

## TP DE CHIMIE

**Structure et propriétés des atomes (131UD03) : 1 séance**

**Réaction chimique (131UD04) : 3 séances**

TP1 : dosage de l'acidité d'un vinaigre (chimie 2)

TP 2 : étude d'acides en solution (chimie 2)

TP 3 : l'élément chimique, le cuivre (chimie 1)

TP 4 : classement des couples redox - dosage potentiométrique (chimie 2)

Chaque manipulation doit être préparée avant chaque séance : masses à peser, réactions chimiques, relation à l'équivalence, formules chimiques .....

Cette préparation doit être rédigée **proprement** sur une feuille (une préparation par binôme) et donnée à l'enseignant en début de séance. Elle sera notée (4 ou 5 points selon le TP) et ajoutée à la note du compte rendu.

Il est conseillé d'en faire un double car vous en aurez besoin lors de la séance du TP.

N'oubliez pas votre blouse ni votre calculatrice.

Toute absence non justifiée dans les délais sera sanctionnée d'un 0/20.

# SÉCURITÉ, APPAREILS de MESURE et PRÉCISION au LABORATOIRE de CHIMIE

## I) CONSIGNES de SÉCURITÉ

### 1) Les interdits :

- Fumer, boire, manger.
- Manipuler des produits chimiques directement avec les doigts ou les goûter.
- Pipeter avec la bouche : cette opération doit être réalisée avec des poires aspirantes, pipeteur...
- Porter des vêtements inadaptés (flottants ou inflammables).
- Regarder de près les récipients contenant des liquides en ébullition.
- Transvaser des liquides en ayant le visage à proximité ou au-dessus des récipients manipulés.
- Respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier par son odeur.

### 2) Les obligations :

- **Blouse en coton** (à fournir) ; **lunettes de sécurité** (fournies)
- Cheveux longs **attachés**.
- Gants sous hotte pour manipuler les produits corrosifs (acides et bases forts, ...).

### 3) Les recommandations :








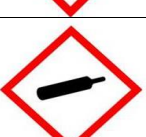

- Avoir une attitude réfléchie consciente des risques potentiels et des mesures adéquates à prendre, c'est à dire, travailler avec soin et méthode.
- Laisser les passages libres entre les paillasse, mettre vos blousons, manteaux, casques, sacs, etc. au vestiaire et ranger les tabourets sous les paillasse.
- Travailler en position stable.
- Se déplacer sans courir.
- Se laver les mains avant et **après** la manipulation.
- Nettoyer immédiatement tout produit, liquide ou solide, répandu sur la paillasse ou sur le sol.
- Ne jamais verser d'eau dans une solution d'acide concentré (risque de projection et brûlure).
- Les produits chimiques (solide ou liquide) contenus dans les flacons doivent rester purs ; ne jamais remettre dans un flacon un produit inutilisé et attention à ne pas polluer un solide en utilisant une spatule souillée.
- Certains produits chimiques, notamment les solutions concentrées de produits volatils tels que HCl, NH<sub>3</sub>, ..., les solvants organiques devront être manipulés sous la hotte ventilée.
- Ne pas chauffer la verrerie ordinaire non Pyrex. Le verre pyrex est un verre de borosilicate ayant un coefficient de dilatation faible lui permettant d'être chauffé.
- A la fin du TP, vider tous les récipients, rincer et ranger la vaisselle, remplir les burettes d'eau déminéralisée, nettoyer le plan de travail, appeler l'enseignant pour contrôler.

## II) MATÉRIEL de LABORATOIRE, APPAREILS de MESURE, UTILISATION

### 1) L'eau :

L'eau du robinet contient des anions (chlorure, carbonate, hydrogénocarbonate, etc), des cations (calcium, magnésium, sodium, etc), des gaz dissous (dioxyde de carbone, dioxyène...), des matières en suspension (sables,...), parfois des bactéries. Elle ne peut donc être utilisée pour la préparation des solutions aqueuses. On utilise toujours **l'eau déminéralisée ou permutée**. Cette eau est obtenue à partir d'eau du robinet qui est filtrée et passée dans des colonnes échangeuses d'ions qui permettent de se débarrasser des cations et des anions.

