

Préparation à l'épreuve de TP

TPC 2 - MERMOZ

Annales

Extraits du rapport sur l'épreuve de TP du concours CCP

Il est **nécessaire** d'aller lire le rapport complet sur le site du concours CCP (Épreuves / Annales / Annales PC/ Rapport TP Chimie).

Le photocopie « Techniques expérimentales » distribué en début d'année contient également quelques extraits du rapport.

Consignes générales :

- Le candidat doit arriver avec une blouse, un stylo, un crayon à papier, une gomme et une règle. Les lunettes et gants de protection, la copie pour rédiger le compte-rendu, le papier brouillon ainsi qu'une calculatrice non programmable lui sont fournis.
- Avant que l'épreuve ne débute, l'examineur donne des explications sur son déroulement (durée, matériel, produits de départ, compte-rendu ...) et insiste sur les consignes de sécurité (port des lunettes et de la blouse, des gants de protection, ...).
Remarque : Les examinateurs remarquent que les candidats ne prennent pas suffisamment de temps pour lire et comprendre les énoncés. Certains se précipitent sur la manipulation *sans étudier l'ensemble des documents*, ce qui se traduit inévitablement par une mauvaise gestion du temps. Bien que l'examineur donne des consignes à l'oral et au tableau, les candidats n'en tiennent absolument pas compte.
- Une fois ces explications et consignes données, l'épreuve commence pour une *durée de 3 heures*.

Déroulement d'un TP de chimie organique :

- Les étapes attendues du TP sont les suivantes :
 - **conception et réalisation d'un montage** : le candidat est amené à choisir le montage et la verrerie adéquate pour mener à bien sa manipulation.
 - **mise en œuvre d'une réaction**
 - **isolation et identification d'un produit**
 - **interaction avec l'examineur**
 - **rédaction d'un compte-rendu relatif à son TP** : Il est demandé aux candidats, sans plus d'indications, de présenter leurs résultats et d'en faire une analyse critique. Beaucoup confondent présentation des résultats et description détaillée des opérations réalisées. Ainsi, ils oublient des données essentielles comme la masse, le rendement de la réaction ou la température de fusion du produit obtenu. La critique des résultats est très succincte ou souvent absente.

Déroulement d'un TP de chimie générale :

- Les étapes attendues du TP sont les suivantes :
 - **concevoir et justifier un protocole expérimental** à partir de matériels mis à disposition pour l'observation et les mesures d'un phénomène donné : *Pendant les 40 premières minutes, le candidat est en complète autonomie* sur la mise au point d'un protocole expérimental. Le candidat doit répondre à une série de questions le guidant sur la mise au point du protocole. Par la suite, un protocole expérimental est distribué au candidat.
 - **réaliser le/les montage(s) et observer le/les phénomène(s)**
 - **communication/discussion sur les manipulations**
 - **exploitation des mesures expérimentales** pour la validation d'une loi ou la détermination d'une valeur inconnue
 - **rédaction d'un compte-rendu de son TP** : De manière générale, il est très surprenant de voir que les candidats *ne répondent pas aux questions relatives à la sécurité et aux précautions à prendre lors des manipulations*. Enfin, les comptes-rendus sont souvent décevants. Beaucoup de candidats ne savent pas tirer profit des temps morts pour commencer à rédiger leur compte-rendu.

Consignes

- Pour les TP de chimie organique présentés dans la suite, ne vous contentez pas de répondre aux questions posées :
 - Écrivez le mécanisme de chacune des réactions.
 - Analysez avec attention les protocoles expérimentaux. Demandez vous quels sont les intérêts des différentes étapes (notamment les lavages et les extractions). L'examineur vous demandera peut être de les expliquer. L'analyse de ces protocoles peut aussi être posée sous forme de questions ouvertes lors des oraux.
- Pour les TP de chimie générale, ne pas lire la partie II (« Réalisation du protocole ») avant d'avoir répondu aux questions de la partie I (« Conception du protocole »). Le protocole de la partie II n'est donné qu'à la fin des 40 premières minutes et ne peut donc pas aider à répondre aux questions de la première partie.

Les TP suivants, réalisés pendant l'année scolaire, sont tombés en TPC :

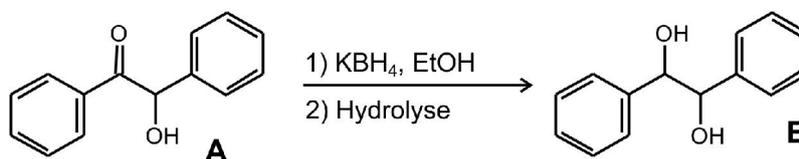
- **TP 5** : Réduction de l'acétoacétate d'éthyle par NaBH_4 (2023)
- **TP 7** : Synthèse de la 3-carboéthoxycoumarine (2023)
- **TP 9** : Cinétique de la décoloration du BBP (2022)
- **TP 10** : Saponification du cinnamate d'éthyle (2022)

=> A réviser IMPERATIVEMENT

Sujets de TP du concours CCP

TP de chimie organique n°1 : Synthèse de l'hydrobenzoïne

Principe :



Énoncé :

- Étape 1 : Dans les 2,0 g de benzoïne **A** et les 25 mL d'EtOH, ajouter pendant 3 min 0,4 g de KBH_4 à température ambiante puis chauffer à reflux jusqu'à la fin de la réaction.
- Étape 2 : Verser le contenu du ballon dans un erlenmeyer à -10°C et y ajouter lentement sous agitation 30 mL de HCl puis 10 mL de H_2O . Laisser agiter pendant 15 min.
Remarques : Le lavage du ballon avec HCl est assez difficile, il y a des pertes. On observe un dégagement gazeux à cette étape.
- Étape 3 : Filtrer et laver avec 100 mL de H_2O . Essorer. Mesurer la température de fusion.
Remarques : Filtration sur Büchner mais avec une trompe à eau. Pendant l'essorage, penser à appuyer sur le produit avec la spatule pour éliminer une partie de l'eau. Plusieurs TP utilisent le même banc Kofler. A nous de le ré-étalonner à chaque fois.

