

EXAMEN PRATIQUE



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

Making science together!

2019-07-24



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE ET
DE LA JEUNESSE

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

Instructions générales

- Ce livret pratique contient 28 pages.
- Avant de commencer l'examen pratique, l'instruction **Read** est donnée. Vous aurez 15 minutes pour lire le livret d'examen. Vous ne pouvez que **lire** pendant ce temps ; **ne pas écrire ou utiliser la calculatrice**.
- Vous pouvez commencer à travailler dès que l'instruction **Start** est donnée. Vous aurez alors **5 heures** pour réaliser l'examen.
- Vous pouvez travailler sur les problèmes dans n'importe quel ordre, mais **il est recommandé de commencer par le problème P1**.
- Tous les résultats et réponses doivent être clairement écrits **au stylo dans leurs cadres respectifs** sur les feuilles d'examen. Les réponses écrites en dehors de ces cadres ne seront pas cotées.
- Si vous avez besoin de feuilles de brouillon, utilisez le verso des feuilles d'examen. Souvenez-vous que **rien en dehors des cadres prévus ne sera coté**.
- La version officielle en anglais du livret d'examen est disponible sur simple demande, dans un but de clarification uniquement.
- Si vous avez besoin de quitter le laboratoire (pour utiliser les toilettes ou pour boire ou manger), levez la carte appropriée. Un assistant de laboratoire viendra pour vous accompagner.
- Les étagères au-dessus des paillasse ne devront pas être utilisées pendant l'épreuve dans un but d'égalité.
- Vous devez **respecter les règles de sécurité** données dans le règlement IChO. Si vous enfreignez les règles de sécurité, vous recevrez un seul avertissement de l'assistant de laboratoire. Toute violation des règles de sécurité avec le premier avertissement résultera en votre exclusion du laboratoire et une cote nulle pour votre examen pratique.
- Les produits chimiques et la verrerie, sauf si spécifié autrement, seront remplis ou remplacés sans pénalité pour le premier incident uniquement. Pour chaque incident suivant, 1 point sera retiré des 40 points de l'examen pratique.
- Le responsable du laboratoire fera une annonce 30 minutes avant l'instruction **Stop**.
- Vous devez arrêter votre travail immédiatement lorsque l'instruction **Stop** est annoncée. Si vous n'arrêtez pas de travailler ou d'écrire dans la minute, vous recevrez une cote nulle pour votre examen pratique.
- Après que l'instruction **Stop** a été donnée, le responsable du laboratoire viendra pour signer votre feuille de réponse.
- Après que le responsable et vous avez signé, mettez ce livret d'examen dans l'enveloppe et rendez-le pour cotation, ensemble avec votre produit et vos plaques de chromatographie sur couche mince (CCM).

Règles de laboratoire et de sécurité

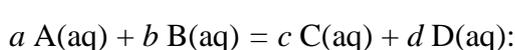
- Vous devez porter un tablier de laboratoire et le garder boutonné. Vos chaussures doivent couvrir complètement vos pieds et talons.
- Portez en permanence des lunettes de sécurité ou des lunettes correctrices lorsque vous travaillez dans le laboratoire. Les lentilles de contact sont interdites
- Ne mangez et ne buvez pas dans le laboratoire. Les chewing-gums ne sont pas autorisés.
- Ne travaillez que dans les espaces prévus. Gardez votre zone de travail et les zones communes propres.
- Les expériences non autorisées ne sont pas permises. Les modifications des expériences ne sont pas permises.
- Ne pipetez pas à la bouche. Utilisez toujours une poire pour pipette.
- Nettoyez les produits renversés et la verrerie cassée immédiatement, à la fois sur la paillasse et au sol.
- Tous les déchets doivent être jetés correctement pour éviter les contaminations et les blessures. Les solutions aqueuses peuvent être jetées à l'évier. Les déchets organiques doivent être jetés dans le récipient fermé indiqué.

Constantes physiques et équations

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

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

Quotient réactionnel Q pour une équation



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

Equation de Henderson–Hasselbalch :

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

Equation 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 :

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

Dispersité I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Remarque

Les unités d'une concentration molaire sont « M » ou « mol L⁻¹ » :

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ } \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Tableau périodique

1																	18				
1 H 1.008	2															13	14	15	16	17	2 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 Liquide et vapeurs très inflammables.
- H226 Liquide 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 chimiques

Pour tous les problèmes

Produits chimiques	Étiquetés comme	Mentions de danger GHS
Eau désionisée dans : - Pissette (paillasse) - Bouteille en plastique (paillasse) - Bidon en plastique (hotte)	Deionized Water	Non dangereux
Éthanol, dans une pissette	Ethanol	H225, H319
Échantillon de vin blanc, 300 mL, dans une bouteille en plastique brune	Wine sample	H225, H319

Pour le problème P1

Produits chimiques	Étiquetés comme	Mentions de danger GHS
4-nitrobenzaldéhyde, 1,51 g dans un flacon en verre brun	4-nitrobenzaldehyde	H317, H319
Éluant A, 20 mL dans un flacon en verre	Eluent A	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Éluant B, 20 mL dans un flacon en verre	Eluent B	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone [®] (peroxymonosulfate de potassium), 7,87 g dans une bouteille en plastique	Oxone[®]	H314
Echantillon de 4-nitrobenzaldéhyde pour CCM	TLC standard	H317, H319