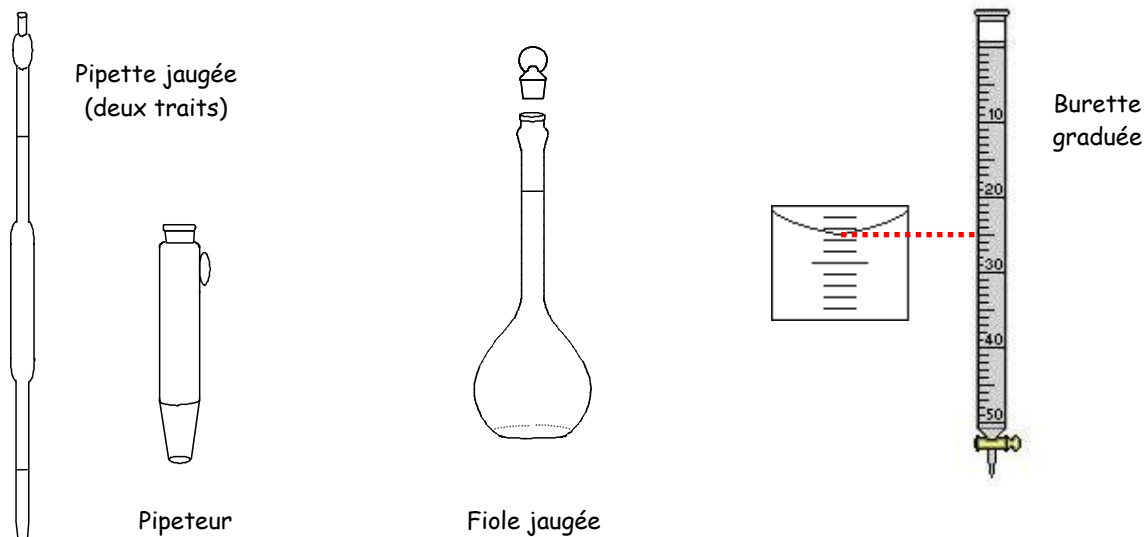
### Symboles utilisés sur les étiquettes des produits chimiques

Signification	Symbole	Description des risques	Exemples
Toxique, très toxique		Produits qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, entraînent la mort ou des effets aigus ou chroniques.	méthanol, benzène, phénol, naphthalène, Phosphore blanc, sulfure d'hydrogène, cyanure d'hydrogène à plus de 7%.
Nocif et/ou irritant		Produits qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, peuvent altérer très gravement la santé. Produits non corrosifs qui en cas de contact ou d'inhalation peuvent provoquer une irritation de la peau et des voies respiratoires, une inflammation des yeux.	dichlorométhane, trichloréthylène, térébenthine, dichromate de potassium, eau de Javel diluée, ammoniacque entre 5 et 10 %.
Cancérogène, tératogène		Utilisé pour signaler des produits cancérogènes, mutagènes, tératogènes et tous les produits pouvant modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux, les poumons, etc...	amiante, benzène, formaldéhyde, dichlorométhane, ethanal, arsenic, cadmium, silice cristalline, ...
Inflammable		Produits pouvant s'enflammer facilement en présence d'une source d'inflammation à température ambiante (< 21°C). Produits pouvant s'enflammer très facilement en présence d'une source d'inflammation même <0°C.	acétone, éthanol, eau écarlate, Acétylène, éther diéthylique, insecticides en bombe..
Comburant		Produits pouvant favoriser ou activer la combustion d'une substance combustible. Au contact de matériaux d'emballage (papier, carton, bois) ou d'autres substances combustibles, ils peuvent provoquer un incendie.	acide nitrique à 70 % et plus, peroxydes, oxydes de chrome VI, désherbants (chlorate de soude).
Corrosif		Produits pouvant exercer une action destructive sur les tissus vivants.	acide chlorhydrique à 25 % et plus, acide phosphorique à plus de 25 %, eau de Javel concentrée, ammoniacque > 10 %.
Explosif		Ce sont des liquides ou des solides capables d'exploser sous l'action d'un choc, d'un frottement, d'une flamme ou de chaleur.	butane, propane dans un certain pourcentage de mélange avec l'air, TNT (trinitrotoluène).
Gaz sous pression		Ils peuvent exploser sous l'effet de la chaleur. Il s'agit de gaz comprimés, de gaz liquéfiés et de gaz dissous. Les gaz liquéfiés réfrigérés peuvent, quant à eux, être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid appelées brûlures cryogéniques.	azote, air, argon, oxygène, azote liquide, hélium liquide ...
Dangereux pour l'environnement		Produits qui peuvent présenter un risque immédiat ou différé pour une ou plusieurs composantes de l'environnement (c.a.d. capables, par ex., de causer des dommages à la faune, à la flore ou de provoquer une pollution des eaux naturelles et de l'air).	lindane (pesticide), tétrachlorure de carbone.

## 2) Matériel de laboratoire et utilisation :

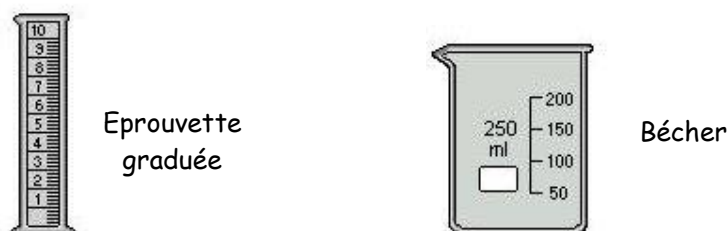
### ➤ Mesure de volumes nécessitant une grande précision:

Certains volumes sont à mesurer de façon extrêmement précise. Pour cela, vous disposez en salle de TP d'une pipette et d'un pipeteur, d'une fiole jaugée ou d'une burette. Pour le matériel gradué (burette) ou comportant des traits de jauge (pipette ou fiole jaugée), la lecture du volume ou l'ajustement au trait correspond au point le plus bas du ménisque concave (figure ci-contre) dans le cas d'un liquide mouillant comme une solution aqueuse.