Questions :

1. Réaliser un montage permettant d'effectuer l'étape 1.
2. Reproduire et compléter le tableau d'engagement suivant :

Produit	Masse molaire (g/mol)	Masse ou volume introduit (g ou mL)	Quantité de matière (mmol)
A		2,0 g	
KBH_4		0,4 g	
B (si rdt de 100 %)			

3. Présenter et analyser les résultats expérimentaux (critiques, améliorations).

Questions de l'examinateur pendant la séance :

1. Quel est le réactif limitant ? Pourquoi KBH_4 est en excès ?
2. Qu'est ce qu'une réduction ? Quel est le nombre d'oxydation du carbone de la cétone ? Quel est le nombre d'oxydation du carbone de l'alcool ?
3. Que signifie « chauffer à reflux » ?
4. Expliquer le principe de la CCM. Quelle est la formule chimique de la silice ? Commenter les résultats de la CCM (analyse des rapports frontaux par rapport aux structures de **A** et **B**).
5. Quel est le gaz libéré lors de l'hydrolyse acide ? Pourquoi ajoute-t-on HCl ?

Remarques de l'élève rapporteur du sujet

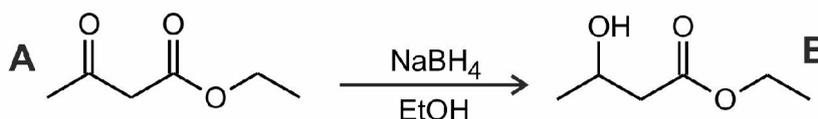
- L'oral de physique se terminait à 12H30. Le TP de chimie commençait à 13h30, dans un endroit différent. Il ne faut pas traîner entre les deux épreuves.
- Il y a 4 candidats pour un professeur dans la salle. Chaque candidat a un TP différent mais certaines questions sont récurrentes si on tend l'oreille.
- Il n'est pas possible de recommencer le TP en cas d'erreur. Il y avait seulement 2,0 g de benzoïne et 0,4 g de KBH_4 sur la paillasse.
- Une partie du matériel dans la salle est commun aux différents sujets et n'est pas posé sur votre paillasse au début du TP. Il faut par exemple penser seul à aller chercher le matériel pour faire une CCM à la fin de l'étape 1 pour montrer que la réaction est terminée.

Réalisé pendant l'année (TP 5)

TP de chimie organique n°2 :

Retours TPC 2021-2022-2023

Principe :



Réduction du 3-oxobutanoate d'éthyle **A** en 3-hydroxybutanoate d'éthyle **B** par NaBH_4
(Rendement théorique : 70-90 %)

Énoncé :

- Étape 1 : Mettre dans 200 mL d'éthanol, 13 g de 3-oxobutanoate d'éthyle, refroidir à 0-5°C (bain de glace) et ajouter 1,5 g de NaBH_4 . Il est possible d'observer une élévation de température. Au bout de 5 min, retirer le bain de glace et agiter pendant 15 min.
- Étape 2 : Mettre le produit dans un ballon et demander à l'examineur de le passer à l'évaporateur rotatif. Ajouter 100 mL de la solution de NH_4^+ et extraire avec 3 fois 100 mL de diéther. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer directement dans un ballon et passer à l'évaporateur rotatif.
- Étape 3 : Effectuer une chromatographie sur couche mince avec le produit obtenu et un échantillon de 3-hydroxybutanoate d'éthyle fourni en utilisant KMnO_4 comme révélateur et un mélange (1 :1) d'acétate d'éthyle et de cyclohexane comme éluant.

Questions :

1. Réaliser un montage permettant d'effectuer l'étape 1 de cette réaction. Ne mettre solvants et réactifs uniquement après appel de l'examineur.
2. Reproduire et compléter le tableau d'engagement suivant :

Produit	Masse molaire (g/mol)	Masse ou volume introduit (g ou mL)	Quantité de matière (mmol)
3-oxobutanoate d'éthyle		13 g	
NaBH ₄		1,5 g	
3-hydroxybutanoate d'éthyle (si r = 100%)			

3. Présenter et analyser les résultats expérimentaux.

Données :

Produits	Densité	Sécurité
A	1,029	–
B	1,012	–
NaBH ₄	–	H260 : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément H301 : Toxique en cas d'ingestion H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H360F : Peut nuire à la fertilité
éthanol	0,790	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H319 : Provoque une sévère irritation des yeux
diéthyl éther	0,706	H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges

TP de chimie organique n°3 : Synthèse du 2-méthylpent-2-éнал

Énoncé :

- Étape 1 : Ajouter goutte à goutte et pendant 20 min, à 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %, 15 mL de propanal, en s'assurant que la température reste inférieure à 25°C et sous forte agitation. Une fois l'ajout terminé, laisser sous agitation pendant 20 min.
- Étape 2 : Le produit de la réaction est mis dans une ampoule à décanter. On sépare la phase organique de la phase aqueuse.
Extraire la phase aqueuse avec deux fois 15 mL d'éther diéthylique.
Les phases organiques rassemblées sont séchées sur sulfate de magnésium puis évaporées à l'évaporateur rotatif (par l'examineur).
- Étape 3 : Faire une CCM pour identifier le produit (on dispose d'une solution de 2-méthylpent-2-éнал dans le dichlorométhane).

Questions :

1. Réaliser un montage permettant de réaliser l'étape 1. Appeler l'examineur avant d'introduire les réactifs.
2. Compléter le tableau suivant :

Composés	Masse molaire (g/mol)	Masse ou volume introduit (g ou mL)	Quantité de matière (mmol)
propanal			
NaOH (5%)			
2-méthylpent-2-éanal (si r = 100%)			

3. Présenter et interpréter les résultats.

Questions de l'examinateur pendant la séance :

1. Quel est le principe d'un évaporateur rotatif ?
2. Pourquoi faut-il une agitation forte dans l'étape 1 ?
3. Quel est le principe de la CCM ?
4. Quel procédé peut-on utiliser pour purifier un liquide ?