Pour le problème P2

Produits chimiques	Étiquetés comme	Mentions de danger GHS
Solution 1 M en thiocyanate de potassium, 20 mL dans une bouteille en plastique	KSCN 1 M	H302+H312+H332, H412
Solution 0,00200 M en thiocyanate de potassium, 60 mL dans une bouteille en plastique	KSCN 0.00200 M	Non dangereux
Solution 1 M en acide perchlorique, 10 mL dans une bouteille en plastique	HClO₄	H290, H315, H319
Solution 0,00200 M en fer(III), 80 mL dans une bouteille en plastique	Fe(III) 0.00200 M	Non dangereux
Solution 0,000200 M en fer(III), 80 mL dans une bouteille en plastique	Fe(III) 0.000200 M	Non dangereux
Solution 0,3% en peroxyde d'hydrogène, 3 mL dans une bouteille en verre brune	H₂O₂	Non dangereux

Pour le problème P3

Produits chimiques	Étiquetés comme	Mentions de danger GHS
Solution 0,01 M en iode, 200 mL dans une bouteille en verre brune	I₂	H372
Solution 0,03 M en thiosulfate de sodium, 200 mL dans une bouteille en plastique	Na₂S₂O₃	Non dangereux
Solution 1 M en NaOH, 55 mL dans une bouteille en plastique	NaOH	H290, H314
Solution 2,5 M en acide sulfurique, 80 mL dans une bouteille en plastique	H₂SO₄	H290, H315, H319
Solution 0,5 M en iodure de potassium, 25 mL dans une bouteille en plastique	KI	H372
Iodate de potassium, environ 100 mg (masse exacte sur l'étiquette), dans un flacon en verre	KIO₃	H272, H315, H319, H335
Empois d'amidon, 25 mL dans une bouteille en plastique	Starch	Non dangereux

Équipement**Pour tous les problèmes**

Équipement personnel	Quantité
Poire pour pipette	1
Lunette de sécurité	1
Bouteille en plastique de 1 L pour les déchets organiques, étiquetée « Organic waste »	1
Serviettes en papier	15 feuilles
Serviettes de précision	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
Seau à glace	1 par labo

Pour le problème P1

Équipement personnel	Quantité
Statif 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
Fiole à vide	1
Entonnoir de Büchner avec joint en caoutchouc	1
Sachet en plastique fermé avec 3 filtres en papier	1
Boîte de Petri	1
Chambre d'élution CCM, étiquetée « TLC elution chamber »	1
Sachet en plastique fermé avec 3 plaques CCM (avec indicateur fluorescent), étiqueté LUX_2	1
Capillaires pour CCM (dans la boîte de Petri)	4
Pince en plastique	1
Baguette en verre	1
Cylindre gradué, 25 mL	1
Bécher, 150 mL	2

Entonnoir à poudre en plastique	1
Pipette en plastique jetable	2
Flacon en verre brun, pour l'échantillon CCM, 1,5 mL, avec bouchon, étiqueté C et R	2
Flacon en verre brun pré-pesé, 10 mL, avec bouchon, étiqueté LUX_2	1
Tige pour récupérer le barreau aimanté	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
Cuvette colorimétrique, longueur 1,0 cm	2
Bécher, 100 mL	2
Pipette en plastique jetable	15

Pour le problème P3

Équipement personnel	Quantité
Statif 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
Flacon jaugé, 100 mL, avec bouchon	1
Pipette jaugée, 50 mL	1
Pipette jaugée, 25 mL	1
Pipette jaugée, 20 mL	1
Cylindre gradué, 25 mL	1
Cylindre gradué, 10 mL	1
Cylindre gradué, 5 mL	1
Pipette en plastique jetable	3
Parafilm	20 feuilles

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

Problème P1. L'oxydation du nitrobenzaldéhyde en chimie verte

Au cours des dernières décennies, les chimistes ont essayé 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 sera désigné ici par le terme Oxone®.

D'autre part, la réaction se déroule dans un mélange d'eau et d'éthanol, qui font partie des solvants verts.

Votre travail consiste en une oxydation du 4-nitrobenzaldéhyde, une recristallisation du produit, la comparaison de deux éluants de CCM et la vérification de 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-nitrobenzaldehyde

1. **Mélanger** 20 mL d'eau et 5 mL d'éthanol.
2. **Placer** le barreau aimanté dans l'erenmeyer à col rodé de 100 mL.
3. **Verser** l'échantillon pré-pesé de 1,51 g de 4-nitrobenzaldéhyde dans l'erenmeyer. **Ajouter** tout le mélange eau-éthanol précédemment préparé. **Fixer** l'erenmeyer au statif. **Lancer** 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 avec un léger reflux (*approximativement* une goutte par seconde). Le marquage sur plaque chauffante correspond à la puissance nécessaire pour réaliser un léger reflux.

