

ÉPREUVE EXPÉRIMENTALE



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

24-07-2019



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE ET
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,
DE LA RECHERCHE
ET DE L'INNOVATION

Consignes générales

Ce sujet comporte 27 pages.

- Avant le début de l'épreuve, la consigne « **Read** » sera donnée. Vous disposez alors de 15 minutes pour lire l'ensemble du sujet. Vous devez uniquement **lire** pendant ce laps temps. **Vous ne devez pas écrire ni utiliser la calculatrice.**
- Vous êtes autorisé à commencer à manipuler dès que la consigne « **Start** » est donnée. Vous disposez ensuite de **5 heures** pour cette épreuve.
- Vous pouvez traiter les problèmes dans l'ordre que vous voulez, mais il est recommandé de commencer par le problème P1.
- Tous les résultats et réponses doivent être écrits au **stylo-bille dans les cadres réservés à cet effet** sur l'énoncé. Les réponses figurant en dehors de ces cadres ne seront pas prises en compte.
- Si vous avez besoin de feuilles de brouillon, utilisez le verso des feuilles d'énoncé, sans oublier que **ce qui figure en dehors des cadres-réponses ne sera pas pris en compte dans la notation.**
- La version officielle du sujet en anglais est disponible sur demande, à des fins de clarification uniquement.
- Si vous devez quitter le laboratoire (pour aller aux toilettes, boire ou prendre une collation), appelez l'assistant de laboratoire, qui vous accompagnera.
- Pour des raisons d'équité entre les candidats, vous ne devez pas utiliser les étagères au-dessus des paillasses.
- Vous devez **respecter les règles de sécurité** du règlement des IChO. Si vous enfreignez ces règles, vous recevrez un seul avertissement de l'assistant de laboratoire. Une deuxième infraction conduira à votre exclusion du laboratoire et vous vous verrez attribuer la note de 0 à l'ensemble de l'épreuve.
- Sauf indication contraire, produits et verrerie seront remplacés une fois sans pénalité. Tout réapprovisionnement supplémentaire ou changement de matériel entraînera la perte d'un point sur les 40 que comporte l'épreuve.
- L'assistant de laboratoire indiquera le temps restant à 30 minutes de la fin de l'épreuve.
- Vous devez arrêter de travailler au moment précis où la signal « **Stop** » est donnée. Si vous n'arrêtez pas dans la minute qui suit le signal « **Stop** », vous vous verrez attribuer la note de 0 à l'épreuve pratique.
- Après le signal « **Stop** », le responsable du laboratoire viendra signer votre document réponse.
- Une fois le document réponse signé par le responsable et par vous-même, le placer dans l'enveloppe puis le rendre, accompagné de votre produit et des plaques de CCM.

Règles de sécurité au laboratoire

- Vous devez porter une blouse fermée, et des chaussures couvrant complètement le pied et le talon.
- Le port de lunettes de protection ou de lunettes de vue est obligatoire au laboratoire. Le port de lentilles de contact est interdit.
- Il est interdit de boire, manger ou mâcher du chewing-gum dans le laboratoire.
- Vous devez travailler dans la zone qui vous est allouée. Veillez à garder cette zone et les zones communes ordonnées.
- Les expériences non autorisées sont interdites. Aucune modification des expériences proposées n'est autorisée.
- Ne pas pipeter avec la bouche. Utiliser systématiquement une propipette.
- Essuyer les traces de produits renversés et ramassez les éclats de verre en cas de casse de verrerie immédiatement, sur la paillasse comme au sol.
- Tous les déchets doivent être éliminés correctement pour éviter pollution ou blessures. Les solutions aqueuses peuvent être versées à l'évier. Les produits organiques doivent être éliminés dans les contenants-poubelles étiquetés et fermés.

Constantes physiques et équations

Dans cette épreuve, on suppose que les activités de toutes les espèces aqueuses peuvent être assimilées à leurs concentrations respectives en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour simplifier les formules et expressions, la concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est omise.

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universelle des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Pression standard :	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pression atmosphérique :	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zéro de l'échelle Celsius :	$273,15 \text{ K}$
Constante de Faraday :	$F = 9,649 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Watt :	$1 \text{ W} = 1 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$
Kilowatt-heure :	$1 \text{ kWh} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$
Constante de Planck :	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Vitesse de la lumière dans le vide :	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Puissance électrique :	$P = \Delta E \times I$
Rendement de puissance :	$\eta = P_{\text{obtenue}} / P_{\text{appliquée}}$
Relation de Planck-Einstein :	$E = hc/\lambda$
Équation des gaz parfaits :	$pV = nRT$
Enthalpie libre de Gibbs :	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

Quotient réactionnel Q pour une équation



$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Équation de Henderson–Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Équation de Nernst–Peterson :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

où Q est le quotient réactionnel de la demi-réaction de réduction

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Loi de Beer–Lambert :

$$A = \varepsilon l c$$

Lois de vitesse intégrées

- Ordre zéro :

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Ordre un :

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Ordre deux :

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Demi-vie pour un processus d'ordre un :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Masse molaire moyenne en nombre M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Masse molaire moyenne en masse M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Remarque

Les unités d'une concentration molaire sont « M » ou « $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ » :

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad 1 \text{ }\mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Tableau périodique

1 H 1,008																	18 He 4,003
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc -	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57-71	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm -	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
89 Ac -	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Définition des mentions GHS

Les mentions de danger GHS (phrases H) associées avec les produits chimiques utilisés sont indiquées dans les problèmes. Leurs significations sont les suivantes :

Dangers physiques

- H225 Liquides et vapeurs très inflammables.
- H226 Liquides et vapeurs inflammables.
- H228 Matière solide inflammable.
- H271 Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant.
- H272 Peut aggraver un incendie ; comburant.
- H290 Peut être corrosif pour les métaux.

Dangers de santé

- H301 Toxique en cas d'ingestion.
- H302 Nocif en cas d'ingestion.
- H304 Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
- H311 Toxique par contact cutané.
- H312 Nocif par contact cutané.
- H314 Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires.
- H315 Provoque une irritation cutanée.
- H317 Peut provoquer une allergie cutanée.
- H318 Provoque des lésions oculaires graves.
- H319 Provoque une sévère irritation des yeux.
- H331 Toxique par inhalation.
- H332 Nocif par inhalation.
- H333 Peut être nocif par inhalation.
- H334 Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.
- H335 Peut irriter les voies respiratoires.
- H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges.
- H351 Susceptible de provoquer le cancer.
- H361 Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus.
- H371 Risque présumé d'effets graves pour les organes.
- H372 Risque avéré d'effets graves pour les organes.
- H373 Risque présumé d'effets graves pour les organes.

