

Préparation à l'oral

Mesures et capacités expérimentales

Programme : Les différentes capacités à acquérir sont, pour plus de clarté, regroupées en quatre domaines en chimie, les deux premiers étant davantage transversaux :

1. Prévention du risque au laboratoire de chimie
2. Mesures de grandeurs physiques
3. Synthèses chimiques
4. Analyses qualitatives et quantitatives

Par ailleurs, il convient de développer les compétences de la *démarche scientifique* et de favoriser *l'autonomie et la prise d'initiative* des étudiant-es lors des activités expérimentales.


Mesure d'une grandeur physique

Notions et contenus	Capacités exigibles
Mesures de : - Volume - Masse - pH - Conductance et conductivité - Tension et intensité du courant - Température - Pouvoir rotatoire - Indice de réfraction - Absorbance et transmittance	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Distinguer les instruments de verrerie <i>In et Ex</i> . Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié. Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé. Utiliser les appareils de mesure (balance, pH-mètre, conductimètre, voltmètre, ampèremètre, thermomètre, réfractomètre, spectrophotomètre, polarimètre) en s'appuyant sur une notice. Mettre en oeuvre des mesures calorimétriques à pression constante. Choisir les électrodes adaptées à une mesure électrochimique. Construire un dispositif électrochimique à partir de sa représentation symbolique. Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.


I. Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.

Q1. Préciser la verrerie et le protocole incontournable .

Q2. Exemple 1 : préparation d'une solution d'ions cuivrique Cu^{2+} de concentration $C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ à partir du chlorure cuivreux dont les caractéristiques sont indiquées ci-dessous :

$[\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}]$ Chlorure de cuivre (II)	Formule: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MW: 170,48 g/mol Melting Pt: 100 °C Masse volumique: 2,54 g/cm ³ (20 °C)	
--	---	---

Q3. Exemple 2 : préparer une solution d'acide éthanoïque de concentration $C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ à partir d'acide acétique dont les caractéristiques sont indiquées ci-dessous :

Acide acétique $\geq 96 \%$	Formule: H_3CCOOH MW: 60,5 g/mol Melting Pt: 16,6 °C Boiling Point : 118°C (1013 hPa) Masse volumique: 1,05 g/cm ³ (20 °C)	
-----------------------------	--	---

Q4. Lors du lavage des phases organiques , des solutions aqueuses d'hydrogénocarbonate de sodium à 10 % sont souvent utilisées . Que signifie « 10 % » ? comment préparer 500 mL d'une telle solution .

Sodium hydrogénocarbonate $\geq 98\%$, TECHNICAL	Formule: NaHCO_3 MW: 84,01 g/mol Melting Pt: 270 °C Masse volumique: 2,159 g/cm ³ (20 °C)	
--	--	--

Q5. Solution tampon

Calculer les masses des solutés $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ et KH_2PO_4 qu'il faut peser pour obtenir 0,2 L d'une solution tampon $pH = 7,4$ de concentration totale $C = 0,2 \text{ molL}^{-1}$.

Masses molaires atomiques (gmol^{-1}) H : 1 O : 16 K : 39 P : 31
 pKa de l'acide phosphorique H_3PO_4 : 2,1 7,2 12,4

II. Mesure d'une grandeur physique

☞ *A partir des TP de 1^{ère} année, de 2^{ème} année et du cahier de TP disponible sur PrepaBellevue s'assurer que le protocole expérimental de mesure de chacune des grandeurs citées ci-dessus est connu ainsi que les lois ou relations associées.*

Q6. Indiquer en quoi consiste l'étalonnage du pH-mètre et préciser s'il est nécessaire avant de tracer une courbe pH (V) pour suivre un dosage acide-base.

Q7. Même question pour la mesure de la conductivité d'une solution.

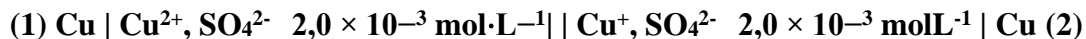
Q8. Comment choisir la grandeur à mesurer pour suivre un dosage ?

Q9. Exemple d'application : *Détermination de la constante d'équilibre de formation globale du complexe* CuY_n^{2-4n}

L'objectif de ce sujet est d'étudier un chélate (complexe) formé entre l'ion Cu^{2+} et le ligand EDTA noté Y^{4-} dont la réaction de formation peut s'écrire : $Cu^{2+} + n Y^{4-} = CuY_n^{2-4n}$

Cette réaction a une constante d'équilibre de formation globale β_n . Seul ce complexe CuY_n^{2-4n} sera supposé se former.