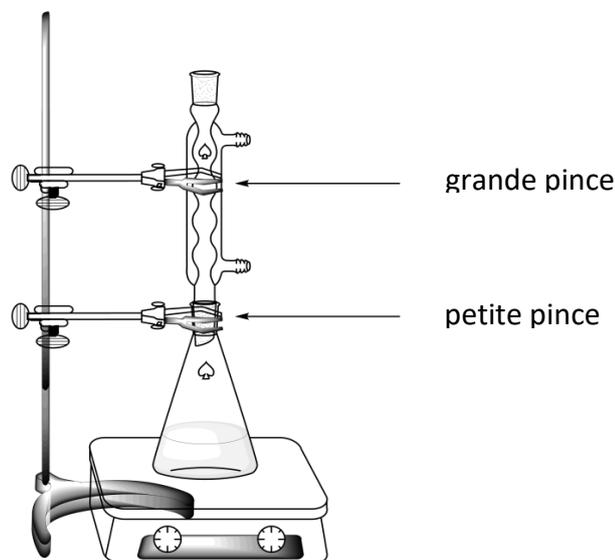


Figure 1. Montage de chauffage au reflux du mélange réactionnel

6. **Éteindre** la plaque chauffante, **l'enlever** et laisser le mélange réactionnel refroidir pendant 10 minutes. Le **placer** dans un cristalliseur préalablement rempli d'un mélange glace-eau. **Laisser reposer** pendant 10 autres minutes.

7. **Fixer** la fiole à vide au statif à l'aide d'une petite pince. **Installer** le montage de filtration sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner, d'un papier filtre et de la fiole à 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.

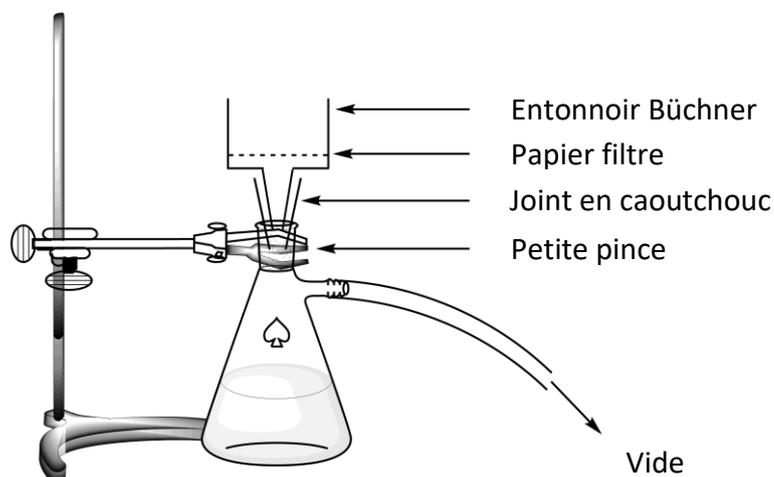


Figure 2. Montage de filtration sous vide

8. **Humidifier** le papier filtre avec de l'eau et **s'assurer** qu'il bouche tous les trous de l'entonnoir Büchner.

9. **Verser** la suspension de produit brut dans l'entonnoir Büchner et **brancher** le vide. **Laver** les cristaux à l'eau distillée (par au moins 4 x 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 flacon en verre brun de 1,5 mL **étiqueté C**. **Boucher** le flacon et le **conserver** pour la partie III.

11. **Verser** tout le reste du solide dans l'erlenmeyer à col rodé de 50 mL.

12. **Jeter** le filtrat dans le flacon étiqueté « Organic waste » et **rincer** la fiole à vide et l'entonnoir Büchner à l'éthanol et puis à l'eau. **Jeter** 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'erlenmeyer à col 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** le solvant par le haut du réfrigérant.

3. Une fois le produit cristallisé, **utiliser** la même méthode que celle décrite précédemment (I.7 à I.10) pour récupérer le solide. **Utiliser** la petite spatule pour prélever une pointe de spatule du produit recristallisé et le verser dans le flacon en verre brun de 1,5 mL **étiqueté R**. **Boucher** le flacon et le **conserver** pour la partie III.

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

III. Analyse CCM

- Préparer la chambre d'éluion CCM.** Y **verser** de 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 chambre par les vapeurs d'éluant.
- Préparer vos échantillons.** Un échantillon de 4-nitrobenzaldéhyde vous est fourni dans un flacon étiqueté « TLC standard » (noté **S** sur la plaque de chromatographie). Vous avez également conservé un petit échantillon de votre produit brut (flacon **C**) et de votre produit recristallisé (flacon **R**). **Ajouter** *approximativement* 1 mL d'éthanol dans chacun des flacons afin de dissoudre les échantillons.
- 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 **marquer** les positions des dépôts des 3 échantillons. Les **repérer S** (réactif), **C** (produit brut) et **R** (produit recristallisé), comme décrit à la figure 3. En haut à gauche de votre plaque, **écrire** votre **code étudiant**. En haut à droite de votre plaque, **écrire** l'éluant utilisé (en premier **éluant A**, puis **éluant B**). À l'aide des capillaires, **déposer** les trois échantillons sur la plaque.