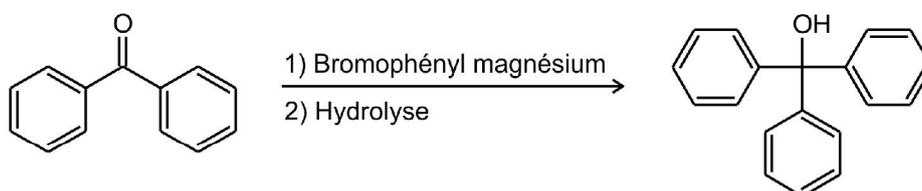
Données :

Produits	Densité	Sécurité
NaOH _(aq) à 5 %	–	H290 : Peut être corrosif pour les métaux H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
propanal	0,805	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H332 : Nocif par inhalation H315 : Provoque une irritation cutanée H318 : Provoque des lésions oculaires graves H335 : Peut irriter les voies respiratoires
2-méthylpent-2-éanal	0,86	H226 : Liquide et vapeurs inflammables H317 : Peut provoquer une allergie cutanée H318 : Provoque des lésions oculaires graves H331 : Toxique par inhalation H412 : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

TP de chimie organique n°4 : Synthèse du triphénylcarbinol

Principe :

On réalise la réaction suivante :



Réactifs fournis : diphenylcétone solide (1), solution de bromophénylmagnésium (2) à 40-50% en masse dans le diéthyléther, diéthyléther anhydre et diéthyléther ordinaire, sulfate de magnésium anhydre, solution de chlorure d'ammonium.

Attention : les quantités fournies sont tout juste suffisantes pour ce qui est demandé, y compris pour les lavages et extractions : impossible de recommencer.

Énoncé :

- Étape 1 : à 0°C, verser 5g de (1) dissous dans 13 mL d'éther sur 30 mL d'une solution de (2). L'addition doit durer 10 minutes. Porter à reflux pendant 20 minutes. On appelle (3) la solution dans le ballon. Laisser refroidir à température ambiante.
- Étape 2 : Verser la solution (3) dans 15 mL d'eau glacée + 15 mL d'une solution de chlorure d'ammonium (NH₄Cl).
Procéder à 2 extractions grâce à 40 mL d'éther.
Procéder à 2 lavages : un à l'eau et l'autre à une solution saturée de NaCl.
Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer directement dans un ballon et passer à l'évaporateur rotatif.
- Étape 3 : Identification du produit sur le banc Kofler.

Questions :

1. Effectuer le montage nécessaire à l'étape 1. Appeler l'examineur pour vérification.
2. A l'aide des données de sécurité des différents réactifs et produits, indiquer les conditions de sécurité nécessaires à la manipulation.
3. Reproduire et compléter le tableau d'engagement suivant :

Produit	Masse molaire (g/mol)	Masse ou volume introduit (g ou mL)	Quantité de matière (mmol)
(1)			
(2)			
(3)			

4. Donner un bilan critique des résultats. Calculer le rendement et caractériser la pureté du produit obtenu. Comment améliorer la synthèse ?

Questions de l'examineur pendant la séance :

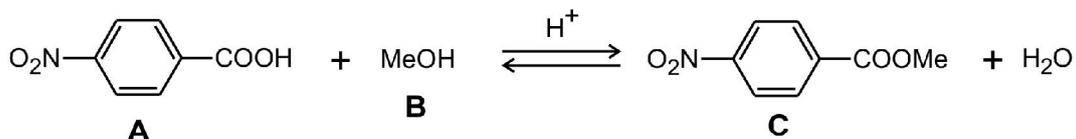
1. Pourquoi utilise-t-on de l'éther au lieu de H₂O pour effectuer l'étape 1 ?
2. Quels types d'impuretés sont éliminés avec NaCl et NH₄Cl ?

Données :

Produits	Densité	Sécurité
(1)	-	H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
(2)	-	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H260 : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges
diéthyl éther	0,706	H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges
triphenyl carbinol	-	H315 : Provoque une irritation cutanée

TP de chimie organique n°5 : Estérification**Principe :**

On réalise la réaction suivante :

**Énoncé :**

- Étape 1 : Dans un montage à reflux, introduire 8,5 g de **A** (*déjà pesé, pas le droit à l'erreur*), 40 mL de **B**, 2 mL de H₂SO₄ (à verser avec précaution). Chauffer à reflux pendant 45 min.
- Étape 2 : Ajouter par le réfrigérant 100 mL d'eau puis refroidir le mélange avec un bain glacé. Essorer le produit sur une filtre Büchner. Laver avec 2 fois 50 mL d'eau, 2 fois 50 mL de NaHCO₃ puis 2 fois 50 mL d'eau. Recristalliser le produit dans 10 à 20 mL d'éthanol puis le laisser 15 min dans l'étuve.
- Étape 3 : Mesurer la température de fusion du composé.

Questions :

1. Effectuer le montage nécessaire à l'étape 1. Appeler l'examineur pour vérification.
2. Reproduire et compléter le tableau d'engagement suivant :

Composé	Masse molaire (g/mol)	Masse ou volume introduit (g ou mL)	Quantité de matière (mmol)
A			
B			
H ₂ SO ₄			
C			

3. Donner un bilan critique des résultats. Calculer le rendement et caractériser la pureté du produit obtenu.

Questions de l'examineur pendant la séance :

1. Décrire le principe d'une recristallisation. Comment choisir le volume de solvant ?
2. Comment faire pour déplacer l'équilibre dans le sens du produit ?
3. A quoi sert H^+ dans cette réaction ?
4. Lors de l'étape de lavage, des bulles étaient observées. Quel est la nature du dégagement gazeux ?
5. A quoi sert le lavage avec $NaHCO_3$?
6. Décrire le principe de la mesure de la température de fusion avec le banc kofler. Comment faire si on ne donne pas la température de fusion tabulée de **C** ?

Données :

Produits	Densité	Sécurité
B	0,792	H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H301 : Toxique en cas d'ingestion H311 : Toxique par contact cutané H331 : Toxique par inhalation
H_2SO_4	1,83	H290 : Peut être corrosif pour les métaux H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires

Remarques de l'élève rapporteur du sujet

- *Faire attention de bien appeler l'examineur quand on fait une manipulation.*
- *Savoir qu'il faut casser le vide lors d'un lavage est très bien vu.*
- *Ce TP était finalement assez court : peu de manipulations mais beaucoup d'attente entre les manipulations. Ne pas attendre la fin pour commencer à écrire son compte-rendu.*

TP de chimie générale n°1 : Détermination de la teneur en fer d'un trombone

Retour PC 2022

Partie I : Conception du protocole (40 min)

Un trombone en acier dont la masse est environ égale à 1 g est dissous dans une solution de HCl. On souhaite doser les ions Fe^{2+} formés par une solution oxydante afin de déterminer la teneur en fer de l'acier. Le dosage sera suivi par potentiométrie.