• Réaliser la pile schématisée ci-dessous en suivant les indications données ci-après:

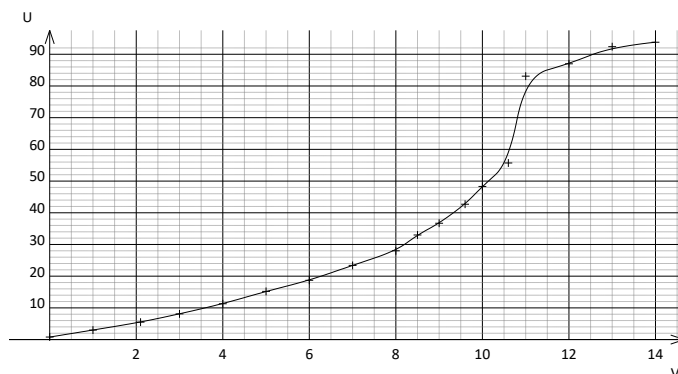


Chaque compartiment devra être tamponné à l'aide de la solution tampon de $pH = 4,7$ fournie. Les solutions des compartiments seront obtenues en mélangeant 10 mL de la solution de sulfate de cuivre fournie, 5 mL de solution tampon et 35 mL d'eau distillée.

Ajouter progressivement la solution d'EDTA fournie dans le compartiment de droite. Mesurer l'évolution de la tension à vide (force électromotrice) aux bornes de cette pile au cours de ce titrage, en arrêtant l'agitation pour effectuer les mesures.

Solution d'EDTA fournie : Solution aqueuse de ligand EDTA ($2Na^+$, H_2Y^{2-}) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ (dans le TP, un dosage de cette solution était réalisé)

Résultats expérimentaux :



- Citer deux sources d'erreur pouvant intervenir lors de ces mesures et essayer de les quantifier. Aucun calcul n'est attendu.
- Interpréter l'allure de la courbe représentant l'évolution de la tension à vide de la pile en fonction du volume de solution d'EDTA versé.
- L'hypothèse consistant à considérer qu'un seul complexe se forme est-elle vérifiée ? La réaction de formation du complexe $\text{CuY}_{n^{2-4n}}$ peut-elle être considérée comme totale ? Justifier vos réponses.
- En vous appuyant sur la valeur de la tension à vide de la pile au volume double du volume équivalent, déterminer la valeur de la constante de formation globale du complexe.
- Pourquoi une solution tampon a-t-elle été rajoutée dans les deux compartiments ?

Données Les données sont fournies à 298 K.

L'acide éthylènediaminetétraacétique $(\text{HOOC} - \text{CH}_2)_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2 - \text{COOH})_2$ EDTA est un tétraacide noté H_4Y dont les pK_a sont les suivants:

$$pK_{a1}(\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) = 2,0 \quad pK_{a2}(\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 2,7$$

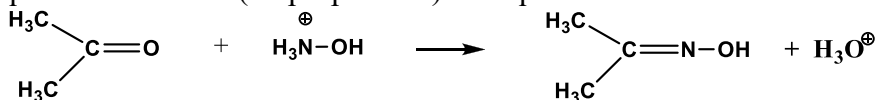
$$pK_{a3}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}) = 6,2 \quad pK_{a4}(\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}) = 10,3$$

III-Analyses quantitatives

Dosages par étalonnage	Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques de l'espèce ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage. Déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-visible
Dosages par titrage Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs de fin de titrage. Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. Mettre en oeuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage.

Q10 Proposer différentes méthodes de dosage d'une solution d'acide chlorhydrique et indiquer dans chaque cas au moins une méthode de suivi du dosage .

Q11.La réaction de l'hydroxylamine NH_2OH ou du chlorure d'hydroxylammonium NH_3OHCl (choisi pour des raisons de stabilité) sur les dérivés carbonyles conduit à une oxime . Cette réaction est mise à profit pour doser une solution aqueuse d'acétone (ou propanone) . L'équation de la réaction est :



On considèrera que les oximes ne présentent pas de propriétés acido-basiques dans les conditions de l'expérience.

■Prévoir l'allure de la courbe attendue pour le dosage de votre mélange en fin de réaction .

Appeler l'examineur

Proposer à l'examineur l'allure de la courbe de dosage attendue.

On dispose d'un pH-mètre avec une électrode en verre combinée, de chlorure d'hydroxylammonium en poudre et d'une solution aqueuse de soude dont le titre exact est inconnu. Introduire, dans un bécher, une quantité précise de chlorure d'hydroxylammonium (de l'ordre de 0,350 g). Ajouter 20 mL de la solution aqueuse de propanone. Agiter pendant 15 minutes.

Effectuer le dosage pH-métrique du mélange avec la solution de soude fournie.

Annotez *et* interprétez votre courbe en considérant que les oximes n'ont pas de propriétés acido-basiques.

