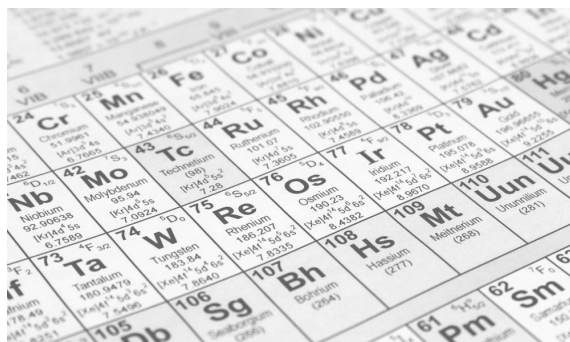


## Chimie Expérimentale - Série IV



### Poste 1 : Chimie des complexes – techniques d’analyses

- Propriétés comparées de complexes de cobalt
- Dédoublage d’un complexe de nickel chiral
- Fluorescence d’un composé organique aromatique
- Du plan carré au tétraèdre : étude d’un complexe thermochrome au cuivre

### Poste 2 : Matériaux – Systèmes dispersés

- Comparaison de deux voies de synthèse du polystyrène
- Synthèse de nanoparticules d’or et contrôle de la taille
- Détermination d’une concentration micellaire critique par spectrofluorimétrie

### Poste 3 : Electrochimie

- Titrage de l’aspirine par électrogravimétrie
- Étude d’un système irréversible par voltammétrie cyclique
- Étude de l’accumulateur au plomb
- Titrage à courant imposé
- Titrage de l’acide ascorbique par coulométrie

### Roulement des binômes

POSTES	#1	#2	#3
25/11	1,4	2,5	3,6
02/12	3,5	1,6	2,4
09/12	2,6	3,4	1,5

# SOMMAIRE

## Poste 1 : Chimie des complexes – techniques d’analyses

- Propriétés comparées de complexes de cobalt.....5
- Dédoublément d’un complexe de nickel chiral.....6
- Fluorescence d’un composé organique aromatique.....7
- Du plan carré au tétraèdre : étude d’un complexe thermochrome au cuivre.....9

## Poste 2 : Matériaux – Systèmes dispersés

- Comparaison de deux voies de synthèse du polystyrène.....10
- Propriétés magnétiques d’un ferrofluide .....11
- Synthèse de nanoparticules d’or et contrôle de la taille.....12
- Détermination d’une concentration micellaire critique par spectrofluorimétrie.....13

## Poste 3 : Electrochimie

- Titrage de l’aspirine par électrogravimétrie.....13
- Étude d’un système irréversible par voltammétrie cyclique .....14
- Étude de l’accumulateur au plomb.....15
- Titrage à courant imposé.....16
- Titrage de l’acide ascorbique par coulométrie.....18

## Autour des Travaux Pratiques

### Règles de Sécurité :

- Port de la blouse et des lunettes,
- Usage des gants **raisonné**, avec lavage des mains après les avoir ôtés,
- Respect des gestes barrières (distanciation sociale, port du masque tout au long de la séance),
- Bien entendu, on ne mange pas et on ne boit pas en salle de TP,
- En fin de TP, utilisation réfléchie des poubelles et des bidons de récupération.

### Quelques références :

- Fosset : beaucoup d’informations pertinentes dans les premières pages,
- Martinand-Lurin & Grüber + Girard : de bons ouvrages pour les caractérisations et la pédagogie,
- Housecroft + Shriver-Atkins : les ouvrages théoriques de référence,
- Greenwood : utile pour les monographies,
- Sarrazin & Verdaguer + Miomandre + Verchier : à consulter pour parfaire son électrochimie,
- J. Piard - Chimie générale expérimentale / Tout pour réussir les TP aux concours : excellent pour la description des montages expérimentaux,
- J. Delaire – Photophysique & photochimie : très complet pour tout ce qui touche aux interactions lumière-matière.

# Poste 1A : Propriétés comparées de complexes de cobalt (II) et (III) - Grüber

## Cobaltinitrite de potassium $K_3[Co(NO_2)_6]$

**Synthèse :** Introduire 6,7 g de nitrite de potassium (78,7 mmol) dans un erlenmeyer de 100 mL. Ajouter 25 mL d'eau distillée et agiter jusqu'à dissolution complète du solide. Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant à air, dissoudre 2,6 g de chlorure de cobalt (II) hexahydraté  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (10,9 mmol) dans 20 mL d'acide éthanoïque à 6 mol/L. À l'aide d'une ampoule de coulée, ajouter lentement la solution de nitrite de potassium. Adapter un réfrigérant puis chauffer à 60-70°C pendant 30 minutes. Observer le dégagement d'un gaz roux. Refroidir le mélange réactionnel à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur Büchner le solide jaune orangé obtenu et le laver avec de l'eau distillée froide. Sécher le solide à l'étuve puis peser le produit sec et noter sa masse *m*.

**Caractérisations :** Spectroscopie UV-vis et IR, magnétisme.

- 1) Attribuer les bandes visibles en IR. L'allure du spectre est-elle compatible avec des ligands *nitro* ou *nitrito* ?
- 2) Réaliser le spectre UV-visible du complexe. Bien que le sel de potassium soit très peu soluble dans l'eau, on essaiera de donner un ordre de grandeur du coefficient d'extinction molaire. À quel type de transition a-t-on affaire ? Proposer une géométrie pour le complexe.
- 3) Déterminer avec la balance d'Evans la valeur du moment effectif  $\mu_{eff}$ . Proposer une structure électronique pour le complexe. La formule de spin-seul est-elle valide dans ce cas ? S'agit-il d'un complexe champ faible ou champ fort ? Faut-il s'inquiéter de correction de spin orbite ?
- 4) À partir des diagrammes de Tanabé-Sugano, en déduire la valeur du paramètre de champ de ligands et la valeur du paramètre néphélauxétique. Commenter la valeur.

**Questions :**

- 1) Le sel de sodium est complètement soluble dans l'eau (donc si on utilisait le nitrite de sodium on ne pourrait pas isoler le complexe sous forme solide) alors que le sel de potassium est très peu soluble dans l'eau. Pourquoi ?
- 2) Le ligand *nitro* est-il donneur ou accepteur d'électron ? De quel type ?
- 3) Pourquoi utilise-t-on quasiment 7 équivalents de nitrite de potassium dans cette réaction ? Quel double rôle joue l'anion nitrite ici ?
- 4) Quel est le gaz roux formé au cours de la réaction ? Comment est-il formé ? Est-il dangereux ? Qu'en est-il du monoxyde d'azote ?