Document n°1 : Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K :

Couples	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}/\text{MnO}_2_{(\text{s})}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$
$E^\circ(\text{en V})$	-0,44	0,77	1,68	1,33

Couples	$\text{Cl}_2_{(\text{g})}/\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$
$E^\circ(\text{en V})$	1,36

Document n°2 : Fiches sécurité :

Produits	Sécurité
$\text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})}$	H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$	H340 : Peut induire des anomalies génétiques. H350 : Peut provoquer le cancer. H360FD : Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus. H412 : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. EUH208 : Peut produire une réaction allergique.
$\text{Cl}_2_{(\text{g})}$	H270 : Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant. H315 : Provoque une irritation cutanée. H319 : Provoque une sévère irritation des yeux. H331 : Toxique par inhalation. H335 : Peut irriter les voies respiratoires. H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques.

Questions :

1. Donner le nombre d'oxydation des atomes des composés suivants : Fe^{3+} , H_2O_2 , MnO_4^{-} . Lorsque l'on oxyde un élément, comment varie son nombre d'oxydation ?
2. Écrire la relation donnant le potentiel en fonction du pH d'une solution contenant les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} .
3. Est-il préférable d'utiliser du permanganate de potassium ou du dichromate de potassium pour doser les ions Fe^{2+} ?
4. Quelles électrodes doit-on utiliser pour suivre ce dosage par potentiométrie ? Justifier.
5. Établir un protocole précis du dosage des ions Fe^{2+} : verrerie utilisée, volume de la prise d'essai. Faire un schéma du montage.

On supposera dans cette question que le trombone a été dissous dans un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution et que vous avez à votre disposition des solutions de permanganate de potassium et de dichromate de potassium à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Partie II : Réalisation du protocole (2h20)

Dissolution du trombone :

- Peser le trombone.
- Sous la hotte :
 - Dans un erlenmeyer de 50 mL verser environ 5 mL d'eau distillée et environ 20 mL de HCl concentré. Chauffer le mélange jusqu'à début d'ébullition pour enlever le dioxygène de la solution (200-250°C).
 - Enlever le mélange de la plaque chauffante et introduire le trombone dans l'erlenmeyer. Laisser agiter sans chauffage pendant 5 min.
 - Remettre l'erlenmeyer sur la plaque chauffante jusqu'à dissolution complète du trombone (environ 10 min).
 - Laisser refroidir le mélange, d'abord à température ambiante puis dans un bain de glace.
- Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 40 mL d'eau distillée désoxygénée puis ajouter la solution de l'erlenmeyer. Le rincer et ajouter l'eau de rinçage à la fiole. Remplir jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée désoxygénée.

Questions sur la dissolution du trombone :

1. On observe un dégagement gazeux lors de la dissolution du trombone dans la solution. Quel est la nature du gaz formé ? Justifier par l'écriture de courbes courant-potentiel.
2. Pourquoi ne peut-on pas chauffer une fiole jaugée ?
3. Pourquoi doit-on éviter la présence de dioxygène dans la solution lors de cette expérience ?

Dosage :

- Prélever le volume trouvé dans la question 5 de la partie I et le doser par une solution de dichromate de potassium à $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ après ajout de 10 mL de H_3PO_4 .
- Tracer la courbe de dosage sur l'ordinateur.

Questions sur le dosage :

1. Pourquoi effectuer le dosage en milieu acide ?
2. Quelles sont les espèces majoritaires avant et après l'équivalence ? Donner l'expression du potentiel de la solution avant et après l'équivalence en fonction des concentrations des espèces majoritaires.
3. Dessiner l'allure de la courbe de dosage attendue.
4. Déterminer la fraction massique en fer dans l'acier du trombone ainsi que l'incertitude sur cette valeur.
(On supposera $V_{\text{eq}} = 27,4 \text{ mL}$ pour cete question)

Questions de l'examineur pendant la séance :

1. Qu'est-ce qu'une électrode de référence en potentiométrie ?
2. Qu'est-ce que l'ECS ? Qu'est-ce que le calomel ? Pourquoi cette électrode a-t-elle un potentiel fixe ?
3. Proposer une autre méthode de dosage des ions Fe^{2+} .
4. Qu'est-ce que l'acier ?

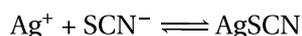
TP de chimie générale n°2 : Dosage d'ions bromures

Retour TPC 2023

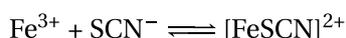
Partie I : Conception du protocole (40 min)

Méthode de Volhard :

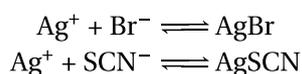
La méthode de Volhard correspond au dosage des ions argent en présence d'acide nitrique par des solutions étalons de thiocyanate de potassium ou d'ammonium. L'indicateur est une solution de nitrate de fer(III). Par addition de thiocyanate, il se forme d'abord un précipité de thiocyanate d'argent selon :



Quand tous les ions Ag^+ ont réagi, un léger excès d'ion thiocyanate provoque la formation d'une coloration brun rougeâtre, due à la formation de l'ion complexe suivant :



On peut appliquer cette méthode au dosage des ions chlorure, bromure et iodure en solution acide. On ajoute un excès d'une solution étalon de nitrate d'argent, et l'on dose cet excès par une solution étalon de thiocyanate. Dans le cas de l'ion bromure, on a les deux équilibres suivants :



Questions :

- Pourquoi est-il nécessaire de se placer en milieu acide lors de ce dosage ? Peut-on remplacer l'acide nitrique par de l'acide chlorhydrique pour acidifier la solution ?
- Quel indicateur coloré utilise-t-on pour repérer l'équivalence du dosage ?
- Proposer un protocole expérimental, incluant un schéma détaillé du montage. Le dosage proposé est-il direct ou indirect ?
- Établir la relation permettant de calculer la quantité initiale d'ions bromure dans la solution dosée en fonction des quantités d'ions argent et thiocyanate introduits.
- Quelles sont les précautions de sécurité particulières à prendre pour ce dosage ?