- Utilisation de la pipette jaugée :
  - ne jamais pipeter directement dans les flacons.
  - la rincer avec de l'eau déminéralisée puis avec la solution à mesurer.
  - pour l'aspiration et le refoulement, la pipette doit toujours être à la verticale.
  - la mise à niveau du trait se fait pointe à l'extérieur du liquide.
- Utilisation de la burette
  - en début de séance, elle contient de l'eau déminéralisée.
  - la rincer avec la solution à utiliser et la remplir au trait
  - vérifier que la pointe de la burette ne contient pas de bulle d'air. Si elle en contient, l'éliminer.
  - Lorsque la burette n'est plus utilisée, la rincer et la remplir d'eau déminéralisée.

### ➤ Mesure de volumes ne nécessitant pas une grande précision:

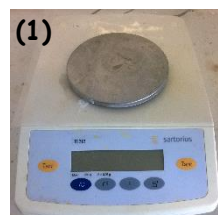


### ➤ Mesure d'une masse, utilisation des balances

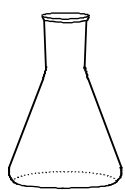
Une balance est un instrument de précision, fragile, qui doit être utilisé avec soin. Manipulez donc proprement et nettoyez toujours derrière vous. N'oubliez pas d'apporter avec vous, près de la balance, une feuille sur laquelle vous noterez immédiatement le résultat de votre pesée.

Vous disposez de deux types de balances électroniques :

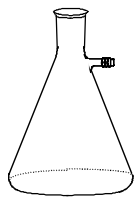
- balances de précision moyenne pour des pesées au cg (1);
  - balances dites analytiques pour des pesées au 1/10<sup>ème</sup> de mg (2).
- Pour la balance analytique, ne pas oublier de fermer les portes coulissantes lors de la tare et de la lecture de la masse.



➤ **Autre matériel de laboratoire :**



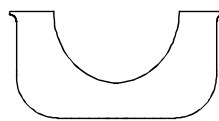
Erlenmeyer



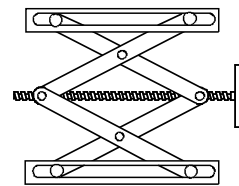
Fiole (à vide)



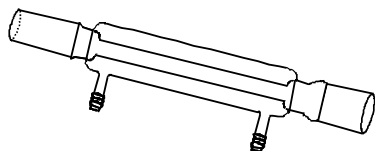
Ballon



Chauffe-ballon  
(sans régulateur)



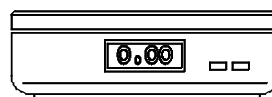
Support  
élevateur



Réfrigérant



Entonnoir



Agitateur magnétique

# TP1 : Dosage de l'acidité d'un vinaigre Contrôle qualité d'un produit

## INTRODUCTION

Le but de ce TP est de déterminer le degré d'acidité d'un vinaigre et de le comparer à celui annoncé sur l'étiquette du produit commercial. Pour cela, vous réaliserez le titrage colorimétrique de l'acide éthanóique présent dans le vinaigre à l'aide d'une solution de soude.

## PREPARATION DU TP (à rendre car notée)

**Retrouver les formules chimiques des composés suivants :**

- acide acétique ou éthanóique
- hydroxyde de sodium

**Dosage de l'acide éthanóique par la soude :**

- Qu'est-ce qu'un dosage colorimétrique ?
- Comment choisit-on un indicateur coloré pour un dosage acido-basique colorimétrique ?
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre la soude et l'acide éthanóique.
- Que signifie « équivalence » lors d'un dosage acido-basique ?
- Si  $D$  désigne le degré d'acidité du vinaigre,  $Ca'$  sa concentration en acide éthanóique et  $Ma$  la masse molaire de l'acide acétique, trouver la relation qui lie  $D$  à  $Ca'$  et  $Ma$  compte tenu de la définition donnée au début du TP.

## MODE OPERATOIRE

### 1) Préparation de la solution diluée de vinaigre : solution S1

La concentration du vinaigre en acide éthanóique est telle qu'il faut commencer par diluer le vinaigre avant le dosage.

- Prélever précisément 5 mL de vinaigre blanc commercial à l'aide d'une pipette.
- Les placer dans une fiole jaugée de 100 mL.
- Compléter avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge.
- Boucher la fiole et agiter pour homogénéiser la solution.

### 2) Dosage colorimétrique par la soude de la solution diluée de vinaigre, S1

#### a) Etude de l'indicateur coloré le bleu de thymol

Le bleu thymol, est un composé chimique qui existe sous 3 formes aux couleurs différentes selon le pH. Il peut donc être utilisé en tant qu'indicateur coloré lors de dosages acido-basiques colorimétriques.

- Préparer 3 tubes à essais numérotés de 1 à 3.
- Verser dans chaque tube environ 2 mL d'eau déminéralisée ( $\approx 2$  cm de hauteur).
- Dans le tube 1, ajouter environ 1 mL ( $\approx 1$  cm de hauteur) de solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Dans le tube 3, ajouter environ 1 mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Verser quelques gouttes d'indicateur coloré dans chaque tube.

#### b) Dosage

- Remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium fournie.
- Prélever à la pipette jaugée 10 mL de la solution de vinaigre S1, verser les dans un bécher et ajouter approximativement 20 mL d'eau déminéralisée.

- Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré, le bleu de thymol. Relever la couleur de la solution du bécher.
- Mettre un barreau aimanté dans le bécher et poser ce dernier sur l'agitateur magnétique.
- Procéder au dosage de la solution en ajoutant lentement la soude dans le bécher. S'arrêter au virage de l'indicateur coloré (à la goutte près). Noter le volume de soude correspondant ainsi que la couleur de la solution. Refaire le dosage jusqu'à avoir deux valeurs de volumes concordantes ( $\Delta V_{eq} \leq 0.1 \text{ mL}$ ).

**Une fois les expériences terminées, bien nettoyer la verrerie avec de l'eau déminéralisée et ranger votre poste**

### 3) Exploitation des résultats

- Quelles sont les informations obtenues sur le bleu de thymol ?
- Justifier le choix de cet indicateur coloré pour le dosage.
- Donner le volume à l'équivalence correspondant à la neutralisation de l'acide éthanoïque par la soude.
- Calculer la concentration  $C_a$  de la solution S1 en acide éthanoïque.
- En déduire  $C_a'$ , celle du vinaigre commercial.
- Calculer le degré d'acidité du vinaigre. On définit le degré d'acidité ou pourcentage en acide D d'un vinaigre comme la masse d'acide éthanoïque pur contenu dans 100 g de vinaigre. On peut considérer ce dernier comme une solution aqueuse d'acide éthanoïque de densité voisine de celle de l'eau
- Comparer le degré d'acidité calculé avec celui donné sur l'étiquette du vinaigre commercial. Conclusion ?

## TP2 : Etude d'acides en solution

### INTRODUCTION

Le TP est divisé en 2 parties :

- étude de la force de l'acide sur le pH
- étude comparative de 2 acides, un monoacide AH et un diacide AH<sub>2</sub> : dosage pH-métrique par une solution de base forte NaOH.

### PREPARATION DU TP (à rendre car notée)

Retrouver la formule chimique des composés suivants : acide chlorhydrique ; acide maléique ; acide éthanoïque ; acide borique.

Calculer la masse d'acide maléique nécessaire à la préparation de 50 mL d'une solution à 0,03 mol.L<sup>-1</sup>.

Expliquer ce que veut dire le terme "monoacide" et "diacide" et trouver la valeur des 2 pKa de l'acide maléique.

Donner la définition d'un acide fort et celle d'un acide faible. Ecrire la réaction de dissociation de ces 2 types d'acides dans l'eau en notant AH pour l'acide.

Donner la définition du coefficient de dissociation d'un acide faible ainsi que la formule permettant de le calculer.

### MODE OPERATOIRE

#### 1) Influence de la force des acides sur le pH

##### a) Etalonnage du pH mètre

Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode combinée : électrode de référence + électrode de mesure. Pour s'assurer de la validité de la mesure, il faut étalonner le pH mètre à l'aide des solutions tampons pH = 4 et pH = 7. Voir la fiche explicative disponible en TP.

##### b) Mesure du pH de 3 solutions acides de concentrations 0,03 mol.L<sup>-1</sup>

Après étalonnage du pH mètre, mesurer le pH des 3 solutions : acide chlorhydrique, acide éthanoïque et acide borique.

#### 2) Etude comparative de l'acide chlorhydrique et de l'acide maléique

Pour comparer ces 2 acides, vous allez réaliser, à l'aide d'une solution de soude, 2 dosages pH-métriques : un sur l'acide chlorhydrique et l'autre sur l'acide maléique.

##### a) Dosage pH-métrique de la solution d'acide chlorhydrique

- Préparation de la solution d'acide chlorhydrique 0,03 mol.L<sup>-1</sup>
  - Prélever à la pipette jaugée le volume de solution HCl 0,3 mol.L<sup>-1</sup> nécessaire pour préparer 50 mL de solution à 0,03 mol.L<sup>-1</sup>.
  - Transvaser ce prélèvement dans une fiole jaugée de 50 mL.
  - Ajouter de l'eau déminéralisée jusqu'à la moitié de la fiole, boucher et agiter.
  - Ajuster au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée, mettre le bouchon et homogénéiser de nouveau la solution.



➤ Dosage

La solution fournie d'hydroxyde de sodium a été préalablement réalisée par pesée du solide NaOH et sa concentration a été déterminée précisément (voisine de  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ , relever la valeur exacte notée sur le flacon).

- Remplir la burette de cette solution.
- Verser dans un bécher forme haute la totalité de la solution d'acide chlorhydrique que vous avez préparée.
- Ajouter un barreau aimanté et mettre l'électrode combinée de mesure du pH à tremper dans la solution. Ajouter 50 mL d'eau déminéralisée.
- Relever le pH initial.
- Effectuer le suivi pHmétrique en relevant le pH de la solution **à chaque ajout de soude** :
  - de mL en mL jusqu'à  $V_{\text{soude}} = 4 \text{ mL}$
  - ralentir l'addition (0,5 mL en 0,5 mL) jusqu'à 6 mL
  - puis de 0,2 mL en 0,2 mL jusqu'à 9 mL
  - reprendre des ajouts de 0,5 mL en 0,5 mL jusqu'à 11 mL
  - terminer par des ajouts de 1 mL jusqu'à  $V_{\text{soude}} = 15 \text{ mL}$ .

