tubes à essai

Protocole ● En préparation

- ▷ dans l'erlen, introduire 10 mL d'eau, 40 mL d'acétone et 1.19 g de CoCl_2
- ▷ répartir la solution violette obtenue dans 3 tubes

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ mettre deux tubes dans les bains d'eau bouillante et glacée
- ▷ la solution froide est rose ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, octaédrique), la chaude est bleue ($[\text{CoCl}_4]^{2-}$, tétraédrique)
- ▷ ajouter dans le tube froid HCl : ça devient bleu

Remarques

Cela montre $\Delta_o(\text{H}_2\text{O}) > \Delta_t(\text{Cl}^-)$

I.4 Tests de caractérisation

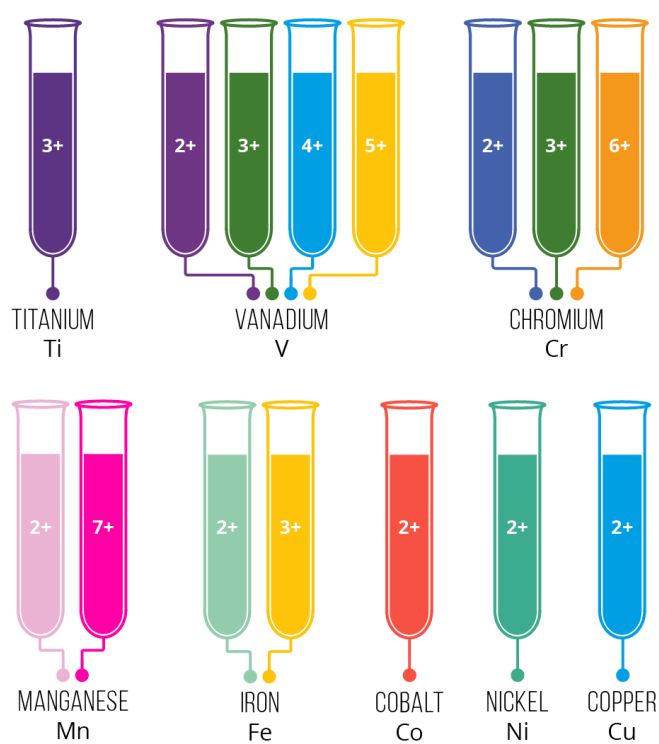
9 Tests colorés de présence de cations métalliques

Source : Cachau, *Acide-base*, 3 C.12 (p. 124) ;

Mots-clefs : test, précipitation, couleur, complexation,

1. Identification qualitative à la couleur

Source : Compoundchem : <https://www.compoundchem.com/2014/03/05/colours-of-transition-metal-ions-in-aqueous-solution/> ;



2. Précipitation sous forme d'hydroxydes

Source : Compoundchem : <https://www.compoundchem.com/2014/03/19/testing-for-cations-sodium-hydroxide-ammonia-precipitates/> ;

Produits :

- ▷ soude NaOH (0.1 M)
- ▷ tampon ammoniacal NH_3 (0.1 M)

Matériel :

- ▷ tube à essai

Protocole

- ▷ verser la solution test dans 4 tubes à essai puis ajouter :
 1. quelques gouttes de NaOH
 2. quelques mL de NaOH
 3. quelques gouttes de tampon amoniacal
 4. quelques mL de tampon amonialcal
- ▷ identifier :

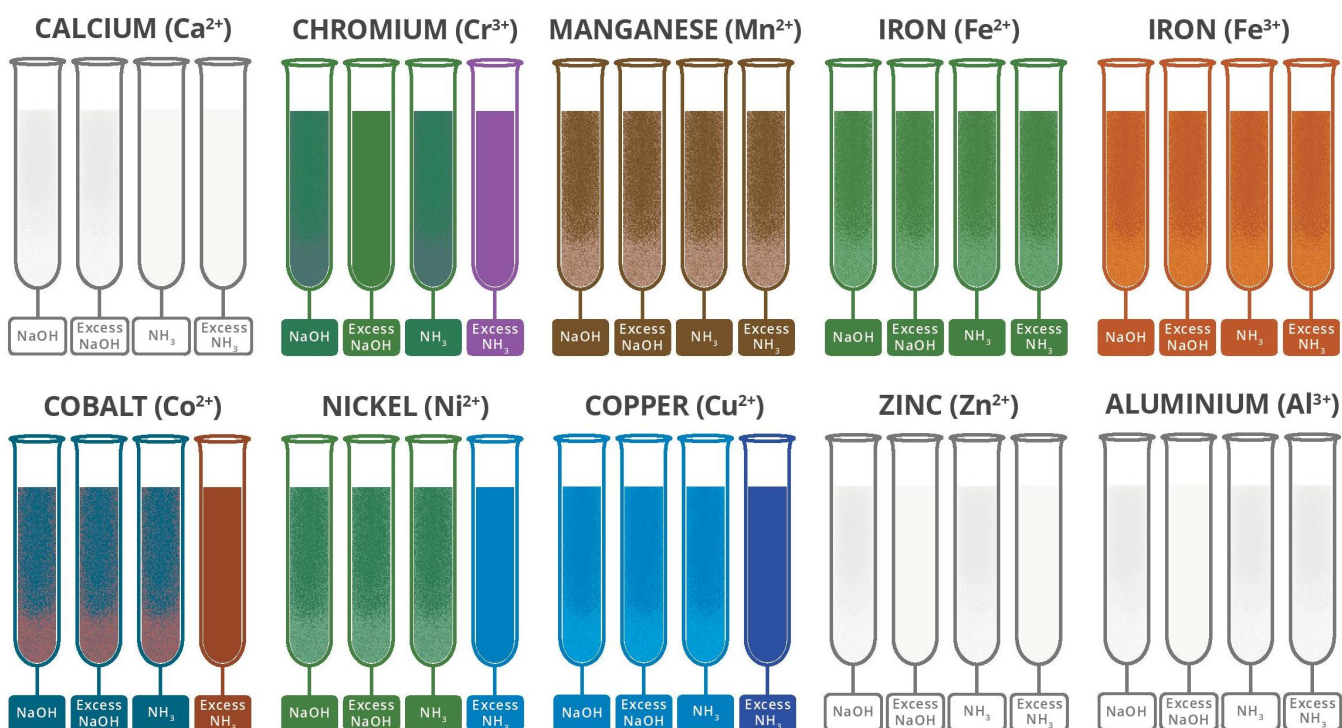


Tableau de synthèse :

Source : Cachau, *Acide-base*, 3 C.12 (p. 126) ;

3. Autres

Source : Le Maréchal, *Chimie Générale*, §3.1 (p.35) ; Ca^{2+} /oxalate, EDTA ; Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M1 (p.60) ;

🔥 10 Tests de flamme

Source : Cachau, *Acide-base*, 3 C.12 (p. 124) ; Compoundchem : <https://www.compoundchem.com/2014/02/06/metal-ion-flame-test-colours-chart/> ;

Mots-clefs : test de flamme, flamme (test), couleur,

Produits :

▷ solution à tester

Matériel :

▷ fil de platine
▷ bec bunsen
▷ pince en bois

Protocole

- ▷ Rincer le fil de platine à l'eau distillée puis le tremper dans la solution test.
- ▷ Passer le fil devant la flamme. Identifier :



🔪 11 Tests caractéristiques de présence d'anions en chimie minérale

Source : Le Maréchal, *Chimie Générale*, §3.1 (p.35) ;

Mots-clefs : couleur, test ions, précipitation, halogènes,

Test à l'eau de chaux (CO_2 , CO_3^{2-})

Produits : ▷ eau de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Matériel : ▷ tube à essai ▷ papier pH
--	--

Dans un tube à essai, ajouter 1mL d'eau de chaux à la solution test.

Précipité blanc $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CO}_2$, CO_3^{2-}

⚠ Attention : bien prendre le pH avant sinon $\text{Ca}(\text{OH})_2$ précipite et le test est faussé !

Test des ions sulfate (SO_4^{2-})

Produits : ▷ acide chlorhydrique HCl (6 M) ▷ chlorure de barium BaCl_2 (10 %)	Matériel : ▷ tube à essai ▷ baguette en verre
--	--

Dans un tube à essai, ajouter 1mL de solution test et quelques gouttes d'acide.

Porter à ébullition et agiter à la baguette. Ajouter quelques gouttes de barium.

Précipité blanc $\text{BaSO}_4 \Rightarrow (\text{SO}_4^{2-})$

⚠ Attention : bien acidifier avant sinon c'est BaCO_3 qui précipite !

Test des ions halogénure ($\text{X}^- \equiv \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-$)

Mots-clefs : photographie,	
Produits : ▷ acide nitrique HNO_3 (5 M) ▷ nitrate d'argent AgNO_3 (10 %)	Matériel : ▷ tube à essai ▷ baguette en verre

Dans un tube à essai, ajouter 1mL de solution test et quelques gouttes d'acide.

Porter à ébullition et agiter à la baguette. Ajouter 5-10 gouttes de nitrate d'argent.

Précipité blanc $\text{AgX} \Rightarrow \text{X}^-$

⚠ Attention : bien acidifier avant sinon c'est Ag_2CO_3 qui précipite !

Remarques

La précipitation des halogénures d'argent est le principe de fonctionnement des appareils argentiques.

12 Test des alcools (Lucas)

Source : Daumarie, *Florilège de chimie pratique*, §II.13 (p. 64) ;

Mots-clefs : alcools (test), test de Lucas,

Produits :

- ▷ acide chlorydrique HCl (37%)
- ▷ chlorure de zinc (II) anhydre $\text{ZnCl}_{2(s)}$
- ▷ glace
- ▷ alcools à tester : ($C < 6$)
 - butan-1-ol, butan-2-ol
 - 2-méthylpropan-2-ol

Matériel :

- ▷ 1 bécher 100 mL
- ▷ 6 tubes à essai
- ▷ 6 pipettes Pasteur
- ▷ 1 pipette jaugée 10 mL
- ▷ 1 pipette jaugée 2 mL
- ▷ 1 cristalliseur de glace
- ▷ agitateur magnétique + barreau

Protocole ● En préparation

- ▷ dans la glace, refroidir 10 mL d' HCl dans un bécher
- ▷ sous agitation, y ajouter ZnCl_2
- ▷ préparer 3 tubes à essai froids de 2 mL de ce réactif
- ▷ préparer 3 autres tubes contenant les alcools

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ ajouter 4 gouttes des alcools à tester
- ▷ les alcools primaires sont limpides
- ▷ les alcools secondaires se troublent un peu
- ▷ les alcools tertiaires se dissocient en deux phases

🔪 13 Test des carbonyles à la 2,4-DNPH

Source : Daumarie, *Florilège de chimie pratique*, §II.14 (p. 66) ;

Mots-clefs : aldéhydes (test), cétones (test), DNPH,

Produits :

- ▷ 2,4-DNPH
- ▷ éthanol
- ▷ acide sulfurique H_2SO_4 (98%)
- ▷ réactifs à tester :
 - actéone, benzaldéhyde
 - butan-1-ol

Matériel :

- ▷ 1 éprouvette de 100 mL
- ▷ 2 béchers de 100 mL
- ▷ 1 erlenmeyer de 125 mL
- ▷ 1 entonnoir + 1 filtre
- ▷ 3 tubes à essai
- ▷ agitateur magnétique + barreau
- ▷ sabot + spatule + balance

Protocole ● En préparation

- ▷ dans l'erlenmeyer, dissoudre 3g de DNPH dans 15 mL d'acide sulfurique, agiter
- ▷ ajouter 20 mL d'eau et 70 mL d'éthanol, laisser agiter
- ▷ filtrer le mélange et mettre 1 mL dans chaque tube

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ mettre une goutte par tube d'acétone, de benzaldéhyde et de butan-1-ol
- ▷ on observe un précipité orange pour l'acétone et le benzaldéhyde

14 Tests spécifiques des aldéhydes

Source : Blanchard, *Chimie organique*, §I.III.2.2 (p.51) ; Nathan, *Physique-Chimie 1^{ère} ST2S spé*, 2019, ch. 13 (p. 182) ;

Mots-clefs : aldéhydes (test), réactif de Tollens, réactif de Schiff, liqueur de Fehling, miroir d'argent,

Produits :

- ▷ liqueur de Fehling
 - S1 – CuSO_4
 - S2 – sel de Seignette (tartrate + soude)
- ▷ réactif de Tollens
 - S1 – nitrate d'argent
 - S2 – tampon ammoniacal
- ▷ réactif de Schiff
 - S1 – fuschia acide
 - S2 – bisulfite de sodium
- ▷ aldéhydes à tester
 - glucose (aldéhyde)
 - fructose (cétone)

Matériel :

- ▷ béchers
- ▷ éprouvettes graduées
- ▷ tubes à essai

Protocole ● En préparation

- ▷ mélanger les solutions S1 et S2 (au plus quelques heures avant de faire le test)

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ mettre quelques gouttes du test dans un tube à essai contenant la solution test
- ▷ (*pour Tollens et Fehling*) mettre au bain-marie (40 °C). Identifier :

	Couleur de base	Résultat positif (aldéhyde)	Résultat négatif (pas d'aldéhyde)
Liqueur de Fehling	Bleu foncé	Précipité rouge brique	Reste bleu foncé
Réactif de Tollens	Incolore	Miroir d'argent	Reste incolore
Réactif de Schiff	Incolore	Rose	Incolore

Remarques

⚠ Attention : le fructose réagit avec la liqueur de Fehling, car en milieu basique et en chauffant il peut se reconfigurer en glucose

15 Tests d'identification des protéines (Biuret)

Source : Terrien, *Chimie du petit déjeuner*, p. 64–65 ; Blanchard, *Chimie organique*, §II (p. 339) ;

Mots-clefs : test, test du Biuret, protéine, polypeptides, biomolécule,

Produits :

- ▷ protéines hydrolysées
- ▷ solution de soude NaOH à 3 mol/L
- ▷ solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à 0,15 mol/L
- ▷ alternativement : liqueur de Fehling
 - S1 – CuSO_4
 - S2 – sel de Seignette (tartrate + soude)

Matériel :

- ▷ béchers
- ▷ éprouvettes graduées
- ▷ tubes à essai

Protocole ● En préparation

- ▷ dans un premier tube à essai, introduire 5 gouttes d'hydrolysate et 10 gouttes de soude
- ▷ vérifier que le mélange est basique, rajouter de la soude si besoin
- ▷ dans un second tube à essai, ajouter de la caséine dissoute dans de l'eau distillée

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ ajouter 5 gouttes de sulfate de cuivre dans le tube à essai 1 et 2

	Couleur de base	Résultat positif (liaison peptidique)	Résultat négatif (pas de liaison)
Biuret	Incolore	Rose-violet	Bleu

Remarques

Marche bien si on vérifie bien la basicité du tube à essai. On peut utiliser de la liqueur de Fehling pour remplacer la solution de sulfate de cuivre.

L'avantage est qu'on peut ainsi mettre directement quelques gouttes du test

🔪 16 Test d'identification des peptides / amines (ninhydrine)

Source : Tarik ;

Mots-clefs : ninhydrine, test, peptides, polypeptides, acide aminé, biomolécule,

Produits :

- ▷ ninhydrine $C_9H_6O_4$
- ▷ biomolécules de test
glycine, albumine, caséine...

Matériel :

- ▷ tubes à essais
- ▷ béchers

Protocole ● En préparation

- ▷ ⚠ Attention : sous hotte
- ▷ dissoudre les protéines dans de l'eau et en introduire ~ 1 mL dans les tubes à essai

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ ⚠ Attention : sous hotte
- ▷ vaporiser quelques gouttes de ninhydrine \Rightarrow solution devient noire en présence de liaison peptidique

Protocole ● Traitement des déchets

▷

Remarques

🔪 17 Test d'identification des lipides (Sudan III)

Source : — ;

Mots-clefs : lipides, solubilisation,

Produits :

- ▷ Sudan III (solide ou dilué dans l'acétone ou l'éthanol)
- ▷ Huile
- ▷ Eau
- ▷ Produit à tester

Matériel :

- ▷ Tubes à essai

Protocole ● En préparation

- ▷ Préparer les tubes à essai témoin

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Faire le test : Ajouter au produit à tester quelques spatules de solide ou bien quelques gouttes de solution de Sudan III dilué dans l'acétone ou l'éthanol.

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ Le Sudan III n'est pas toxique (mais éviter le contact avec la peau / les yeux).

	Couleur de base	Résultat positif (présence de lipides)	Résultat négatif (pas de lipides)
Produit à tester	Incolore	Rouge	Incolore (solide rouge en suspension)

Remarques

Marche bien... Si on en met suffisamment pour bien colorer toute la solution ! Ne pas hésiter à mettre la dose (format généreux 18 kg).