Données :

Constantes de solubilité :

Précipités	AgSCN	AgCl	AgBr	AgOH	Fe(OH) ₃	Ag ₂ CrO ₄
K _S	7,1.10 ⁻¹³	1,2.10 ⁻¹⁰	3,5.10 ⁻¹³	1,9.10 ⁻⁸	2,5.10 ⁻³⁹	1,7.10 ⁻¹²

Données de sécurité :

Produits	Sécurité
AgNO _{3(aq)}	H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
HNO _{3(aq)}	H290 : Peut être corrosif pour les métaux H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves
Fe ^{III} (NH ₄) (SO ₄) _{2(aq)}	H290 : Peut être corrosif pour les métaux

Partie II : Réalisation du protocole (2h20)

Dosage de la solution de SCN^- par Ag^+ :

Dans un bécher, ajouter 5 mL de la solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 40 mL d'eau, 1 mL de la solution de l'indicateur au fer(III) et 5 mL d'une solution d'acide nitrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Introduire progressivement à la burette la solution de thiocyanate de potassium.

Dosage de l'échantillon de bromure :

A 10 mL de l'échantillon d'ions bromure, ajouter 5 mL de la solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 40 mL d'eau, 1 mL de la solution de l'indicateur au fer(III) et 5 mL d'une solution d'acide nitrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Introduire progressivement à la burette la solution de thiocyanate de potassium.

Questions :

1. Calculer la concentration de la solution de thiocyanate (*on prendra $V_{\text{éq}} = 10,3 \text{ mL}$ pour le premier dosage*).
2. Calculer la concentration des ions bromure dans l'échantillon (*on prendra $V_{\text{éq}} = 6,7 \text{ mL}$ pour le deuxième dosage*).
3. Calculer la concentration massique de Br^- en grammes de bromure par litre.
4. Calculer la masse de KBr qu'il aurait fallu introduire pour réaliser une prise d'essai du deuxième dosage.
5. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de dosage.
6. Dans l'eau du robinet, il y a une certaine quantité d'ions Cl^- . Proposer une méthode simple et rapide pour détecter leur présence. On précise que les ions CrO_4^{2-} sont jaunes en solution aqueuse et que le précipité Ag_2CrO_4 est rouge.

Questions de l'examineur pendant la séance :

1. Quel est l'utilité de l'étalonnage de la solution de thiocyanate lors du premier dosage ?
2. Citer différents types de réactions de dosage.
3. Avez-vous une autre idée pour doser les ions bromures ? Quelle autre technique expérimentale peut-on utiliser ?

TP de chimie générale n°3 : Dosage de l'acide lactique

[Retour TPC, 2021](#)

Partie I : Conception du protocole (40 min)

En présence de certaines bactéries, une partie du lactose est dégradé, entre autres, en acide lactique. Si la quantité d'acide lactique, de formule $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ présente dans le lait est trop grande, il tourne et devient impropre à la consommation.

Dans l'industrie, l'acidité d'un lait est donnée en degré Dornic ($^{\circ}\text{D}$). On considère qu'un lait est frais si son acidité est inférieure à 18°D , c'est-à-dire si la masse d'acide lactique est inférieure à 1,8 g pour un litre de lait.

(1 degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait)

Questions :

1. Le pK_A de l'acide lactique est égal à 3,9. Le pK_A de l'acide éthanóïque est égal à 4,8. Comparer la force de ces deux acides.
2. L'acide lactique peut réagir sur lui-même en présence d'acide sulfonique (ex : APTS). Donner le bilan de cette réaction.
Cette réaction peut donner lieu à la formation d'un polymère. Donner son motif de répétition.
3. Représenter les stéréoisomères de l'acide lactique, en précisant la configuration des atomes de carbone asymétriques.
4. Proposer une méthode de dosage de l'acide lactique dans le lait.

Partie II : Réalisation du protocole (2h20)

Prélever 20,0 mL de lait et les doser par une solution d'hydroxyde de sodium à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence sera repérée grâce à la phénolphtaléine.

Questions :

1. Calculer le degré Dornic de ce lait. Est-il frais? (*on considérera pour cette question que l'expérience a permis de trouver $V_{\text{eq}} = 12,0 \text{ mL}$*).
Remarques : le virage de la phénolphtaléine n'est pas facile à repérer pour ce dosage à cause de la couleur du lait.

Questions de l'examineur pendant la séance :

1. Dessiner un montage d'hydrodistillation.
2. Citer les éléments de la colonne des halogènes.
3. Discuter de l'électronégativité de F (valeur, échelle utilisée).
4. Comparer l'acidité de HF et HCl.
5. Représenter POCl_3 selon la théorie VSEPR.
6. Montrer l'allure d'une courbe de dosage lors d'un dosage d'oxydo-réduction.

TP de chimie générale n°4 : Dosage de l'acide phosphorique

Partie I : Conception du protocole (40 min)

Le but de ce TP est de doser l'acide phosphorique contenu dans le Coca-Cola et de vérifier si cette boisson est conforme aux normes européennes.

Questions :

On dispose d'un volume initial V de Coca-Cola.

1. Comment éliminer simplement le gaz contenu dans le Coca? Éliminerait-on une autre espèce avec cette méthode? Comment retrouver le volume V initial?

- On souhaite un volume équivalent de soude d'environ 10 mL. On considère que la concentration en H_3PO_4 dans le Coca est de $0,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Quel volume maximal de Coca doit-on prélever sachant que la concentration de la solution de soude est égale à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
- Dessiner le montage d'un dosage pH-métrique et le schéma de l'électrode utilisée.
- Combien observera-t-on de saut(s) de pH ?
- Quelles précautions expérimentales devront être prises lors du dosage. Justifiez.

Partie II : Réalisation du protocole (2h20)

Chauffez à reflux 100 mL de Coca pendant 20 minutes pour éliminer le dioxyde de carbone dissous. Après refroidissement, transvasez la solution dans une fiole de 100 mL et complétez jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

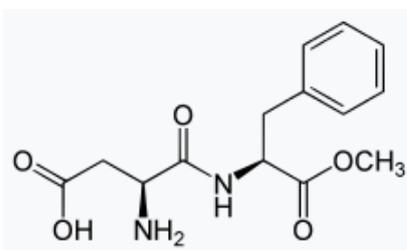
Prélevez 25 mL de la solution et les doser par une solution d'hydroxyde de sodium à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Tracer la courbe de dosage sur Regressi au fur et à mesure du dosage.