Dangers environnementaux

- H400 Très toxique pour les organismes aquatiques.
- H402 Nocif pour les organismes aquatiques.
- H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.
- H411 Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.
- H412 Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

Produits

Pour l'ensemble des problèmes

Produits	Étiquette	Mentions de dangers
Eau déminéralisée en : - pissette (paillasse) - flacon en plastique (paillasse) - bidon (hotte)	Deionized Water	Sans danger
Éthanol, en pissette	Ethanol	H225, H319
Échantillon de vin, 300 mL dans un flacon en plastique foncé	Wine sample	H225, H319

Pour le problème P1

Produits	Étiquette	Mentions de dangers
4-nitrobenzaldéhyde : 1,51 g dans un pilulier en verre foncé	4-nitrobenzaldehyde	H317, H319
Éluant A, 20 mL dans un pilulier en verre	Eluent A	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Éluant B, 20 mL dans un pilulier en verre	Eluent B	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone [®] (peroxymonosulfate de potassium) : 7,87 g dans un flacon en plastique	Oxone[®]	H314
Échantillon de 4-nitrobenzaldéhyde pour la CCM	TLC standard	H317, H319

Pour le problème P2

Produits	Étiquette	Mentions de dangers
Solution de thiocyanate de potassium à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 mL dans un flacon en plastique	KSCN 1 M	H302+H312+H332, H412
Solution de thiocyanate de potassium à $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 60 mL dans un flacon en plastique	KSCN 0.00200 M	Sans danger
Solution d'acide perchlorique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 10 mL dans un flacon en plastique	HClO₄	H290, H315, H319
Solution de fer(III) à $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 80 mL dans un flacon en plastique	Fe(III) 0.00200 M	Sans danger
Solution de fer(III) à $0,000200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 80 mL dans un flacon en plastique	Fe(III) 0.000200 M	Sans danger
Solution de peroxyde d'hydrogène à 0,3 %, 3 mL dans un flacon en verre foncé	H₂O₂	Sans danger

Pour le problème P3

Produits	Étiquette	Mentions de dangers
Solution de diiode à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mL dans une bouteille en plastique foncé	I₂	H372
Solution de thiosulfate de sodium à $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 200 mL dans un flacon en plastique	Na₂S₂O₃	Sans danger
Solution de NaOH à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 55 mL dans un flacon en plastique	NaOH	H290, H314
Solution d'acide sulfurique à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 80 mL dans un flacon en plastique	H₂SO₄	H290, H315, H319
Solution d'iodure de potassium à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 25 mL dans un flacon en plastique	KI	H372
Iodate de potassium, environ 100 mg (masse exacte sur l'étiquette), dans un pilulier en verre	KIO₃	H272, H315, H319, H335
Empois d'amidon, 25 mL dans un flacon en plastique	Starch	Sans danger

Équipement

Pour l'ensemble des problèmes

Équipement personnel	Quantité
Propipette	1
Lunettes de sécurité	1
Flacon en plastique de 1 L pour les déchets organiques, étiqueté « Organic waste »	1
Serviettes en papier	15 feuilles
Papier Joseph	30 feuilles
Spatule (grande)	1
Spatule (petite)	1
Chronomètre	1
Crayon	1
Gomme	1
Stylo noir	1
Feutre pour la verrerie	1
Règle	1

Équipement partagé	Quantité
Lampe UV pour la visualisation des CCM	2 par labo
Colorimètre	5 par labo
Gants	Toutes les tailles (S, M, L, XL) disponibles sur demande à un assistant de laboratoire
Bac à glace	1 par labo

Pour le problème P1

Équipement personnel	Quantité
Potence avec :	1
- noix avec petite pince	2
- noix avec grande pince	1
Erlenmeyer à col rodé, 100 mL	1
Erlenmeyer à col rodé, 50 mL	1
Réfrigérant	1
Plaque chauffante à agitation magnétique	1
Cristalliseur	1
Barreau aimanté	1
Fiolle à vide	1
Filtre BÜCHNER avec joint en caoutchouc	1
Sachet zippé avec 3 filtres en papier	1
Boîte de PETRI	1
Cuve à chromatographie, étiquetée « TLC elution chamber »	1
Sachet zippé avec 3 plaques CCM (avec indicateur fluorescent), étiqueté FRA_2	1
Capillaires pour CCM (dans la boîte de PETRI)	4
Pince à épiler en plastique	1
Baguette de verre	1
Éprouvette graduée, 25 mL	1
Bécher, 150 mL	2
Entonnoir à solide en plastique	1

Pipette en plastique jetable	2
Pilulier en verre foncé, pour l'échantillon CCM, 1,5 mL, avec bouchon, étiquetés C et R	2
Pilulier en verre foncé pré-pesé, 10 mL, avec bouchon, étiqueté FRA_2	1
Baguette magnétique	1

Pour le problème P2

Équipement personnel	Quantité
Pipette jaugée, 10 mL	1
Pipette graduée, 10 mL	3
Pipette graduée, 5 mL	3
Support pour tubes à essai	1
Tube à essai	15
Bouchon pour tube à essai	7
Cuve pour colorimètre, longueur 1,0 cm	2
Bécher, 100 mL	2
Pipette en plastique jetable	15

Pour le problème P3

Équipement personnel	Quantité
Potence avec pince pour burette	1
Burette, 25 mL	1
Entonnoir en verre	1
Erlenmeyer, 100 mL	3
Erlenmeyer, 250 mL	3
Bécher, 150 mL	1
Bécher, 100 mL	2
Fiole jaugée, 100 mL, avec bouchon	1
Pipette jaugée, 50 mL	1
Pipette jaugée, 25 mL	1
Pipette jaugée, 20 mL	1
Éprouvette graduée, 25 mL	1
Éprouvette graduée, 10 mL	1
Éprouvette graduée, 5 mL	1
Pipette en plastique jetable	3
Parafilm	20 feuilles

Problème P1 13% du total	Question	Rendement	Pureté	CCM	P1.1	P1.2	Total
	Points	12	12	8	2	3	37
	Note						

Problème P1. L'oxydation du nitrobenzaldéhyde en chimie verte

Depuis les dernières décennies, les chimistes essaient de remplacer les réactifs nocifs dans les procédés d'oxydation afin de réduire le traitement des déchets toxiques. Dans ce problème, le peroxymonosulfate de potassium a été choisi comme agent oxydant, car il ne produit que des sels de sulfate non toxiques et non polluants. Il est ici fourni sous l'appellation Oxone[®].