18 Identification des gaz de combustion

Source : adaptation de ; Le Maréchal, *Chimie Générale*, pp.254-257 ;

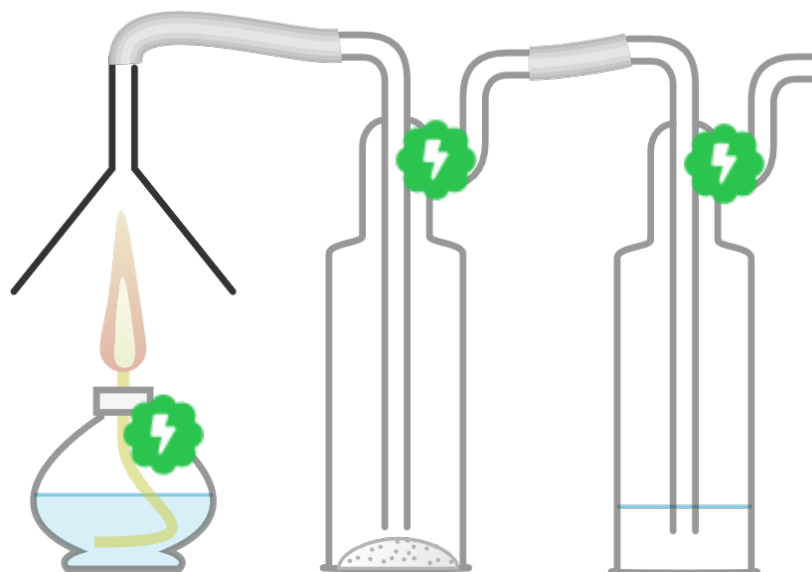
Mots-clefs : combustion, dioxyde de carbone, eau, test,

Produits :

- ▷ éthanol
- ▷ eau de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$
- ▷ sulfate de cuivre anhydre $\text{CuSO}_{4(\text{s})}$

Matériel :

- ▷ lampe à éthanol + allumettes
- ▷ support
- ▷ balance
- ▷ pince en bois
- ▷ entonnoir
- ▷ 2 flacons laveurs + tubes à gaz



Protocole ● En préparation

- ▷ placer au dessus de la lampe un entonnoir relié par un tube à gaz à un flacon laveur dans lequel il y a du sulfate de cuivre
- ▷ relier le flacon laveur à un autre flacon laveur rempli d'eau de chaux

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ allumer la lampe
- ▷ le sulfate de cuivre devient bleu $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- ▷ l'eau de chaux se trouble $\Rightarrow \text{CO}_2$

I.5 Solvants et solutés

🔪 19 Un cocktail chimique coloré

Source : Nathan, *Physique-Chimie 1^{ère} spé*, 2019, p.114 ;

Mots-clefs : couleur, solubilité, solvants,

Produits :

- ▷ dichlorométhane CH_2Cl_2
- ▷ acétate d'éthyle
- ▷ iode $\text{I}_{2(s)} \Rightarrow$ Sous hotte!!
- ▷ sulfate de cuivre $\text{CuSO}_{4(s)}$
- ▷ thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (1 M)

Matériel :

- ▷ 3 béchers
- ▷ 1 éprouvette de 100mL
- ▷ 2 spatules
- ▷ 2 coupelles

Protocole • En préparation

- ▷ Verser dans éprouvette environ 15-20 mL de chaque solvant : dichlorométhane, eau et acétate d'éthyle

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ Ajouter doucement le sulfate de cuivre, remuer avec la spatule : le sulfate de cuivre se solubilise uniquement dans la phase aqueuse
- ▷ Ajouter quelques cristaux d'iode, remuer avec la spatule : le diiode se solubilise uniquement dans les phases organiques
- ▷ Admirer le beau cocktail! (mais éviter de le boire xP)

Protocole • Traitement des déchets

- ▷ Traiter le diiode au thiosulfate dans le gros bécher poubelle avant de jeter le tout

Remarques

- ▷ Petite touche de Yum : on ajoute une solution avec des ions iodure ce qui permet de solubiliser le diiode dans la phase aqueuse (attention avec une solution de KI ça fait des trucs chelous!)
- ▷ On peut faire les deux dissolutions dans deux éprouvettes différentes

🔪 20 Illustration de la différence mélange homogène/hétérogène

Mots-clefs : miscibilité, mélange homogène, mélange hétérogène,

Produits :

- ▷ huile
- ▷ sirop
- ▷ eau distillée

Matériel :

- ▷ 2 tubes à essai
- ▷ bouchons pour les tubes

Protocole • En préparation

- ▷ verser l'huile et le sirop dans les tubes à essai

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ ajouter de l'eau dans les deux tubes
- ▷ agiter vigoureusement

🔪 21 Transfert de phase du permanganate de potassium

Source : Fosset, *Chimie Physique*, §7.2.2 (p. 376) ;

Mots-clefs : transfert de phase, couleur, solubilité,

Produits :

- ▷ chlorure de tétrabutylamonium (TBACl)
- ▷ permanganate de potassium KMnO_4 (10^{-2} M)
- ▷ toluène
- ▷ chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$
- ▷ oxalate de sodium (concentré)

Matériel :

- ▷ erlenmeyer 100 mL
- ▷ bouchon
- ▷ sabot + spatule + balance
- ▷ bécher 100 mL

Protocole ● Rapide illustratif

- ▷ dans un grand erlenmeyer mettre 20 mL de la solution de KMnO_4 et 20 mL de toluène
- ▷ secouer \Rightarrow rien ne se passe
- ▷ ajouter du TBACl (~ 5 g) et 25g de chlorure de sodium
- ▷ secouer \Rightarrow la phase organique devient rose

Variante quantitative

cf. biblio

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ neutralisation du permanganate avec des ions oxalate

Remarques

Le TBACl joue le rôle d'agent de transfert de phase : c'est un tensioactif qui fait passer les ions permanganate en phase organique

🧪 22 Séparation d'un mélange de colorants dans un sirop de menthe

Source : Bernard, *Technique expérimentale*, §26, p. 149 ;

Mots-clefs : chromatographie colonne, couleur, séparation,

Produits :

- ▷ mélange de colorants bleu / jaune
- ▷ éthanol
- ▷ chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$
- ▷ silice solide
- ▷ sable Fontainebleau
- ▷ plaques CCM

Matériel :

- ▷ cuve chromato + couvercle
- ▷ colonne de chromatographie
- ▷ capillaires
- ▷ pipette Pasteur en verre

Protocole • Préparation des éluants

- ▷ Éluant 1 (pour le jaune) : 90% d'eau salée + 10% d'éthanol
- ▷ Éluant 2 (pour le vert) : 50% d'eau salée + 50% d'éthanol

Protocole

- ▷ Faire la colonne avec de l'eau légèrement salée : cf. biblio
- ▷ Faire passer le colorant 1 puis changer d'éluant pour de l'éthanol

Remarques

Variante dans une pipette Pasteur en verre pour la mettre au niveau STL

I.6 Cinétique

Voir aussi 🧪 4

🧪 23 Influence de la concentration sur la cinétique

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M79 (pp. 199–203) ;

Mots-clefs : cinétique, couleur, oxydoréduction,

Produits :

- ▷ iodure de potassium KI (1 M)
- ▷ peroxodisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10^{-3} M)

Matériel :

- ▷ tubes à essai + bouchon
- ▷ 2 béchers 100 mL pour les solutions
- ▷ fiole jaugée de 10 mL
- ▷ pipette jaugée de 5 mL
- ▷ 2 éprouvettes de 10 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ diluer deux fois la solution de peroxodisulfate
- ▷ dans deux tubes à essai verser quelques mL de solution d'iodure de potassium (même quantité dans les deux)
- ▷ préparer dans les deux éprouvettes :
 - 2 mL de la solution de peroxodisulfate non-diluée
 - 4 mL de la solution diluée

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ verser le contenu des éprouvettes dans les tubes à essai
- ▷ boucher et agiter
- ▷ présenter les tubes à essai devant un fond blanc \Rightarrow une coloration jaune apparaît mais à une vitesse différente dans les deux tubes

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ La coloration jaune est dû à la formation de diiode. Celui-ci peut être neutralisé par ajout de thiosulfate

Remarques

Pour cette manip, il n'est pas essentiel de mettre des gants (le seul produit dangereux étant le diiode produit par la réaction (qui met un certain temps). Il faudrait cependant en mettre si on manipule les tubes ensuite une fois que la réaction est terminée.

24 Illustration de quelques types de catalyse

Source : contribution collective ;

Mots-clefs : cinétique, enzyme, navet, catalyse enzymatique, catalyse hétérogène, catalyse homogène,

Produits :

- ▷ racine de navet
- ▷ eau oxygénée H_2O_2
- ▷ solution contenant Fe^{3+} ex : alun ferrique
- ▷ plaque ou fil de platine

Matériel :

- ▷ 4 tubes à essai
- ▷ petite pincette
- ▷ couteau
- ▷ mortier + pilon
- ▷ filtre plissé + erlen
- ▷ bécher

Protocole ● En préparation

- ▷ couper finement et broyer le navet au mortier + pilon

- ▷ le mettre dans de l'eau distillée et agiter
- ▷ filtrer le mélange obtenu et récupérer le filtrat
- ▷ verser de l'eau oxygénée dans chaque tube

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ tube 1 : témoin \Rightarrow ça ne bulle pas
- ▷ tube 2 : verser quelques gouttes de fer (III) \Rightarrow des bulles apparaissent (cinétique homogène)
- ▷ tube 3 : placer le platine \Rightarrow des bulles apparaissent (cinétique hétérogène)
- ▷ tube 4 : verser la préparation de navet \Rightarrow des bulles apparaissent (cinétique enzymatique)

Remarques

Simple et efficace, mais reste difficile à rendre quantitative (le test de la flamme avec le gaz obtenu est pas pratique).

🔥 25 Corrosion différentielle - Blocage cinétique

Source : Riri :) p-e dans le cachau redox ? ;

Mots-clefs : corrosion, blocage cinétique,

Produits :

- ▷ électrode de plomb
- ▷ acide concentré (on peut prendre 0.5, 1 et 2 mol/L pour montrer que ça n'influence pas, mais pas besoin)
- ▷ fil, plaque ou électrode de platine

Matériel :

- ▷ 1 bécher

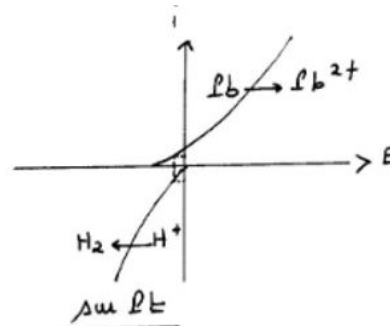
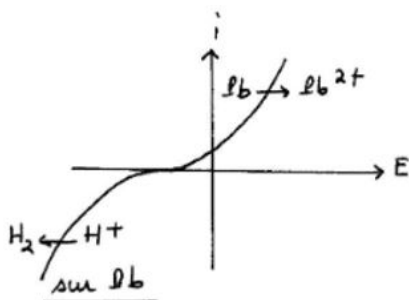
Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Remplir le bécher d'acide
- ▷ tremper le plomb dedans : rien ne se passe
- ▷ accoler le fil de platine à la plaque de plomb : apparition de bulles

Remarques :

- ▷ La réaction qui a lieu est la suivante : $\text{Pb}_{(s)} + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ = \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- ▷ $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.31\text{V}$ et $E(\text{H}^+/\text{H}_2) > -0.06\text{V}$ quelle que soit la concentration de la solution : avec le moyen mnémotechnique du gamma d'un point de vue thermodynamique, la réaction devrait avoir lieu.
- ▷ il y a donc blocage cinétique

- ▷ en approchant le platine, la surtension cathodique du système H^+/H_2 diminue : sur Pt elle est quasi nulle, sur Pb elle vaut au moins -0.3V
- ▷ expérience qualitative qui montre les problèmes qu'on peut rencontrer quand on met en contact deux métaux de natures différentes (ex. : canalisations à deux métaux)



⚠ 26 Horloge chimique de Briggs–Rauscher

Source : *Comment faire un spectacle de chimie ?*, pp.30–33 ;

Mots-clefs : réaction oscillante, horloge chimique,

Produits :

- ▷ Peroxyde d'hydrogène à 30 % ou eau oxygénée à 110 volumes
- ▷ Iodate de potassium KIO_3
- ▷ Acide sulfurique concentré à 95 %
- ▷ Acide malonique
- ▷ Sulfate de manganèse
- ▷ Thiodène (empois d'amidon)
- ▷ (Traitement des déchets) Thiosulfate de sodium

Matériel :

- ▷ Balance et spatule
- ▷ Agitateur magnétique chauffant
- ▷ Pipette graduée de 5 mL
- ▷ Propipette
- ▷ Éprouvette graduée de 50 mL
- ▷ 3 béchers de 100 mL
- ▷ 3 flacons bouchés de 50 mL
- ▷ Bécher de 200 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ Solution A1 : Dans un bécher de 100 mL, verser 40 mL d'eau, 0.2 mL d'acide sulfurique et 2.2 g d'iodate de potassium. Agiter et chauffer jusqu'à dissolution complète. Compléter jusque environ 50 mL avec de l'eau.
- ▷ Solution A2 : Dans un bécher de 100 mL, verser 20 mL d'eau oxygénée, compléter avec de l'eau jusque 50 mL.
- ▷ Solution A3 : Dans un bécher de 100 mL, dissoudre 0.8 g d'acide malonique, 0.16 g de sulfate de manganèse et (à peu près) 1 g de thodène dans 50 mL d'eau.
- ▷ Placer le bécher de 250 mL sur l'agitateur magnétique (froid).

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ Introduire un volume V de solution A1 et A2 dans le bécher, bien les mélanger quelques secondes en agitant doucement.
- ▷ Ajouter A3 et arrêter vite l'agitation dès qu'une couleur brun-orangé ou bleu apparaît. Les oscillations commencent

Protocole • Traitement des déchets

- ▷ Détruire l'iode formée avec du thiosulfate.

Remarques

Le proportions ont été divisées par 5 par rapport au protocole initial, qui prévoyait 1.5 L de solution...

Pour une réaction plus lente, avec un côté dépendance spatiale, on peut aussi faire la réaction classique de Belousov–Zhabotinsky (même livre, pages 61–64). Cette fois-ci les proportions sont plus raisonnables. Attention cependant car les auteurs ont une conception un peu particulière de la sécurité en laboratoire : l'étape comportant "un léger dégagement de brome" est à faire impérativement sous hotte.

I.7 Thermochimie

🔪 27 Effet thermique de la dissolution

Source : Le Maréchal, *Chimie Générale*, pp. 232-233 ;

Mots-clefs : enthalpie, endothermique, exothermique, athermique,

Produits :

- ▷ Pastille ou soude concentrée NaOH
- ▷ Sel solide NaCl
- ▷ Chlorure d'ammonium solide NH_4Cl

Matériel :

- ▷ 3 tubes à essai + support
- ▷ thermomètre

Protocole • En préparation

- ▷ Remplir les tubes avec ~ 3 cm d'eau
- ▷ Relever la température des tubes
- ▷ Pré-noter ce que l'on va mettre dans les tubes
- ▷ Prévoir des bouchons pour agiter

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ Ajouter 4-5 pastille s de soude dans un premier tube, agiter (ou soude concentrée)

- ▷ Ajouter une bonne spatule de sel dans la seconde, agiter
- ▷ Ajouter une spatulée de chlorure d'ammonium dans la troisième, agiter
- ▷ Relever la température dans les trois tubes
 - tube 1 : $\Delta_r H^\circ < 0$: exothermique, élévation de la température
 - tube 2 : $\Delta_r H^\circ = 0$: athermique, pas de variation de température
 - tube 3 : $\Delta_r H^\circ > 0$: endothermique, abaissement de la température

Remarques

Le protocole propose d'utiliser des pastilles de soude, mais ça marche aussi avec de la soude concentrée. Attention, avec la soude ça peut chauffer très fort et bouillir, il faut donc travailler sous hotte.

🔥 28 Expérience de la pluie d'or

Source : Le Maréchal, *Chimie Générale*, pp. 229-230 ;

Mots-clefs : solubilité, température,

Produits :

- ▷ Nitrate de plomb à 5 pourcents en masse PbNO_3
- ▷ Iodure de potassium à 5 pourcents en masse KI

Matériel :

- ▷ 2 pipettes graduées de 1mL ou micro-pipette de 1000mL
- ▷ Gros tube à essai
- ▷ éprouvette de 25mL
- ▷ pince pour le tube à essai
- ▷ bec bunsen ou lampe à alcool
- ▷ Glace et grand béccher ou crissalissoir pour tremper le tube à essai

Protocole ● En préparation

- ▷ Mélanger dans le tube à essai 1mL de chaque solution, une poudre jaune se forme
- ▷ Ajouter environ 20mL d'eau
- ▷ Chauffer le tube jusqu'à disparition de la poudre
- ▷ Si toute la poudre ne se dissout pas, rajouter de l'eau

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Refroidir le tube à essai dans de la glace, lorsque le solide commence à réapparaître, le sortir de la glace et admirer la "pluie d'or"

Remarques

Les quantités de produit et d'eau sont à respecter pour que l'expérience fonctionne correctement. Plus le tube à essai est large, plus l'effet est spectaculaire. Le refroidissement peut prendre quelques dizaines de seconde, juste le temps de commenter sur ce qu'il se passe.

29 Influence de la salaison sur la fusion de la glace

Mots-clefs : liquide, eutectique,	
Produits : ▷ eau distillée, glace, sel	Matériel : ▷ 1 cristalliseur ▷ 1 thermocouple avec affichage

Compétences expérimentales illustrables : Mesure d'une température

Protocole ● En préparation

- ▷ Remplir le cristalliseur d'eau distillée
- ▷ Prévoir de la glace et du sel

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Ajouter la glace dans l'eau liquide, mesurer la température ($T_f = 0^\circ \text{C}$)
- ▷ Ajouter du sel en bonne quantité, la température diminue

Remarques :

- ▷ Le mélange sel/eau a un palier eutectique avec $x_{\text{NaCl}} = 23\%$ et une température de -21°C .

II Chimie des solutions

Leçons correspondantes

- ▷ LC30 Dosages : réaliser un dosage par étalonnage [1ère spé]
- ▷ LC04 Acides et bases faibles : détermination d'une constante d'acidité [Tle spé]
- ▷ LC06 Chimie analytique quantitative et fiabilité : titrage par conductimétrie [Tle spé]
- ▷ LC35 Solubilité : extraire de manière sélective des ions d'un mélange [Tle STL spé SPCL]
- ▷ LC36 Oxydoréduction : réaliser un titrage dont la réaction support est une réaction d'oxydoréduction [Tle STL spé SPCL]
- ▷ LC42 Chimie et alimentation : doser une espèce chimique présente dans un produit phytosanitaire [1ère ST2S]
- ▷ LC44 Contrôle qualité : cas de l'air et de l'eau : réaliser le dosage d'une espèce ionique dans l'eau [Tle ST2S]
- ▷ LC47 Équilibre en solution aqueuse : déterminer expérimentalement la constante d'équilibre d'une réaction acide-base, de précipitation ou RedOx [MPSI]

Liste des titrages par méthodes et réaction support

	Acido-basique	Oxydoréducteur	Précipitation	Complexation
Colorimétrie	🔪 35 🔪 36 🔪 37	🔪 39 🔪 61 🔪 40	🔪 44 🔪 45	🔪 47
pH-métrie	🔪 38			
Conductimétrie	🔪 38		🔪 43	
Potentiométrie	—	🔪 65		

II.1 Dosages colorimétriques par étalonnage

⚠ 30 Dosage du bleu brillant dans le curaço

Source : *Physique-Chimie 1ere S*, Nathan 2011, p. 118 ;

Mots-clefs : dosage!par étalonnage, dosage!colorimétrique, étalonnage, échelle de teinte, spectrophotométrie UV-visible, dilution, produit alimentaire, produit du quotidien,

Produits :

- ▷ curaço contenant du E133
- ▷ bleu brillant E133 (10^{-5} M)

Matériel :

- ▷ 1 fiole jaugée de 100 mL
- ▷ 2 béchers de 50 mL
- ▷ 2 éprouvettes graduées de 10 mL OU 2 pipettes graduées de 10 mL
- ▷ 5 tubes à essai

Compétences expérimentales illustrables : Dilution, usage du spectro.

Protocole ● En préparation

- ▷ Réaliser l'échelle de teinte (cf. ref).
- ▷ ⚠ Attention : diluer le sirop 20 fois plutôt que 10 fois sinon il est trop concentré et ne rentre pas dans l'échelle

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Mesurer l'absorbance, en déduire la concentration.
- ▷ Éventuellement faire la dilution.
- ▷ Comparer la quantité à la DJA : 6 mg/kg/jour en Europe.