b) Dosage acido-basique de l'acide maléique par la soude

➤ Préparation de la solution d'acide maléique  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$

- A l'aide d'un sabot de pesée, peser avec précision la masse d'acide maléique nécessaire à la préparation de 50 mL à  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  (masse calculée lors de la préparation du TP). Noter cette masse.
- Transférer cette masse dans une fiole jaugée de 50 mL en prenant soin de tout entraîner (rincage du sabot de pesée avec de l'eau déminéralisée).
- Ajouter de l'eau déminéralisée jusqu'à la moitié de la fiole, boucher et agiter pour dissoudre tout le solide.
- Quand tout est dissous, ajuster au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée, mettre le bouchon et homogénéiser de nouveau la solution.

➤ Dosage

On procède comme indiqué précédemment pour l'acide chlorhydrique

- Remplir la burette de la solution de soude.
- Verser dans un bécher forme haute la totalité de la solution d'acide maléique que vous avez préparée.
- Ajouter un barreau aimanté et mettre l'électrode combinée de mesure du pH à tremper dans la solution.
- Relever le pH initial.
- Ajouter 50 mL d'eau déminéralisée.
- Effectuer le suivi pHmétrique en relevant le pH de la solution **à chaque ajout de soude** :
  - de mL en mL jusqu'à  $V_{\text{soude}} = 5 \text{ mL}$
  - ralentir l'addition (0,5 mL en 0,5 mL) jusqu'à 6,5 mL
  - puis de 0,2 mL en 0,2 mL jusqu'à 8,5 mL
  - reprendre des ajouts de 0,5 mL en 0,5 mL jusqu'à 14 mL
  - puis de 0,2 mL en 0,2 mL 16,5 mL
  - terminer par des ajouts de 0,5 mL jusqu'à  $V_{\text{soude}} = 20 \text{ mL}$ .

**Une fois les expériences terminées, bien nettoyer la verrerie avec de l'eau déminéralisée et ranger votre poste**

**3) Exploitation**

- Dresser le tableau des mesures et tracer les 2 courbes  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$  sur Excel en légendant correctement les 2 graphes.
  
- Comparer l'allure des 2 courbes. Expliquer et justifier.
- Déterminer les volumes à l'équivalence.
- Pour le dosage de l'acide chlorhydrique :
  - écrire l'équation bilan du dosage,
  - établir la relation à l'équivalence permettant de calculer la concentration de l'acide puis déterminer la valeur de celle-ci.
- Pour le dosage de l'acide maléique :
  - écrire les équations des 2 étapes du dosage puis l'équation bilan,
  - à quel volume de soude correspond la première neutralisation ? Même question pour la deuxième neutralisation. Que constatez-vous ?
  - Calculer  $C_a$  la concentration en acide maléique de la solution.
  - Calculer le coefficient de dissociation de l'acide maléique connaissant le pH initial de la solution.
  - Que pouvez-vous dire sur la force de cet acide ? Justifier votre réponse.

## TP3: L'élément chimique étude du cuivre

### INTRODUCTION

Le but de ce TP est de montrer sur l'exemple du cuivre, la conservation quantitative de l'élément au cours d'une transformation chimique, la mise en solution :  $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .

On réalise une solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  par attaque chimique en milieu acide d'une masse connue de cuivre métallique. On détermine la concentration en cuivre de cette solution par dosage iodométrique. Cette concentration est ensuite comparée à celle obtenue directement à partir de la masse de cuivre attaquée.

Principe du dosage iodométrique :

- les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont d'abord réduits par les ions  $\text{I}^-$  entraînant la formation de diiode (couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI(s)}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ )
- le diiode formé est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium (couples  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

Le volume de thiosulfate de sodium nécessaire pour doser le diiode dépend de la quantité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  présents au départ. Pour accéder à la quantité  $n\text{Cu}^{2+}$ , il faut trouver la relation entre  $n\text{Cu}^{2+}$  et  $n\text{I}_2$  grâce à l'équation-bilan de la réaction entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{I}^-$  d'une part puis la relation entre  $n\text{I}_2$  et  $n\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  grâce à l'équation-bilan de la réaction entre  $\text{I}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  d'autre part. On en déduit la relation liant  $n\text{Cu}^{2+}$  et  $n\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

### PREPARATION DU TP (à rendre car notée)

**Retrouver les formules chimiques des composés suivants :**

- acide nitrique
- thiosulfate de sodium
- iodure de potassium
- iodure de cuivre I
- ion tétrathionate

**Production de diiode à partir d'une solution de cuivre (II) par ajout d'ions iodure**

- Ecrire les demi-réactions associées aux couples redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI(s)}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .
- En déduire l'équation bilan de la réaction

**Dosage par iodométrie (vu au Lycée)**

- Calculer la masse de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nécessaire pour préparer 50 mL à 0.05 mol.L<sup>-1</sup> à partir de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solide
- Ecrire les demi-réactions associées aux couples  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- En déduire l'équation bilan de la réaction connaissant les potentiels standard des couples :  
 $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53\text{V}$  et  $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09\text{V}$
- Parmi les 2 réactifs, préciser celui qui est l'oxydant et celui qui est le réducteur. Quelle est alors à l'équivalence, la relation entre leur nombre de moles ?