Questions :

- Calculer la concentration molaire puis la concentration massique de l'acide phosphorique dans le Coca-Cola à partir de la première équivalence (*on considérera pour cette question que l'expérience a permis de trouver $V_{\text{eq},1} = 6,5 \text{ mL}$ et $V_{\text{eq},2} = 17,0 \text{ mL}$*).
- Comparer cette valeur de concentration à la norme autorisée dans les boissons. Ce Coca-Cola peut-il être commercialisé ?
- Utiliser le logiciel de simulation Simulwin pour comparer votre courbe expérimentale à la courbe théorique du dosage de l'acide phosphorique par de la soude.
Le guide d'utilisation du logiciel était fourni.

Questions de l'examineur pendant la séance :

- Quel autre type de dosage aurait-été possible ?
- Le Coca-Cola zero utilise de l'aspartame à la place du sucre. La structure topologique de cette molécule est donnée ci-dessous. Indiquer les différentes fonctions chimiques de cette molécule. Quelle molécule toxique peut-on former lors de l'hydrolyse acide de l'aspartame ?



Données :

- H_3PO_4 : $\text{pK}_{\text{A},1} = 2,15$ $\text{pK}_{\text{A},2} = 7,20$ $\text{pK}_{\text{A},3} = 12,38$
- H_2CO_3 : $\text{pK}_{\text{A},1} = 6,3$ $\text{pK}_{\text{A},2} = 10,3$
- La loi limite l'utilisation de l'acide phosphorique dans les boissons à $0,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

TP de chimie générale n° 5 : Dosage spectrophotométrique des ions nitrites

Retours PC 2021 /PC* 2023

Partie I : Conception du protocole (40 min)

Le but de ce TP est de doser les ions nitrites NO_2^- dans une eau afin de déterminer si elle est potable ou non. La teneur en nitrites d'une eau est réglementée, elle doit être inférieure à $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. On se propose de réaliser un dosage spectrophotométrique.

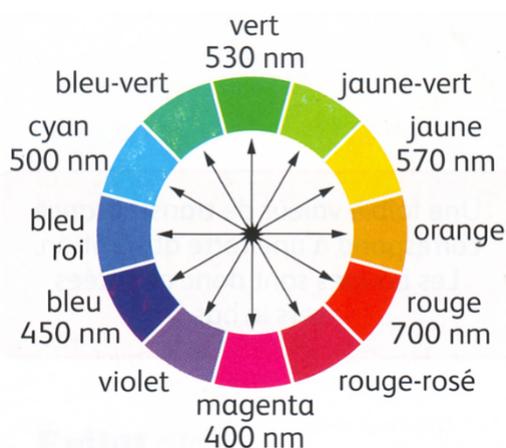
Les ions nitrite sont incolores. En milieu acide, ils peuvent réagir avec une amine aromatique **A** et former un sel de diazonium **B**. Ce sel de diazonium peut réagir avec une seconde amine aromatique pour former un composé **C** de couleur rose.

Données :

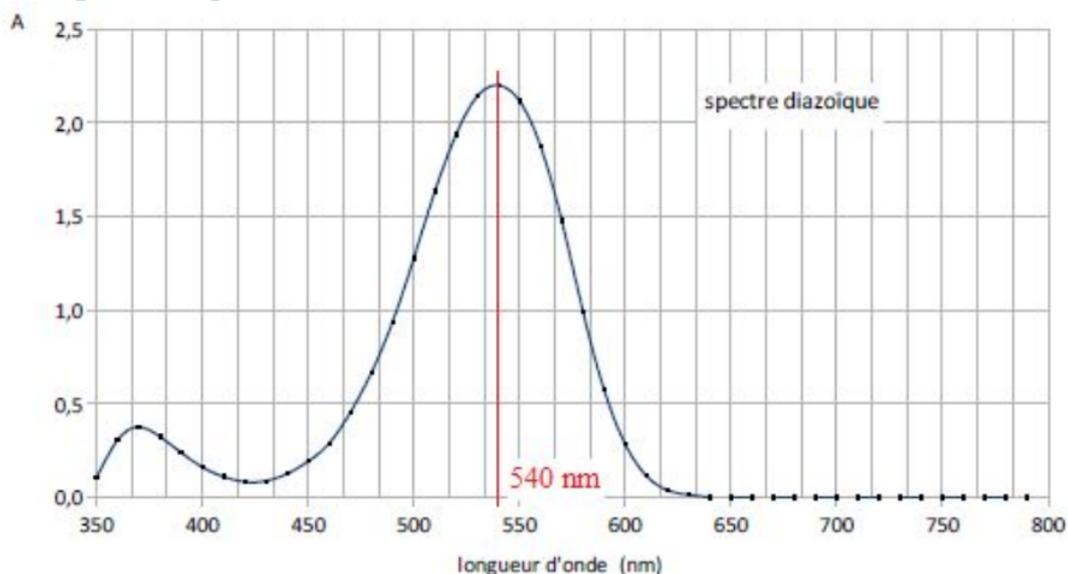
Annexe 1 : Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$

avec A l'absorbance de l'échantillon, c la concentration de l'espèce absorbante ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ℓ l'épaisseur de l'échantillon et ϵ le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ qui dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

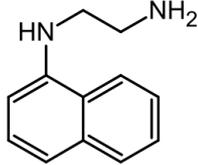
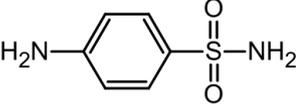
Annexe 2 : Cercle chromatique



Annexe 3 : Représentation du spectre d'absorption du composé diazoïque **C** en fonction de la longueur d'onde



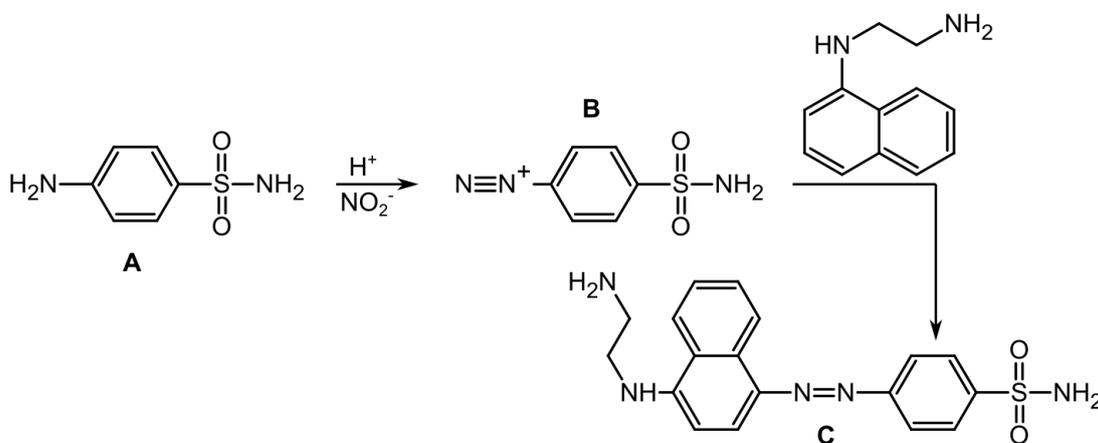
Annexe 4 : Données de sécurité

Réactifs	Formule	Pictogramme	Masse molaire
	$C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$		259,2 $g \cdot mol^{-1}$
	$C_6H_8N_2O_2S$		172,2 $g \cdot mol^{-1}$