**Données :**

$$\Delta_o = 29\,000\text{cm}^{-1}; B_0 = 1\,030\text{cm}^{-1}$$

$$E^\circ(NO_2^-(aq)/NO(g)) = 1,20\text{ V/ESH}; E^\circ(Co^{3+}(aq)/Co^{2+}(aq)) = 1,90\text{ V/ESH}$$

## Tricarbonatocobalt(III)

**Synthèse 1 :** Dans un erlenmeyer de 500 mL, dissoudre 2,99 g de nitrate de cobalt hexahydraté  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (10,3 mmol) dans 50 mL d'eau distillée. Dans un erlenmeyer de 100 mL, dissoudre 3,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium  $NaHCO_3$  (35,7 mmol) dans 50 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite 5,0 mL d'eau oxygénée à 3%. Verser lentement (forte effervescence) la solution d'hydrogénocarbonate de sodium dans l'erlenmeyer contenant la solution de cobalt (II) tout en agitant. Agiter jusqu'à disparition de l'effervescence. Dans une fiole jaugée, diluer 1,0 mL de cette solution dans 50 mL de solution saturée en  $NaHCO_3$  (laisser décanter si nécessaire).

**Caractérisation :** Spectroscopie UV-visible.

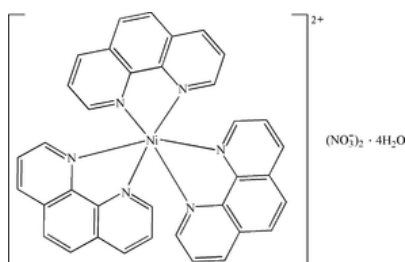
**Question :**

À l'aide des diagrammes de Tanabé-Sugano, déterminer la valeur du paramètre de champ de ligands et celle du paramètre néphélauxétique. On admet de le cobalt (III) en géométrie octaédrique est bas-spin.

## Bilan sur les complexes de cobalt

A l'aide de la formule de Jorgensen, déterminer les paramètres  $g$  et  $f$  pour les deux complexes. On rappelle que pour l'eau  $f=1$  et que  $\Delta_t=4/9\Delta_o$ . Classer les ligands en fonction des valeurs de  $f$  et commenter le rapport  $g^{III}/g^{II}$  entre les complexes de cobalt(III) et ceux de cobalt(II).

## Poste 1B : Synthèse et dédoublement d'un complexe de nickel chiral - Girard



### Préparation du mélange racémique de complexe

Introduire dans 4 mL d'eau et sous agitation 180 mg de chlorure de nickel hexahydrate et 450 mg d'orthophénanthroline.

### Séparation des énantiomères

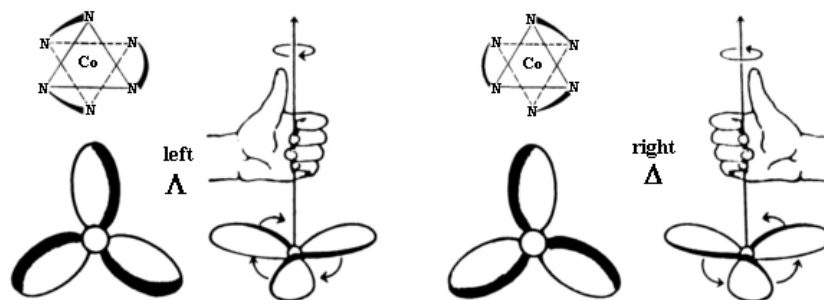
Préparer une solution de tartre stibié en en dissolvant 690 mg dans 14 mL d'eau préalablement prélevés. Agiter jusqu'à dissolution complète. La verser alors dans la solution de complexe, qu'on refroidira dans un bain de glace. Un précipité apparaît. Le filtrer sous vide et sur fritté, puis le rincer **avec le filtrat**. Le stocker : on le numérotera (1).

Dissoudre ensuite 1 g de  $NH_4PF_6$  dans 5 mL d'eau pour former une solution **S** à conserver ensuite. Additionner goutte-à-goutte au filtrat **jusqu'à ce qu'il** devienne incolore. Durant cette étape, un précipité se forme. Le filtrer sur fritté ; rincer à l'eau glacée. Recueillir le solide et le peser après passage à l'étuve. On l'indexera (2).

Reprendre le précipité (1), le disperser dans 8 mL d'une solution de soude à 0,1M. Chauffer doucement. La grande majorité se dissout. Filtrer et éliminer le solide collecté.

Ajouter alors **sous la hotte** de l'acide acétique glacial au filtrat jusqu'à atteindre un pH de 5 environ. Un nouveau précipité peut se former, qu'on éliminera si nécessaire par filtration, pour conserver le filtrat coloré.

Ajouter à ce filtrat de la solution de  $NH_4PF_6$  jusqu'à décoloration complète des eaux mères au profit de la formation d'un précipité. Filtrer le milieu, laver le précipité à l'eau glacée. Le recueillir et le peser après séchage à l'étuve. On le notera (3).



## Mesure du pouvoir rotatoire

Peser exactement environ 50 mg de chacun des solides (2) et (3) dans des fioles jaugées de 20 mL qui seront complétées jusqu'au trait de jauge avec de l'acétone. Mesurer l'angle de rotation à l'aide du polarimètre.

Le pouvoir rotatoire spécifique indiqué dans la littérature pour  $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$  est de  $1463^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ , ce qui correspond à une valeur de  $1313^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$  pour le complexe que nous étudions. Indiquer ainsi la pureté optique et l'excès énantiomérique obtenus.

**Q1.** Pourquoi le complexe formé en 1 ne précipite-t-il pas ? Expliquer alors quel rôle peut jouer  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Dans quel autre domaine rencontre-t-on ce sel ?

**Q2.** Comment identifier la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du complexe avec un autre contre-anion, comme réalisé plus haut ?

**Q3.** Pourquoi obtient-on un moins bon rendement avec l'énantiomère (+) ? Cela est-il lié à la moins bonne pureté optique du composé obtenu ?

**Q4.** Quelles stratégies pour obtenir un composé optiquement enrichi ? Qu'est-ce que le fonds chiral ? Les molécules du sujet en font-elles partie ?

## Poste 1C : Fluorescence d'un composé organique aromatique - Grüber

### Question préliminaire

À quel coefficient d'extinction molaire sont associées des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  ? Sachant que dans la suite on travaille à absorbance inférieure à 0,1 en déduire un ordre de grandeur des concentrations massiques à atteindre pour le sulfate de quinine et le composé à synthétiser de formule  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ .

### Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 10 mL, dissoudre 30 mg de NBD-Cl dans 2 mL d'acétonitrile. Ajouter 20  $\mu\text{L}$  de 4-méthoxybenzylamine. Agiter le mélange à température ambiante. On pourra suivre l'avancement de la réaction par CCM (en choisissant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour éluant). Au bout d'une demi-heure, évaporer l'acétonitrile sous pression réduite. Le brut est purifié sur gel de silice, en éluant au dichlorométhane. On pourra suivre l'avancée du produit dans la colonne grâce à la torche UV. Les caractérisations classiques pourront être effectuées mais ne sont pas indispensables pour la suite, nous nous intéresserons avant tout aux propriétés de fluorescence.

## Point sur la fluorescence

On va tenter de déterminer le rendement quantique de fluorescence (c'est-à-dire la proportion de photons réémis par fluorescence par rapport à la quantité de photon totale qui a été absorbée). On va faire une détermination relative du rendement en utilisant la référence du sulfate de quinine de rendement connu. On a la relation suivante :

$$\frac{\Phi_F}{\Phi_{F,ref}} = \left( \frac{n}{n_{ref}} \right)^2 \frac{\int_0^\infty F(\lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^\infty F_{ref}(\lambda_F) d\lambda_F}$$

où  $\Phi_F$  désigne le rendement quantique de fluorescence,  $n$  l'indice optique du milieu et  $F$  l'intensité de fluorescence par unité de longueur. On peut utiliser la définition de l'intensité de fluorescence :

$$I_F \propto F(\lambda_F) I_0(\lambda_E) [1 - 10^{-A(\lambda_E)}]$$

où  $\lambda_F$  est la longueur à laquelle on mesure la fluorescence,  $\lambda_E$  est la longueur d'onde d'excitation,  $I_0$  l'intensité de la radiation incidente. On en déduit :

$$\Phi_F = \Phi_{F,ref} \times \left( \frac{n}{n_{ref}} \right)^2 \times \frac{\int_0^\infty I(\lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^\infty I_{ref}(\lambda_F) d\lambda_F} \times \frac{1 - 10^{-A_{ref}(\lambda_E)}}{1 - 10^{-A(\lambda_E)}}$$

Le tracé de l'aire sous le curve de l'intensité de fluorescence en fonction de l'absorbance de la solution étudiée correspond à l'intégrale contenant  $I_F$ .

## Fluorimètre

Le sulfate de quinine est dissous dans l'acide sulfurique à 0,5M. La concentration exacte est indifférente du moment que l'absorbance maximale de la solution se situe aux environs de 0,5 (max 1,0), ce qui correspond à une concentration d'à peu près  $10^{-4}$ M en ordre de grandeur. Préparer de même une solution de produit fluorescent synthétisé dans l'acétonitrile.

Réaliser le spectre de fluorescence avec les paramètres suivants :  $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ , gamme d'émission [335;650] nm ; largeur fente d'excitation : 2 ; largeur fente d'émission 2 ; vitesse de balayage : medium.

En déduire le rendement quantique de fluorescence du composé formé.

On fournit les valeurs suivantes :  $n=1,341$  (acétonitrile)

$n_{ref} = 1,336$  (acide sulfurique à 0,5M)

$\Phi_{F,ref} = 0,546$  (sulfate de quinine)

## Note

Il est possible de réaliser la même étude cette fois à l'aide d'un complexe fluorescent utilisé notamment dans les luminophores verts des dalles OLED : l'AlQ<sub>3</sub> (tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium). La référence est la suivante : Li, Hairong, et al. "Synthesis and characterization of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum." *Materials Science and Engineering: B* 100.1 (2003): 40-46.

La synthèse est réalisable en 2h, le complexe est soluble dans l'acétone et on peut remonter aisément à son rendement quantique de fluorescence.

## Poste 1D : Du plan carré au tétraèdre / étude d'un complexe thermochrome au cuivre - Girard

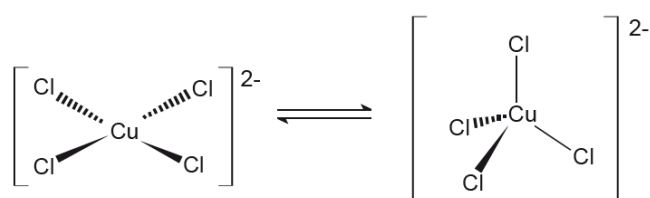
Au cours de cette manipulation, on étudiera un complexe formé à partir de cuivre (II) et d'ions chlorure, synthétisé en présence d'une base de Lewis : la diéthylamine. Ce complexe possède la propriété de changer de couleur au-dessus d'une certaine température, ce que l'on se propose d'étudier ici.

### Mode opératoire – Synthèse

Le chlorure de diéthylammonium, le chlorure de cuivre, le fritté et l'erenmeyer rôdé (ainsi que son bouchon) où l'on effectuera la synthèse doivent être placés à l'étuve pour éviter autant que possible la présence de traces d'eau.

- Peser 0,55 g (5mmol) de chlorure de diéthylammonium (blanc) et 0,34 g (2,5mmol) de chlorure de cuivre(II) (marron), et les déposer dans l'erenmeyer de 50 mL.
- Agiter l'erenmeyer pour bien mélanger les deux poudres, continuer sous agitation magnétique. Le mélange commence à devenir orangé et à se liquéfier. Adapter un réfrigérant à air sur l'erenmeyer et, tout en continuant à agiter, chauffer légèrement sur la plaque chauffante. Le mélange se liquéfie complètement et devient marron orangé.
- Laisser refroidir à température ambiante puis dans la glace tout en laissant le réfrigérant à air sur l'erenmeyer. Des cristaux verts du complexe synthétisé, le tétrachlorocuprate(II) de diéthylammonium, apparaissent rapidement et forment un bloc au fond de l'erenmeyer. Ce complexe change de couleur à une température annoncée de 45°C et fond à 77°C.
- Concasser ce bloc avec une baguette en verre et ajouter environ 5 mL d'une solution à 20 % de propan-2-ol dans l'acétate d'éthyle.
- Bien rincer les cristaux et les filtrer sur entonnoir fritté. Rincer de nouveau avec environ 5 mL d'acétate d'éthyle. Ceci permet d'éliminer l'excès de  $\text{CuCl}_2$ , assez soluble dans l'acétate d'éthyle.
- Selon l'aspect du produit, recristalliser dans environ 5 mL de propan-2-ol.
- Stocker le complexe dans un dessiccateur.