D'autre part, la réaction se déroule dans un mélange d'eau et d'éthanol, deux solvants verts.

Votre travail consiste à oxyder le 4-nitrobenzaldéhyde, recristalliser le produit, comparer deux éluants de CCM et vérifier la pureté du produit à l'aide de la CCM.

Remarque : l'éthanol utilisé et l'éluant doivent être jetés dans la bouteille étiquetée « Organic waste ».

Mode opératoire

I. Oxydation du 4-nitrobenzaldéhyde

1. **Mélanger** 20 mL d'eau et 5 mL d'éthanol.
2. **Placer** le barreau aimanté dans l'erlenmeyer rodé de 100 mL.
3. **Verser** l'échantillon pré-pesé de 1,51 g de 4-nitrobenzaldéhyde dans l'erlenmeyer. **Ajouter** tout le mélange eau-éthanol précédemment préparé. **Fixer** l'erlenmeyer sur la potence. **Mettre en route** l'agitation du mélange puis **ajouter** l'échantillon pré-pesé de 7,87 g d'Oxone[®].
4. **Adapter** le réfrigérant en desserrant la grande pince et en ajustant les rodages (voir figure 1). **Lever** la carte « HELP ». Un assistant de laboratoire viendra ouvrir le robinet d'eau et mettre en route la plaque chauffante.
5. **Chauffer** le mélange réactionnel pendant 45 minutes à léger reflux (environ une goutte par seconde). La marque située sur la plaque chauffante correspond à la puissance nécessaire à l'obtention d'un léger reflux.

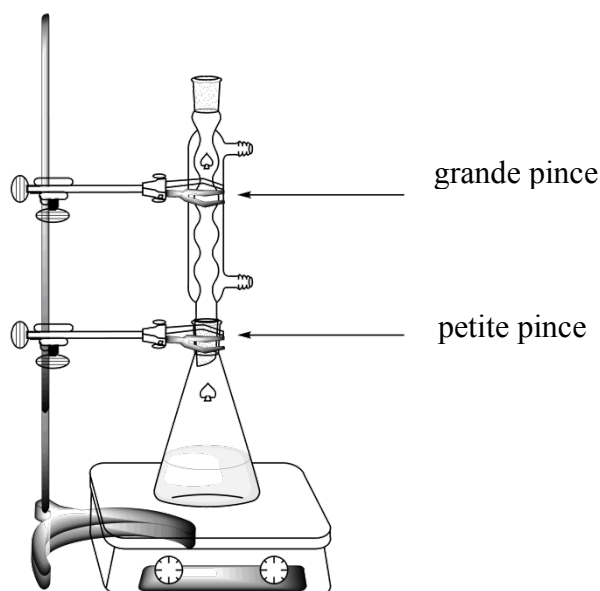


Figure 1. Montage de chauffage au reflux du mélange réactionnel

6. **Éteindre** ensuite la plaque chauffante, **l'enlever** et **laisser** le mélange réactionnel refroidir pendant 10 minutes. Le **placer** ensuite dans un cristalliseur préalablement rempli d'un mélange glace-eau. **Laisser reposer** à nouveau pendant 10 minutes.
7. À l'aide d'un filtre BÜCHNER, d'un papier filtre et d'une fiole à vide fixée à la potence par une petite pince, **réaliser** le montage de filtration sous vide. (voir figure 2). **Lever** votre carte « HELP ». Un assistant de laboratoire viendra et vous montrera comment adapter la fiole à vide au système d'aspiration.

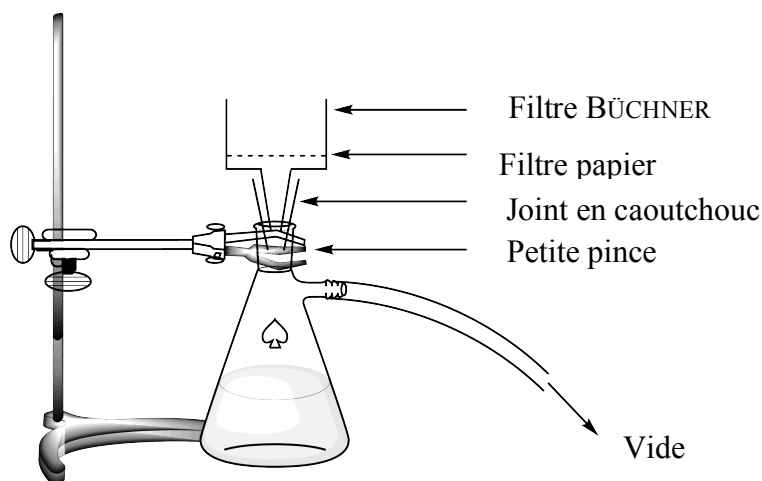


Figure 2. Montage de filtration sous vide

8. **Humidifier** le papier filtre avec de l'eau et **s'assurer** qu'il bouche tous les trous du filtre BÜCHNER.
9. **Verser** la suspension de produit brut dans le filtre BÜCHNER et **ouvrir** le vide. **Laver** le solide à l'eau déminéralisée (par au moins 4 fois 20 mL).
10. **Maintenir** l'aspiration pendant 5 minutes pour sécher le produit. **Déconnecter** l'aspiration. À l'aide de la petite spatule, **prélever** une pointe de spatule du produit et le verser dans le pilulier en verre foncé de 1,5 mL **étiqueté C**. **Boucher** le pilulier et le **conserver** pour la partie III.
11. **Verser** tout le reste du solide dans l'ermeneyer rodé de 50 mL.
12. **Jeter** le filtrat dans le flacon étiqueté « Organic waste » et **laver** la fiole à vide et le filtre BÜCHNER à l'éthanol et à l'eau. **Rejeter** les déchets d'éthanol dans le flacon étiqueté « Organic waste ».