⚠ 31 Dosage des ions permanganate contenus dans une solution de Dakin

Source : Cachau, *Redox*, 3 F.11 (p. 395) ;

Mots-clefs : dosage!par étalonnage, dosage!colorimétrique, étalonnage, oxydoréduction, permanganate, produits de la santé, produits du quotidien,

Produits :

- ▷ Dakin ou permanganate officinal en sachet ou en comprimé dosés à 0,25 g de KMnO_4
- ▷ permanganate de potassium à $3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L (0,521 g/L)

Matériel :

Protocole ● En préparation

- ▷ si on utilise un sachet/comprimé de permanganate, il faut le dissoudre dans une fiole jaugée d'1 L avec de l'eau distillée
- ▷ préparation de la gamme d'étalonnage à partir de la solution mère à 0,33 mmol/L
 - dilution 8/10, 8 mL mère pour 10 mL au fille
 - dilution 6/10, 4/10, 2/10 et 1/10.
- ▷ mesure du spectre de la solution mère, repérage de λ_{max}
- ▷ mesure au spectro de l'absorbance des solutions filles

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ montrer une dilution à partir de la solution mère
- ▷ mesurer l'absorbance de la solution avec du Dakin
- ▷ lecture de la concentration de MnO_4^- à partir de la courbe d'étalonnage

🔪 32 Dosage d'un produit phytosanitaire : la bouillie bordelaise

Source : Nathan, *Physique-Chimie 1^{ère} spé*, 2019, (p.273) ;

Mots-clefs : bouillie bordelaise, dosage, étalonnage, cuivre, colorimétrie,

Produits :

- ▷ bouillie bordelaise commerciale (ici $c(Cu^{2+}) = 190g/L$)
- ▷ sulfate de cuivre anhydre
- ▷ pissette d'eau distillée/permutée
- ▷ ammoniacque

Matériel :

- ▷ pipettes jaugées (par ex de 5,0 ; 10,0 et 20,0 mL)
- ▷ fiole jaugée de 50 mL
- ▷ fiole jaugée de 1 L
- ▷ fiole jaugée de 200 ou 300 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ Préparer la solution à doser :
 - prendre la fiole jaugée de 1 L
 - y verser 10,0 mL du produit commercial
 - ajouter 120 mL d'ammoniacque pour "intensifier la couleur"
 - compléter au trait de jauge
 - rediluez cette solution par 5
- ▷ Préparer la solution mère :
 - préparer une solution à $c_0(Cu^{2+})=1,00g/L$ contenant de l'ammoniac (63 mL pour 1L de solution préparée)
 - il faut au strict minimum 150 mL de solution donc prévoir plus large : 200 ou 300 mL
- ▷ Préparer les solutions filles :

prendre la fiole jaugée de 50 mL

pour les 6 solutions filles, prélever respectivement : 10, 15, 20, 25, 30, 40 mL

remplir jusqu'au trait de jauge

▷ Créer la courbe d'étalonnage avec le spectrophotomètre :

trouvez le maximum d'absorption

relevez l'absorbance de chacune des solutions filles (et mère) à cette longueur d'onde

Protocole ● Pendant la leçon

▷ Relevez l'absorbance de la solution à doser à cette longueur d'onde

▷ Faire la conversion (ne pas oublier la dilution x5)

Remarques

Pour manipuler plus durant la leçon, on peut éventuellement rajouter la préparation de la solution à doser ou sa dilution, mais dans la leçon "chimie et alimentation", il y a beaucoup d'autres manipulations plus ou moins longues qui sont réalisables.

II.2 Dosages conductimétriques par étalonnage

⚠ 33 Dosage conductimétrique par étalonnage d'un sérum physiologique

Source : Hachette, *Physique-Chimie T^{ale}S*, 2012, p. 471 ;

Mots-clefs : dosage!conductimétrique, dosage!par étalonnage, étalonnage, produit du quotidien, produit de la santé, serum physiologique,

Produits :

- ▷ ampoule de sérum physiologique
- ▷ chlorure de sodium NaCl (2×10^{-2} M)

Matériel :

- ▷ fioles jaugées de 50 mL et 100 mL
- ▷ burette de 25 mL
- ▷ pipettes + poire
- ▷ béchers
- ▷ conductimètre

Compétences expérimentales illustrables : Mesure conductimétrique.

Protocole ● En préparation

- ▷ Faire la gamme d'étalonnage (cf. ref).

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Mesurer la conductivité du sérum et en déduire sa concentration en NaCl.

II.3 Réactions acido-basiques

- ▷ Titrage par pHmétrie ou indicateur coloré
- ▷ Détermination d'une constante d'acidité

34 Détermination du pK_i d'un indicateur coloré

Compétence expérimentale

Mettre en oeuvre un protocole expérimental pour montrer l'invariance du pK_a d'un couple acide/base par spectrophotométrie.

Source : Cachau, *Acide-base*, 3 D.2 (p. 132) ;

Mots-clefs : indicateur coloré, spectrométrie UV-Visible, spectrophotométrie UV-Visible, constante d'acidité, point isobestique, invariance du pK_a ,

Produits :

- ▷ bleu de bromothymol (dans l'éthanol)
- ▷ solutions tampon de 1, 8, 13

Matériel :

- ▷ spectromètre UV-visible + cuves
- ▷ 1 pipette de 5 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ préparer 3 cuves avec chaque tampon

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ réaliser les spectres

Remarques

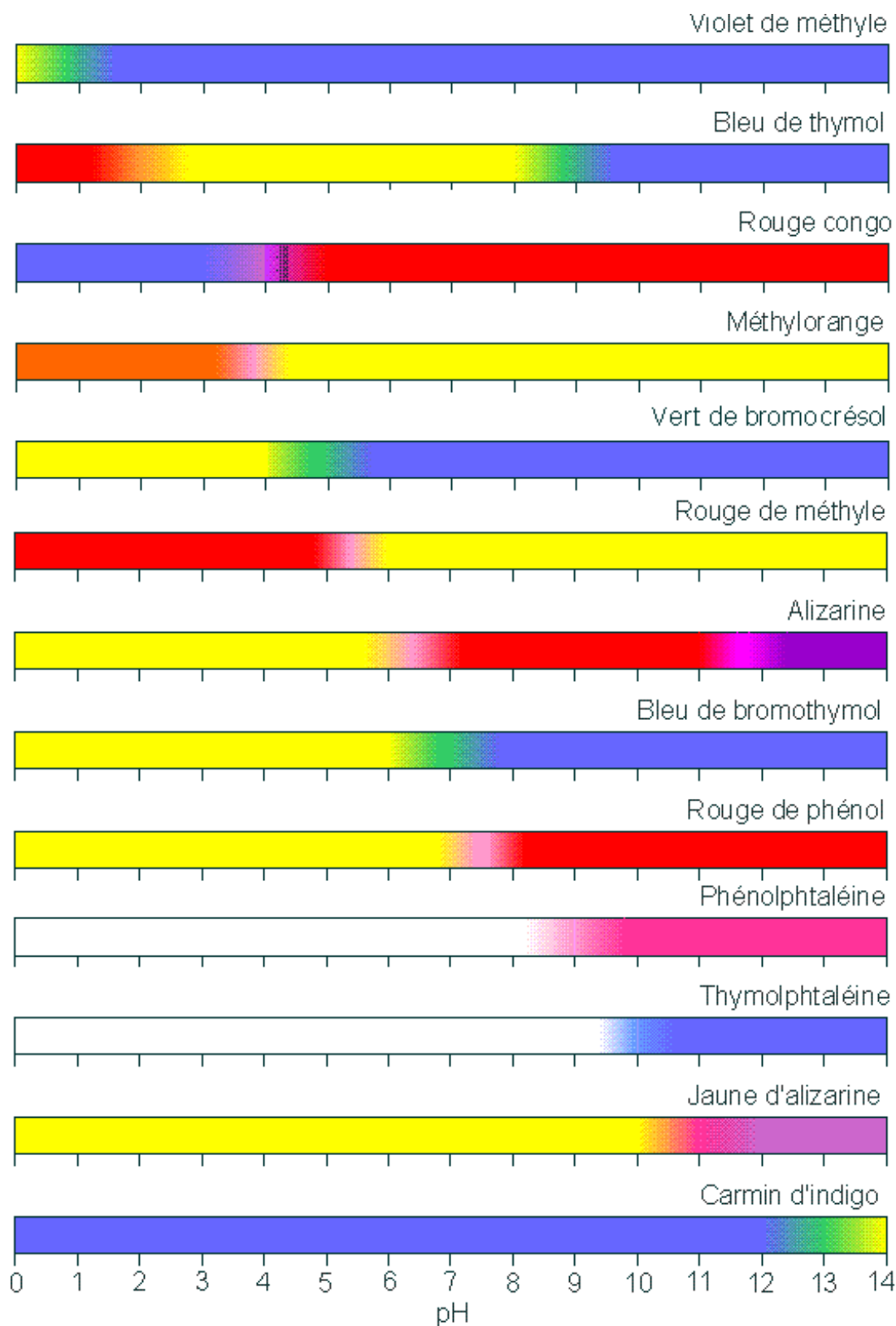
Il existe un point pour lequel les formes acide et basique et acide du BBT ont la même absorption molaire : le point isobestique.

Ajouter protocole : Dosage du Cu^{2+} dans la bouillie bordelaise par étalonnage (produit phytosanitaire)



II.4 Titrages acido-basiques

Zones de virages d'indicateurs usuels



🔪 35 Étalonnage de la soude au KHP

Source : Cachau, *Redox*, 3 B.1 (pp. 84–86) ;

Mots-clefs : étalonnage de la soude, soude, couleur, constante d'acidité, acide-base, titrage colorimétrique, titrage acido-basique, indicateur coloré,

Produits :

- ▷ hydrogénophthalate de potassium KHP / acide oxalique
- ▷ soude (~ 0.1 M)
- ▷ phénolphthaléine ou équivalent (BBP)

Matériel :

- ▷ burette + support
- ▷ agitateur magnétique + barreau
- ▷ erlenmeyer de 100 mL
- ▷ sabot de pesée + spatule
- ▷ balance
- ▷ 1 becher de 50 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ peser précisément 204.22 mg (1 mmol) de KHP et le dissoudre avec ~ 20 mL d'eau dans l'erlenmeyer avec de l'eau distillée
- ▷ ajouter de l'indicateur coloré
- ▷ remplir la burette de soude à titrer avec le bécher

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ titrer jusqu'au virage

Remarques

- ▷ Utilisation d'un solide non hygroscopique pour titrer la soude
- ▷ Le titrite est dans la burette !
- ▷ faire éventuellement une prise d'essai avant
- ▷ L'étalonnage de la soude se fait également avec de l'acide oxalique qui est un acide particulièrement stable

36 Titrage d'une solution d'ammoniaque commerciale

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M66.2 (p.183) ;

Mots-clefs : ammoniaque, couleur, acide-base, titrage!colorimétrique, titrage!acido-basique, indicateur coloré,

Produits :

- ▷ solution d'ammoniaque commerciale
- ▷ acide chlorhydrique à 0.1 M
- ▷ vert de bromocrésol

Matériel :

- ▷ burette + support
- ▷ agitateur magnétique + barreau
- ▷ erlenmeyer de 100 mL
- ▷ 1 becher de 50 mL
- ▷ 1 pipette jaugée de 5 mL
- ▷ 1 pipette jaugée de 10 mL
- ▷ 1 fiole jaugée de 500 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ diluer 100 fois la solution d'ammoniaque
- ▷ prélever 10 mL de la solution diluée et les verser dans l'erlen
- ▷ ajouter de l'indicateur coloré
- ▷ remplir la burette avec l'acide chlorhydrique

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ titrer jusqu'au virage (du bleu au jaune)

Remarques

37 Titrage de l'acide éthanoïque dans le vinaigre

Source : Le Maréchal, *Chimie Générale*, pp. 19–20 ;

Mots-clefs : titrage!colorimétrique, titrage!acido-basique, indicateur coloré, produit alimentaire, produit du quotidien, acide-base, constante d'acidité,

Produits :

- ▷ vinaigre (solution d'acide éthanoïque)
- ▷ soude à 0.1M
- ▷ indicateur coloré (bleu de thymol)

Matériel :

- ▷ pipette jaugée de 1mL
- ▷ erlenmeyer de 150mL
- ▷ burette
- ▷ bécher moyen (pour la poubelle)

Compétences expérimentales illustrables : Pipetage, titrage colorimétrique.

Protocole ● En préparation

- ▷ préparation de la solution titrée : prélever 1.0mL de vinaigre, les verser dans l'ermen, ajouter quelques mL d'eau distillée et quelques gouttes d'indicateur coloré
- ▷ rincer la burette à l'eau puis avec la soude, puis la remplir avec la solution de soude
- ▷ Faire un titrage rapide pour savoir l'OdG du volume équivalent.
- ▷ reremplir la burette avec la solution de soude

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ effectuer à nouveau la préparation de la solution titrée
- ▷ vérifier le zéro de la burette, le refaire si besoin
- ▷ Faire le titrage.

Remarques :

- ▷ Remplacer la phénolphthaléine (cancérogène) par le bleu de thymol (la zone de virage est à $\text{pH} \sim 8$).
- ▷ Peut également s'adapter en suivi pH-métrique, on peut alors repérer le pK_a de l'acide éthanoïque (4,8). Attention cependant pour tremper correctement les électrodes, il faut diluer la solution initiale or pour repérer le pK_a la concentration initiale ne doit pas être trop forte.

⚠ 38 Dosage d'un acide animé : la glycine

Source : Daumarie, *Florilège de chimie pratique*, §VI.7 (pp. 204–208) ;

Mots-clefs : acide-base, pH, acide aminé, conductimétrie, titrage!conductimétrie, titrage!pH-métrique, titrage!acido-basique, acide faible, polyacide,

Produits :

- ▷ acide chlorhydrique HCl (0.5 M)
- ▷ soude NaOH (0.1 M, fraîche précise)
- ▷ glycine neutre
- ▷ solution étalon conductimètre KCl à 0.1M
- ▷ solutions étalon pH-mètre tampons 4-7-10

Matériel :

- ▷ conductimètre
- ▷ fiole jaugée de 100mL
- ▷ pipette jaugée de 10mL + poire
- ▷ pipette jaugée de 20mL
- ▷ sabot de pesée + spatule + balance
- ▷ 1 grand bécher (électrodes)
- ▷ 3 bécher de 100mL
- ▷ burette + support
- ▷ agitateur magnétique + barreau
- ▷ pH-mètre + étalons
- ▷ électrode de verre
- ▷ conductimètre + étalon
- ▷ ECS

Protocole • En préparation

- ▷ étalonner la soude Δ 35
- ▷ dans la fiole, dissoudre 375 mg (0.05 mol/L) de glycine neutre dans 10,0 mL d'acide chlorhydrique à 0.5 M, compléter à 100 mL
- ▷ préparer la burette avec la solution de soude
- ▷ étalonner les pH et conductimètres

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ vérifier le zéro de la burette, le refaire si nécessaire
- ▷ geste technique : prélever $V_0 = 20$ mL de la solution de glycine et mettre dans le bécher
- ▷ compléter avec de l'eau distillée (pour tremper les électrodes)
⚠ Attention : mesurer le volume total dans le bécher pour les méthodes d'analyse
- ▷ effectuer simultanément les dosages conductimétrique et pH-métrique

Remarques

- ▷ La glycine possède deux acidités de pK_a respectifs 4.2 et 11.7, le titrage par conductimétrie à l'avantage de permettre de visualiser les deux (ici on a alors $V_{E1} \sim 10$ et $V_{E2} \sim 20$ mL)
- ▷ le suivi pH-métrique souffre de peu précision à cause du faible ΔpK_a
⚠ Attention : ici on ne veut pas trop diluer au départ pour ne pas rater la première acidité, donc on a pas des segments de droite parfaitement propre pour la conductivité

Variantes de méthodes d'analyse des titrages acido-basiques

Source : fr.wikipedia.org/wiki/Graphe_de_Gran ;

Mots-clefs : méthode de Gran, conductivité corrigée, Gran (graphe méthode),

- ▷ Méthode de Gran (pH)

Tracer $V \times 10^{-pH}$ en fonction de V / de pente -10^{-pK_a}

Tracer $(V + V_0)10^{pH}$ en fonction de V / de pente $10^{pH_{NaOH}}$

- ▷ Méthode de la conductivité corrigée (conductimétrie)

Tracer $\sigma' = \sigma \frac{V_0 + V}{V}$ en fonction de V .

II.5 Réactions d'oxydoréduction

II.6 Titrages redox

39 Titration du fer dans un produit commercial

Source : Hachette, *Physique-Chimie T^{ale} spé*, 2019, p. 66 ;

Mots-clefs : titrage!colorimétrique, titrage!redox, permanganate, produit de la santé, produit du quotidien, fer, oxydoréduction,

Produits :

- ▷ permanganate de potassium KMnO_4 ($1 \cdot 10^{-2}$ M)
- ▷ solution commerciale contenant du Fer :
 - anti-chlorose
 - Tardiféron (médicament contre carence en fer quelconque)
- ▷ oxalate (concentrée)

Matériel :

- ▷ erlenmeyer de 100 mL
- ▷ fiole jaugée de 100 mL
- ▷ entonnoir + filtre
- ▷ burette + support
- ▷ agitateur + barreau aimanté
- ▷ mortier + pilon

Protocole ● Préparation de la solution de Tardiféron

- ▷ broyer le comprimé et le mettre dans une fiole jaugée de 100 mL
- ▷ compléter avec un peu d'eau, agiter, répéter jusqu'au trait de jauge.
- ▷ soniquer si nécessaire

Protocole ● En préparation

- ▷ compléter la burette au KMnO_4
- ▷ mettre 50 mL de la solution de Tardiféron dans l'erlenmeyer
- ▷ réaliser un titrage rapide en préparation pour repérer l'équivalence

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ doser et mesurer le volume équivalent jusqu'à persistance du violet
- ▷ calculer la concentration à partir du volume équivalent

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ neutralisation du permanganate avec des ions oxalate

Remarques

Dans le livre de première la teneur en ions des solutions commerciales est indiquées. Si les solutions ne sont pas disponibles, on peut donc les reproduire avec des solutions de Fe(II).

⚠ 40 Titrage des ions hypochlorite contenus dans un désinfectant : Dakin, eau de javel

Source : Cachau, *Redox*, 3 F.10 pp.391–394 ;

Mots-clefs : titrage!colorimétrie, titrage!oxydoréducteur, dosage, oxydoréduction, Dakin, eau de javel, désinfectant, titrage indirect, titrage en retour, méthode de Bunsen,

Produits :

- ▷ Dakin ou eau de Javel (désinfectant contenant des ions hypochlorites ClO^-), 10/20 mL
- ▷ thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.05 M, 250 mL)
- ▷ iodure de potassium KI (15 %, 50 mL)
- ▷ acide éthanoïque (3 M, 5 mL)

Matériel :

- ▷ burette de 25 mL
- ▷ agitateur magnétique
- ▷ erlenmeyer de 250 mL avec bouchon
- ▷ éprouvette graduée de 10 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ Préparer la solution de thiosulfate de sodium
- ▷ Préparer si possible la solution à titrer

Protocole ● Préparation de la solution à titrer

- ▷ Partir de 10 mL de dakin OU d'eau de Javel diluée 10 fois (entre 0.5 et 1 mmol de ClO^-).
- ▷ Ajouter (éprouvette) 10 mL de solution à 15 % de KI.
- ▷ Bien mélanger
- ▷ Ajouter (éprouvette) 5 mL de solution à 3 M d'acide éthanoïque.