### MODE OPERATOIRE

#### 1) Préparation de la solution de cuivre : solution S

- Peser avec précision au 1/10 mg une masse  $m$  voisine de 0,1 g de cuivre en poudre à la balance analytique dans un bécher de 100 mL. Noter cette masse.
- **Sous la hotte ventilée, avec gants et lunettes de protection**, prélever à l'aide d'une pipette plastique 1 mL d'acide nitrique dilué au 1/2 (la solution est sous la hotte) et le verser dans le bécher. La dissolution commence à température ambiante, puis chauffer légèrement sur la plaque électrique pour terminer la dissolution du cuivre.
- Observer la réaction chimique : **noter la couleur du gaz formé ( $\text{NO}_2$ ) et la couleur de la solution.**

- **Quand tout le cuivre est dissous**, toujours sous la hotte, laisser refroidir la solution et ajouter quelques mL d'eau à la pissette.
- Sur la paillasse, transvaser la solution dans un jaugé de **50 mL**. Rincer plusieurs fois avec un peu d'eau pour récupérer toute la solution. Compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée, boucher et agiter pour homogénéiser. On obtient la **solution S**.

## 2) Dosage iodométrique du cuivre contenu dans la solution S

Le dosage du cuivre contenu dans la solution S se fait par l'iodométrie. Cette méthode nécessite la présence de diiode  $I_2$ . Or la solution S n'en contient pas. C'est en ajoutant des ions iodure  $I^-$  à cette solution que du diiode va se former. Pour comprendre ce dosage, réaliser l'expérience suivante :

### Compréhension du dosage iodométrique :

- Placer 2 mL de la solution S ( $\approx 1$  cm de hauteur) dans un tube à essais.
- Ajouter quelques gouttes de solution contenant des ions iodure. Il se forme alors un précipité d'iodure de cuivre  $CuI$  et une coloration brune apparaît attestant de la présence de diiode.

Il s'est produit la réaction d'oxydoréduction entre  $Cu^{2+}$  et  $I^-$  qui produit du diiode qui sera dosé par le thiosulfate (cf préparation du TP).

### Préparation de la solution étalon de thiosulfate (concentration $C_1$ ) à partir de thiosulfate de sodium solide :

On cherche à préparer 50 mL de solution titrée à 0,05 mol/L. Calculer la masse de thiosulfate de sodium solide à peser. Effectuer cette pesée à la balance analytique au 1/10 mg près. Attention à bien regarder le flacon pour obtenir la formule et la masse molaire du thiosulfate de sodium utilisé.

- Peser précisément la masse de thiosulfate de sodium à la balance analytique.
- Transvaser le solide dans le jaugé de 50 mL. Ajouter un peu d'eau pour dissoudre. Boucher et agiter vigoureusement. Quand tout le solide est dissous, compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée et agiter pour homogénéiser.

### Dosage

- Rincer la burette graduée avec la solution titrante de thiosulfate de sodium. Mettre à zéro.
- Prélever à la pipette jaugée 10 mL de la solution S et les verser dans un bécher de 250mL forme haute.
- Ajouter une spatule d'iodure de potassium solide et agiter. Observer la transformation.
- Diluer le mélange du bécher avec environ 40 mL d'eau déminéralisée.
- Mettre sous agitation magnétique. Ajouter la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à éclaircissement de la solution au jaune très pâle.
- Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (qui permet de révéler les traces de diiode encore présentes).
- Continuer le dosage jusqu'à la décoloration totale de la solution (2 essais concordants,  $\Delta V \leq 0.1$  mL).

Une fois les expériences terminées, bien nettoyer la verrerie avec de l'eau déminéralisée et ranger votre poste.

## TP4 : Classement des couples redox- dosage potentiométrique

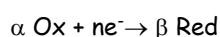
### INTRODUCTION

Le but de ce TP est d'établir un classement de couples redox et de déterminer grâce à un dosage potentiométrique la teneur en fer d'un agent dé moussant.

Rappel de cours :

Un couple Ox/red est caractérisé par son potentiel standard noté  $E^\circ(\text{Ox/red})$  : plus le potentiel standard d'un couple est élevé, plus le pouvoir oxydant de l'espèce oxydante de ce couple est grand. De même, plus le potentiel standard d'un couple est faible, plus le pouvoir réducteur de l'espèce réductrice du couple est grand.