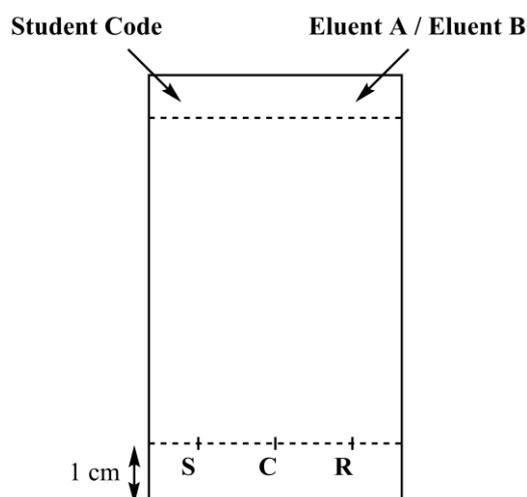
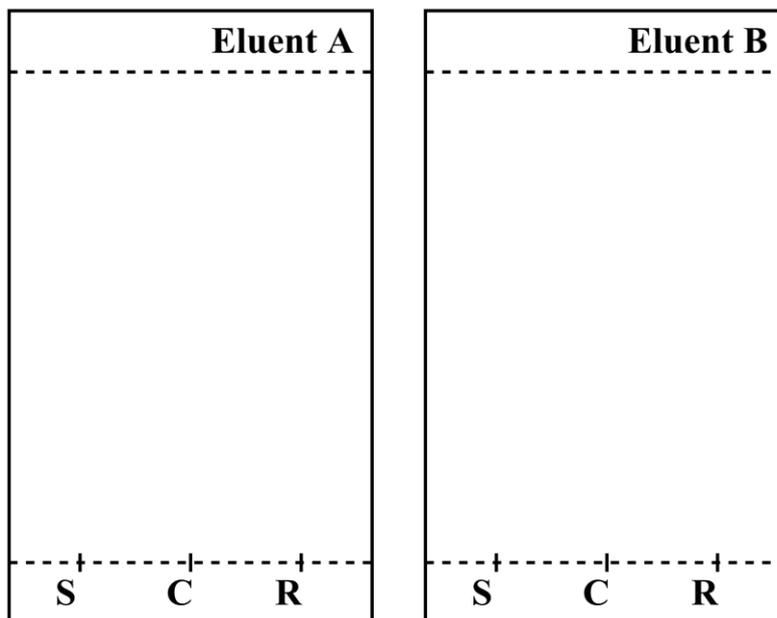


Figure 3. Préparation de la plaque de chromatographie

- Procéder à l'analyse par CCM.** À l'aide de la pince en plastique, **placer** la plaque dans la chambre d'éluion et la refermer à l'aide du couvercle de la boîte de Petri. **Attendre** que l'éluant ait **atteint** approximativement 1 cm du haut de la plaque. À l'aide de la pince en plastique, **retirer** la plaque, tracer le front du solvant au crayon et laisser sécher la plaque à l'air.
- 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, **entourer** toutes les taches visibles.
- Jeter l'éluant dans le flacon étiqueté « Organic waste ».**
- Répéter** les opérations 1, 3, 4, 5 et 6 avec l'éluant B.

13. **Mettez** vos plaques de chromatographie dans le sachet en plastique où figure votre code étudiant.

Résultats de votre analyse par CCM (**compléter** les schémas avec vos résultats). Vous pouvez utiliser les schémas ci-dessous pour reproduire vos plaques de chromatographie, ce qui pourra vous aider à répondre aux questions suivantes. Les schémas ne seront pas notés.



À la fin de l'examen, le responsable du laboratoire viendra récupérer les objets suivants :

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

Objets remis :

Produit recristallisé

Plaque de CCM A

Plaque de CCM B

Signatures

Étudiant

Responsable de laboratoire

Questions

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

15. À l'aide de l'analyse de vos 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	Etalonnage	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
	Score									

Problème P2. L'âge de fer du vin

Le fer est un élément faisant partie de la composition naturelle du vin. Quand la concentration en fer dépasse 10 à 15 mg par litre, l'oxydation du fer(II) en fer(III) peut conduire à une perte de 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.