II. Recristallisation du produit

1. **Mélanger** 9 mL d'eau et 21 mL d'éthanol.
2. À l'aide du montage à reflux (voir figure 1), **recristalliser** le produit brut présent dans l'ermeneyer rodé de 50 mL en utilisant la quantité nécessaire du mélange eau-éthanol préalablement réalisé. **Lever** votre carte « HELP ». Un assistant de laboratoire viendra ouvrir le robinet et mettre en route la plaque chauffante. Si nécessaire, **ajouter** du solvant par le haut du réfrigérant.
3. Une fois le produit cristallisé, **utiliser** le même protocole opératoire que celui décrit précédemment (**I.7 à I.10**) pour collecter le solide. **Utiliser** la petite spatule pour prélever une

pointe de spatule du produit recristallisé et le verser dans le pilulier en verre foncé de 1,5 mL **étiqueté R**. **Boucher** le pilulier et le **conserver** pour la partie III.

4. **Verser** le solide purifié dans le pilulier pré-pesé et étiqueté avec votre code étudiant. **Boucher** le pilulier.
5. **Jeter** le filtrat dans le flacon « Organic waste » et **lever** votre carte « HELP ». Un assistant de laboratoire viendra couper le robinet d'eau du réfrigérant.

III. Analyse par CCM

1. **Préparer la cuve à chromatographie.** Y **verser** l'éluant A jusqu'à une hauteur approximative de 0,5 cm de hauteur. Couvrir à l'aide du couvercle de la boîte de PETRI. **Attendre** la saturation de la cuve à chromatographie par les vapeurs d'éluant.
2. **Préparer vos échantillons.** Un échantillon de 4-nitrobenzaldéhyde est fourni dans un pilulier en verre foncé étiqueté « TLC standard » (noté **S** sur la plaque de chromatographie). Vous avez également conservé un petit échantillon de votre produit brut (pilulier **C**) et de votre produit recristallisé (pilulier **R**) dans deux piluliers en verre foncé. **Ajouter** environ 1 mL d'éthanol dans chacun des piluliers de façon à dissoudre les échantillons.
3. **Préparer votre plaque pour la chromatographie.** Utiliser un crayon pour **tracer** avec précaution la ligne de dépôt (à environ 1 cm au-dessus du bas de la plaque) et **pointer** les positions des dépôts des 3 échantillons. Les **repérer** par les lettres **S** (réactif), **C** (produit brut) et **R** (produit recristallisé), comme décrit sur la figure 3. En haut à gauche de votre plaque, **noter** votre **code étudiant**. En haut à droite de votre plaque, **noter** l'éluant utilisé (en premier **éluant A**, puis **éluant B**). À l'aide des capillaires, **déposer** les trois échantillons sur la plaque.

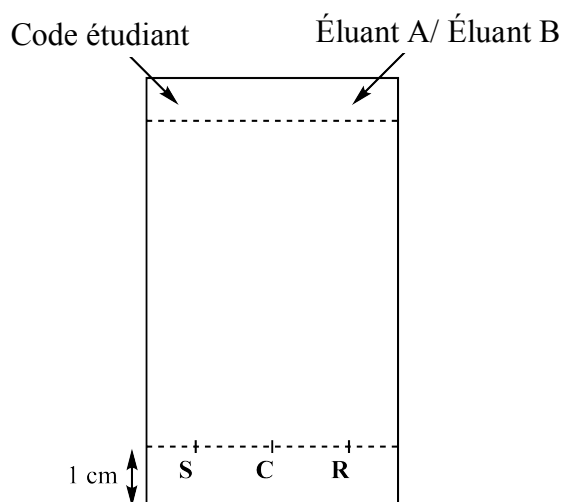


Figure 3. Préparation de la plaque de chromatographie

4. **Procéder à l'analyse par CCM.** À l'aide de la pince à épiler en plastique, **placer** la plaque dans la cuve à chromatographie et la refermer à l'aide du couvercle de la boîte de PETRI. **Attendre** que l'éluant **atteigne** approximativement 1 cm du haut de la plaque. À l'aide de la pince à épiler en plastique, **retirer** la plaque, tracer le front de l'éluant au crayon à papier et laisser la plaque sécher à l'air.
5. **Révéler la plaque de chromatographie.** **Placer** la plaque de chromatographie sous la lampe UV qui se trouve sur la paillasse commune. À l'aide d'un crayon à papier, **entourer** toutes les taches visibles.

6. **Jeter l'éluant dans le flacon étiqueté « Organic waste ».**
7. **Répéter** les opérations 1, 3, 4, 5 et 6 avec l'éluant B.
8. **Disposer** les plaques de chromatographie dans le sachet plastique zippé où figure le code étudiant.

Résultats de l'analyse par CCM (**compléter** les schémas avec les résultats). Il est possible d'utiliser les schémas ci-dessous pour reproduire les plaques de chromatographie, cela pourra aider à répondre aux questions suivantes. Les schémas ne seront pas notés.

Éluant A	Éluant B
S C R	S C R

À la fin de l'épreuve, le responsable du laboratoire viendra ramasser :

- le pilulier en verre étiqueté avec le **code étudiant** contenant le produit recristallisé ;
- les deux plaques de chromatographie A et B dans le sachet plastique zippé avec le **code étudiant** écrit dessus.

Remis :

Produit recristallisé

☐

Plaque de CCM A

☐

Plaque de CCM B

☐

Signatures

Étudiant

Responsable de laboratoire

Questions

1. **Proposer** une structure du produit organique issu de la réaction entre le 4-nitrobenzaldéhyde et l'Oxone[®].

2. À l'aide de l'analyse des plaques de chromatographie, **répondre** aux questions suivantes :

- Quel est le meilleur éluant pour suivre l'avancement de la réaction ?

☐ **A** ☐ **B**

- Le produit brut (C) contient des traces de 4-nitrobenzaldéhyde.

☐ **Vrai** ☐ **Faux**

- Le produit recristallisé (R) contient des traces de 4-nitrobenzaldéhyde.

☐ **Vrai** ☐ **Faux**

Problème P2 14% du total	Question	Étalonnage	Dosage du fer	P2.1	P2.2	P2.3	Détermination de la stœchiométrie	P2.4	P2.5	Total
	Points	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	Note									

Problème P2. L'âge de fer du vin

Le fer est un élément que l'on peut trouver naturellement dans le vin. Lorsque la concentration en fer dépasse 10 à 15 mg par litre, l'oxydation du fer(II) en fer(III) peut altérer la qualité à cause de la formation de précipités. Dès lors, il est nécessaire de vérifier la teneur en fer dans le vin lors de sa production.