Annexe 5 : Matériel à disposition

- pipette graduée (10 mL)
- pipette pasteur
- micropipette
- fiole jaugée (100 mL)
- erlenmeyer (100 mL)
- tubes à essais
- spectrophotomètre UV-visible et cuves
- ordinateur avec Regressi
- chronomètre

On dispose d'une solution S_0 d'ions nitrite de concentration $C_0 = 10,0 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ connue. On souhaite connaître la concentration d'une solution d'ions nitrite inconnue.

Questions :

1. Pourquoi la solution contenant le composé C est-elle colorée?
2. La solution est rose. A quelle longueur d'onde faudra-t-il se placer lors des mesures d'absorbances?
3. À l'aide de vos connaissances en chimie organique, proposer un mécanisme expliquant la formation du composé C.
4. Rappeler le principe d'un dosage spectrophotométrique. Proposer un protocole permettant de déterminer la concentration de la solution inconnue. Pour cela, vous réaliserez un schéma en précisant le matériel que vous jugerez utile.

On ajoutera à la solution S_0 0,2 mL d'un réactif permettant de colorer la solution et on attendra 30 min avant de poursuivre les manipulations.

5. Pourquoi faut-il attendre 30 min ?
6. Préciser les précautions nécessaires à prendre lors de la manipulation.

Partie II : Réalisation du protocole (2h20)

À partir d'une solution mère S_0 de concentration $C_0 = 10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, vous préparerez une solution étalon S_1 de volume 100 mL et de concentration en nitrite égale à $1,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Quels matériels, disponible sur votre paillasse, allez-vous utiliser ?
2. Indiquer les différentes étapes de la dilution. Préciser le volume V_0 à prélever.
 - Numéroté 7 tubes à essais de 0 à 6.
 - Introduire dans les 6 premiers tubes 0, 2, 4, 6, 8 et 10 mL de la solution étalon S_1 .
 - Compléter chaque tube avec de l'eau distillée jusqu'à 10 mL.
 - Dans le tube n°6, introduire 10 mL de la solution de concentration inconnue.
 - Ajouter 0,2 mL de réactif dans chaque tube, boucher et homogénéiser.
 - Laisser la coloration se développer pendant 30 min.
Pendant ce temps, répondre aux questions posées.

Questions :

3. Calculer la concentration en ions nitrite (NO_2^-) dans chaque tube **en détaillant le calcul**. Compléter le tableau récapitulatif suivant :

Tube n°	0 (témoin)	1	2	3	4	5
Solution étalon S_1 (mL)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Eau distillée (mL)	10,0	8,0	6,0	4,0	2,0	0,0
Réactif (mL)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$[\text{NO}_2^-]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						
Absorbance	0	0,091	0,195	0,292	0,398	0,505

(Les absorbances n'étaient évidemment pas données le jour de l'épreuve)

4. À quelle longueur d'onde faut-il mesurer l'absorbance des solutions ?
5. À quoi sert la solution préparée dans le tube n°0 ?
6. Tracer la courbe $A = f([\text{NO}_2^-])$ à l'aide d'Excel ou de Regressi.
7. Que peut-on dire sur les points expérimentaux ?
8. Relever l'équation de la droite.
9. Déterminer la concentration inconnue. La teneur en nitrite de cette eau respecte-t-elle la réglementation ? (*On supposera que l'absorbance mesurée pour le tube n°6 était égale à 0,502*)

Questions de l'examineur pendant la séance :

1. Énoncer la loi reliant absorbance et concentration.
2. Donner le nom de l'appareil permettant de mesurer l'absorbance.
3. Donner le nom de l'élément dans cet appareil permettant de disperser la lumière.
4. Quel type de source lumineuse doit-on utiliser dans cet appareil?
5. Donner l'unité du coefficient d'absorption molaire.

TP de chimie générale n° 6 : Diagrammes binaires

Retours TPC 2022 / PC 2023

Partie I : Conception du protocole (40 min)

On souhaite déterminer expérimentalement l'allure de la courbe d'ébullition d'un mélange eau-éthanol.

Questions :

1. Proposer un protocole permettant de tracer la courbe d'ébullition de ce mélange. Représenter un schéma détaillé du montage et préciser l'intérêt des différents éléments de celui-ci.
2. Représenter un schéma détaillé d'un montage de distillation fractionnée et préciser l'intérêt des différents éléments de celui-ci.

Partie II : Réalisation du protocole (2h20)

- Préparer le montage proposé dans la question 1 de la partie précédente. Matériel à disposition : chauffe-ballon, ballon bicol, thermomètre, réfrigérant à boules, pinces, noix.
- Préparer 4 solutions de 100 g d'un mélange eau-éthanol de fraction massique en éthanol $w_{\text{éth}} = 0,2; 0,4; 0,6; \text{ et } 0,8$.
- Mesurer la température de début d'ébullition des 4 solutions.