### Mise en évidence du thermochromisme



basse température, vert

haute température, jaune

Déposer un peu de complexe entre deux lames de verre, les maintenir collées à l'aide de deux pinces en bois, et placer le tout à l'étuve quelques instants. Le complexe fond et maintient les deux lames plaquées entre elles. Laisser refroidir. Pour illustrer le thermochromisme, on pourra placer l'échantillon sur un banc Kofler aux environs de la température de changement de couleur et observer les deux phases.

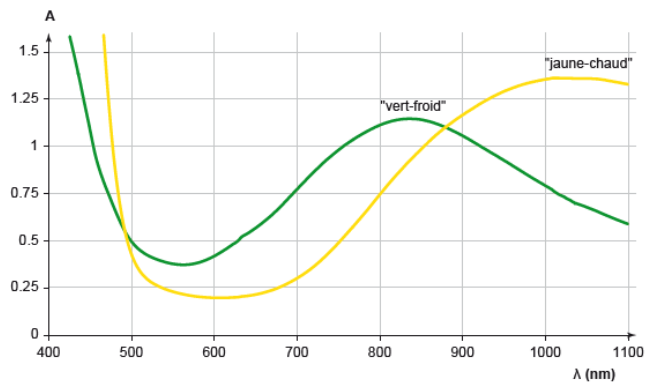
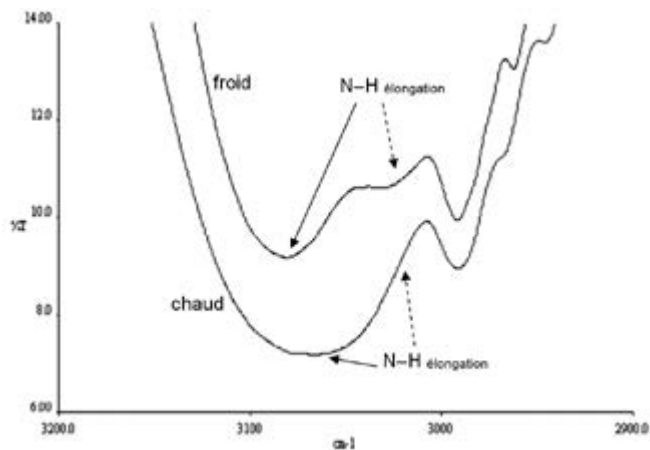
### Etude spectroscopique

#### Spectre Infra-Rouge

- Réaliser deux spectres IR, l'un à température ambiante, l'autre à une température supérieure à la température de changement de couleur (comment procéder dans ce cas ?). Observer l'allure du spectre entre 2900 et 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Spectre UV-visible

- Préparer l'échantillon en faisant fondre quelques grains de solide entre deux lames de verre (type lames de microscope). Réaliser deux spectres d'absorption UV-visible entre 450 et 1100 nm ; l'un à température supérieure à la température de changement de couleur (chauffer la lame à proximité), l'autre à température ambiante (ou après refroidissement).

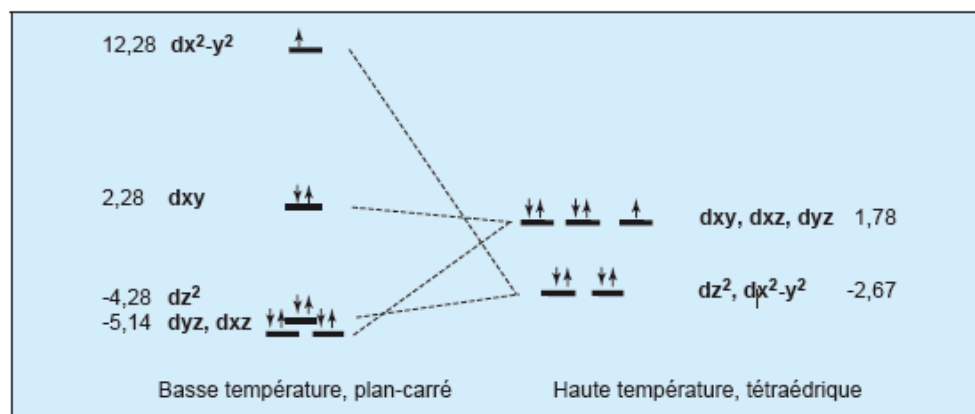


## Questions

**Q1.** Pourquoi passer la verrerie et les réactifs à l'étuve avant la synthèse ?

**Q2.** Pourquoi se passe-t-on de solvant ?

**Q3.** Quelle est la raison du thermochromisme du complexe de cuivre obtenu ? On pourra raisonner en termes d'interactions entre le complexe  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  et l'ion ammonium présent lors de la synthèse.



## Poste 2A : Comparaison de deux voies de synthèse du polystyrène – JFLM + Sandler + JD

La polymérisation du styrène en polystyrène est connue depuis 1839, mais l'essor de ce matériau est fortement lié à la maîtrise de ses propriétés physiques macroscopiques, qui a été possible par la diversification des structures accessibles grâce aux multiples voies de synthèse possibles.

**Q1.** Qu'est-ce qu'un matériau ? Concrètement, qu'est-ce qui distingue la chimie moléculaire de la chimie des matériaux ?

**Q2.** Rappeler plusieurs méthodes de synthèse possibles pour le polystyrène. Pour laquelle de ces synthèses et sous quelles conditions est-il possible de contrôler tant en taille qu'en tacticité la synthèse ?

**Q3.** Quelles grandeurs physiques permettent de décrire structurellement le polymère obtenu ?

### Préparation du styrène

Dans une ampoule à décanter, laver 20 mL de styrène commercial avec 25 mL de soude à 1M. Laver deux fois la phase organique à l'eau distillée, la sécher sur sulfate de sodium ou de magnésium anhydre et filtrer. Le styrène ainsi récupéré est celui qui sera utilisé dans les synthèses suivantes.

### Polymérisation radicalaire « simple »

Introduire 5,0 g de styrène dans un petit ballon, placé à chauffer sous agitation à 80°C. Introduire alors 200 mg d'AIBN. Laisser réagir 30 min. Ajouter alors 10mL de toluène et agiter avec une baguette en verre. Verser doucement le contenu du ballon dans un grand erlenmeyer contenant 100mL d'éthanol sous vive agitation. Filtrer sous Büchner et rincer à l'éthanol absolu, laisser sécher à température ambiante.

### Polymérisation en émulsion

Dans un ballon de 100 mL, dissoudre 250 mg de peroxydisulfate de potassium et 450 mg de SDS dans 25 mL d'eau distillée. Rajouter rapidement 7,0 g de styrène. Adapter un réfrigérant, et laisser réagir de 1h à 1h30 à 80°C. Laisser refroidir, rajouter 25 mL de saumure, puis filtrer sur Büchner. Rincer le solide avec de la saumure, puis de l'eau distillée, puis de l'éthanol absolu, laisser sécher à température ambiante.