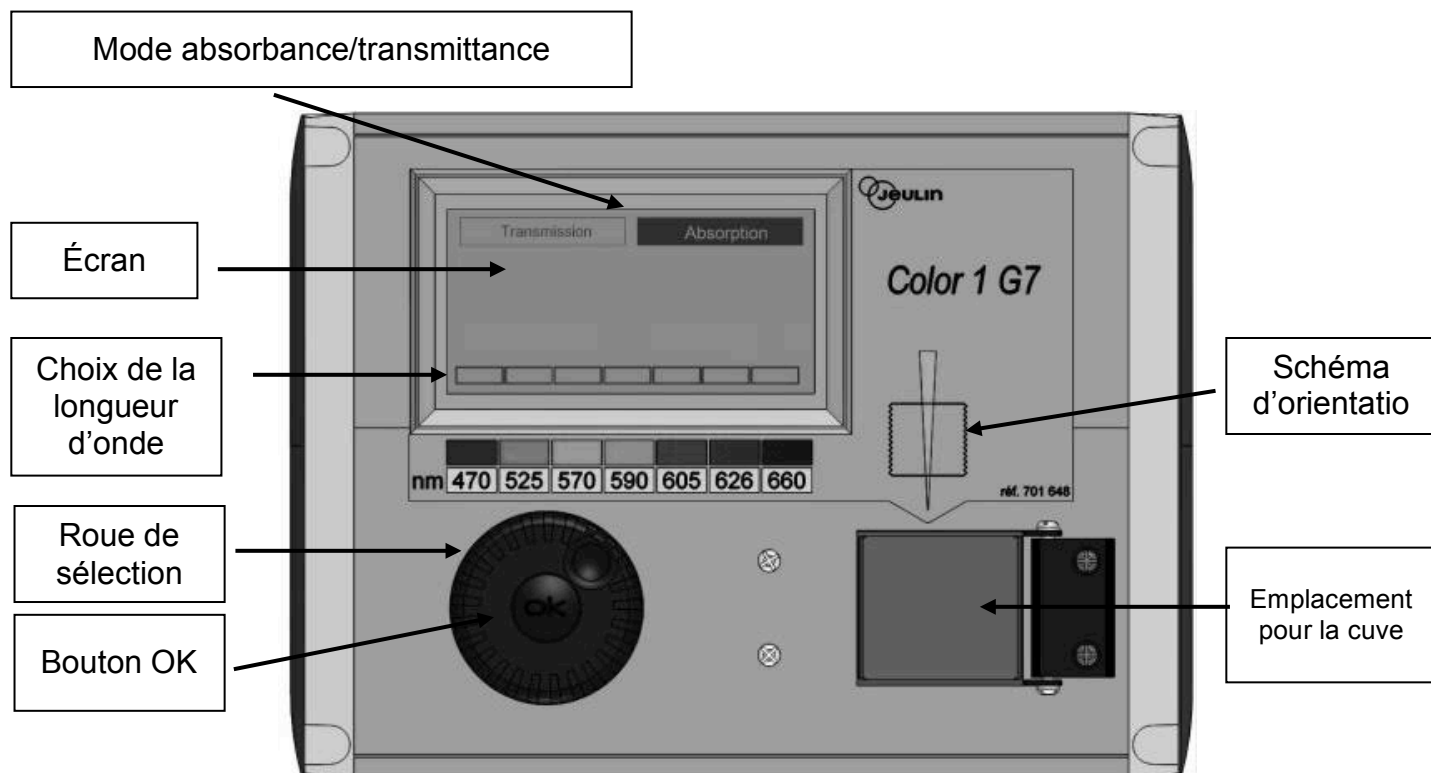
Comme le fer est présent en faible concentration, un complexe coloré du fer(III) avec le ligand thiocyanate SCN^- est utilisé pour quantifier le taux de fer par spectrophotométrie.

Votre travail consiste à déterminer la concentration totale en fer dans l'échantillon de vin blanc fourni, par spectrophotométrie, et à déterminer la stœchiométrie du complexe fer(III)–thiocyanate.

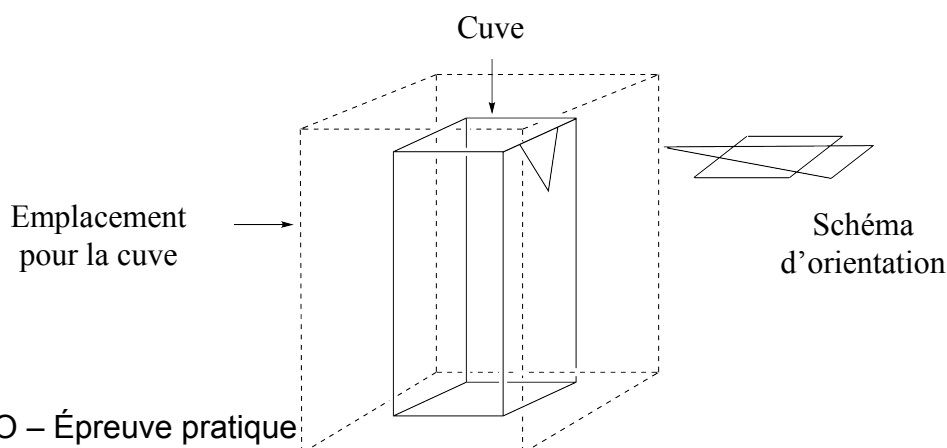
ATTENTION

- Dans ce problème, deux solutions de fer(III) et deux solutions de thiocyanate de potassium de concentrations différentes sont fournies. Attention à ne pas les confondre.
- Une fois les solutions prêtes pour les mesures spectrophotométriques, mesurer l'absorbance au plus tard une heure après l'addition de thiocyanate.
- Lorsque vous avez besoin d'un colorimètre, levez votre carte « HELP ». Un assistant de laboratoire vous donnera un colorimètre, identifié par un code qu'il reportera sur votre document réponse. Vous avez alors l'usage exclusif de ce colorimètre pendant 15 minutes maximum. L'assistant reprendra le colorimètre dès que vous avez terminé ou à la fin des 15 minutes le cas échéant. Si aucun colorimètre n'est disponible, vous serez ajouté sur une liste d'attente.
- Le mode d'emploi du colorimètre est présenté à la page suivante.
- Vous pouvez demander un colorimètre trois fois au maximum lors de ce problème.