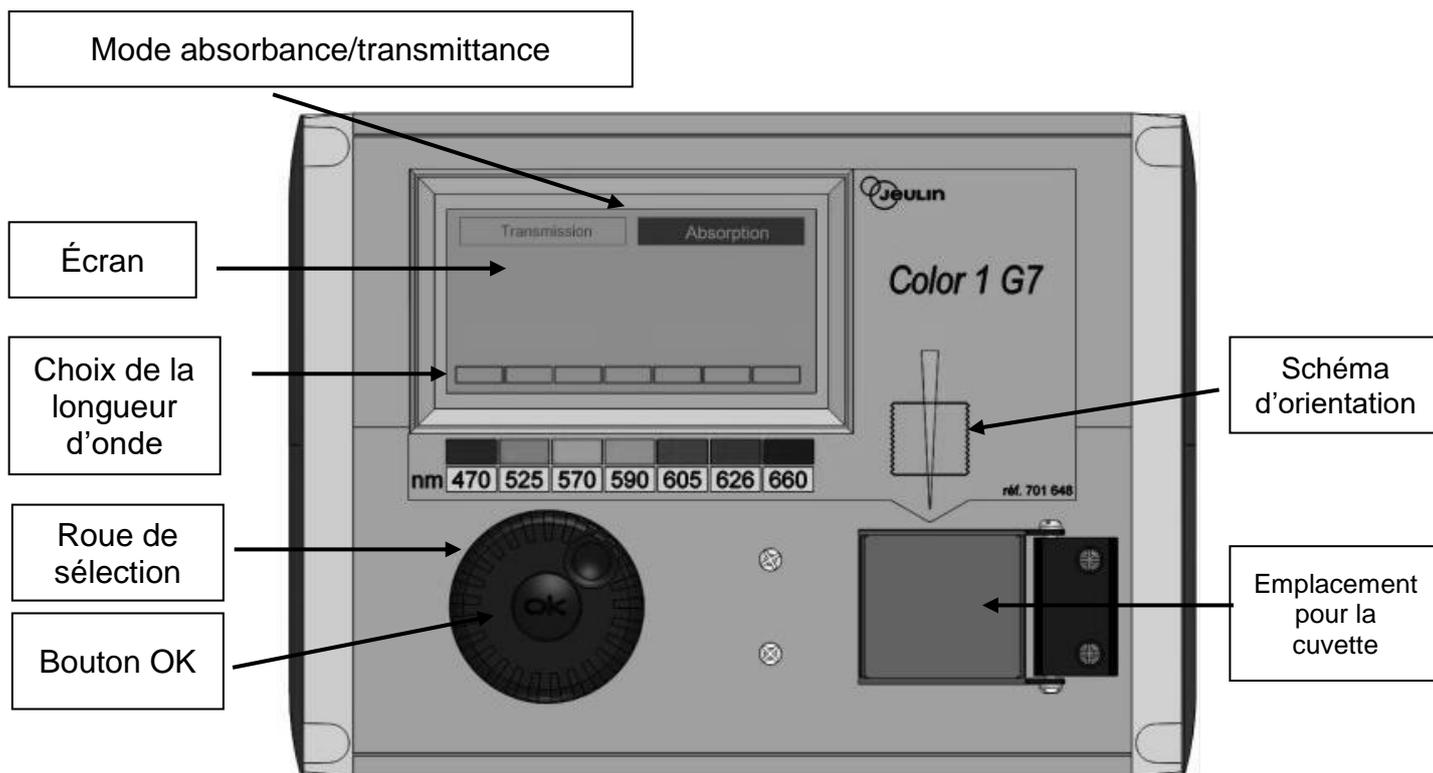
Etant donné que le fer est présent en faible concentration, le complexe coloré du fer(III) avec le ligand thiocyanate SCN^- est employé pour quantifier le taux de fer par spectrophotométrie.

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

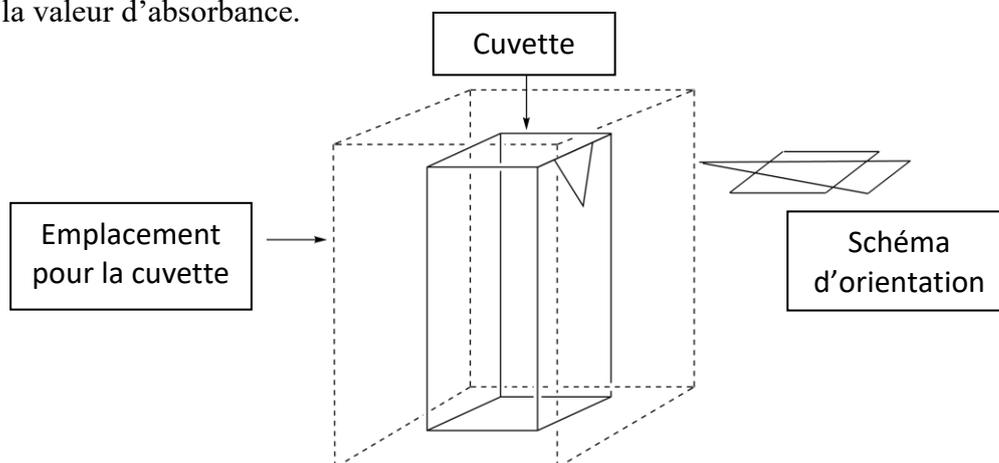
REMARQUES

- Lors de ce problème, deux solutions de fer(III) et deux solutions de thiocyanate de potassium de concentrations différentes vous sont fournies. Faites 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 vous donnera un colorimètre (identifié par un code). Vous avez alors l'accès exclusif à 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. Dans le cas où aucun colorimètre n'est disponible, vous serez ajouté sur une liste d'attente.
- Les instructions d'emploi du colorimètre sont présentées 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 afin qu'une ligne pointillée apparaisse autour du mot « Absorption » ; appuyer ensuite sur le bouton OK.
- Tourner la roue de sélection afin qu'une ligne pointillée apparaisse autour de la longueur d'onde désirée (470 nm). Appuyer sur le bouton OK.
- Mettre en place la cuvette avec votre blanc, remplie sur une hauteur d'environ 3 cm. Faire attention à bien orienter la cuvette (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 cuvette vers le bas jusqu'à sa position finale. Fermer le couvercle.
- Tourner la roue de sélection afin qu'une ligne pointillée apparaisse autour du mot « Absorption », 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 cuvette avec votre solution à analyser, remplie sur une hauteur d'environ 3 cm. Fermer le couvercle.
- Lire la valeur d'absorbance.