### Analyse de la dispersité

On dispose d'échantillons de polystyrène purifiés de telle sorte à ce qu'ils soient pratiquement monodisperses, la  $M_w$  étant précisée sur le flacon. Il est possible d'observer cette monodispersité par CCM, avec un éluant 50/50 cyclohexane/dioxane. Les différents types de polystyrène sont solubles dans le dichlorométhane (25mg pour 3mL en rapport conseillé).

On pourra ainsi comparer les rapports frontaux obtenus pour les polystyrènes purifiés à disposition à ceux des polystyrènes synthétisés ; et ainsi conclure sur le contrôle en taille permis (ou non) par l'une des deux stratégies de synthèse.

**Q4.** De quelle autre technique de caractérisation dispose-t-on pour décrire la structure du polymère obtenu ?

**Q5.** Comment obtenir un polystyrène monodisperse ?

## Poste 2B : Nanoparticules d'or – BUP + JCE

Suivre le protocole indiqué et détaillé dans le BUP. Veiller à bien rincer la verrerie à l'acide nitrique dilué avant de l'utiliser pour les phases de synthèse (la synthèse de nanoparticules est particulièrement susceptible aux impuretés de type calcaire).

- Q1. Comment peut-on synthétiser différemment des nanoparticules d'or ?
- Q2. Quel rôle joue ici l'acide citrique ?
- Q3. Comment pouvons-nous nous assurer lors des analyses que les particules synthétisées sont bien des sphères ?
- Q4. Expliquer l'apparition de propriétés catalytiques aux nanoparticules d'or étudiées et justifier pourquoi ces propriétés sont d'autant plus marquées que les particules sont petites.
- Q5. Pourquoi l'or est-il « soluble » dans l'eau régale mais pas dans les acides nitrique ou sulfurique pris séparément ?

Reproduire une nouvelle fois le protocole en utilisant des « infusions » de feuilles de thé qu'on aura préparées dans de l'eau distillée (en notant bien le temps d'agitation et la quantité de thé par volume d'eau) au lieu des solutions d'acide citrique. Après ajout de la solution de complexe d'or, on laissera agiter 20 min (le milieu vire au rouge dans les cinq premières minutes). On enregistrera les spectres correspondant qu'on confrontera aux modes de préparation des nanoparticules.

- Q6. Quelles espèces présentes dans le thé sont responsables du contrôle de la taille des nanoparticules ?
- Q7. Quelles sont les limitations de cette synthèse ? Peut-on y voir un intérêt outre que l'intérêt pédagogique ?

## Poste 2C : Détermination d'une concentration micellaire critique par fluorimétrie – BUP

Le BUP décrit précisément les étapes à suivre pour la détermination d'une concentration micellaire critique. On choisira l'eau distillée pour solvant. Ici, les tensioactifs disponibles sont le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) de masse molaire 364,45 g/mol et de cmc tabulée  $0,92 \times 10^{-4}$  mol/L, et le DBSA (acide dodécylbenzènesulfonique) de masse molaire 326,49 g/mol et de cmc tabulée  $1,22 \times 10^{-3}$  mol/L.

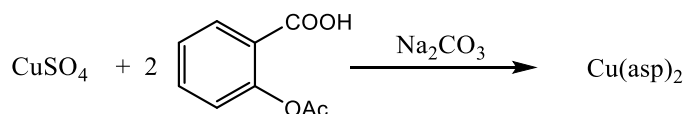
L'idée est ici de préparer une gamme de solutions de tensioactif de concentrations variables, dans lesquelles on viendra ajouter une petite portion de pyrène totalement apolaire et fluorescent. L'enregistrement du spectre d'émission de fluorescence permettra de mettre en évidence une évolution dans l'intensité des bandes émises, correspondant à un changement de polarité du milieu environnant du pyrène, relié à la formation de micelles à cœur apolaire.

## Poste 3A : Dosage de l'aspirine par électrogravimétrie – TP concours ENS Cachan

L'observation d'un taux élevé d'ions cuivre (II) dans un sérum lors d'une inflammation arthritique a conduit à supposer la formation in vivo de complexes de cuivre jouant le rôle d'agents anti-inflammatoires. L'injection intraveineuse d'aspirinate de cuivre a ainsi démontré une activité clinique supérieure à celle du ligand libre dans les problèmes d'arthrose.

Nous nous proposons de synthétiser l'aspirinate de cuivre (II) noté  $\text{Cu}(\text{asp})_2$  à partir de comprimés commerciaux, ce qui permettra dans un second temps d'évaluer la quantité d'aspirine totale contenue dans un comprimé. Une concentration en ions  $\text{Cu}$  (II) en solution peut en effet être déterminée par réduction électrochimique en cuivre métallique et mesure de la quantité de cuivre déposée sur les électrodes employées.

### Synthèse de l'aspirinate de cuivre (II)



Dans un erlenmeyer de 250 mL muni d'un barreau aimanté, introduire 200 mL d'eau distillée et 1,00g d'aspirine. Chauffer à 55°C sous agitation et ajouter 10 mL d'éthanol. Arrêter le chauffage et introduire 1g d'hydrogénocarbonate de sodium. A la fin de l'effervescence, ajouter 700 mg de sulfate de cuivre (II) anhydre : il se forme un précipité bleu d'aspirinate de cuivre. Filtrer et essorer le précipité sur verre fritté. Le laver par 5 mL d'éthanol, puis 5 mL d'acétone et enfin 5 mL d'éther. Laisser sécher quelques minutes sous aspiration puis l'entreposer à l'étuve. On pèsera le complexe ainsi formé.

### Analyse électrogravimétrique

Peser les deux électrodes de graphite. Repérer celle qui servira de cathode. Prélever 100 mL d'une solution mélange d'acides nitrique et sulfurique. La verser dans un bécher de 150 mL muni d'un barreau aimanté. Introduire dans la solution acide une portion de 300mg de l'aspirinate de cuivre synthétisé. Dissoudre en chauffant si nécessaire. Plonger ensuite les deux électrodes sur leur support **en évitant leur contact réciproque**. Imposer une tension de 2 à 3 V aux bornes durant environ 1h. Observer les réactions aux électrodes.

En fin d'électrolyse, retirer délicatement la cathode de la solution et la laver précautionneusement à l'eau distillée puis à l'acétone. La déposer sur une feuille d'aluminium et la laisser une vingtaine de minutes à l'étuve. Peser l'électrode, en déduire le rendement d'électrolyse.