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Faire le titrage. La solution passe de jaune-brun à incolore.

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ Si il reste du diiode, le traiter par le thiosulfate.

Remarques

Attention à respecter l'ordre indiqué sinon on synthétise du dichlore (gaz toxique).

II.7 Précipitation

⚠ 41 Influence du pH sur la solubilité de l'acide benzoïque

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M69 (p. 187) ;

Mots-clefs : précipitation, pH, influence du pH,

Produits :

- ▷ acide benzoïque solide
- ▷ soude NaOH (1M)

Matériel :

- ▷ erlenmeyer 100 mL
- ▷ 2 béchers 50 mL
- ▷ agitateur magnétique + barreau
- ▷ pH-mètre + tampons étalon

Protocole ● En préparation

- ▷ préparer une solution d'acide benzoïque saturée en laissant du solide sous agitation vive pendant 10 min, répartir dans deux béchers de 50 mL
- ▷ étalonner le pH-mètre

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ prélever le pH d'un des bechers
- ▷ ajouter 25 mL de soude dans l'autre et prélever le pH

⚠ 42 Séparation sélective des ions Cu II et Fe III

Source : <https://p7.storage.canalblog.com/77/96/1380439/109994540.pdf> ; Cachau, *Acide-base*, 3 C.2 pp.96–97 ;

Mots-clefs : séparation sélective, extraction, précipitation, ions, métaux, précipitation sélective, fer, cuivre, hydrometallurgie,

Produits :

- ▷ sulfate de cuivre (II) CuSO_4 (1 M)
- ▷ nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (1 M)
- ▷ soude NaOH (1 M)

Matériel :

- ▷ becher
- ▷ burette + support
- ▷ agitateur magnétique + barreau
- ▷ 2 pipettes jaugées de 10 ml
- ▷ filtre plissé + entonnoir
- ▷ erlenmeyer
- ▷ coupelle + balance

Compétences expérimentales illustrables

- ▷ utilisation d'un pH-mètre
- ▷ réaliser une filtration

Protocole ● En préparation

- ▷ Préparation de la solution initiale :
 prélever 10 ml de sulfate de cuivre et 10 ml de nitrate de fer
 réunir ces deux solutions dans un becher
- ▷ Étalonnage du pH mètre
- ▷ réaliser une première fois le protocole de la leçon et placer le solide filtré à l'étuve
- ▷ Faire précipiter le cuivre en ajoutant de la soude, filtrer et placer le résultat à l'étuve
- ▷ re-préparer le montage pour la leçon : préparation de la solution, remplissage de la burette par la soude

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ placer le bêcher contenant la solution initiale sous la burette et sur l'agitateur magnétique en y disposant le barreau magnétique
- ▷ Disposer les électrodes du pHmètre dans la solution, éventuellement compléter par de l'eau distillé
- ▷ ajouter progressivement de la soude en contrôlant le pH : il ne doit pas dépasser 4. Le pH augmente lentement initialement, mais se met à augmenter rapidement ensuite. Au bout de 10 ml on a tous consommé le fer en principe mais on risque de commencer à faire précipiter le cuivre
- ▷ filtrer le mélange sur papier plissé, en principe le filtrat est bien bleu (le solide est rougeâtre)
- ▷ rajouter de la soude au filtrat pour faire précipiter le cuivre (précipité bleu)

Remarques :

- ▷ Equation de réaction de précipitation des ions fer (III) $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{HO}_{(\text{aq})}^{-} = \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$;
 de constante $K^{\circ} = 4,0 \cdot 10^{37}$
- ▷ pH du début de précipitation du fer est proche de 1
- ▷ Equation de réaction de précipitation des ions cuivre (II) $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^{-} = \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$;
 de constante $K^{\circ} = 5,0 \cdot 10^{19}$
- ▷ pH du début de précipitation du cuivre est 4,8
- ▷ Plein d'infos supplémentaires disponibles dans le cahau AB

II.8 Titrage par précipitation

⚠ 43 Titrage conductimétrique d'un sérum physiologique

Source : Hatier, *Physique-Chimie T^{ale} spé*, 2012, pp. 467–477 ;

Mots-clefs : titrage!conductimétrique, titrage!par précipitation, précipitation, produit du quotidien, produit de la santé, serum physiologique,

Produits :

- ▷ sérum physiologique commercial
- ▷ nitrate d'argent AgNO_3 (0.2 M)

Matériel :

- ▷ Conductimètre
- ▷ 1 pipette jaugée 10 mL
- ▷ 2 béchers de 50 mL
- ▷ 1 bécher de 100 mL
- ▷ 1 éprouvette graduée de 100 mL
- ▷ 1 burette de 25 mL

Compétences expérimentales illustrables : Pipetage, titrage conductimétrique.

Protocole ● En préparation

- ▷ Faire le titrage rapidement pour avoir une idée du volume équivalent.

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Faire le titrage.

Remarques

Faire pareil avec une solution saturée en chlorure de sodium pour déterminer la constante de solubilité du sel dans l'eau.

⚠ 44 Étalonnage d'une solution de thiocyanate

Source : Terrien, *Chimie du petit déjeuner*, M 2.2.1 (p. 138) ;

Mots-clefs : titrage!colorimétrique, titrage!par précipitation, indicateur de fin de réaction,

Produits :

- ▷ nitrate d'argent AgNO_3 (0.05 M)
- ▷ acide nitrique HNO_3 (6 M)
- ▷ alun de fer (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
- ▷ thiocyanate de potassium KSCN (0.1 M)

Matériel :

- ▷ erlenmeyer 100 mL
- ▷ agitateur magnétique chauffant + barreau aimanté
- ▷ burette de 25 mL
- ▷ pipettes jaugées 5 mL, 10 mL, 20 mL

Protocole

- ▷ dans un erlenmeyer, introduire 10 mL d'AgNO₃, 20 mL d'eau distillée, 10 mL d'acide nitrique, une spatulée d'alun
- ▷ doser au thiocyanate ⇒ une coloration rouge persistante apparaît

⚠ 45 Titrage des ions halogénure dans le lait par la méthode de Charpentier–Volhard

Source : Terrien, *Chimie du petit déjeuner*, M 2.2 (p. 138) ;

Mots-clefs : titrage !colorimétrique, titrage !par précipitation, titrage !en retour, lait, produits alimentaires, méthode de Charpentier–Volhard, indicateur de fin de réaction, halogènes,

Produits :

- ▷ nitrate d'argent AgNO₃ (0.05 M)
- ▷ acide nitrique HNO₃ (6 M)
- ▷ alun de fer (III) Fe₂(SO₄)_{3(s)} · 24H₂O
- ▷ thiocyanate de potassium KSCN (0.1 M)
- ▷ permanganate de potassium KMnO₄ (saturée)
- ▷ D-glucose
- ▷ lait
- ▷ oxalate de sodium (concentré)

Matériel :

- ▷ 3 erlenmeyers 100 mL
- ▷ agitateur magnétique chauffant + barreau aimanté
- ▷ burette de 25 mL
- ▷ pipettes jaugées 5 mL, 10 mL, 20 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ doser le thiocyanate au nitrate d'argent ⚠ 44, on note V₁ le volume de titrage
- ▷ remplir la burette de thiocyanate
- ▷ dans deux erlenmeyers, introduire 10,0 mL de lait, 10,0 mL de AgNO₃, 10 mL de HNO₃, 5 mL de permanganate
- ▷ mettre à ébullition en agitant ⇒ il se forme un précipité colloïdal
- ▷ si une suspension violette persiste, ajouter du glucose
- ▷ laisser refroidir et ajouter une spatulée d'alun

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ doser le contenu d'un des erlenmeyers au thiocyanate, l'autre sert de blanc

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ neutralisation du permanganate avec des ions oxalate

II.9 Réactions de complexation

46 Détermination de la constante de formation de l'ion tétraammine-cuivre(II)

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M66.2 (p.183) ;

Mots-clefs : cuivre, complexes, constante de formation, oxydoréduction,


Produits :

- ▷ sulfate de cuivre CuSO_4 (0.1 M)
- ▷ solution commerciale d'ammoniaque
- ▷ acide chlorhydrique HCl (0.1 M)
- ▷ vert de bromocrésol

Matériel :

- ▷ fiole jaugée de 500 mL
- ▷ 4 pipettes jaugées de 10 mL
- ▷ 2 pipettes jaugée de 50 mL (ou 2 de 25 mL)
- ▷ burette graduée
- ▷ erlenmeyer de 100 mL
- ▷ 2 béchers 150 mL
- ▷ voltmètre avec électrode KCl et plaque de cuivre + fil électrique et pince-croco

Protocole ● En préparation

- ▷ titrage de la solution d'ammoniaque commerciale (cf.  36)
- ▷ dans le bécher 1, verser 50.0 mL d'eau distillée
- ▷ dans le bécher 2, verser 50.0 mL de la solution d'ammoniaque commerciale diluée deux fois

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ dans chacun des béchers, verser 10.0 mL de la solution de sulfate de cuivre et mesurer la différence de potentiel entre une électrode de cuivre et l'ECS

Remarques

Pour le calcul de la constante, voir le bouquin

II.10 Titrage par complexation

47 Dureté de l'eau

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M23 (pp.107-108) ;

Mots-clefs : dureté de l'eau, titrage!colorimétrique, titrage!par complexation, complexation, EDTA,

Produits :

- ▷ solution d'EDTA à 0.05 M
- ▷ solution tampon ammoniacal à 1 M
- ▷ solution de chlorure de magnésium à env. 0.01 M
- ▷ eau minérale (type Contrex)
- ▷ NET (noir ériochrome T – solide)

Matériel :

- ▷ burette + support
- ▷ agitateur magnétique + barreau aimanté
- ▷ 1 erlenmeyer de 100 mL
- ▷ pipette jaugée de 25 mL
- ▷ pipette jaugée de 20 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ dans l'erlen, verser 25.0 mL d'eau minérale et 20.0 mL de tampon ammoniacal
- ▷ y dissoudre quelques cristaux de NET
- ▷ remplir la burette avec la solution d'EDTA

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ vérifier le zéro de la burette, le refaire si nécessaire
- ▷ effectuer le titrage jusqu'au changement de couleur (rouge au bleu foncé)

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ ça se jette dans le bidon basique au final

Remarques

Ne fonctionne pas avec l'eau du robinet de Montrouge, lol.

III Chimie générale

Leçons correspondantes

- ▷ LC16 Classification périodique : montrer la réactivité commune d'une famille d'éléments chimiques [2nde]
- ▷ LC20 Corps pur et mélange : réaliser une CCM [2nde]
- ▷ LC01 Liaisons chimiques : réaliser une extraction liquide-liquide [1ère spé]
- ▷ LC29 Évolution d'un système chimique : déterminer la composition d'un système à l'état final à l'aide d'un langage de programmation (numérique) [1ère spé]
- ▷ LC07 Évolution spontanée d'un système chimique et application(s) : déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système [Tle spé]
- ▷ LC08 Cinétique et catalyse : suivi de la concentration d'une réaction ou d'un produit au cours d'une réaction [Tle spé]
- ▷ LC33 Solvants et solubilité : étudier un facteur influençant la solubilité d'une espèce chimique [1ère/Tle STL] => chimie solution aqueuse ?
- ▷ LC12 Techniques spectroscopiques : déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie [Tle STL spé SPCL]
- ▷ LC39 Gestion des risques au laboratoire de chimie : mettre en oeuvre un protocole de neutralisation [1ère ST2S]
- ▷ LC41 L'eau, propriétés physiques et chimiques : réaliser une extraction liquide-liquide [1ère ST2S] => chimie des solutions aqueuses ?
- ▷ LC15 Solubilité et miscibilité : réaliser une extraction liquide-liquide [MPSI]
- ▷ LC17 Structure et propriétés des solides : utiliser un logiciel pour visualiser des mailles et déterminer des paramètres géométriques (numérique) [MPSI]
- ▷ LC21 Cinétique homogène : établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique [MPSI]
- ▷ LC46 Liaisons chimiques : utiliser un logiciel permettant de visualiser la géométrie d'une molécule (numérique) [MPSI]

III.1 Cinétique


48 Réaction des ions iodures avec les ions peroxodisulfate

Source : Mesplède, <i>100 manipulations de chimie</i> , M79 (pp. 199–203) ; Mots-clefs : cinétique, oxydoréduction, spectrophotométrie UV-visible,	
Produits : <ul style="list-style-type: none">▷ solution d'iodure de potassium à 1 M▷ solution de peroxodisulfate de sodium à 10^{-3} M	Matériel : <ul style="list-style-type: none">▷ 3 béchers de 100 mL▷ 2 pipette jaugée de 5 mL▷ 1 pipette jaugée de 10 mL▷ spectrophotomètre + cuves en quartz

Protocole ● En préparation

- ▷ verser dans un bécher 15 mL de la solution de iodure de potassium
- ▷ préparer la cuve spectro remplie d'eau pour le blanc
- ▷ effectuer une mesure pour avoir une courbe de back-up (cf. protocole ci-dessous) + s'entraîner au geste car il faut aller vite

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ effectuer le blanc
- ▷ préparer les temps d'acquisition (6 min) et la longueur d'onde (415 nm)
- ▷  **Attention** : la réaction est assez rapide donc il faut aller le plus vite possible sur les étapes suivantes
- ▷ prélever 5 mL de la solution d'iodure de potassium les verser dans le bécher contenant les 15 mL de KI
- ▷ verser dans la cuve spectro, mettre dans le spectro
- ▷ enlever gant, fermer spectro et lancer suivi

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ Il y a formation de diiode pendant la réaction, celui-ci peut-être neutralisé avec du thiosulfate

Remarques

Attention à bien utiliser un cuve en quartz car le plastique absorbe dans ces longueurs d'onde (et pour le verre c'est à la limite)

⚠ 49 Influence de la température sur la vitesse réaction

Source : Cachau, *Redox*, p. 297 ;

Mots-clefs : cinétique, oxydoréduction, Vant Hoff (loi de), loi de Vant Hoof (cinétique), température, vitesse de réaction,

Produits :

- ▷ iodure de potassium KI (1 M)
- ▷ acide sulfurique H_2SO_4 (.5 M)
- ▷ eau oxygénée H_2O_2 (1 vol \sim 0.1 M)
- ▷ thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 M)

Matériel :

- ▷ béchers 6×50 mL, 500 mL
- ▷ pipette de 1 mL, 20 mL
- ▷ éprouvette de 25 mL et 250 mL
- ▷ agitateur magnétique + barreau
- ▷ bain d'eau glacée
- ▷ bain d'eau bouillante
- ▷ thermomètre précis
- ▷ chronomètre (avec tours)

Protocole • En préparation

- ▷ préparer trois béchers, A–B–C : 20 mL de KI, 10 mL de H_2SO_4 , 250 mL d'eau, 1 mL (précises) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- ▷ refroidir le bécher B dans la glace et chauffer C au bain marie
- ▷ préparer des béchers (ou des gros tubes à essai) avec 20 mL d'eau oxygénée et noter les températures

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ verser en même temps les 3 béchers d'eau oxygénée et démarrer le chronomètre
- ▷ noter les temps pour lesquels la coloration apparaît
- ▷ effectuer une régression $\frac{1}{RT}$ vs. $\ln t$, de pente E_a

III.2 Solvants et solutés

50 Constante de partage du diode entre le cyclohexane et l'eau

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M65 (p.180) ;

Mots-clefs : constante de partage, couleur, solubilité, spectrophotométrie UV-visible,

Produits :

- ▷ diode dans l'iodure de potassium
 I_2 ($2 \cdot 10^{-4}$ M) KI ($2 \cdot 10^{-2}$ M)
- ▷ heptane
- ▷ thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_4$ (1 M)

Matériel :

- ▷ 2 ampoules à décanter
- ▷ spectrophotomètre
- ▷ cuves en quartz
- ▷ 1 gros bécher

Protocole ● Facultatif ● Détermination de la constante de formation de I_3^-

- ▷ mesurer l'absorbance à $\lambda = 415$ nm de la solution de I_2/KI . $\epsilon_\lambda(I_3^-) = 4360$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Protocole ● En préparation

- ▷ dans une ampoule à décanter, verser 20 mL d'eau et 20 mL d'heptane
- ▷ agiter et laisser décanter
- ▷ faire le zero de l'absorbance sur cette phase aqueuse

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ dans une ampoule à décanter, verser 20 mL de la solution d' I_3^- et 20 mL d'heptane
- ▷ agiter et laisser décanter
- ▷ mesurer ensuite l'absorbance de la phase aqueuse prélevée

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ Traiter le diode formé au thiosulfate dans le gros bécher poubelle avant de jeter le tout

III.3 Neutralisations

51 Neutralisation d'acides/bases

Source : Nathan, *Physique-Chimie 1^{ère} spé*, 2019, p. 27 ;

Mots-clefs : acide, base, traitement des déchets, sécurité, neutralisation,

Produits :

- ▷ Soude à $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L
- ▷ Acide chlorhydrique à 10^{-2} mol/L

Matériel :

- ▷ potence
- ▷ pince(s) pour électrodes ou porte-électrodes
- ▷ pH mètre + électrode(s)
- ▷ bécher
- ▷ barreau aimanté
- ▷ agitateur magnétique
- ▷ burette + porte burette (ou pince)

Protocole ● En préparation

- ▷ étalonner le pH-mètre
- ▷ verser la soude dans la burette
- ▷ verser $\sim 2V_{\text{eq}}$ mL d'acide chlorhydrique (exemple : 20 mL pour V_{eq} à ~ 10 mL)
- ▷ tester une première fois le dosage

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ refaire le dosage
- ▷ s'arrêter à pH=7

Remarques

On peut discuter : - l'effet de la dilution sur l'aplatissement de la courbe $\text{pH}=f(V)$
- le passage abrupte de acide à basique : méthode qui nécessite de la précision dans les volumes versés - la dangerosité de cette neutralisation et le fait qu'elle ne soit pas appliquée en pratique (produits toxiques indésirés, exothermie, risques d'explosion des bidons de tri si mélange ...) -> on préférera les dilutions et le tri

52 Neutralisation d'oxydants forts

Source : — ;

Mots-clefs : oxydant, manganèse, diiode, sécurité, neutralisation,

Produits :

- ▷ diiode I_2 (en solution par ex)
- ▷ solution de $KMnO_4$
- ▷ thiosulfate de sodium (solution concentrée)
- ▷ sel de mohl ou acide oxalique

Matériel :

- ▷ 4 tubes à essais
- ▷ petits béchers
- ▷ pipettes

Protocole ● En préparation

- ▷ verser de la solution de I_2 dans 2 tubes à essais
- ▷ idem avec $KMnO_4$
- ▷ tester une première fois la manip pour connaître les quantités à verser

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ dans un des tubes avec I_2 , ajouter quelques gouttes de la solution avec du thiosulfate
- ▷ observer la décoloration
- ▷ dans un des tubes avec le manganèse, introduire quelques gouttes acides oxalique ou du sel de Mohr
- ▷ observer la décoloration

Remarques

Après le traitement, le manganèse est sous forme Mn^{2+} . Pour le récupérer (cf. diag. E-pH) on fait précipiter en $Mn(OH)_2$ ou $Mn(OH)_3$ et on filtre.