Mode d'emploi du colorimètre



- Brancher le colorimètre à une prise électrique.
- Vérifier que le mode « Absorbance » est sélectionné. Si ce n'est pas le cas, tourner la roue de sélection jusqu'à ce qu'une ligne pointillée apparaisse autour du mot « Absorbance » ; appuyer ensuite sur le bouton OK.
- Tourner la roue de sélection jusqu'à ce qu'une ligne pointillée apparaisse autour de la longueur d'onde désirée (470 nm). Appuyer sur le bouton OK.
- Mettre en place la cuve avec votre blanc, remplie sur une hauteur d'environ 3 cm. Attention à bien orienter la cuve (regarder le schéma d'orientation sur le colorimètre, le faisceau incident est dans la direction de la flèche jaune, voir la figure ci-dessous) et à bien enfoncer la cuve vers le bas jusqu'à sa position finale. Fermer le couvercle.
- Tourner la roue de sélection jusqu'à ce qu'une ligne pointillée apparaisse autour du mot « Absorbance », appuyer ensuite sur le bouton OK. En tournant la roue, choisir « Calibration » et appuyer sur OK.
- Attendre jusqu'à ce que l'écran affiche 0.00 (ou -0.00).
- Mettre en place la cuve avec votre solution à analyser, remplie sur une hauteur d'environ 3 cm. Fermer le capot.
- Lire la valeur d'absorbance.



I. Dosage du fer dans le vin

Dans cette partie, vous devez utiliser la solution à $0,000200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fer(III) et la solution à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en thiocyanate de potassium. Pour rappel, $1 \text{ M} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mode opératoire

1. **Préparer** 6 tubes à essai en ajoutant, pour chaque tube, les volumes de solution indiqués dans le tableau ci-dessous.

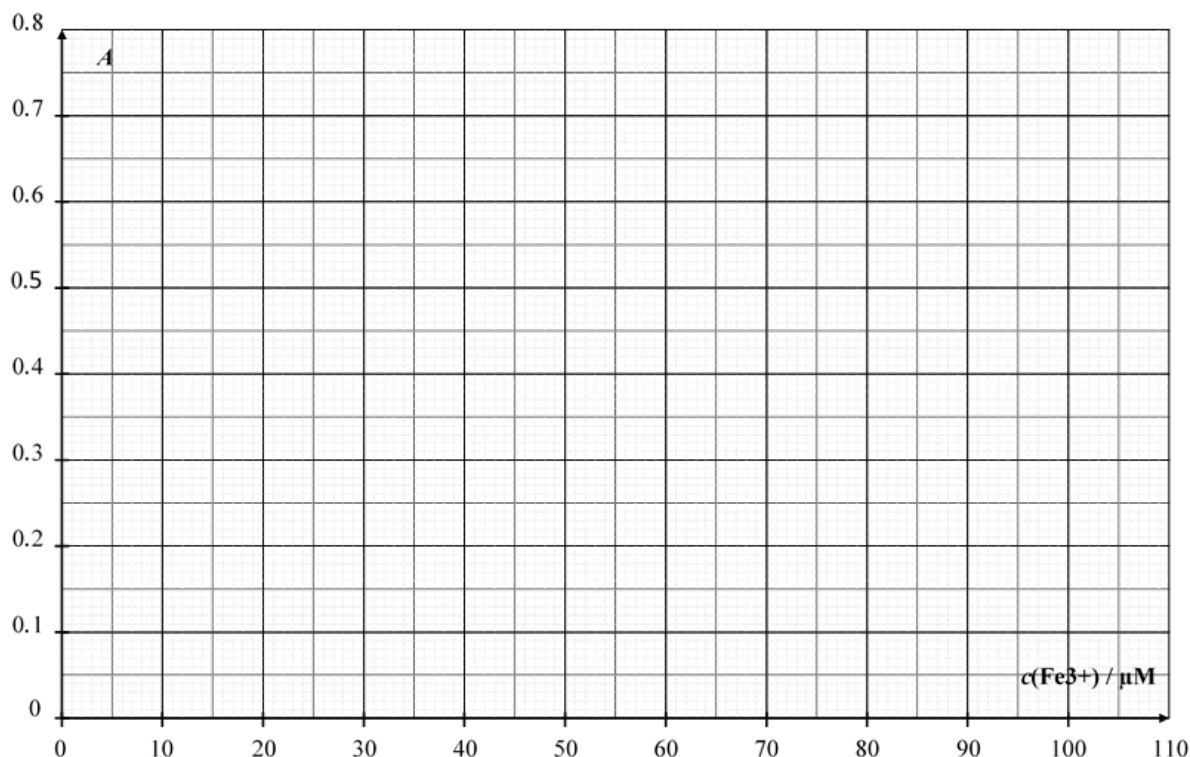
Tube n°	1	2	3	4	5	6
Solution à $0,000200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fer(III)	1,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL		
Solution à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acide perchlorique	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL
Vin (« Wine sample »)					10,0 mL	10,0 mL
Solution de peroxyde d'hydrogène					0,5 mL	0,5 mL
Eau déminéralisée	9,5 mL	8,5 mL	6,5 mL	4,5 mL		1,0 mL

2. **Fermer** les tubes à l'aide des bouchons et **homogénéiser**.
3. **Ajouter** 1,0 mL de solution de thiocyanate de potassium à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les tubes 1, 2, 3, 4 et 5. **Ne pas en ajouter** dans le tube 6. **Boucher** les tubes et **homogénéiser**.
4. Quand tous les tubes sont prêts, **lever** votre carte « HELP » pour que l'assistant de laboratoire vous fournisse le colorimètre.
5. **Préparer** le colorimètre en suivant le mode d'emploi décrit précédemment (voir page 16). **Sélectionner** 470 nm pour la longueur d'onde. **Utiliser** de l'eau déminéralisée pour le blanc.
6. **Relever** l'absorbance pour chaque solution (tubes 1 à 6) à 470 nm. Reporter vos résultats dans le tableau suivant. **Lever** votre carte « HELP » pour rendre le colorimètre.

Tube n°	1	2	3	4	5	6
Absorbance (à 470 nm)						
Concentration analytique en Fe^{3+} dans le tube $c(\text{Fe}^{3+})$ en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	16	32	64	96		
Code du colorimètre						

Questions

1. **Reporter** l'absorbance A des tubes **1** à **4** en fonction de la concentration analytique en Fe^{3+} de chaque tube.



- Dans le tableau suivant, **marquer d'une croix** les cases correspondant aux données utilisées pour tracer votre droite d'étalonnage.