- Q1. Quel rôle joue le bicarbonate de sodium ? Expliquer l'effervescence observée.
- Q2. Commenter les masses respectives employées pour la réaction, les comparer à la masse finale de complexe obtenu.
- Q3. Indiquer les demi-équations redox observées aux électrodes ainsi que l'équation bilan de la réaction d'électrolyse.
- Q4. Pourquoi choisit-on une solution d'électrolyse acide ?
- Q5. Quel pourcentage de cuivre dans le complexe déduit-on de la pesée des électrodes ? Cela est-il cohérent ?
- Q6. La réaction d'électrodéposition est-elle employée à l'échelle industrielle ? Quels avantages offre-t-elle ? Emploie-t-on des électrodes de graphite à cette échelle ?
- Q7. Le comprimé utilisé est-il composé uniquement d'acide acétylsalicylique ? Commenter. Peut-on être confronté à des réactions parasites ?
- Q8. Quelles géométries peuvent être adoptées par le complexe formé ? Laquelle s'attend-on à retrouver ? Expliquer pourquoi.

**Données :**  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06\text{pH}$  ;  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = - 0,06\text{pH}$

# Poste 3B : Etude d'un système irréversible par voltammétrie cyclique / Décomposition de la thyronine – JCE

## Expérience

L'objectif de ces expériences est de démontrer l'intérêt de la voltammétrie cyclique (technique non stationnaire) pour l'étude des mécanismes impliquant des réactions chimiques couplées au transfert d'électron. L'expérience est tirée de l'article de P. Kissinger paru dans le *Journal of Chemical Education* (JCE 60, 1983, 702-706).

## Protocole

Dans 35 mL d'acide sulfurique à 1 mol/L (environ), ajouter environ 7 mg de L-thyronine. Bien dissoudre toute la thyronine. Réaliser alors une expérience de voltampérométrie cyclique avec les paramètres suivants :

- vitesse de balayage 200 mV/s
- fenêtre de potentiel : -0,2 à 1,1 V par rapport à Ag/AgCl, dont le potentiel vaut environ 0,20 V.

On obtient le voltamogramme suivant (attention, c'est celui du JCE qui est donné en convention anglaise où les courants cathodiques sont négatifs) :

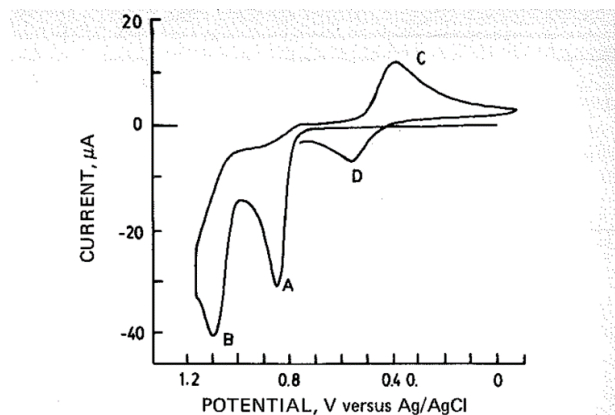
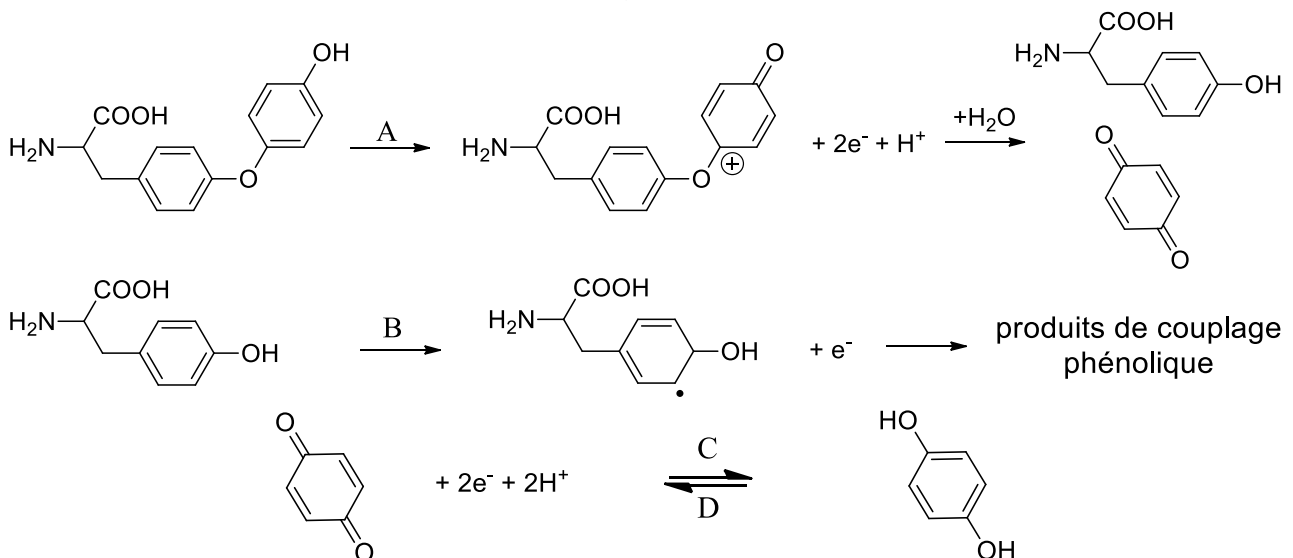


Figure 5. Cyclic voltammogram of 5 mg/25 ml L-thyronine in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Carbon paste electrode, scan rate = 200 mV/s.

Les pics A, B, C et D sont associés aux réactions chimiques suivantes :



Pour vérifier ce mécanisme on pourra réaliser les expériences suivantes :

- 1) Etude de l'influence de la vitesse de balayage sur l'allure générale du voltampérogramme.
- 2) Etude de la solution en régime stationnaire à l'aide d'une électrode tournante
- 3) Etude dans les mêmes conditions de composés de référence : benzoquinone, hydroquinone, tyrosine.

## Références

- « Cyclic Voltammetry », Peter T. Kissinger, JCE, 60, 1983, 702-706.
- « Cyclic Voltammetry », D. H. Evans, Volume 60, 1983, 290-293.
- « An Introduction to Cyclic Voltammetry » Gary A. Mabbot, JCE, 60, 1983, 697-702.
- « Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale », F. BEDIQUI, Techniques de l'ingénieur, P 2 126 , 1-21.