IV Thermochimie

Leçons correspondantes

- ▷ LC32 Réaction de combustion : estimer le pouvoir calorifique d'un combustible [1ère spé]
- ▷ LC02 Énergie chimique : déterminer expérimentalement une enthalpie standard de réaction [Tle STL]
- ▷ LC11 Distillation et diagrammes binaires : mettre en oeuvre une technique de distillation [Tle STL SPCL]
- ▷ LC18 Corps purs et mélanges binaires : tracer une partie d'un diagramme binaire solide/liquide [PSI]
- ▷ LC19 Utilisation du premier principe de la thermodynamique pour la détermination de grandeurs physico-chimiques : déterminer une enthalpie standard de réaction [PSI]
- ▷ LC48 Application du second principe à une transformation chimique : déterminer expérimentalement une constante d'équilibre thermodynamique [PSI]
- ▷ LC24 Optimisation d'un procédé chimique : mettre en évidence l'influence de la composition d'un milieu réactionnel sur l'équilibre chimique [PSI]

IV.1 Enthalpie standard

53 Chaleur de combustion

Source : Le Maréchal, *Chimie Générale*, pp.254-257 ;

Mots-clefs : enthalpie, combustion, calorimétrie,

Produits :

- ▷ eau distillée
- ▷ éthanol

Matériel :

- ▷ lampe à éthanol + allumettes
- ▷ canette + feuille d'aluminium
- ▷ thermomètre
- ▷ support
- ▷ balance
- ▷ pince en bois

Protocole ● En préparation

- ▷ peser la lampe à alcool (ou la bougie)
- ▷ enrouler de la laine de verre et de l'aluminium autour de la canette pour limiter les pertes (en laissant le cul de la canette à l'air libre)

- ▷ remplir la canette d'eau
- ▷ suspendre la canette avec le thermomètre au dessus de la lampe
- ▷ faire une cheminée avec la feuille d'aluminium pour canaliser la flamme (on peut l'enrouler autour d'un tube à essai pour le bout)
- ▷ relever la température de l'eau dans la canette

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ allumer la lampe
- ▷ éteindre la lampe
- ▷ mesurer la température dans la canette
- ▷ peser la lampe (attention à ne pas se brûler...)
- ▷ calculer l'enthalpie de la réaction de combustion et la chaleur transférée à l'eau de la canette

Remarques

Version illustrative en ??

Ici il y a plein de sources de pertes, donc c'est quasiment impossible de trouver une valeur de la chaleur cohérente, mais ce n'est pas très grave si on discute bien des pertes.

🔥 54 Chaleur de solvation

Source : Fosset, *Chimie Physique*, pp. 106–108 ;

Mots-clefs : enthalpie, entropie, dissolution, solubilité, constante d'équilibre, acide-base,

Produits :

- ▷ acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
- ▷ solution d'hydroxyde de sodium NaOH à $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- ▷ solution NaOH à 0,1 M
- ▷ bleu de thymol

Matériel :

- ▷ 3 bains thermostatés (0° , 25°C et 50°C) si on veut mesurer $\Delta_{\text{solv}}H^\circ$
- ▷ 1 bain de glace
- ▷ 1 thermomètre
- ▷ fiole jaugée de 100 mL
- ▷ pipettes jaugées de 20 mL
- ▷ pipettes graduées de 25 mL
- ▷ béchers de 100 mL
- ▷ erlenmeyer de 50 mL
- ▷ 1 baguette en verre

Protocole ● En préparation

- ▷ préparation de la solution acide

introduire un bécher de 100 mL contenant environ 50 mL d'eau dans un bain thermostaté

ajouter un excès d'acide benzoïque et agiter à l'aide d'une baguette en verre
attendre que l'équilibre de dissolution soit atteint (~ 30 minutes)

mesurer la température de la solution préparée. Répéter avec un autre bain et à l'air libre si on veut mesurer l'enthalpie de solvation.

- ▷ remplir une ou deux burettes avec les solution de NaOH (cf. pendant la leçon)
- ▷ prélever 20 mL de la solution saturée en acide benzoïque et la placer d'ermenmeyer
- ▷ ajouter quelques gouttes de bleu de thymol dans l'ermenmeyer

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ doser la solution saturée en acide avec la soude (10^{-1} mol/L pour 25°C et 50°C , $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L sinon)
- ▷ calculer $K = c_0 v_{\text{eq}} / v_0$

Remarques

Peut servir à calculer K avec une température et $\Delta H_{\text{solv}}^{\circ}$ si on répète l'expérience avec plusieurs bain thermostatés.

⚠ 55 Chaleur de réaction acide base

Source : Cachau, *Acide-base*, 3 D.1 (p. 129) ;

Mots-clefs : enthalpie, calorimétrie, acide-base,

Produits :

- ▷ acide chlorhydrique HCl (12 M)
- ▷ soude NaOH (2 M)
- ▷ pour les étalonnages
KHP, phénolphtaléine

Matériel :

- ▷ erlenmeyer de 150 mL
- ▷ calorimètre
- ▷ agitateur + barreau
- ▷ bouchon percé
- ▷ sonde de température

Protocole ● En préparation

- ▷ étalonner les solutions de NaOH ⚠ 35 et de HCl à la phénolphtaléine

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ sous agitation, mettre 90 mL d'eau et 10 mL de HCl dans le calorimètre
- ▷ relever la température initiale
- ▷ ajouter 10 mL de NaOH
- ▷ noter la température finale (la plus élevée)

Remarques

⚠ Attention : c'est pas mal concentré !

IV.2 Diagrammes binaires

⚗ 56 Courbes de réchauffement de mélanges eau/éthanol

Mots-clefs : diagramme binaire liquide-vapeur, analyse thermique, azéotrope,

Produits :

- ▷ eau distillée
- ▷ éthanol à 95%

Matériel :

- ▷ N ballon bicol de 100 mL
- ▷ 2N bécher de 50 mL

Compétences expérimentales illustrables : présenter une courbe

Protocole ● En préparation

- ▷ Préparer différents mélanges eau/éthanol. Pour la filière STL SPCL, *il faut réfléchir en massique* (25 g/25 g, 10 g/40 g, etc.).
- ▷ Installer un montage à reflux, le deuxième col sert pour introduire le thermocouple
- ▷ Acquérir la température pendant une chauffe de ~ 15 minutes
- ▷ pour un mélange de 25 g d'eau et 25 g d'éthanol, on a une rupture de pente
- ▷ pour 50 g d'éthanol à 95% on a un palier (azéotrope)

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ présenter les courbes obtenues (azéotrope + 1 mélange au moins)

Remarques

- ▷ pour le mélange d'eau et d'éthanol, la courbe d'analyse thermique finit par atteindre un palier qui n'est pas l'azéotrope... Pas très clair de pourquoi, mais il suffit de ne pas le montrer

🧪 57 Distillation

Source : Strasser et al. ;

Mots-clefs : diagramme binaire!liquide-vapeur, distillation!simple, distillation!fractionnée, azéotrope, colonne de Vigreux,

Produits :

- ▷ vin commercial (blanc ou rouge)

Matériel :

- ▷ une grande éprouvette
- ▷ ballon (monocol ou bicol cf commentaires) + 1 ou 2 thermomètres
- ▷ chauffe ballon
- ▷ boy (support élévateur)
- ▷ potence
- ▷ pinces adaptées
- ▷ pierre ponce
- ▷ réfrigérant à eau
- ▷ colonne simple (ou pas)
- ▷ colonne de Vigreux
- ▷ divers petits erlenmeyers ou éprouvettes tarés *Oo*
- ▷ un plus grand erlenmeyer

Protocole ● En préparation

- ▷ Verser un grand volume de vin dans le ballon (quelques centaines de mL)
- ▷ réaliser le montage de la distillation avec une colonne simple (ou carrément sans colonne et juste le réfrigérant - cf. A.S.Bernard et choisir en son âme et conscience)
- ▷ la manip ici que je propose en préparation (et que j'ai testée) demande d'être réactif et de rester à proximité du montage
 - lancer le chauffage
 - récupérer le liquide dans un erlen "poubelle" jusqu'à stabilisation de la température (cf. remarques)
 - une fois la température stabilisée, on se repère sur le diagramme binaire et on peut remonter aux nombres de paliers atteints avec la distillation simple. On récupère les produits par paliers de 2-3 °C dans un nouvel erlen. La température va augmenter car la quantité de vin dans le ballon diminue
 - à chaque changement d'erien, refermer les contenants avec du parafilm car l'éthanol s'évapore
 - quand on s'approche de 100°C et qu'on a quelques erlens dont les produits sont analysables (si on a bien manipé), éteindre le chauffage

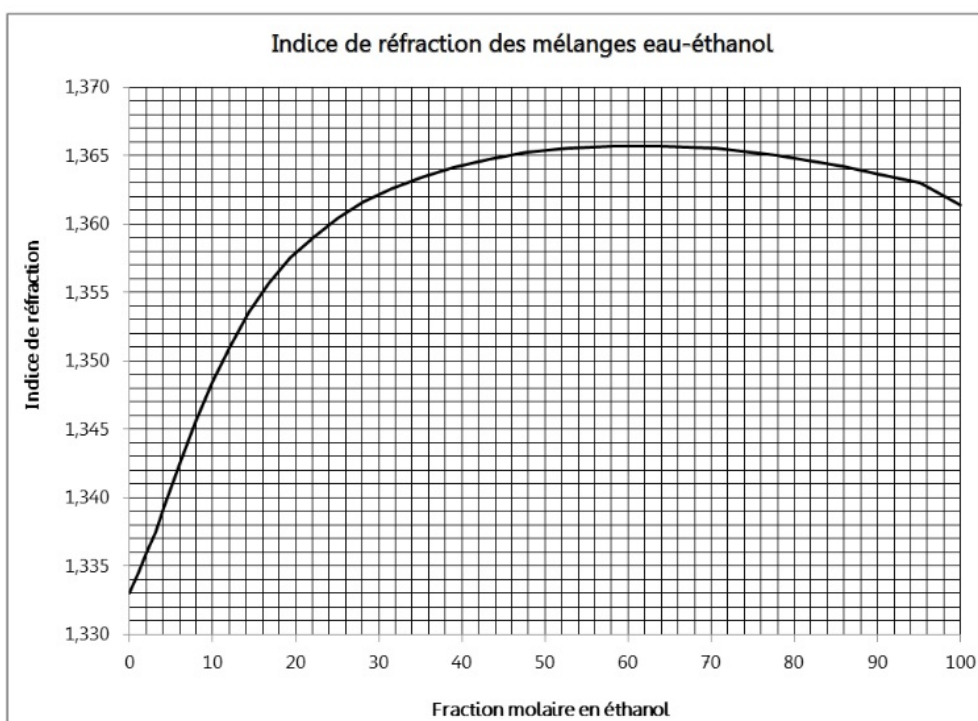
- déterminer le pourcentage en éthanol des produits dans les différents erlen : peut se faire par réfractométrie ou par pesée (masse volumique)
- montrer que le taux d'éthanol diminue au cours de la distillation
- ▷ SINON on peut simplement tout récupérer dans un grand erlen et attendre que la distillation se fasse. On pourra ensuite comparer l'efficacité avec celle d'une distillation fractionnée

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ AU DEBUT lancer la distillation mais cette fois avec la colonne de Vigreux et avec un grand Erlenmeyer taré
- ▷ en cours de leçon : prélever le liquide dans l'Erlen (mettre un autre récipient en dessous du réfrigérant)
- ▷ déterminer le pourcentage en éthanol du produit : peut se faire par réfractométrie ou par pesée (masse volumique)
- ▷ montrer qu'on obtient l'azéotrope avec une distillation fractionnée

Remarques :

- ▷ au début de la distillation (simple ou fractionnée), la température n'est pas forcément fixée ou bien définie. Ca dépend du vin : on récupère autres ajouts (arômes, tanin, etc. - regarder sur internet) Pour la deuxième manip, ça influence moins.
- ▷ on peut éventuellement prendre un ballon bicol et 2 thermomètres : un au niveau du ballon, l'autre en tête de colonne.
- ▷ on peut aussi montrer l'influence de la taille de la colonne si on est rapide et qu'on optimise sa paillasse si on se contente de la 2e manip (mais difficile aussi car nécessite 2 à 3 montages de distillation)
- ▷ le diagramme binaire peut être tracé sur ChimGéné ou sinon il est disponible sur internet, mais c'est important de l'avoir sous la main
- ▷ la courbe des indices de réfraction = fct (fraction molaire en éthanol) se trouve ici :



🔪 58 Courbe de refroidissement du mélange Sn/Pb

Source : Daumarie, *Florilège de chimie pratique*, pp. 172-178 ;

Mots-clefs : diagramme binaire solide-liquide, analyse thermique, eutectique,

Produits :

- ▷ Sn/Pb $x_{\text{Pb}} = 0\%$
- ▷ Sn/Pb $x_{\text{Pb}} = 25\%$
- ▷ Sn/Pb $x_{\text{Pb}} = 38,7\%$ (eutectique)
- ▷ Sn/Pb $x_{\text{Pb}} = 50\%$

Matériel :

- ▷ creusets
- ▷ bec bunsen
- ▷ des allumettes
- ▷ thermocouple
- ▷ miroir
- ▷ carte sysam + ordinateur

Compétences expérimentales illustrables : Acquisition d'une courbe de refroidissement, ChimGéné

Protocole ● En préparation

- ▷ Chauffer le creuset
- ▷ Une fois le mélange fondu, introduire le thermocouple (on peut prévoir un miroir pour voir s'il est bien plongé au milieu du mélange)
- ▷ Arrêter le bec, lancer l'acquisition de la courbe de refroidissement (~ 15 minutes)

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ 20 minutes avant le début de la leçon, chauffer le mélange
- ▷ Lancer l'acquisition de la courbe de refroidissement au début de la leçon (cf au dessus)
- ▷ Présenter la courbe le moment venu

Remarques :

- ▷ On peut réaliser les courbes de plusieurs mélanges pour comparer avec celui obtenu pendant la leçon, l'eutectique doit avoir le pallier le plus bas
- ▷ On peut enrichir l'expérience en traçant des courbes de refroidissement et le diagramme binaire de Sn/Pb avec ChimGéné

IV.3 Equilibres et évolutions

🔪 59 Complexes du cuivre — Influence de la température

Source : Porteu, *L'épreuve orale du CAPES*, p.70 – Protocole B ;

Mots-clefs : Température, Van't Hoff, cuivre, équilibre, complexes,

Produits :

- ▷ solution saturée en sel
- ▷ sulfate de cuivre anhydre
- ▷ eau distillée

Matériel :

- ▷ tubes à essais
- ▷ pipette
- ▷ cristallisoire + glace
- ▷ bain marie (plaque chauffante + cristallisoire + eau)
- ▷ bouchons de tubes à essais
- ▷ pinces et potences

Protocole • En préparation

- ▷ préparer un tube à essais contenant de la solution salée et un tube à essais contenant de l'eau distillée (les remplir quasiment)
- ▷ verser env. 0.5 g de sulfate de cuivre anhydre dans chacun des 2 tubes à essais
- ▷ secouer
- ▷ Prélever de l'un et l'autre tube (même quantité de chaque) et faire un tube à essais (bien rempli!) du mélange 50/50. (MAIS GARDER DE CHACUNE DES SOLUTIONS POUR COMPARER A LA FIN)
- ▷ diviser ce tube là en trois tubes
- ▷ plonger l'un des tubes dans l'eau chaude, un autre dans l'eau froide. Le 3e et les deux solutions de départ servent de témoin.

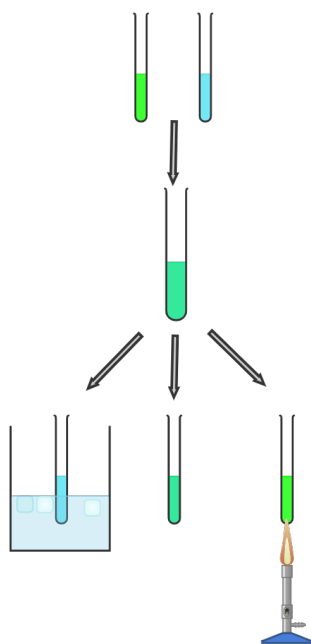


FIGURE 1 – Complexes du cuivre

⚠ 60 Equilibre gazeux - Azote - Procédé de Haber-Bosch

Source : Bup 879 ;

Mots-clefs : Température, Van't Hoff, azote, gaz ,

Produits :

- ▷ copeaux de cuivre
- ▷ acide nitrique

Matériel :

- ▷ 3 cristallisoirs (dont 1 grand + 1 petit) + glace (dans le grand)
- ▷ entonnoir (en verre) de diamètre plus petit que celui du petit cristallisoir
- ▷ 3 seringues (dont l'embout est fondu et fermé)
- ▷ plaque chauffante
- ▷ (pinces et potence)
- ▷ pipettes

Protocole ● En préparation

- ▷ prendre le plus grand cristallisoir et mettre de la glace
- ▷ prendre le cristallisoir plus petit et le placer dans la glace du premier
- ▷ placer quelques (pas beaucoup nécessaires) copeaux de cuivre dans le cristallisoir - faire un petit tas au centre
- ▷ mettre l'entonnoir (tête renversée) au dessus du cuivre (pour que le bout fin (=tu-

bulure) de l'entonnoir pointe vers le haut)

- ▷ SE PLACER SOUS HOTTE!!!! ET L'ALLUMER!!!!!!!!!!!!
- ▷ à travers la tubulure de l'entonnoir, introduire à l'aide d'une pipette quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Du gaz roux se crée dans l'entonnoir.
- ▷ placer rapidement une seringue au dessus de la tubulure de l'entonnoir. Rajouter éventuellement des gouttes d'acide et répéter l'opération jusqu'à ce que la concentration de gaz dans la seringue soit jugée suffisante (couleur rousse/ orange/ brune prononcée). Dans ce cas, retirer la seringue et la boucher.
- ▷ remplir les suivantes de la même manière tant qu'il y a dégagement gazeux. Rajouter l'un ou l'autre réactif éventuellement.