Tube n°	1	2	3	4
Valeurs utilisées pour la droite d'étalonnage.				

2. À l'aide des données choisies, **tracer** la droite d'étalonnage sur le graphique ci-dessus et **déterminer** la concentration analytique (en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en Fe^{3+} dans le tube **5**.

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{TUBE 5}} = \text{_____} \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Si vous ne pouvez pas calculer $c(\text{Fe}^{3+})$, utiliser la valeur $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la suite du problème.

3. **Calculer** la concentration massique, en mg par litre, du fer dans le vin blanc étudié.

$$C_m(\text{fer}) = \text{_____} \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

II. Détermination de la stœchiométrie du complexe

Dans cette partie, vous devez utiliser la solution à $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fer(III) et la solution à $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en thiocyanate de potassium.

Mode opératoire

Dans la partie I du problème, la couleur du complexe fer(III)-thiocyanate a été utilisée pour déterminer la concentration en fer dans l'échantillon de vin. Le but de la partie II de ce problème est d'étudier la stœchiométrie du complexe $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ (la coordination par les molécules d'eau a été omise), où a et b sont des nombres entiers inférieurs ou égaux à 3.

Les solutions aqueuses fournies pour cette partie sont les suivantes :

- Solution à $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fer(III) (cette solution est déjà acidifiée) (80 mL)
- Solution à $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en thiocyanate de potassium (80 mL).

Des tubes à essai (avec des bouchons que vous pouvez laver et sécher) sont à disposition ainsi que des pipettes graduées, une cuve pour colorimètre, un colorimètre (sur demande) et tout autre équipement de votre paillasse que vous jugerez utile.

1. **Compléter** les trois premières lignes du tableau suivant avec les volumes qui vous permettront de déterminer la stœchiométrie du complexe par spectrophotométrie. *Vous n'avez pas besoin de remplir toutes les colonnes.* **Calculer** la fraction molaire en fer(III) dans chaque tube, en utilisant la formule suivante :

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

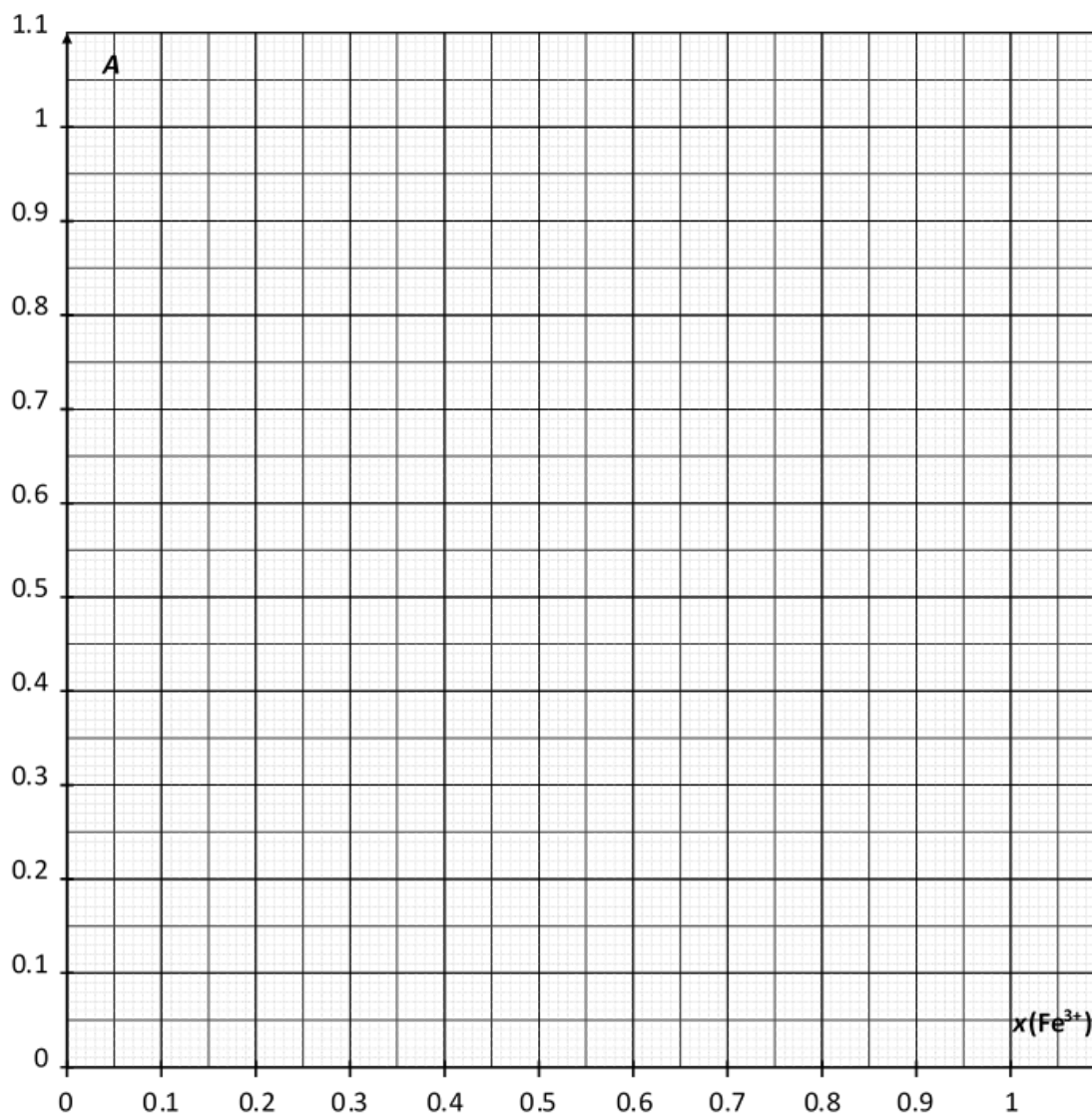
Tube n°	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volume de solution de fer(III) à $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $V_{\text{Fe(III)}} / \text{mL}$									
Volume de solution de thiocyanate de potassium à $0,00200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $V_{\text{SCN}^-} / \text{mL}$									
Fraction molaire en fer(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorbance (à 470 nm)									
Code du colorimètre									

2. **Préparer** les tubes. Lorsque tous les tubes sont prêts, **lever** la carte « HELP » pour obtenir un colorimètre.