## Questions

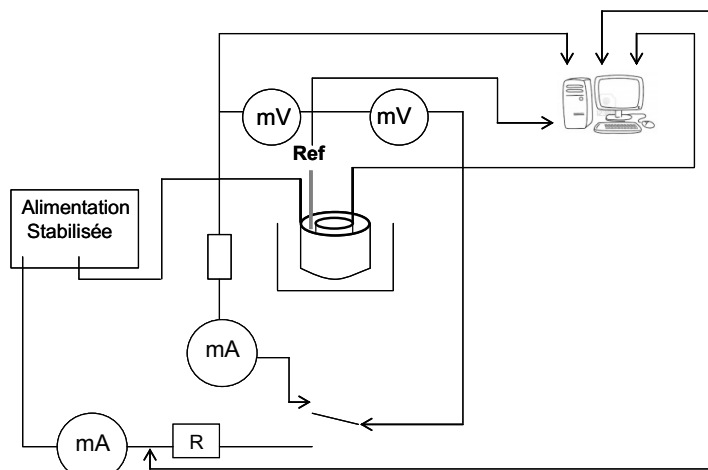
- 1) Quelles sont les principales causes de l'irréversibilité des courbes de VC ?
- 2) Le couple quinone/quinhydrone est-il un couple rapide ?
- 3) Que devient l'expression de Randles-Sevcik pour un système irréversible ?
- 4) Comment différencier une irréversibilité de nature cinétique de celle de nature chimique ?

## Poste 3C : Étude de l'accumulateur au plomb - Sarrazin

Dans cette expérience, il est proposé d'étudier quelques cycles de charge-décharge d'un accumulateur au plomb constitué d'un cristalliseur dans lequel deux plaques cylindriques de plomb (coaxiales) ont été disposées. Le montage qui suit (voir schéma 1 ci-dessous), éventuellement équipé d'une acquisition informatique, sera réalisé. Il est essentiellement inspiré du « Sarrazin et Verdaguer – L'Oxydoréduction » p. 280 (voir document ci-joint). De bons compléments sont apportés par le « Besson et Guitton – Manipulations d'électrochimie », p. 138-139 également fournies.

- On pourra prendre :
- une concentration en  $H_2SO_4$  de l'ordre de 17% ( $3 \text{ mol.L}^{-1}$ )
  - une intensité de charge de 30 à 70 mA
  - une résistance de charge pour l'éventuelle acquisition informatique (10 ohms)
  - une résistance de décharge de l'ordre de 50 ohms ou une ampoule d'une résistance de 16 ohms, qui pourra être allumée dans une décharge

Le rendement coulombique et le rendement en énergie (avec l'acquisition informatique) pourront être calculés et discutés.



**Schéma 1** : Montage électrique de l'accumulateur au plomb

## Références :

- DAUMARIE, GRIESMAR et SALZARD, Florilège de chimie pratique, p 261.
- Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. « L'oxydoréduction : concepts et expériences », Ellipses Marketing, 1991. ISBN : 978-2729891220, p 280.
- Florence Porteu-de BUCHÈRE. « L'épreuve orale du CAPES de chimie se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés » Dunod, 2012. ISBN : 978-2100582013, p 195.
- BESSON et GUITTON, « Manipulations »

## Poste 3D : Titrages à courant imposé – Fosset

**Montages :** « Titrages », « Techniques électrochimiques d'analyse », « Electrolyse, courbes intensité-potential, réactions aux électrodes » et les anciens MG5, MG6, MG18, MG24

### Définitions

**Dosage :** technique de détermination de la quantité (quantité de matière, fraction molaire, concentration ...) d'un analyte au sein d'une matrice (mélange ou solution).

**Dosage direct :** on dose directement la quantité de l'analyte A à doser.

**Dosage indirect :** l'analyte A à doser est mis à régir totalement avec un excès d'une autre espèce B  
 $A + B \text{ (excès)} \rightarrow \text{produits}$

- Si on dose la quantité restante de B on parle de dosage en retour (il faut alors connaître l'excès de B utilisé).
- Si on dose la quantité d'un des produits de réaction, on parle de dosage par déplacement.

**Titration :** technique de dosage utilisant un réactif de titre (concentration) connu(e), faisant intervenir une réaction dont le point équivalent permet la détermination de la quantité de l'analyte. Cette réaction de titrage doit être univoque, rapide et totale. En pratique on se contente de réactions prépondérantes, rapides et quantitatives. Il s'agit d'une technique d'analyse destructive.

### Protocole expérimental

Dans un erlenmeyer de 150 mL, introduire 3,9 g de sel de Mohr et 100 mL d'eau. Y ajouter avec précautions (c'est à dire lentement et éventuellement en refroidissant) à l'aide d'une pipette graduée 3 mL d'acide sulfurique concentré. Agiter jusqu'à dissolution totale. On obtient ainsi une solution acide de sel de Mohr de concentration environ 0,1 mol/L.

Dans un bécher de 200 mL, introduire environ 100 mL d'une solution titrée de permanganate de potassium de concentration 0,02 mol/L.

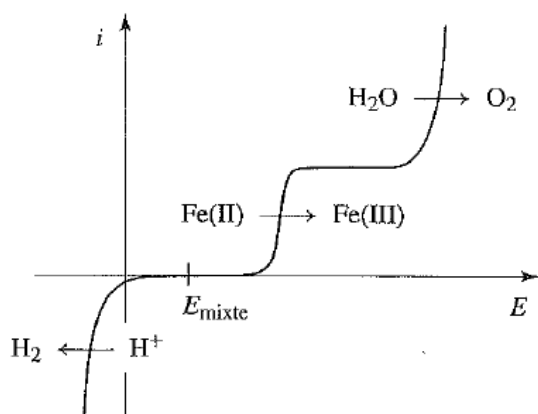
On effectue successivement deux dosages (un troisième est proposé dans le protocole original du Fosset) :

- un dosage potentiométrique à courant nul à une électrode indicatrice en suivant la variation de la différence de potentiel entre une électrode de platine et l'ECS,
- un dosage potentiométrique à courant imposé (1  $\mu\text{A}$ ) entre deux électrodes de platine.

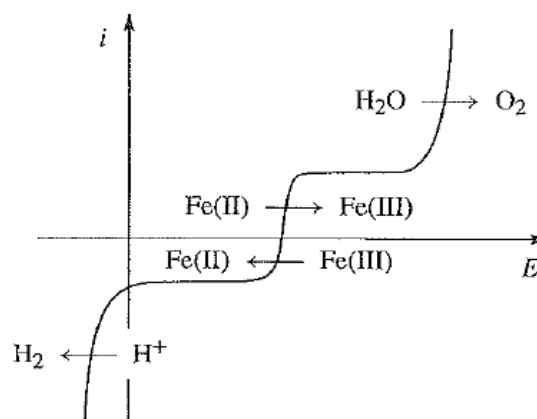
On procède chaque fois de la façon suivante : remplir une burette graduée de 25 mL avec la solution désaérée de permanganate de potassium. Brancher les électrodes sur un millivoltmètre. Prélever à l'aide d'une pipette jaugée 10 mL de la solution de sel de Mohr et les transférer dans un bécher de 100 mL. Y ajouter la quantité d'eau nécessaire pour plonger les électrodes. Noter la différence de potentiel après chaque addition de permanganate de potassium.