I. Dosage du taux de fer dans le vin

Lors de cette partie, vous devrez utiliser la solution 0,000200 M en fer(III) et la solution 1 M en thiocyanate de potassium.

Mode opératoire

16. **Préparer** 6 tubes à essai en ajoutant, pour chaque tube, les volumes de solution indiqués dans la table ci-dessous.

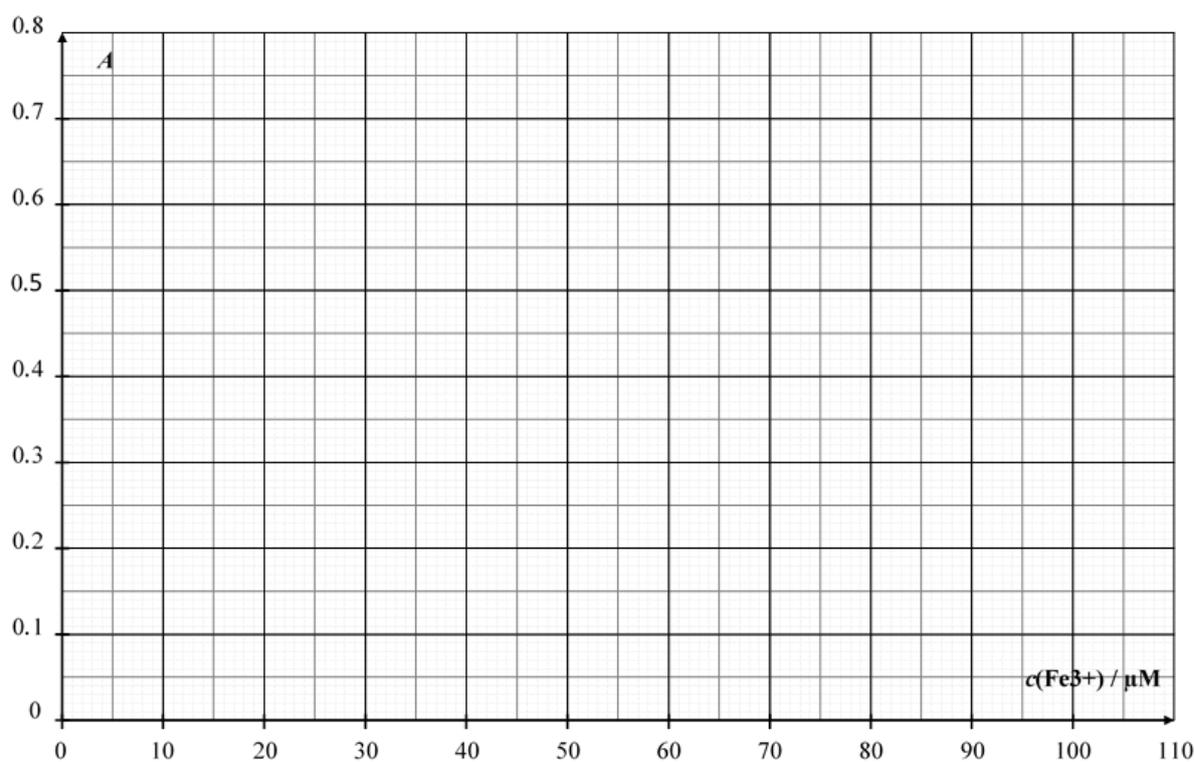
Tube n°	1	2	3	4	5	6
Solution 0,000200 M en fer(III)	1,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL		
Solution 1 M en acide perchlorique	1,0 mL	1,0 mL				
Vin (« Wine sample »)					10,0 mL	10,0 mL
Solution de peroxyde d'hydrogène					0,5 mL	0,5 mL
Eau désionisée	9,5 mL	8,5 mL	6,5 mL	4,5 mL		1,0 mL

17. **Fermer** les tubes à l'aide des bouchons et **homogénéiser**.
18. **Ajouter** 1,0 mL de solution de thiocyanate de potassium 1 M dans les tubes 1, 2 3, 4 et 5. **Ne pas en ajouter** au tube 6. **Fermer** les tubes et **homogénéiser**.
19. Quand tous les tubes sont prêts, **lever** votre carte « HELP » pour que l'assistant vous donne accès au colorimètre.
20. **Préparer** le colorimètre en suivant la procédure décrite précédemment (voir page 16). **Sélectionner** 470 nm pour la longueur d'onde. **Utiliser** de l'eau désionisée pour votre blanc.
21. **Noter** l'absorbance pour chaque solution (tubes 1 à 6) à 470 nm. **Ecrire** 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(Fe ³⁺) en µM	16	32	64	96		
Code du colorimètre						

Questions

22. **Porter en graphique** 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 que vous utilisez pour tracer votre droite d'étalonnage.