Si on n'est pas dans les conditions standard (voir cours), le potentiel  $E$  d'un couple redox dépend de son potentiel standard  $E^\circ$  et des concentrations des espèces impliquées dans la demi-équation redox. Nous donnons ici l'équation de Nernst pour la demi-équation redox suivante :



$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})^\alpha}{(\text{Red})^\beta} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}, \quad E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{(\text{Ox})^\alpha}{(\text{Red})^\beta}$$

expression dans laquelle:

$E^\circ(\text{Ox/Red})$  est le potentiel standard rédox du couple considéré à la température  $T$ ,

$T$  la température en Kelvin,

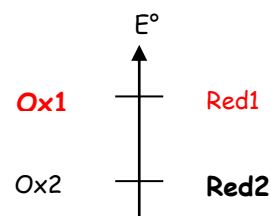
$R$  la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

$F$  la constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),

$(\text{Ox})$  et  $(\text{Red})$  les activités respectives de l'oxydant et du réducteur que l'on confondra, en première approximation, avec les concentrations. Rappel : pour une espèce solide, (espèce) = 1

Une réaction entre Ox1 et Red 2 est a priori possible si le potentiel standard  $E^\circ$  du couple Ox1/Red1 est supérieur à celui du couple Ox2/Red2,

La réaction est alors : **Ox1 + Red 2  $\rightarrow$  Red1 + Ox2.**



### PREPARATION DU TP (à rendre car notée)

- Donner les définitions d'un oxydant et d'un réducteur
- Exprimer à l'aide de la relation de Nernst le potentiel de chacun des couples redox rencontrés dans la partie classification électrochimique des couples redox.
- La solution titrante de permanganate de potassium utilisée pour doser le dé moussant est métastable. Il est donc nécessaire de vérifier sa concentration avant utilisation. Cette métastabilité s'explique par le fait que le permanganate réagit partiellement avec l'eau. Ecrire cette réaction sachant que les couples redox concernés sont :  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ .  
A l'aide des potentiels standard, montrer que la réaction redox entre les ions permanganate et l'acide oxalique est possible. On donne :  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,475 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$ . Ecrire alors l'équation-bilan de cette réaction.
- Montrer que la réaction redox entre les ions permanganate et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  est possible.  
On donne :  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$ . Ecrire alors l'équation-bilan de cette réaction.
- Pour les 2 réactions précédentes, indiquer qui est l'oxydant, le réducteur. Donner également pour chacune d'elles, la relation à l'équivalence entre le nombre de moles d'oxydant et le nombre de moles de réducteur.

## MODE OPERATOIRE

### 1) Classification électrochimique des couples redox

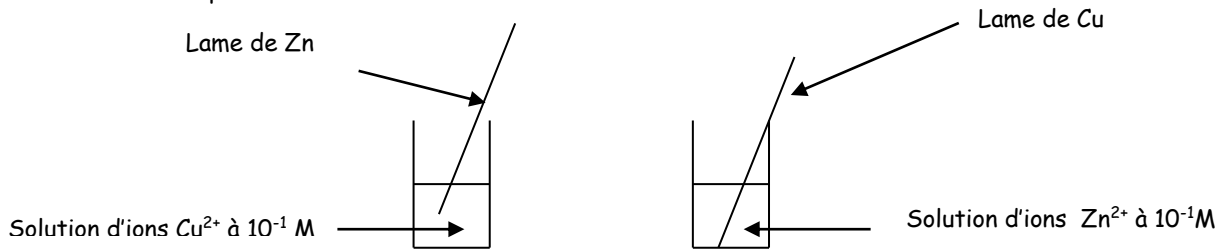
On peut établir qualitativement une classification électrochimique des couples (cation métallique en solution/métal) en classant les différents métaux en fonction de leur pouvoir réducteur vis à vis des cations des autres métaux.

On se propose d'étudier les couples:  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ ,  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$  et  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$ .

#### Classement qualitatif

On dispose de plaques ou fils de métal Cu, Ag et Zn qu'il faudra au préalable décaper à l'aide d'un papier abrasif et de solutions des ions métalliques correspondants  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  à  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  (cette dernière solution est faite avec du nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  : **attention le nitrate d'argent tache : mettre des gants et nettoyer immédiatement tout liquide répandu sur la paillasse**).

- Réaliser les expériences suivantes:



Qu'observe-t-on après quelques instants ? Noter toute coloration ou décoloration de la solution, tout dépôt au niveau des lames...

- Adapter les mêmes expériences pour comparer les couples  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  et  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ , puis  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  et  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ . Reporter tous vos résultats dans le tableau de la feuille de compte-rendu.

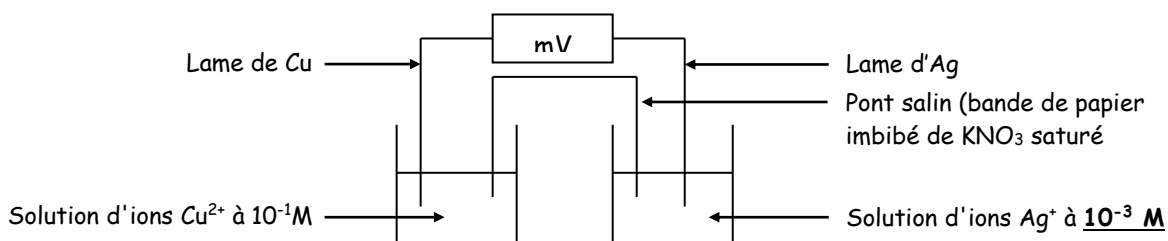
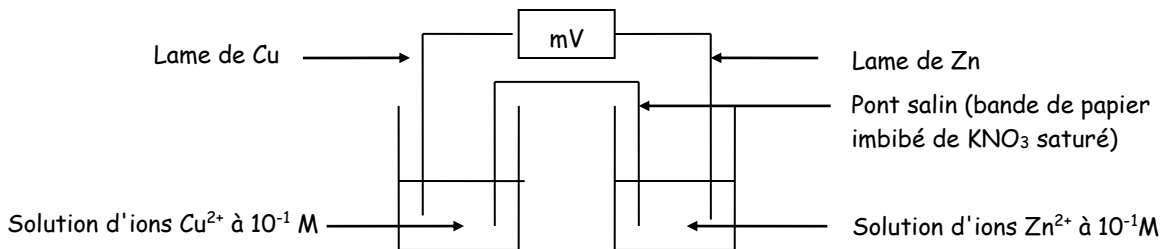
On se propose maintenant de classer quantitativement les trois couples étudiés précédemment en déterminant leur potentiel standard. Dans ce but, on réalise des piles électrochimiques.