Protocole ● En leçon

- ▷ toujours garder une seringue témoin
- ▷ comprimer (bien) une des seringues : la couleur orangée fonce (augmentation de la concentration) puis se décolore. Au final, on revient à la première couleur ($Q=K$: ce sont les proportions qui importent, pas les quantités de matière).
- ▷ détendre maintenant cette seringue : la couleur orangée s'éclaircit (diminution de la concentration) puis fonce à nouveau. Au final, on revient à la première couleur ($Q=K$).
- ▷ mettre cette seringue dans l'eau chaude (tenir avec une pince? veiller à ce que le piston ne saute pas! Mais il ne faut pas le bloquer non plus : on veut garder la pression constante) et une autre dans l'eau froide : changement de couleur -> s'explique avec Van't Hoff

Remarques

: La théorie est détaillée ici

V Électrochimie

Leçons proposées :

- ▷ LC05 Oxydants et réducteurs : réaliser une pile [Tle spé]
- ▷ LC38 Oxydoréduction : déterminer la capacité d'un accumulateur [Tle STI2D]
- ▷ LC23 Diagrammes E-pH (construction exclue) : mettre en oeuvre une méthode d'analyse quantitative s'appuyant sur les diagrammes E-pH [MPSI]
- ▷ LC25 Corrosion humide des métaux : illustrer expérimentalement une méthode de protection contre la corrosion [PSI]
- ▷ LC26 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : déterminer la force électromotrice d'une pile [PSI]
- ▷ LC27 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : déterminer le rendement faradique d'un électrolyseur [PSI]
- ▷ LC28 Cinétique électrochimique : tracer une courbe i-E [PSI]

V.1 Diagrammes E-pH

⚠ 61 Titrage du d'oxygène dissous dans l'eau du réseau (méthode de Winkler)

Source : Cachau, *Redox*, 3 F.16 (p. 413) ;

Mots-clefs : titrage|colorimétrique, titrage|en retour, titrage|redox, dioxygène, diagramme E-pH, méthode de Winkler,

Produits :

- ▷ Sulfate de manganèse ($\text{MnSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$), 0,5g
- ▷ Hydroxyde de sodium (NaOH) 0,5g
- ▷ Acide sulfurique (H_2SO_4) à 9 mol.L^{-1} 2 mL
- ▷ Iodure de potassium (KI) 0,2 g
- ▷ Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$) 0,3g
- ▷ Iodate de potassium à $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- ▷ Empois d'amidon

Matériel :

- ▷ Balance de précision, coupelle
- ▷ Entonnoir à solides
- ▷ Agitateur magnétique, barreau aimanté
- ▷ Béchers
- ▷ 2 fioles jaugées de 100 mL
- ▷ 2 pipette jaugée de 25 mL
- ▷ 1 éprouvette de 10 ml
- ▷ Erlen de 250 mL avec un gros bouchon (volume de 10 ml au moins)

Compétences expérimentales illustrables : –pesée de précision -dilution -titrage colorimétrique

Protocole • En préparation

- ▷ Préparation de 100 mL de solution à $0,012\text{mol.L}^{-1}$ de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- ▷ Peser précisément 0,300 g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$)
- ▷ Introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de 100 mL
- ▷ Compléter par de l'eau distillée en rinçant les instruments utilisés pour le prélèvement (coupelle, entonnoir à solide)
- ▷ Prélever 25,0 mL de cette solution avec une pipette jaugée et l'introduire dans la seconde fiole jaugée de 100 mL
- ▷ Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour obtenir une solution à $3,00\text{mmol.L}^{-1}$
- ▷ Étalonnage de la solution en thiosulfate. Pour les plus motivés se référer au mode opératoire de la fiche 3.B.3 (p 127) du même livre
- ▷ Préparation du titrage
 - Mettre un barreau dans un erlen de 250 mL
 - Y ajouter : 0,5 g de sulfate de manganèse, 0,5 g d'hydroxyde de sodium (soude) et 0,2 g d'iodure de potassium
 - Remplir complètement l'ermenmeyer afin de le boucher rapidement sans emprisonner de bulles d'air
 - laisser sous agitation 30 min
 - Ajouter rapidement après avoir enlevé le bouchon les 5 mL d'acide sulfurique et laisser sous agitation jusqu'à ce que la solution devienne limpide (elle reste colorée malgré tout)

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ Éventuellement remonter la préparation du titrage
- ▷ Titration en retours
 - Préparer la burette en y plaçant la solution diluée en thiosulfate, faire le zéro en enlevant bien les bulles d'air
 - Prélever 25 mL de solution à la pipette jaugée et les verser dans le becher sous la burette
 - Titrer la solution, quand elle est proche de l'équivalence ("jaune paille") ajouter éventuellement 1 mL d'empois d'amidon environ pour mieux voir l'équivalence

Remarques :

- ▷ La principale difficulté de ce protocole est la réaction avec le dioxygène. Il ne doit pas y avoir de bulles d'air ce qui impose de remplir complètement l'ermenmeyer ce qui n'est pas conventionnel (prévoir un cristalliseur dessous si ça déborde)
- ▷ Il est important de choisir un gros erlenmeyer avec un gros bouchon car on doit y ajouter rapidement de l'acide très concentré alors qu'il est sensé être plein à

ras-bords.

- ▷ Le protocole propose de titrer la solution titrante en thiosulfate. Cela ajoute une manipulation plutôt longue est pas très utile. Dans le cadre d'une leçon on peut s'en passer au prix d'une précision un peu moindre.
- ▷ Pour l'eau de Montrouge on a mesuré un volume équivalent de 5,1 mL

V.2 Conversion d'énergie

⚠ 62 La pile Daniell : the best – the incontournable

Source : Cachau, *Redox*, 3 D.9 (pp. 243–247) ; Le Maréchal, *Chimie Générale*, 14.1.1 (p. 190) ;

Mots-clefs : pile, oxydoréduction, cuivre, zinc, pile Daniell, Daniell (pile),

Produits :

- ▷ sulfate de cuivre CuSO_4 (0.1 M)
- ▷ sulfate de zinc ZnSO_4 (0.1 M)
- ▷ soude NaOH (1 M)
- ▷ ammoniac NH_3 (1 M)
- ▷ plaques de cuivre et de zinc

Matériel :

- ▷ 2 béchers de 150 mL
- ▷ 2 éprouvette de 50 mL
- ▷ 2 éprouvettes de 10 mL
- ▷ pont salin
- ▷ fils électriques + pince-croco
- ▷ 2 multimètres (ou un voltmètre + 1 ampèremètre)
- ▷ une résistance variable

Protocole • En préparation — Réalisation de la pile

- ▷ verser dans un bécher, 50 mL de solution de sulfate de cuivre y ajouter la plaque de cuivre
- ▷ verser dans un bécher, 50 mL de solution de sulfate de zinc y ajouter la plaque de zinc
- ▷ brancher le voltmètre entre les deux plaques

Protocole • Pendant la leçon — démo pile

- ▷ ajouter le pont salin
- ▷ mesurer la différence de potentiel

Protocole • Pendant la leçon — influence de la complexation

- ▷ à réaliser sous hotte
- ▷ à la pile Daniell réalisée, ajouter dans la solution de cuivre 10 mL de la solution d'ammoniac

- ▷ observer la modification de la f.é.m de la pile

Protocole ● Pendant la leçon — influence de la précipitation

- ▷ à réaliser sous hotte
- ▷ à la pile Daniell réalisée, ajouter dans la solution de cuivre de la solution de soude (jusqu'à précipitation, $\text{pH} \sim 8$)
- ▷ observer la modification de la f.é.m de la pile

Protocole ● Pendant la leçon — détermination de la résistance interne de la pile

- ▷ qualitativement : rajouter un ou deux ponts salin et mesurer la ddp et/ou le courant
- ▷ en parallèle du voltmètre, brancher un ampèremètre avec une résistance variable
- ▷ mesurer la tension au borne de la pile en fonction de i (en faisant varier la résistance)

Remarques

🔪 63 Electrolyse de l'eau

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M50 (p. 154) ;

Mots-clefs : electrolyse, courbes intensité-potentiel, constante de Faraday, rendement faradique, oxydoréduction,

Produits :

- ▷ Solution d'acide sulfurique à 1M

Matériel :

- ▷ Cuve à électrolyse avec électrodes en platine
- ▷ Générateur de courant, voltmètre, ampèremètre
- ▷ Tubes à gaz gradués

Compétences expérimentales illustrables : -Montage électrique -Calcul d'un rendement


Protocole ● En préparation

- ▷ Remplir la cuve avec la solution d'acide sulfurique
- ▷ Remplir les tubes d'eau distillé
- ▷ Retourner les tubes pour les placer dans la cuve sans trop renverser d'eau

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Fermer le circuit, et appliquer un courant
- ▷ Tracer la courbe $i - E$, ou simplement calculer le rendement à i fixé
- ▷ On peut faire un test de flamme sur le tube contenant du dihydrogène

Remarques

- ▷ Le test de flamme ne marche pas avec le dioxygène
- ▷ il est très facile de mettre de l'acide partout en renversant les tubes (!?)
- ▷ la courbe i e n'est pas très belle
- ▷ voir  5 pour une approche qualitative

64 Étude de l'accumulateur au plomb

Source : Daumarie, *Florilège de chimie pratique*, p. 261 ;

Mots-clefs : accumulateur, énergie électrique, plomb, acquisition numérique,

Produits :

- ▷ Sulfate de plomb PbSO_4
- ▷ Acide sulfurique concentré H_2SO_4 (5M par exemple)
- ▷ Acide chlorhydrique HCl (0,10 mol/L)

Matériel :

- ▷ 1 bécher 500mL
- ▷ 2 électrodes en plomb
- ▷ 1 fiole jaugée de 50mL
- ▷ 2 pinces crocodiles et fils électriques
- ▷ 1 DEL
- ▷ 1 ampèremètre
- ▷ 1 Alimentation
- ▷ 1 support statique + pinces
- ▷ résistances (1 à 10 Ohms)
- ▷ 1 carte d'acquisition LatisPro

Compétences expérimentales illustrables :

- ▷ acquisition numérique
- ▷ circuit électrique
- ▷ analyse de courbes

Protocole ● En préparation

- ▷ Laver les électrodes au HCl
- ▷ Préparer une solution d'acide sulfurique et de sulfate de plomb
- ▷ plonger les électrodes et former le circuit électrique
- ▷ Charger l'accumulateur en envoyant 2V dans le circuit pendant 10 minutes

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Couper l'alimentation
- ▷ Prendre l'intensité avec un ampèremètre jusqu'à ce que le courant soit quasi nul (200s environ)
- ▷ Alternativement, prendre l'intensité automatiquement aux bornes d'une résistance à l'aide d'une carte d'acquisition LatisPro

- ▷ Utiliser l'aire sous la courbe pour déterminer la capacité de la pile

Remarques :

- ▷ Si pas d'acquisition numérique possible pas grave : faire une moyenne grossière du courant durant le temps de la décharge et intégrer à l'arrache. Avoir la méthode numérique en tête pour les questions.

V.3 Courbes intensité-potentiel

⚠ 65 Evolution des courbes intensité au cours d'un titrage

Source : Mesplède, *100 manipulations de chimie*, M60 (pp.170–171) ;

Mots-clefs : courbes intensité-potentiel, titrage!potentiométrique, titrage!re-dox,

Produits :

- ▷ iodure de potassium KI (0.1 M)
- ▷ sulfate de cérium $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (0.1 M)
- ▷ acide perchlorique HClO_4 (1 M)
- ▷ thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1 M)

Matériel :

- ▷ montage à 3 électrodes :
travail : platine
contre-électrode : platine
référence : ECS
- ▷ potentiostat + interface
- ▷ burette de 25 mL + support
- ▷ agitateur magnétique + barreau
- ▷ 2 grands béchers
- ▷ petits bécher
- ▷ éprouvettes graduées
- ▷ pipette graduée de 5 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ remplir la burette de sulfate de cérium
- ▷ dans le grand bécher, mettre 3 mL de KI, 10 mL d'acide et 40 mL d'eau

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ balayer de -1200 mV à 1200 mV
- ▷ refaire après avoir ajouté 1,2–6 mL de solution de cérium

Protocole ● Traitement des déchets

- ▷ traiter le diode formé au thiosulfate dans le gros bécher poubelle avant de jeter le tout

⚠ 66 Synthèse de l'eau de javel par électrolyse

Source : Cachau, *Redox*, Ch. 3 E.1 pp.337–339 ;

Mots-clefs : eau de javel, électrolyse, surtension, courbes intensité-potentiel, synthèse inorganique,

Produits :

- ▷ Solution de NaCl à 5 M
- ▷ (Test qualitatif) Solution de KI à 0.1 M

Matériel :

- ▷ Bécher de 250 mL
- ▷ Agitateur magnétique
- ▷ Cristalliseur de bain de glace (éventuellement thermomètre)
- ▷ Générateur de courant (éventuellement ampèremètre et voltmètre)
- ▷ Électrode de graphite, électrode de fer
- ▷ Chronomètre
- ▷ (Test qualitatif) Tube à essai, pipette pasteur

Protocole • En préparation

- ▷ Préparer tout (cf source pour le schéma de montage et les recommandations pratiques)

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ Faire la synthèse (10-15 min)
- ▷ (Test qualitatif) Faire le test au KI. L'iode est oxydée en diiode à la coloration jaune-brune.

Protocole • Traitement des déchets

- ▷ (Test qualitatif) Utiliser du thiosulfate de sodium pour neutraliser le diiode.

Remarques

Attention à ne pas projeter d'eau de javel sur les vêtements du jury qui risque d'être chafouin.

Il est possible de titrer l'eau de javel obtenue et d'évaluer le rendement de la synthèse (cf. ⚠ 40).

Pour une étude du rendement, bien travailler à intensité constante et noter la durée de la synthèse.

V.4 Corrosion

⚠ 67 Corrosion du fer

Source : Cachau, *Redox*, pp.166–173 ;

Mots-clefs : oxydoréduction, corrosion humide, fer, métaux, anode sacrificielle,

Produits :

- ▷ solution de chlorure de sodium à env. 3% (soit 1.7 M)
- ▷ solution d'hexacyanoferrate(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ à 0.1 M
- ▷ solution d'acide chlorhydrique commerciale
- ▷ agar-agar

Matériel :

- ▷ assez gros bécher (genre 250 mL)
- ▷ éprouvette graduée de 50 mL
- ▷ tube à essai
- ▷ grande boîte de pétri
- ▷ plusieurs clous de fer
- ▷ fil de cuivre
- ▷ barre de zinc
- ▷ ruban de manganèse
- ▷ plaque de fer

Protocole • En préparation

- ▷ dans le grand bécher, verser 100 mL de la solution saline avec quelques gouttes de phénolphtaléine et 1 mL de la solution d'hexacyanoferrate(III) => solution S
- ▷ pour réaliser un gel avec la solution précédente, y ajouter à la solution 3 g d'agar-agar, porter à ébullition => solution S'
- ▷ (Adapter ici les quantités de chaque solution au manip que l'on veut présenter)

Protocole • En préparation — goutte d'Evans

- ▷ déposer une goutte de la solution S' sur la plaque de fer
- ▷ laisser reposer pendant au moins une vingtaine de minutes

Protocole • En préparation — anode sacrificielle

- ▷ verser la solution S' dans la boîte de pétri
- ▷ placer un clou seul, un clou en contact avec le zinc, un clou enroulé avec un fil de cuivre et un clou enroulé avec le ruban de manganèse
- ▷ laisser reposer au moins une vingtaine de minutes

Protocole • Pendant la leçon — démo rapide

- ▷ dans un tube à essai verser la solution S réalisée en préparation, y plonger un clou et ajouter quelques gouttes d'acide pour favoriser la réaction


Protocole ● Pendant la leçon — goutte d'Evans

- ▷ présenter la plaque avec la goutte
- ▷ (pour les interprétations des couleurs, cf le bouquin)

Protocole ● Pendant la leçon — anode sacrificielle

- ▷ présenter la boîte de Pétri (éventuellement avec la flexcam)
- ▷ (pour les interprétation cf le bouquin)

Remarques

- ▷  Attention : ne pas décaper les clous en fer sinon ils vont réagir un peu n'importe comment sur toute leur longueur et on ne voit plus rien

VI Chimie organique

Leçons correspondantes

- ▷ LC22 Synthèse de molécules naturelles : réaliser un montage à reflux [2nde]
- ▷ LC31 Synthèse, traitement et caractérisations : réaliser une filtration sous vide [1ère spé]
- ▷ LC13 Stratégies en synthèse organique : mettre en oeuvre un protocole de synthèse visant à optimiser le rendement et/ou la vitesse d'une réaction chimique [Tle spé]
- ▷ LC10 Synthèse, purification et contrôle de pureté d'une espèce chimique organique liquide : réaliser une CCM [1ère STL SPCL]
- ▷ LC34 Réactivité en chimie organique : réaliser une synthèse illustrant une réactivité donnée [1ère STL SPCL]
- ▷ LC03 Structure spatiale des molécules : différencier deux stéréoisomères par leurs propriétés physiques [1ère/Tle STL]
- ▷ LC09 Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanismes réactionnel : interpréter la sélectivité d'une réaction réalisée par la stabilité des intermédiaires réactionnels [Tle STL SPCL]
- ▷ LC37 Réactivité des alcools et dérivés d'acide : réaliser un montage de Dean-Stark [Tle STL SPCL]

VI.1 Substitutions nucléophiles

68 Substitution nucléophile monomoléculaire

Source : Porteu, *L'épreuve orale du CAPES*, 8.1.3 pp. 294–297 ;

Mots-clefs : synthèse, substitution,

Produits :

- ▷ 2-méthylpropan-2-ol (ou tert-butanol)
- ▷ acide chlorhydrique concentré 30 à 36% HCl
- ▷ hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 à 5% dans l'eau
- ▷ sulfate de magnésium anhydre MgSO_4
- ▷ nitrate d'argent AgNO_3 à 2% dans l'éthanol

Matériel :

- ▷ 2 erlenmeyer de 100 mL
- ▷ 1 réfrigérant à air fixable sur l'erlenmeyer
- ▷ 1 support
- ▷ 1 agitateur magnétique
- ▷ 1 ampoule à décanter + support
- ▷ 1 entonnoir + papier filtre
- ▷ éprouvette de 10 et 25 mL

Protocole • En préparation

- ▷ fixer l'erenmeyer sur un support
- ▷ sous la hotte y introduire 10 mL de 2-méthylpropan-2-ol et 25 mL d'acide chlorhydrique concentré
- ▷ boucher l'eren avec le réfrigérant à air
- ▷ agiter vigoureusement pendant 2 minutes, puis doucement pendant dix minutes au total
- ▷ transvaser le mélange obtenu dans l'ampoule à décanter
- ▷ éliminer la phase aqueuse inférieure blanche opaque
- ▷ laver la phase organique restante avec 10 mL d'une solution de NaHCO_3 à 5 % (5 g de NaHCO_3 dans 100 mL d'eau)
- ▷ récupérer la phase organique, la sécher en y ajoutant une spatule de MgSO_4 anhydre
- ▷ filtrer en récupérant le filtrat
- ▷ introduire 2 mL de nitrate d'argent dissous dans l'éthanol dans un tube à essai

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ introduire quelque gouttes du liquide organique dans le tube à essai
- ▷ observer la formation d'un précipité blanc (AgCl)

Remarques

Il faut vraiment de la soude très concentrée, sinon l'équilibre de la réaction n'est pas déplacé et on n'a pas formation du 2-chloro-2-méthylpropane.