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

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

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{TUBE 5}} = \underline{\hspace{2cm}} \mu\text{mol L}^{-1}$$

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

24. **Calculer** la concentration massique, en mg par litre, de fer dans le vin.

$$c_{\text{m}}(\text{fer}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mg L}^{-1}$$

II. Détermination de la stœchiométrie du complexe

Lors de cette partie, vous devrez utiliser la solution 0,00200 M en fer(III) et la solution 0,00200 M en thiocyanate de potassium.

Mode opératoire

Dans la partie I du problème, vous avez employé la couleur du complexe fer(III)–thiocyanate pour déterminer la teneur en fer dans l'échantillon de vin. Lors de cette partie II du problème, vous allez étudier la stœchiométrie du complexe $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ (la coordination des molécules d'eau n'est pas montrée), où a et b sont des nombres entiers plus petits ou égaux à 3.

Les solutions aqueuses suivantes vous sont fournies lors de cette partie :

- Solution 0,00200 M en fer(III) (en milieu acide) (80 mL)
- Solution 0,00200 M en thiocyanate de potassium (80 mL)

Vous avez aussi à disposition des tubes à essai (avec des bouchons que vous pouvez laver et sécher), des pipettes graduées, une cuvette spectrophotométrique, un colorimètre (sur demande) et tout autre équipement sur votre paillasse que vous jugez utile.

25. **Compléter** les trois premières lignes du tableau suivant avec les valeurs de volume qui vous permettront de déterminer la stœchiométrie du complexe, par mesures spectrophotométriques. *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.

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

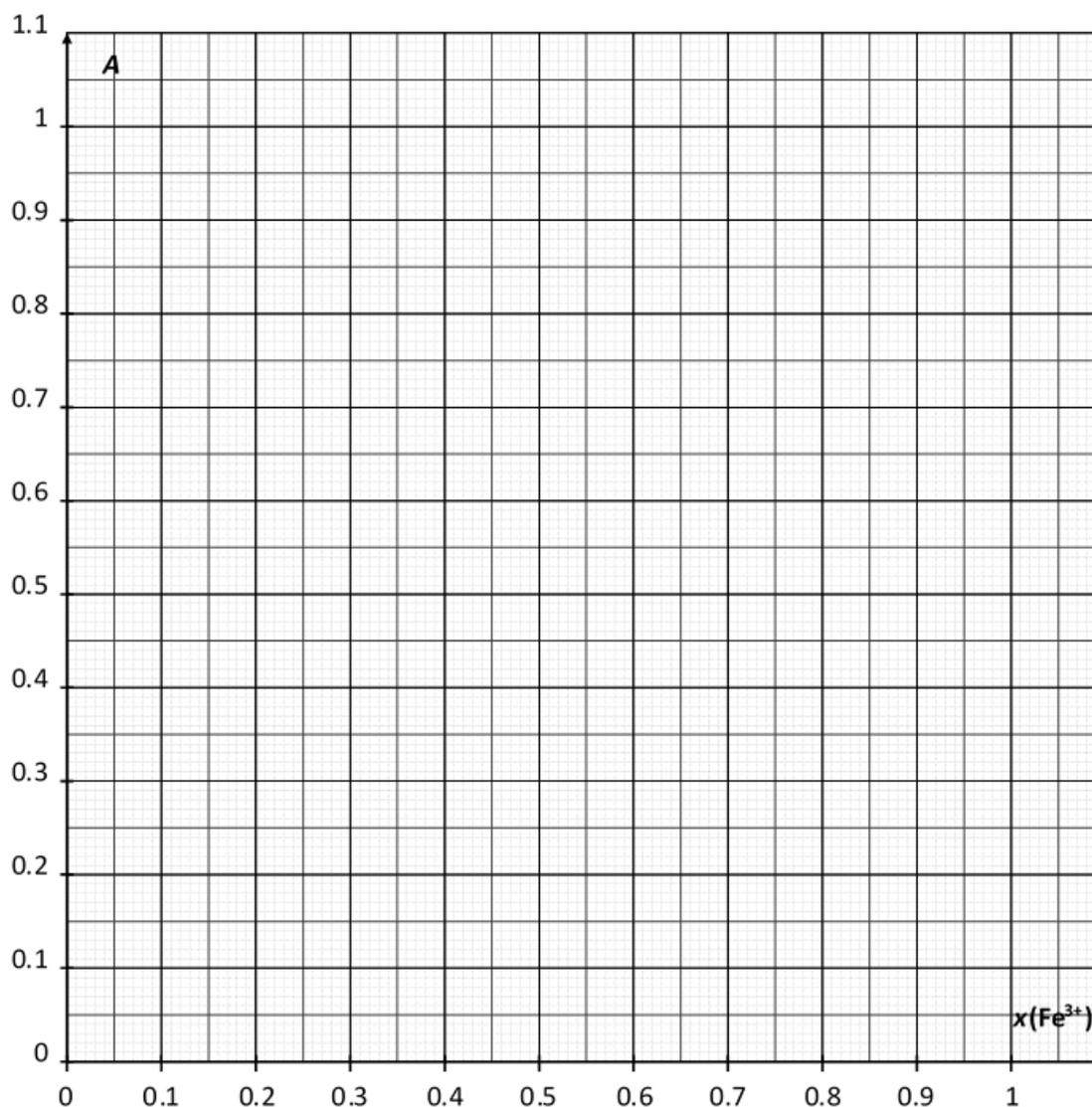
Tube n°	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volume de solution 0,00200 M en fer(III) $V_{\text{Fe(III)}} / \text{mL}$									
Volume de solution 0,00200 M en thiocyanate de potassium $V_{\text{SCN}^-} / \text{mL}$									
Fraction molaire en fer(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorbance (à 470 nm)									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