3. **Préparer** le colorimètre selon le mode d'emploi décrit précédemment (voir page 16). **Sélectionner** 470 nm pour la longueur d'onde. **Utiliser** de l'eau déminéralisée pour le blanc.
4. **Relever** l'absorbance de chaque tube à cette longueur d'onde. **Reporter** les valeurs dans le tableau précédent.

Questions

4. **Reporter** l'absorbance A des tubes en fonction de la fraction molaire en fer(III) $x(\text{Fe}^{3+})$.



5. À partir des résultats des expériences, déterminer la stœchiométrie du complexe $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$.

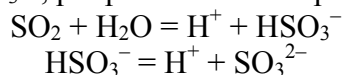
$a =$ _____

$b =$ _____

Problème P3 13% du total	Question	Titrage I	Titrage II	Titrage III	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	Total
	Points	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	Note									

Problème P3. Vin de garde

Le dioxyde de soufre, SO_2 , est utilisé comme conservateur du vin. Après son ajout, il peut réagir avec l'eau pour donner des ions bisulfite, HSO_3^- , et des protons H^+ . Les ions bisulfite peuvent également former des ions sulfite SO_3^{2-} , par perte du second proton.



Ces trois formes différentes du dioxyde de soufre dans l'eau peuvent réagir avec les espèces présentes dans le vin telles que l'acétaldéhyde, les pigments, les sucres, etc. formant des produits P. La concentration totale en dioxyde de soufre est la somme des concentrations des formes « libres » (SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-}) et de P.

La concentration totale en conservateur est réglementée car les ions sulfite et le dioxyde de soufre peuvent être nocifs pour certaines personnes. Dans l'Union Européenne, la concentration totale maximale en dioxyde de soufre est fixée à $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le vin rouge et $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le vin blanc ou rosé.

Votre travail consiste à déterminer la concentration totale en dioxyde de soufre d'un vin blanc par titrage iodométrique.

Mode opératoire

I. Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium

- Vous disposez d'un échantillon d'environ 100 mg d'iodate de potassium pur KIO_3 . La masse exacte est inscrite sur l'étiquette du pilulier. La **reporter** dans le tableau ci-après.
- Préparer** 100 mL d'une solution d'iodate de potassium dans la fiole jaugée de 100 mL, en utilisant la totalité de l'échantillon solide d'iodate de potassium et de l'eau déminéralisée. Cette solution est appelée S.
- Dans un erlenmeyer de 100 mL, **introduire** :
 - 20 mL de la solution S avec une pipette jaugée ;
 - 5 mL de solution d'iodure de potassium ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) avec une éprouvette graduée de 5 mL ;
 - 10 mL d'une solution d'acide sulfurique ($2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) avec une éprouvette graduée de 10 mL.
- Agiter** l'erlenmeyer, le **boucher** avec du Parafilm et le **conserver** dans l'armoire pendant au moins cinq minutes.
- Remplir** la burette avec la solution fournie de thiosulfate de sodium en utilisant un bécher. **Titrer** le contenu de l'erlenmeyer en agitant constamment. Lorsque le liquide devient jaune pâle, **ajouter** dix gouttes d'empois d'amidon et **poursuivre** le titrage jusqu'à l'obtention d'une solution incolore. **Relever** le volume équivalent V_1 .
- Reproduire** le mode opératoire (étapes 3–5) autant de fois que nécessaire.

Masse d'iodate de potassium (reporter la valeur de l'étiquette)	
Expérience n°	V_1 / mL
1	
2	
3	
Volume relevé V_1 / mL	

II. Étalonnage de la solution de diiode

1. Avec une pipette jaugée, **introduire** 25 mL de la solution de diiode étiquetée I_2 dans un erlenmeyer de 100 mL.
2. **Titrer** le contenu de l'erlemmeyer par la solution de thiosulfate de sodium. Lorsque la solution devient jaune pâle, **ajouter** dix gouttes d'empois d'amidon et **poursuivre le titrage** jusqu'à ce que la solution devienne incolore. **Relever** le volume équivalent V_2 .
3. **Reproduire** le mode opératoire (étapes 1-2) autant de fois que nécessaire.

Expérience n°	V_2 / mL
1	
2	
3	
Volume relevé V_2 / mL	

III. Détermination de la concentration totale en dioxyde de soufre

1. Avec une pipette jaugée, **introduire** 50 mL de vin dans un erlenmeyer de 250 mL.
2. **Ajouter** 12 mL de la solution d'hydroxyde de sodium ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), avec une éprouvette graduée de 25 mL. **Boucher** l'erlenmeyer avec du Parafilm, **agiter** le contenu, puis laisser le reposer pendant au moins 20 minutes.
3. **Ajouter** 5 mL de la solution d'acide sulfurique ($2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), puis environ 2 mL d'empois d'amidon avec une pipette en plastique jetable graduée.
4. **Titrer** le contenu de l'erlenmeyer par la solution de diiode dans la burette, jusqu'à l'apparition d'une couleur foncée et persistance pendant au moins 15 secondes. **Relever** le volume équivalent V_3 .
5. **Reproduire** le mode opératoire (étapes 1-4) autant de fois que nécessaire.

Analyse n°	V_3 / mL
1	
2	
3	
Volume relevé V_3 / mL	

Questions

1. **Écrire** les équations ajustées de toutes les réactions se déroulant lors de l'étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium.

2. **Calculer** la concentration molaire de la solution de thiosulfate de sodium. La masse molaire de l'iodate de potassium est $M(\text{KIO}_3) = 214,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{\quad}{\quad} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si vous ne pouvez pas calculer $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, la valeur $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ peut être utilisée pour le reste du problème.

3. **Calculer** la concentration molaire de la solution de diiode.

$$c(I_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si vous ne pouvez pas calculer $c(I_2)$, la valeur $c(I_2) = 0,00700 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, peut être utilisée pour le reste du problème.

4. **Écrire** l'équation ajustée de la réaction entre le diiode I_2 et le dioxyde de soufre SO_2 , sachant que le dioxyde de soufre est oxydé en ions sulfate SO_4^{2-} .

5. **Calculer** la concentration massique totale en dioxyde de soufre dans le vin, en mg par litre. La masse molaire du dioxyde de soufre est $M(SO_2) = 64,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$c_m(SO_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

PÉNALITÉS

Incident n°	Signature de l'étudiant	Signature du responsable de laboratoire
1 (aucune pénalité)		
2		
3		
4		
5		