### Dosage à $i=0$ et $i \neq 0$ à 2 électrodes indicatrices

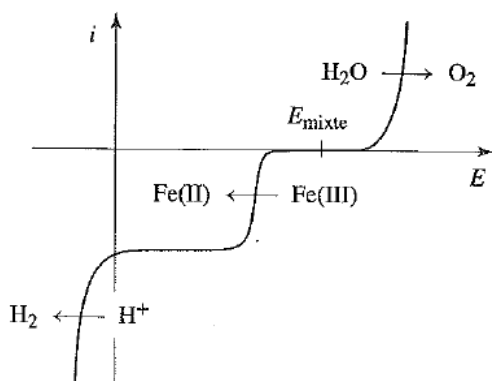
Interpréter l'allure des courbes de dosage obtenues à  $i=0$  et  $i \neq 0$  à l'aide des courbes  $i/E$  suivantes ( $x$  est le rapport  $V_1/V_{eq}$ ) :



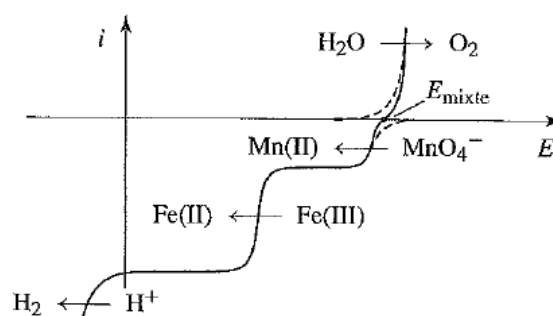
Courbe  $i/E$  à  $x=0$



Courbe  $i/E$  à  $0 < x < 1$



Courbe  $i/E$  à  $x=1$



Courbe  $i/E$  à  $x > 1$

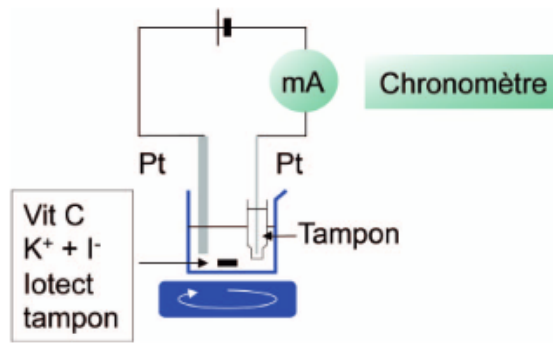
### Questions

- Q1. Superposer les diagrammes de Pourbaix de l'eau et du manganèse. L'anion permanganate est-il stable dans l'eau ? Pour quelle raison peut-on quand même s'en servir dans l'eau ?
- Q2. Pour quelles raisons se place-t-on en milieu acide ?

## Poste 3E : Dosage coulométrique de l'acide ascorbique – BUP

On va réaliser un titrage un peu original de l'acide ascorbique contenu dans une tablette de vitamine C, par une méthode électrochimique dite de coulométrie.

Pour réaliser ce titrage, on dispose d'une anode (lame de platine), d'une cathode (électrode de platine munie d'une allonge tamponnée) et d'un générateur de courant. La méthode de titrage est indirecte et utilisera le couple rédox  $I_2/I^-$  pour réaliser les transferts.



- À l'anode, les ions iodure sont oxydés en diiode, qui oxyde lui-même instantanément la vitamine C. Une fois la totalité de la vitamine C oxydée, la concentration en diiode est libre d'augmenter, ce que peut détecter un indicateur coloré tel que l'Iotect. C'est la fin de la réaction de titrage.
- À la cathode, l'eau est réduite et un abondant dégagement de H<sub>2</sub> apparaît pendant toute l'électrolyse. Cette électrode est protégée par une allonge de tampon acétique (pH = 4,66) pour ne pas fausser le résultat de la manipulation.

## Protocole

Verser environ 50mL du tampon dans un bécher de forme haute. La forme haute permet d'immerger au mieux les électrodes tout en économisant le tampon. Ajouter 50mg (la masse n'est pas critique, cela peut être 100 ou 150mg) d'iodure de potassium solide et un indicateur de diiode (Iotect®). Introduire ensuite une masse d'échantillon connue.

Un courant d'environ 20mA est imposé et maintenu constant pendant toute l'expérience ; le chronomètre est déclenché dès que le courant passe. La présence d'une allonge avec fritté oblige d'imposer une tension comprise entre 10 et 20V. Des bulles de dihydrogène apparaissent tout de suite à la cathode. Au bout de quelques minutes, des volutes violettes émanent de l'anode : c'est du diiode qui n'est plus consommé par la vitamine C aussi rapidement qu'au début de l'électrolyse. Quand la coloration du diiode envahit le bécher, noter le temps et arrêter le générateur.

## Exploitation des résultats

La masse de vitamine C par comprimé peut être retrouvée grâce à la formule suivante :

$$m_0 = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M \cdot m_c}{z \cdot F \cdot m'}$$

avec I l'intensité du courant, M la masse molaire de l'acide ascorbique, m<sub>c</sub> la masse totale d'un comprimé, z le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday et m' la masse prélevée du comprimé pour réaliser l'expérience.

On peut également remonter à la quantité d'électricité nécessaire à la réaction pour pouvoir se faire :

$$Q_{théorique} = z \cdot F \cdot \frac{m' \cdot 500}{M \cdot 2000} ; Q_{exp} = I \cdot \Delta t$$

Calculer ces différentes valeurs et commenter.

## Questions

**Q1.** Donner les demi-équations relatives à la réaction étudiée.

**Q2.** Justifier de l'utilisation d'une solution tampon.

**Q3.** Aurait-on pu utiliser ici une alimentation stabilisée plutôt qu'un générateur de courant ?

**Q4.** Pourquoi avoir choisi des électrodes en platine et pas des électrodes en graphite ?

**Q5.** Quelles sont les sources d'incertitude ? Pourquoi peut-il être utile de réaliser une première fois l'expérience sans placer d'acide ascorbique dans le milieu ?