Questions :

1. Calculer la fraction molaire en $x_{\text{éth}}$ en éthanol dans chacune des solutions préparées.
2. Compléter le programme Python ci-dessous, sur un ordinateur mis à disposition, pour ajouter vos points expérimentaux au diagramme binaire du mélange eau-éthanol donné dans la littérature. Imprimer le graphique obtenu.
(Remarque : le graphique pouvait aussi être tracé avec Excel ou Regressi)

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2
3 #---- Courbes de la littérature ----
4 # Fraction molaire en ethanol :
5 x_eth_litt=[0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1]
6 # Courbe d'ebullition
7 ebull_litt=[100,87,83,81.3,80,79.2,78.5,78,77.5,77.5,78.6]
8 # Courbe de rosee
9 rosee_litt=[100,96.5,93.5,90.5,87.5,84.8,82,79.5,78.1,77.5,78.6]
10 plt.plot(x_eth_litt, ebull_litt, label="Courbe d'ebullition")
11 plt.plot(x_eth_litt, rosee_litt, label="Courbe de rosee")
12
13 #---- Partie a completer avec vos resultats experimentaux ----
14 ...
15
16 #---- Mise en forme du graphique ----
17 plt.xlabel("Fraction molaire en ethanol")
18 plt.ylabel("T (C)")
19 plt.legend()
20 plt.show()

```

3. Comparer vos données expérimentales aux courbes de la littérature. Expliquer les éventuelles différences observées (*Rem : il faut savoir proposer une explication si les points observés sont plus hauts ou plus bas que la courbe donnée*).
4. Quel protocole pourrait-on utiliser pour tracer la courbe de rosée?
5. Nommer le point particulier du diagramme et donner les propriétés d'un mélange ayant la composition de ce point.
6. Le mélange eau-éthanol est-il idéal?
7. Dans le cas d'une distillation fractionnée d'un mélange eau-éthanol, expliquer ce qu'il y a dans le distillat et ce qu'il reste dans le ballon à la fin.

Questions de l'examineur pendant la séance :

1. Donner la définition de la variance.
2. Rappeler le principe d'une distillation et d'une distillation fractionnée.

Annexe : Tableau périodique des éléments

Tableau périodique des éléments

nom de l'élément
numéro atomique
symbole chimique
masse atomique relative ou [celle de l'isotope le plus stable]

primordial
synthétique

désintégration d'autres éléments

Groupe → Période ↓	18 VIIIA																													
	1 IA	2 IIA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA												
1	hydrogène 1 H 1,00794												bore 5 B 10,811	carbone 6 C 12,0107	azote 7 N 14,00674	oxygène 8 O 15,9994	fluor 9 F 18,9984032	hélium 2 He 4,002602												
2	lithium 3 Li 6,941	béryllium 4 Be 9,012182																néon 10 Ne 20,1797												
3	sodium 11 Na 22,98976928	magnésium 12 Mg 24,3050											aluminium 13 Al 26,9815386	silicium 14 Si 28,0855	phosphore 15 P 30,973762	soufre 16 S 32,066	chlore 17 Cl 35,4527	argon 18 Ar 39,948												
4	potassium 19 K 39,0983	calcium 20 Ca 40,078	scandium 21 Sc 44,955912	titane 22 Ti 47,867	vanadium 23 V 50,9415	chrome 24 Cr 51,9961	manganèse 25 Mn 54,938045	fer 26 Fe 55,845	cobalt 27 Co 58,933195	nickel 28 Ni 58,6934	cuivre 29 Cu 63,546	zinc 30 Zn 65,39	gallium 31 Ga 69,723	germanium 32 Ge 72,61	arsenic 33 As 74,92160	sélénium 34 Se 78,96	brome 35 Br 79,904	krypton 36 Kr 83,80												
5	rubidium 37 Rb 85,4678	strontium 38 Sr 87,62	yttrium 39 Y 88,90585	zirconium 40 Zr 91,224	niobium 41 Nb 92,90638	molybdène 42 Mo 95,94	technétium 43 Tc 97,9072	ruthénium 44 Ru 101,07	rhodium 45 Rh 102,90550	palladium 46 Pd 106,42	argent 47 Ag 107,8682	cadmium 48 Cd 112,411	indium 49 In 114,818	étain 50 Sn 118,710	antimoine 51 Sb 121,760	tellure 52 Te 127,60	iode 53 I 126,90447	xénon 54 Xe 131,29												
6	césium 55 Cs 132,9054519	barium 56 Ba 137,327	lanthanides 57-71	hafnium 72 Hf 178,49	tantalum 73 Ta 180,94788	tungstène 74 W 183,84	rhénium 75 Re 186,207	osmium 76 Os 190,23	iridium 77 Ir 194,217	platine 78 Pt 195,084	or 79 Au 196,966569	mercure 80 Hg 200,59	thallium 81 Tl 204,3833	plomb 82 Pb 207,2	bismuth 83 Bi 208,98040	polonium 84 Po [208,9824]	astate 85 At [209,9871]	radon 86 Rn [222,0176]												
7	francium 87 Fr [223,0197]	radium 88 Ra [226,0254]	actinides 89-103	rutherfordium 104 Rf [261,1032]	dubnium 105 Db [262,1144]	seaborgium 106 Sg [266,1219]	bohrium 107 Bh [264,1247]	hassium 108 Hs [269,1341]	meitnerium 109 Mt [268,1388]	darmstadtium 110 Ds [272,1463]	roentgenium 111 Rg [272,1535]	copernicium 112 Cn [277]	ununtrium 113 Uut [284]	ununquadium 114 Uuq [289]	ununpentium 115 Uup [288]	ununhexium 116 Uuh [292]	ununseptium 117 Uus [292]	ununoctium 118 Uuo [294]												
	lanthane 57 La 138,90547	cérium 58 Ce 140,116	actinium 89 Ac [227,0277]	praseodyme 59 Pr 140,90765	néodyme 60 Nd 144,242	prométhium 61 Pm [144,9127]	europium 62 Eu 151,964	gadolinium 63 Gd 157,25	terbium 64 Tb 158,92535	dysprosium 65 Dy 162,500	holmium 66 Ho 164,93032	erbium 67 Er 167,259	thulium 68 Tm 168,93421	ytterbium 69 Yb 173,04	lutécium 70 Lu 174,967	actinium 89 Ac [227,0277]	thorium 90 Th 232,03806	protactinium 91 Pa 231,03888	uranium 92 U 238,02891	néptunium 93 Np [237,0482]	plutonium 94 Pu [244,0642]	américium 95 Am [243,0614]	curium 96 Cm [247,0703]	berkélium 97 Bk [247,0703]	californium 98 Cf [251,0796]	einsteinium 99 Es [252,0830]	fermium 100 Fm [257,0951]	mendélévium 101 Md [258,0984]	nobelium 102 No [259,1011]	lawrencium 103 Lr [262,110]