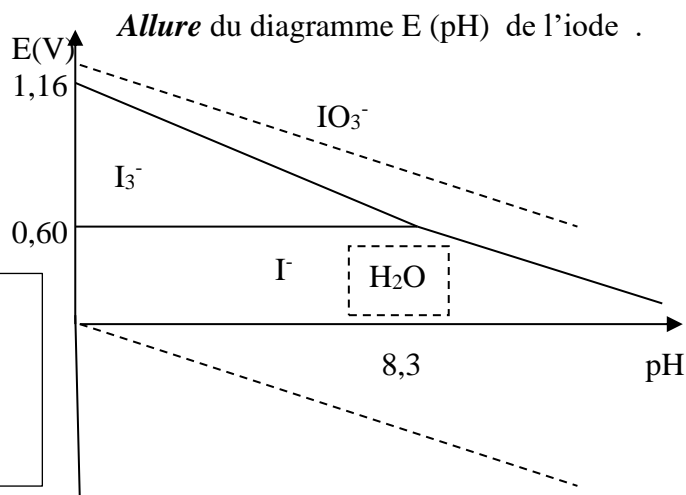
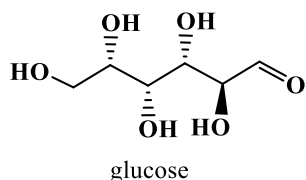
Q12. Dosage du glucose

1. Le dosage du glucose par iodométrie en solution aqueuse est décrit dans le protocole suivant (Auerbach et al. *Angewandte Chemie* 1923, 36, 602) :

- *Solution S₁* : la solution S₁ est une solution aqueuse de diiode de concentration 0,02 mol.L⁻¹ dans de l'iodure de potassium à 0,1 mol.L⁻¹.
- *Préparation de la solution S₂* : dans une fiole jaugée de 500 mL, peser précisément une masse de glucose (MM = 180,16 g.mol⁻¹) de l'ordre de 0,5 g. Dissoudre dans de l'eau distillée et compléter au trait de jauge.
- Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 20 mL de la solution S₁, puis 20 mL d'une solution tampon HCO₃⁻/CO₃²⁻ (équimolaire, c_{tot} = 0,2 mol.L⁻¹). À l'aide d'une pipette jaugée, ajouter 25 mL de S₂ dans cet erlenmeyer. Agiter la solution pendant 15 min à 70 °C. Pendant ce temps, titrer 20 mL de solution S₁ par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration c_{th} = 1,00×10⁻¹ mol.L⁻¹ (résultat : V_{éq1} = 7,90 mL). Refroidir l'erlenmeyer dans un mélange eau-glace et ajouter une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 6 mol.L⁻¹ jusqu'à pH = 1 ; la couleur du diiode réapparaît. Titrer le diiode dans la solution par la solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration c_{th} (résultat : V_{éq2} = 5,15 mL).

Interpréter le protocole de titrage en utilisant les données utiles et en faisant apparaître tous les calculs et équations de réaction nécessaires. Le choix de la verrerie utilisée sera également justifié.

Données : *On notera RCHO le glucose et RCOO⁻, l'ion gluconate, forme prédominante en milieu basique de la forme oxydée du glucose.*



Potentiels standard à 298K, pH = 0
 $E^\circ (S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$
 $E^\circ (I_3 \text{ aq}^- / I^-) = 0,54 \text{ V}$
 $E^\circ (\text{acide gluconique} / \text{glucose}) = 0,07 \text{ V}$
 $pK_a (\text{acide gluconique} / \text{ion gluconate}) = 3,3$

Le diiode est assez soluble dans certains solvants organiques mais il est peu soluble dans l'eau. On peut augmenter sa solubilité dans l'eau en ajoutant des ions iodure, avec lesquels le diiode forme un complexe chargé, I₃⁻.

2. On envisage ici une autre méthode de dosage : un dosage spectrophotométrique du glucose mettant en œuvre l'acide 3,5-dinitrosalicylique (ADNS).

La réaction impliquée dans ce dosage est la réduction en milieu basique de l'acide 3,5-dinitrosalicylique (ADNS), sous sa forme de couleur jaune, par le glucose, en milieu basique. Le composé réduit, l'acide 3-amino-5-nitrosalicylique, sous sa forme de couleur rouge orangé, absorbe fortement dans le domaine du visible. Les formules de ces formes sont données Figure 6.

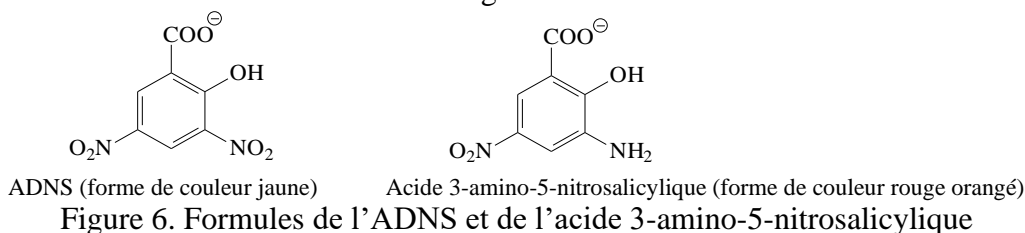


Figure 6. Formules de l'ADNS et de l'acide 3-amino-5-nitrosalicylique

Compte tenu des informations fournies, rédiger, en une page maximum, les différentes étapes à mettre en œuvre pour réaliser un dosage spectrophotométrique du glucose.