VI.2 Réactions sur les dérivés d'acide

⚠ 69 Déplacement d'équilibre (synthèse de l'ester de banane)

Source : Le Maréchal, *Chimie Organique et Minérale*, §5.1 (pp. 76–89) ; Hattier, *Physique-Chimie T^{ale} spé*, 2012, p. 261 ; Nathan, *Physique-Chimie T^{ale}S*, 2011, Protocole A p. 491 ;

Mots-clefs : synthèse, ester, estérification, Dean-Stark, déplacement d'équilibre, banane, arôme, produit alimentaire, micro-ondes, optimisation, rendement,

Produits :

- ▷ 3-méthylbutan-1-ol $C_5H_{12}O_{2(l)}$
- ▷ cyclohexane C_6H_{12}
- ▷ diéthyléther Et-O-Et
- ▷ acide éthanoïque $C_2H_4O_{2(l)}$
- ▷ APTS (Acide ParaToluèneSulfonique)
- ▷ acide sulfurique concentré H_2SO_4
- ▷ hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ (saturée)
- ▷ sulfate de sodium Na_2SO_4 (anhydre)

Matériel :

- ▷ chauffe ballon agitateur + barreau
- ▷ ballon bicol de 100 mL
- ▷ Dean-Stark
- ▷ réfrigérant à boules
- ▷ erlenmeyers, bêchers
- ▷ 2 supports élévateurs
- ▷ potences, pinces
- ▷ ampoule à décanter + support
- ▷ micro-ondes

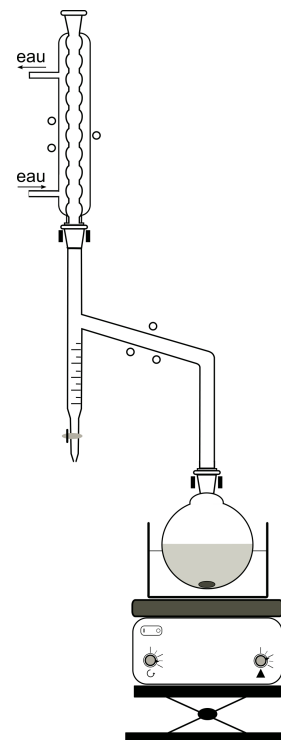
Variantes

Il y a trois variantes :

- ▷ la classique à reflux,
- ▷ l'élaborée au Dean-Stark,
- ▷ l'expresse au micro-ondes

Protocole ● Préparation du Dean-Stark

- ▷ monter le Dean-Stark et le remplir le collecteur latéral de cyclohexane à ras-bord
- ▷ introduire dans le ballon par le col latéral
 - 11 mL de 3-méthylbutan-1-ol (0.1 mol)
 - 6.0 mL d'acide éthanoïque (0.1 mol)
 - 15 mL de cyclohexane
 - 100 mg d'APTS (0.57 mmol, 0.01 eq)
 - ou 1 mL d'acide sulfurique pour comparer
 - ou sans acide pour comparer
- ▷ fermer le col latéral avec un bouchon de verre rodé clipsé

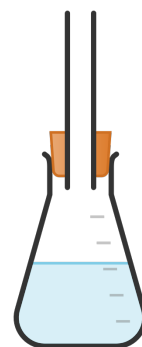


Protocole • Préparation du reflux

- ▷ monter le reflux
- ▷ introduire dans le ballon par le col latéral
 - 11 mL de 3-méthylbutan-1-ol (0.1 mol)
 - 30 mL d'acide éthanoïque (0.5 mol, 5 eq)
 - 15 mL de cyclohexane
 - 1 g d'APTS (5.7 mmol, 0.1 eq)
 - ou 10 mL d'acide sulfurique pour comparer
 - ou sans acide pour comparer
- ▷ fermer le col latéral avec un bouchon de verre rodé clipsé

Protocole • Préparation du micro-ondes

- ▷ dans un erlenmeyer de 50 mL, introduire et agiter :
 - 1.9 mL de 3-méthylbutan-1-ol (17 mmol)
 - 2.0 mL d'acide éthanoïque (35 mmol, 2eq)
 - 30 mg d'APTS (0.17 mmol, 0.01 eq)
 - ou 0.2 mL d'acide sulfurique
 - ou rien pour comparer
- ▷ coiffer l'erlenmeyer d'un bouchon percé avec un tube en verre dessus :



Protocole • Pendant la leçon • Pour le reflux et le Dean–Stark

- ▷ lancer le chauffage ~ 45 minutes
 - si Dean–Stark : mesurer la quantité d'eau produite pour obtenir le rendement
- ▷ ça sent la banane, mais pas devant le jury

Protocole • Pendant la leçon • Pour le micro-ondes

- ▷ sous hotte, dans un micro-ondes, irradier l'erlen à 100 W pendant 30s
- ▷ récupérer (sans se bruler) et agiter
- ▷ répéter 4 fois et laisser refroidir

Protocole • Traitement • Pour le reflux et le Dean–Stark

- ▷ dans une ampoule à décanter, laisser décanter le contenu du ballon et prélever la phase organique
- ▷ laver avec une solution saturée de NaHCO_3 , agiter, séparer
 - contrôler le pH
- ▷ sécher la phase organique au sulfate de sodium
- ▷ évaporer le cyclohexane au rotovap dans un ballon taré
- ▷ faire le spectre IR

Protocole • Traitement • Pour le micro-ondes

- ▷ diluer le mélange dans $V = 20$ mL de diéthyléther, et rincer l'erlen avec 10 autres mL,
- ▷ réunir les phases organiques et laver avec 10 mL d'eau
- ▷ décanté et prélever la phase la phase organique
- ▷ laver avec une solution saturée de NaHCO_3 , agiter, séparer
contrôler le pH
- ▷ sécher la phase organique au sulfate de sodium
- ▷ évaporer le cyclohexane au rotovap dans un ballon taré
- ▷ faire le spectre IR

Remarques

- ▷ ne pas se fier aux montage des livres de terminale
- ▷ il est difficile de caractériser la pureté du produit obtenu car il est invisible aux UV en CCM :faire la spectroscopie IR
- ▷ on peut montrer que ce qui tombe dans le Dean-Stark contient de l'eau en utilisant du sulfate de cuivre anhydre
- ▷ on peut montrer les variations de rendement en variant les conditions expérimentales :
 - cataylseur : APTS, acide sulfurique, ou rien
 - déplacement d'équilibre avec le Dean-Stark
 - la catalyse au micro-ondes

🔪 70 Synthèse de l'aspirine

Source : Le Maréchal, *Chimie Organique et Minérale*, pp. 151 –155 ;

Mots-clefs : synthèse, rendement, solide, pureté, acide acétylsalicylique, chauffage à reflux, CCM, estérification, ester, produits de la santé,

Produits :

- ▷ acide salicylique $C_7H_6O_3$ $M = 138,1$ g.mol⁻¹
- ▷ anhydride éthanoïque $C_4H_6O_3$
 $M = 102,1$ g.mol⁻¹, $d = 1,09$
- ▷ acide sulfurique concentré H_2SO_4

Matériel :

- ▷ ballon de 100mL
- ▷ réfrigérant
- ▷ Bécher de 250mL
- ▷ Filtre Büchner et pompe à vide ou trompe à eau
- ▷ Banc Köfler
- ▷ Matériel pour la CCM : plaque de silice, piluliers et capillaires, cuve à élution

Protocole ● En préparation

- ▷ Introduire dans le ballon 5,0 g (36mmol) d'acide salicylique
- ▷ Ajouter 7 à 8 mL d'anhydride éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré
- ▷ Chauffer à reflux au bain-marie à 70°C pendant 15 minutes
- ▷ Laisser refroidir le mélange avant de le verser dans un bécher plein d'eau glacée sous agitation
- ▷ Filtrer sur Büchner
- ▷ Recristallisation possible dans un mélange eau/éthanol (plutôt que eau méthanol) en proportion 1/5
- ▷ Laisser refroidir lentement, filtrer à nouveau
- ▷ Température de fusion au banc Köfler $\theta_{th} = 158/160^\circ C$
- ▷ CCM du produit synthétisé, du produit pur commercial et de l'acide salicylique dans un mélange 6/4/1 de cyclohexane/acide acétique/acide méthanoïque. Mélange très différent du protocole de la réf mais fonctionne bien

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ En fonction du titre, s'arrêter avant l'étape qui sera intéressante par exemple faire la filtration devant le jury, la CCM ou bien le point de fusion

71 Synthèse du paracétamol (Doliprane)

Source : Ressource Eduscol , PDF : Exemple d'activités de classe - Sélectivité et chimiosélectivité ;

Mots-clefs : synthèse, paracétamol, sélectivité, amide, anhydride, CCM, amidification, produits de la santé, amidification, amine,

Produits :

- ▷ Paraaminophénol
- ▷ Anhydride éthanoïque
- ▷ Solution d'acide éthanoïque à 2 mol/L
- ▷ Acétate de butyle
- ▷ Cyclohexane
- ▷ Acide formique
- ▷ Acétone

Matériel :

- ▷ chauffe ballon agitateur
- ▷ ballon bicol
- ▷ ampoule de coulée
- ▷ réfrigérant à boules
- ▷ béchers
- ▷ pompe à vide
- ▷ 1 support élévateurs
- ▷ un clips
- ▷ potences
- ▷ pinces 3 doigts et pinces 2 doigts
- ▷ baguette de verre
- ▷ plaque de CCM
- ▷ capillaires
- ▷ pilluliers
- ▷ bocal ou autre contenant pour CCM

Compétences expérimentales

- Pipetage - Sèchage / Extraction - Recristallisation - Caractérisation/Analyse de pureté/ Banc Kofler

Protocole • Synthèse

- ▷ fixer le ballon bicol
- ▷ fixer le réfrigérant et le connecter à l'alimentation en eau
- ▷ clipser l'ampoule de coulée au ballon bicol
- ▷ préparation du milieu réactionnel ; introduire dans le ballon :
 - 2,72g de paraaminophénol
 - 20 ml de solution d'acide éthanoïque à 2mol/L
 - une pointe de spatule d'APTS
 - une olive
- ▷ dans l'ampoule de coulée, verser 3,5mL d'anhydride éthanoïque (veiller à ce qu'elle soit fermée)

- ▷ relier ballon et réfrigérant
- ▷ lancer le chauffage et l'agitation jusqu'à dissolution du solide
- ▷ laisser refroidir un peu puis ajouter l'anhydride
- ▷ chauffer environ 5-10 minutes sous agitation
- ▷ refroidir au bain de glace
- ▷ ATTENTION : retard à la précipitation possible : gratter le fond du ballon avec une baguette de verre pour ajouter des aspérités dans le milieu et lancer la précipitation
- ▷ filtrer sur Büchner (cf. Florilèges)

Protocole ● Pour une CCM :

- ▷ Préparer l'éluant : acétate de butyle, cyclohexane, acétone, acide formique (dans les proportions 6/4/1,5/1 en volume)
- ▷ verser un fond d'éluant dans la cuve
- ▷ fermer le couvercle
- ▷ préparer des pilluliers
 - éluant + doliprane industriel
 - éluant + produit
 - éluant + paraaminophénol
- ▷ se révèle à l'UV (254 nm)

Protocole ● Pour une recristallisation :

- ▷ réaliser l'extraction
- ▷ nettoyer la verrerie, et réitérer le montage
- ▷ verser de l'eau dans l'ampoule de coulée (veiller à ce qu'elle soit fermée)
- ▷ verser le solide obtenu après séchage avec très (très) peu d'eau
- ▷ chauffer
- ▷ ajouter lentement l'eau pour dissoudre le solide avec un minima de solvant

Protocole ● Pour le banc Kofler :

- ▷ Tfusion(paracétamol) : 171°C

72 Saponification de l'huile d'olive

Source : Blanchard, *Chimie organique*, §III.1 (p. 322) ;

Mots-clefs : saponification, ester, acide gras, huile d'olive, produits alimentaires, produits du quotidien,

Produits :

- ▷ huile alimentaire (olive)
- ▷ soude (10 M)
- ▷ chlorure de sodium (saturé)

Matériel :

- ▷ chauffe ballon agitateur + barreau
- ▷ ballon monocol 250 mL
- ▷ réfrigérant à boules
- ▷ potence + noix + pinces
- ▷ baguette de verre
- ▷ filtre buchner
- ▷ verre à pied-

Protocole ● En préparation

- ▷ faire un montage à reflux
- ▷ dans le ballon, introduire 20 mL de soude et 10 g d'huile d'olive

Protocole ● Reflux

- ▷ porter à reflux pendant 25 minutes
- ▷ les gouttes d'huiles disparaissent petit à petit

Protocole ● Traitement en fin de synthèse

- ▷ préparer un verre à pied contenant 100 mL de solution saturée de NaCl froide
- ▷ verser le contenu du ballon dans le verre à pied \Rightarrow le savon précipite

Protocole ● Purification

- ▷ racler le savon à l'aide d'une baguette de verre
- ▷ filtrer et laver le produit avec 2×10 mL d'eau froide
- ▷ faire sécher à l'étuve

Remarques

Une version expresse est donnée en source mais c'est moins élégant.

VI.3 Réaction sur les H en α

73 Synthèse de l'arôme de cannelle

Source : <https://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/macro-micri.pdf> ;

Mots-clefs : synthèse, optimisation, rendement, extraction liquide-liquide, aldéhyde, aldolisation, crotonisation, énone,

Produits :

- ▷ 10 mL de benzaldéhyde
- ▷ 15 mL de soude (2 M)
- ▷ 6 mL d'éthanal

Matériel :

- ▷ ballon bicol 100 mL
- ▷ chauffe-ballon à agitation magnétique
- ▷ réfrigérant à boule
- ▷ ampoule de coulée
- ▷ olive aimantée
- ▷ ampoule à décanter
- ▷ erlenmeyer 50 mL
- ▷ Büchner et trompe à eau

Protocole • En préparation

- ▷ Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant à boules, d'une ampoule de coulée et muni d'une agitation magnétique, introduire 10,0 mL de benzaldéhyde (prélevé sous la hotte) et 15 mL d'hydroxyde de sodium à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- ▷ Placer le ballon dans un cristalliseur avec de la glace et mettre en marche l'agitation.
- ▷ Ajouter, à l'aide de l'ampoule de coulée, 6,0 mL d'éthanal tout en agitant pendant 10 min.
- ▷ Retirer l'ampoule de coulée et la remplacer par un thermomètre. Enlever également l'eau froide contenue dans le cristalliseur, la remplacer par de l'eau à température ambiante.
- ▷ Mettre en route le chauffe-ballon et l'agitation de manière à atteindre une température de 40°C au sein du mélange réactionnel.
- ▷ Agiter le mélange à 40°C pendant 10 min.
- ▷ Arrêter le chauffage et laisser refroidir le contenu du ballon.
- ▷ Verser le mélange dans une ampoule à décanter.
- ▷ Ajouter au mélange 30 mL d'acide chlorhydrique dilué. Laisser décanter et éliminer la phase aqueuse.
- ▷ Laver la phase organique avec 20 mL d'eau distillée.
- ▷ Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer et la sécher sur du sulfate


de magnésium anhydre.

- ▷ Filtrer en recueillant le filtrat dans un flacon propre et sec (préalablement pesé).
- ▷ Peser le produit brut obtenu.

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ présenter l'équation de synthèse de la réaction
- ▷ présenter le montage expérimental de synthèse
- ▷ lancer le chauffage ou le filtrage en fonction de ce que l'on veut montrer

Remarques

Protocole non testé mais proposé en correction de la LC09. On peut ensuite réaliser l'expérience  76, mais avec la cinnamaldéhyde à la place de l'acide cinnamique.

74 Synthèse d'une molécule colorée : l'indigo

Source : Le Maréchal, *Chimie Organique et Minérale*, pp. 136 –139 ;

Mots-clefs : synthèse, pigment, indigo, filtrage Buchner, couleur, spectrophotométrie UV-visible, aldolisation, aldéhyde,

Produits :

- ▷ 2-nitrobenzaldéhyde (solide)
- ▷ acétone
- ▷ soude à 1M

Matériel :

- ▷ tube à essai
- ▷ pince deux doigts + noix + petite potence
- ▷ burette graduée (pas besoin d'une grande)
- ▷ éprouvette de 10mL
- ▷ filtre Buchner (fritté si y en a qui sont déjà colorés, sinon avec papier filtre)
- ▷ étuve
- ▷ cristalliseur + glace (car réaction exothermique)

Protocole ● En préparation

- ▷ peser 0.5g de 2-nitrobenzaldéhyde
- ▷ dans un tube à essai le dissoudre partiellement avec 5mL d'acétone (prélever à l'éprouvette : réactif en excès)

- ▷ remplir la burette avec de la soude (on veut verser 2.5mL donc pas nécessaire de la remplir en entier)
- ▷ fixer le tube avec une pince puis ajouter goutte à goutte (avec la burette) 2.5mL de soude
- ▷ laisser réagir pendant 5 min (la solution va chauffer et peut bouillir, avoir de la glace à proximité)
- ▷ filtrer sur Buchner
- ▷ laver précipité avec env. 10 mL d'eau puis env. 10 mL d'éthanol
- ▷ sécher à l'étuve ($T_f = 360^\circ\text{C}$ donc on peut mettre l'étuve fort)

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ On peut effectuer un bout du protocole de synthèse devant le jury, puis utiliser l'échantillon obtenu en préparation pour la caractérisation
- ▷ caractérisation de l'indigo au spectrophotomètre en le solubilisant dans du dichlorométhane (attention ne pas mettre beaucoup d'indigo sinon trop opaque pour spectro)

Protocole ● Vaisselle

- ▷ nettoyage à l'éthanol en frottant bien avec une brosse pour le fond

Remarques

75 Coloration d'un tissu à l'indigo

Source : Le Maréchal, *Chimie Organique et Minérale*, pp.136–139 ;

Mots-clefs : pigment, indigo, couleur, coloration,

Produits :

- ▷ indigo (cf. synthèse ci-dessus)
- ▷ dithionite de sodium (solide)
- ▷ soude en pastille

Matériel :

- ▷ éprouvette de 50 mL
- ▷ erlenmeyer de 100 mL
- ▷ agitateur magnétique chauffant
- ▷ barreau magnétique
- ▷ tissu blanc à colorer

Protocole ● En préparation

- ▷ peser 0.5 g de dithionite de sodium
- ▷ les dissoudre dans l'erlen avec 40 mL d'eau distillée
- ▷ ajouter pastille de soude
- ▷ chauffer jusqu'à ébullition
- ▷ peser 0.1 g d'indigo

- ▷ **retirer l'ermen du chauffage** et ajouter immédiatement l'indigo
- ▷ boucher l'ermenmeyer
- ▷ dissoudre l'indigo (Rq : pour le dissoudre on le fait passer ici sous forme de leuco indigo qui est jaune)
- ▷ si pas assez dissout, on peut rajouter du dithionite de sodium solide et remettre un peu à chauffer (attention à ne pas boucher l'ermenmeyer si on chauffe!)