#### Classement quantitatif

La mesure des f.e.m (force électromotrice) de différentes piles permet un classement quantitatif de ces mêmes couples ; par convention une f.e.m est toujours positive :  $fem = E^+ - E^-$

Pour mesurer le potentiel d'un couple  $\text{M}^{n+} / \text{M}$ , on l'associe à une électrode de référence. L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène notée ESH (cf cours). On prendra comme électrode de référence provisoire une plaque de cuivre plongeant dans la solution d'ions cuivre (II) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  car la réalisation matérielle d'une ESH est délicate. On classera les couples par rapport au couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ .

- Réaliser les deux piles suivantes dont les schémas sont donnés ci-après:



- Faire le branchement permettant d'avoir une différence de potentiel positive.
- Repérer les pôles positif et négatif sur le schéma.  
**Par convention, la borne rouge (R) du voltmètre est le pôle positif, la borne noire (N) le pôle négatif.**
- Pour la réalisation du pont salin, imbiber complètement une bandelette de papier en la trempant dans une solution de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  et la placer ensuite proprement à cheval sur les deux béchers placés côte à côte.
- Mesurer la différence de potentiel  $\Delta E = E^{(+)} - E^{(-)}$  entre les 2 électrodes. A partir des valeurs de  $\Delta E$ , retrouver à l'aide de l'équation de Nernst les potentiels standard des couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  connaissant celui de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  qui est de 0,34V par rapport à l'ESH (Electrode Standard à Hydrogène).

## 2) Dosage des ions fer (II) dans un agent dé moussant

Pour éliminer les mousses d'une pelouse, on recommande le traitement par le sulfate de fer(II). On se propose de déterminer la teneur en fer d'un échantillon de dé moussant.

Le dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par une solution de permanganate sera suivi par potentiométrie. On utilise ici une électrode de platine combinée. Elle est constituée de deux électrodes : une de référence et une de mesure (fil de platine).

### Etalonnage de la solution de permanganate

La concentration de la solution de permanganate est déterminée grâce à une solution d'acide oxalique préparée à partir d'un solide d'une grande pureté: l'acide oxalique dihydraté.

- Prélever à la pipette jaugée 10 mL de la solution d'acide oxalique fournie. Les placer dans un bécher.
- Ajouter environ 15 mL d'acide sulfurique **2 mol/L** et compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée.
- Rincer la burette avec de l'eau déminéralisée puis avec la solution de permanganate. La remplir et ajuster au zéro.
- Chauffer le bécher contenant l'acide oxalique sur la plaque chauffante jusqu'à 60-70°C.
- Procéder au dosage en versant quelques gouttes de permanganate. Poursuivre l'addition jusqu'à persistance de la coloration rose. Faire 2 dosages concordants ( $\Delta V_{eq} \leq 0.1 \text{ mL}$ ).

### Dosage potentiométrique des ions $\text{Fe}^{2+}$ contenu dans un dé moussant.

- Peser avec précision une masse de l'ordre 0,2 g d'agent dé moussant (à base de sulfate de fer II,  $\text{FeSO}_4$ ).
- Les dissoudre dans un bécher avec environ 10 mL d'eau déminéralisée.
- Acidifier par 5 mL **d'acide sulfurique concentré (sous la hotte : gants + lunettes)**.
- Mettre la solution sous forte agitation jusqu'à dissolution.
- Compléter à 100 mL avec de l'eau déminéralisée.
- Remplir la burette avec la solution de permanganate. Ajuster le zéro.
- Relier l'électrode de platine combinée au millivoltmètre. Plonger dans la solution de fer (II).
- Mettre sous agitation et ajouter la solution de permanganate de potassium de 0,5 en 0,5 mL jusqu'à 5 mL. Mesurer à chaque fois la différence de potentiel. Continuer le dosage en prenant soin de ralentir l'addition de permanganate (de 0,1 en 0,1 mL) quand le potentiel augmente un peu plus rapidement.
- Dresser le tableau des mesures sur EXCEL et représenter graphiquement  $\Delta E$  en fonction du volume de permanganate versé ainsi que la dérivée 1<sup>ère</sup> correspondante. Le graphe devra être correctement légendé et commenté.

**Une fois les expériences terminées, bien nettoyer la verrerie avec de l'eau déminéralisée et ranger votre poste.**