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ immerger le tissu dans l'ermen, reboucher et agiter pendant env. 30 s
- ▷ retirer le tissu et le laisser s'oxyder à l'air libre
- ▷ une fois bleui, le rincer à l'eau

Remarques

Le dithionite dégage une odeur de soufre qui peut être désagréable + on chauffe jusqu'à ébullition, on peut donc éventuellement faire cette manip sous hotte (mais pas obligatoire)

VI.4 Synthèses diverses

76 Hydro-halogénération régiosélective

Source : Voir annexe compte-rendu LC 09 (activité STL SPCL) ; Ressources STL-SPCL : ch. 9, correction activité 3 ;

Mots-clefs : synthèse, optimisation, rendement, racémique, énantiomère, régiosélectivité, distillation !fractionnée, CCM, halogènes, hydro-halogénération, halogénéation,

Produits :

- ▷ 3 g d'acide cinnamique
- ▷ 20 mL d'éther diéthylique
- ▷ 10 mL d'une solution d'acide bromhydrique à 50%

Matériel :

- ▷ ballon monocol (large) de 100 mL
- ▷ réfrigérant à boule
- ▷ colonne de Vigreux
- ▷ chauffe-ballon à agitation magnétique
- ▷ olive aimantée
- ▷ polarimètre de Laurent
- ▷ Büchner et trompe à eau
- ▷ plaques CCM
- ▷ tubes capillaires pour CCM
- ▷ cuve CCM

Protocole • En préparation

- ▷ introduire les réactifs dans le ballon
- ▷ chauffer à reflux pendant 15 minutes
- ▷ passer alors à un montage de distillation fractionnée ($\sim 33^{\circ}\text{C}$ en haut de la colonne)
- ▷ éliminer 25 mL du milieu
- ▷ refroidir, introduire 20 à 30 mL d'eau glacée
- ▷ filtrer sur Buchner
- ▷ laver deux fois les solides à l'eau glacer
- ▷ sécher à l'étuve à 100°C
- ▷ peser la masse du produit obtenu
- ▷ réaliser une CCM pour voir qu'on a deux produits
- ▷ dissoudre un peu de produit dans de l'éthanol et remplir la cuve du polarimètre
- ▷ préparer un nouveau ballon avec les réactifs

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ montrer la CCM réalisée en préparation
- ▷ mesurer au polarimètre qu'on a bien un mélange racémique

Remarques

On s'était contenté d'éliminer 15 mL du milieu réactionnel pour aller plus vite (diminue le rendement).

VI.5 Extractions

⚠ 77 Extraction du pigment rouge de paprika

Source : Capon, *Chimie des couleurs et des odeurs*, pp.31–37 ; ???,?? , pp.??–?? ;

Mots-clefs : paprika, produit du quotidien, produit alimentaire, pigment, CCM, filtrage Buchner, extraction,

Produits :

- ▷ dichlorométhane
- ▷ paprika en poudre

Matériel :

- ▷ ballon
- ▷ chauffe-ballon + pierre ponce
- ▷ réfrigérant à boules + tuyaux
- ▷ support élévateur
- ▷ balance + coupelle de pesée
- ▷ éprouvette graduée de 20 mL
- ▷ filtre Buchner + papier filtre

Protocole • En préparation

- ▷ peser 2 g de paprika
- ▷ les placer dans le ballon avec un peu de pierre ponce
- ▷ ajouter 20 mL de dichlorométhane
- ▷ porter à reflux durant 30 min
- ▷ filtrer sur Buchner (attention, pour humidifier le papier filtre, ne pas utiliser de l'eau ici) **pour récupérer le filtrat**
- ▷ placer dans l'évaporateur rotatif pour obtenir les pigments
- ▷ préparer cuve CCM avec un fond de dichlorométhane

Protocole • Pendant la leçon

- ▷ On pourra réaliser un bout du protocole précédent, puis utiliser les pigments obtenus en préparation
- ▷ pour effectuer la CCM, dissoudre une pointe de spatule de pigment avec un peu de dichlorométhane

Remarques

On avait pas réussi à obtenir le pigment sous sa forme solide, on sait pas trop pourquoi... mais pour faire la CCM ça marchait.

78 Extraction d'une huile essentielle par hydrodistillation

Source : Culture sciences chimie ;

Mots-clefs : hydrodistillation, distillation, hétéroazéotrope, huile essentielle,

Produits :

- ▷ Fleurs de lavande (linalol) OU Citrons
OU oranges (limonène)

Matériel :

- ▷ Chauffe ballon chauffant agitateur
- ▷ Ballon bicol
- ▷ Ampoule de coulée
- ▷ Réfrigérant à eau coudé
- ▷ Erlenmeyer de récupération
- ▷ Verre de montre, couteau et entonnoir à solide

Protocole ● En préparation

- ▷ Râper la partie superficielle extérieure d'une (si possible deux ou plus) écorce d'orange.
- ▷ Mettre dans le ballon avec de l'eau. Remplir l'ampoule de coulée d'eau
- ▷ Lancer le chauffage et l'agitation, stabiliser un reflux hardi mais modéré.
- ▷ Ajouter de l'eau si le ballon en manque.

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Exhiber le distillat biphasé.
- ▷ On peut ensuite extraire le limonène avec une extraction liquide-liquide (utiliser de l'éther ou du cyclohexane puis passer le tout au rotavap').

Remarques

D'après la street, ça ne marche pas bien avec la lavande. Par contre, avec les oranges c'est OK.

Ne râper que l'extérieur de l'écorce, sinon on prend du sucre et le tout caramélise dans le ballon.

Les quantités d'huile essentielle récupérées sont médiocres. Utiliser 2 à 4 oranges pour un meilleur résultat.

VI.6 Polymères

⚠ 79 Synthèse du nylon-6,10

Source : Le Maréchal, *Chimie Organique et Minérale*, p. 119 ;

Mots-clefs : polymérisation, nylon, polymère, produit du quotidien,

Produits :

- ▷ Chlorure de sébacoyl $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$
- ▷ Hexan-1,6-diamine $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$
- ▷ Soude caustique $\text{NaOH}_{(s)}$
- ▷ dichlorométhane

Matériel :

- ▷ petit cristalliseur
- ▷ 1 pipette graduée 1 mL + poire
- ▷ 2 éprouvettes en verre (20 mL)
- ▷ 2 coupelles à solides + spatules
- ▷ balance
- ▷ 1 petit bécher 50 mL
- ▷ baguette de verre
- ▷ pince

Protocole ● En préparation

- ▷ Les volumes sont peu importants ici, mais vous pouvez chiader le tout
 - Solution 1 : 0.7 mL (3.3 mmol) de chlorure de sebacoyl dans 20 mL de dichlorométhane dans le petit cristalliseur
 - Solution 2 : 0.8 g (6.9 mmol) d'hexan-1,6-diamine et 0.28 g (7.0 mmol) de soude dans 20 mL d'eau distillée + quelques gouttes de phénolphtaléine

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ verser la solution 2 dans 1 délicatement sur les bords du cristalliseur \Rightarrow un film se forme à l'interface
- ▷ Tirer le film avec la pince et l'enrouler autour de la baguette
- ▷ Bien rincer le polymère si utilisation ultérieure
- ▷ On peut tester sa résistance à la traction

Remarques

Protocole illustratif : pas utilisé dans l'industrie

VI.7 Isomérisations

⚠ 80 Isomérisation et CCM de l'azobenzène par réaction photochimique

Source : Nathan, *Physique-Chimie 1^{ère}S*, 2011, p. 150 ; Blanchard, *Chimie organique*, p. 357 ;

Mots-clefs : isomérisation, réaction photochimique, E,

Produits :

- ▷ Toluène C_7H_8
- ▷ E-azobenzène $C_{12}H_{10}N_2$

Matériel :

- ▷ 1 tube à essai
- ▷ 1 éprouvette graduée 5mL ou 10mL
- ▷ papier aluminium
- ▷ plaque de silice pour CCM + cuve CCM + capillaires
- ▷ 1 lampe de bureau (ampoule à filament de préférence)

Protocole ● En préparation

- ▷ entourer le tube à essai de papier aluminium pour le protéger de la lumière
- ▷ sous la hotte, introduire 0,05g de E-azobenzène dans 2mL de toluène
- ▷ préparer la plaque de silice pour 2 dépôts
- ▷ à l'aide d'un capillaire, faire un dépôt de la solution de E-azobenzène sur la plaque et laisser sécher pendant 20min sous une lampe de bureau placée à quelques centimètres de la plaque

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ à l'aide d'un capillaire, faire un deuxième dépôt de la solution de E-azobenzène sur la plaque
- ▷ éluer au toluène
- ▷ les tâches sont visibles à l'oeil nu ! Les entourer avec un crayon à papier pour plus de visibilité

Remarques

Vu que la manipulation est relativement rapide, il peut être judicieux de réaliser l'élution une fois en préparation et de conserver la plaque en cas d'échec ou manque de temps pendant la leçon. Sinon cette manip fonctionne très bien et est très visuelle !

VI.8 Biochimie

Leçons proposées :

- ▷ LC14 Molécules d'intérêt biologique : réaliser un protocole permettant de différencier aldéhyde et cétone [1ère ST2S]
- ▷ LC40 Biomolécules et énergies : réaliser l'hydrolyse d'un glucide complexe [1ère ST2S]
- ▷ LC42 Chimie et alimentation : doser une espèce chimique présente dans un produit phytosanitaire [1ère ST2S]
- ▷ LC43 Structure des protéines et des lipides : réaliser une saponification [Tle ST2S]
- ▷ LC45 Chimie et alimentation : déterminer la teneur en vitamine C d'un aliment ou d'un médicament [Tle ST2S]

Protocoles

Test qualitatifs : voir [A 14] et [A 15]

A 81 Les propriétés chimique de la vitamine C

Source : Nathan, *Physique-Chimie 1^{ère} ST2S spé*, 2019, C. 13 p.185 ;

Mots-clefs : vitamine, permanganate, biomolécule, produit alimentaire,

Produits :

- ▷ comprimé de vitamine C 500 mg
- ▷ solution de permanganate de potassium
- ▷ eau distillée

Matériel :

- ▷ pipette pasteur
- ▷ tube à essai
- ▷ bécher 50 mL
- ▷ erlenmeyer graduée de 100 mL

Protocole ● En préparation

- ▷ broyer le comprimé au pilon
- ▷ dissoudre le broyat dans 100 mL d'eau (ça se dissout mal)
- ▷ mettre la solution de permanganate dans le tube à essai

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ mettre quelques gouttes de vitamine C dissoute dans le tube à essai

Remarques

L'ajout de vitamine C va décolorer la solution de permanganate, car on a formation d'ions manganèse

82 Hydrolyse de l'amidon

Source : Terrien, *Chimie du petit déjeuner*, pp. 55-57 ;

Mots-clefs : hydrolyse, amidon, biomolécule, sucre complexe, produit alimentaire,

Produits :

- ▷ amidon de maïs
- ▷ iodure de potassium KI
- ▷ diiode I₂
- ▷ solution d'acide chlorhydrique, 4 mol/L

Matériel :

- ▷ 2 béchers de 100 mL
- ▷ 2 fioles jaugées de 100 mL
- ▷ 1 gros tube à essai
- ▷ 1 plaque chauffante et bain d'eau

Protocole ● En préparation

- ▷ Solution d'amidon :
 - disperser 2 g d'amidon dans un peu d'eau froide
 - transvaser le mélange dans un bécher de 250 mL contenant 100 mL d'eau bouillante
 - laisser bouillir en agitant pendant 30 minutes
 - laisser refroidir et transférer dans un fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée
- ▷ Solution de diiode :
 - dissoudre 1 g d'iodure de potassium dans un bécher de 100 mL contenant 50 mL d'eau distillée
 - transvaser la solution froide dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ dans un gros tube à essai, introduire 0,5 mL de la solution de diiode, 7 mL d'acide chlorhydrique et 3 mL de la solution d'amidon
- ▷ chauffer le tube dans un bain d'eau bouillant
- ▷ observer la décoloration après environ 5 minutes

Remarques

Ça n'avait pas marché quand Sergio avait essayé de la faire...

83 Hydrolyse de la caséine

Source : Terrien, *Chimie du petit déjeuner*, pp. 63-65 ;

Mots-clefs : hydrolyse, protéine, biuret, caséine, biomolécule, produit alimentaire,

Produits :

- ▷ caséine
- ▷ acide chlorhydrique concentré HCl, 12 mol/L
- ▷ charbon végétal Norit


Matériel :

- ▷ ballon monocol de 100 mL
- ▷ réfrigérant à boule
- ▷ chauffe-ballon à agitation magnétique
- ▷ olive aimantée
- ▷ filtre papier + entonnoir + erlenmeyer 20 mL
- ▷ tube à essai


Protocole ● En préparation

- ▷ introduire 0,5 g de caséine, 10 mL d'eau distillée et 10 mL d'acide chlorhydrique dans le ballon
- ▷ porter à reflux pendant 35 minutes, le mélange brunit
- ▷ laisser refroidir à température ambiante
- ▷ ajouter 0,5 g de charbon actif
- ▷ filtrer la solution

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ présenter le montage à reflux
- ▷ réaliser le test du Biuret  15

Remarques

S'il n'y a pas de caséine disponible, on peut l'extraire du lait (cf.  84) et ce n'est pas grave si elle n'est pas sèche, mais par contre il faut lancer l'extraction assez rapidement.

84 Extraction de la caséine du lait

Source : Terrien, *Chimie du petit déjeuner*, pp. 131–135 ;

Mots-clefs : extraction, caséine, protéine, biomolécule, produit alimentaire,

Produits :

- ▷ lait écrémé
- ▷ solution d'acide acétique à 10% en volume
- ▷ acétone

Matériel :

- ▷ bécher de 250 mL
- ▷ agitateur magnétique chauffant
- ▷ barreau magnétique
- ▷ papier pH
- ▷ gaze
- ▷ filtre Büchner et trompe à eau

Protocole ● En préparation

- ▷ mettre 100 mL de lait dans le bécher
- ▷ chauffer à 40°C en agitant modérément
- ▷ ajouter goutte à goutte la solution d'acide acétique pour obtenir un pH de 4,6
- ▷ verser le lait caillé sur la gaze
- ▷ essorer le lait caillé
- ▷ essorer le lait caillé sur filtre Büchner
- ▷ récupérer le précipité dans un bécher et ajouter 10 mL d'acétone
- ▷ agiter et essorer à nouveau
- ▷ sécher la caséine en la pressant entre deux papiers absorbants
- ▷ normalement elle doit sécher 24h, mais osez si on en fait l'hydrolyse

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ Présenter la caséine obtenue ? Ici on l'extraie pour en faire l'hydrolyse

Remarques

On obtient 17g de caséine sèche, donc forcément plus ici

85 Dégradation de l'ovalbumine

Mots-clefs : dégradation, ovalbumine, protéine, biomolécule, produit alimentaire,

Produits :

- ▷ Oeuf

Matériel :

- ▷ Tubes à essai
- ▷ Bouilloire

Protocole ● En préparation

- ▷ Casser l'oeuf, isoler le blanc
- ▷ Faire bouillir de l'eau

Protocole ● Pendant la leçon

- ▷ En mettant du blanc d'oeuf dans l'eau bouillante on le dégrade : il change de couleur et de texture.

Références

- ANTCZAK, S. *Physique-Chimie T^{ale} générale enseignement de spécialité*. Manuel. Hatier, 2012.
- AZAN, J-L. *Physique-Chimie pour la santé 1^{ere} ST2S, enseignement de spécialité*. Manuel. Nathan, 2019.
- BARBE, R. et J.F.L. MARÉCHAL. *La chimie expérimentale 2 : CAPES et agrégation de sciences physiques. Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007.
- BERNARD, A-S. *Technique de chimie expérimentale*. J'intègre (Paris). Dunod, 2018.
- BERNARD, L. *Physique-Chimie 1^{ere} générale enseignement de spécialité*. Manuel. Nathan, 2019.
- BLANCHARD-DESCE, M. et B. FOSSET. *Chimie organique expérimentale*. Hermann, 1987.
- CACHAU-HERREILLAT, D. et M. LAFFITTE. *Des expériences de la famille acide-base : Réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie*. De Boeck Supérieur, 2009.
- *Des expériences de la famille Réd-Ox : Réussir, exploiter et commenter 55 manipulations de chimie*. De Boeck Supérieur, 2006.
- CALAFELL, J. *Physique-Chimie 1^{ere} générale enseignement de spécialité*. Manuel. Hachette, 2019.
- CAPON, M., V. COURILLEAU-HAVERLANT et C. VALETTE. *Chimie des couleurs et des odeurs*. Cultures et techniques, 1993.
- DAUMARIE, F., P. GRIESMAR et S. SALZARD. *Florilège de chimie pratique*. Hermann, 2002.
- FOSSET, B., J.B. BAUDIN et F. LAHITÈTE. *Chimie tout-en-un PCSI*. J'intègre (Paris). Dunod, 2016.
- FOSSET, B., C. LEFROU et A. MASSON. *Chimie physique expérimentale*. Hermann, 2000.
- MARÉCHAL, J.F.L. et B. NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. Chimie générale*. Dunod, 2004.
- MESPLÈDE, J. et J. RANDON. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Editions Bréal, 2004.
- PORTEU-DE BUCHÈRE, Florence. *L'épreuve orale du CAPES de chimie-3e éd. : Capes/Agrégation*. Dunod, 2008.
- PREVOST, V. *Physique-Chimie 1^{ere} S*. Manuel. Nathan, 2011.
- *Physique-Chimie T^{ale} S*. Manuel. Nathan, 2011.
- RIENÀ, F. *Comment faire un spectacle de chimie ?* YOLO éditions, 1630.
- RUFFENACH, M. *Physique-Chimie T^{ale} S*. Manuel. Bordas, 2012.

TERRIEN, Marie et Josette FOURNIER. *Chimie du petit déjeuner*. Cultures et techniques, 1998.