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

27. **Préparer** le colorimètre selon la procédure décrite précédemment (voir page 16). **Sélectionner** 470 nm pour la longueur d'onde. **Utiliser** de l'eau désionisée pour le blanc.
28. **Noter** l'absorbance de chaque tube à cette longueur d'onde dans le tableau précédent.

Questions

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



5. Sur base des résultats des expériences que vous avez menées, déterminer la stœchiométrie du complexe $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$.

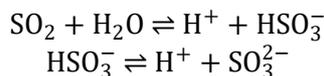
$$a = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$b = \underline{\hspace{2cm}}$$

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
	Score									

Problème P3. Vin de garde

Le dioxyde de soufre, SO_2 , est utilisé comme conservateur dans le vin. Il peut réagir avec l'eau pour donner des ions hydrogénosulfite, HSO_3^- , et des protons H^+ . Les ions hydrogénosulfite 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 des produits 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 mg L^{-1} pour le vin rouge et 150 mg L^{-1} pour le vin blanc ou rosé.

Vous devez déterminer par titrage iodométrique la concentration totale en dioxyde de soufre dans l'échantillon de vin blanc fourni.

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. La masse exacte est inscrite sur l'étiquette du flacon. **Écrire** la masse exacte dans le tableau suivant.
- Préparer** de manière quantitative 100 mL d'une solution d'iodate de potassium dans la fiole jaugée de 100 mL avec la totalité de l'échantillon d'iodate de potassium et de l'eau distillée. Cette solution est appelée **S**.
- Dans un erlenmeyer de 100 mL , **ajouter** :
 - 20 mL de la solution **S** à l'aide d'une pipette jaugée ;
 - 5 mL de la solution d'iodure de potassium ($0,5 \text{ M}$) à l'aide du cylindre gradué de 5 mL ;
 - 10 mL de la solution d'acide sulfurique ($2,5 \text{ M}$) à l'aide du cylindre gradué de 10 mL .
- Agiter** l'erlenmeyer, le **couvrir** 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. **Titre** le contenu de l'erlenmeyer en agitant constamment. Lorsque la solution devient jaune pâle, **ajouter** dix gouttes d'empois d'amidon et **poursuivre** le titrage jusqu'à ce que la solution soit incolore. **Noter** le volume à la fin du titrage V_I .
- Répéter** le titrage (étapes 3 à 5) autant de fois que nécessaire.

Masse d'iodate de potassium (noter la valeur de l'étiquette)	
---	--

Titration n°	V_1 / mL
1	
2	
3	
Valeur retenue V_1 / mL	

II. Étalonage de la solution d'iode

- A l'aide d'une pipette jaugée, **introduire** 25 mL de la solution d'iode étiquetée I_2 dans un erlenmeyer de 100 mL.
- Titrer** le contenu de l'erlenmeyer avec la solution de thiosulfate. Lorsque la solution devient jaune pâle, **ajouter** dix gouttes d'empois d'amidon et **poursuivre** le titrage jusqu'à ce que la solution soit incolore. **Noter** le volume à la fin du titrage V_2 .
- Répéter** le titrage (étapes 1 à 2) autant de fois que nécessaire.

Titration n°	V_2 / mL
1	
2	
3	
Valeur retenue V_2 / mL	

III. Dosage du dioxyde de soufre total

15. A l'aide d'une pipette jaugée, **introduire** 50 mL de vin dans un erlenmeyer de 250 mL.
16. **Ajouter** 12 mL de la solution d'hydroxyde de sodium (1 M), à l'aide d'un cylindre gradué de 25 mL. **Couvrir** l'erlenmeyer avec du Parafilm, **agiter** le contenu, puis laisser le reposer pendant au moins 20 minutes.
17. **Ajouter** 5 mL de la solution d'acide sulfurique (2,5 M) et environ 2 mL d'empois d'amidon à l'aide d'une pipette en plastique jetable.
18. **Titrer** le contenu de l'erlenmeyer par la solution d'iode dans la burette, jusqu'à ce qu'une couleur foncée apparaisse et persiste pendant au moins 15 secondes. **Noter** le volume à la fin du titrage V_3 .
19. **Répéter** le titrage (étapes 1 à 4) autant de fois que nécessaire.

Titration n°	V_3 / mL
1	
2	
3	
Valeur retenue V_3 / mL	

Questions

20. **Écrire** les équations équilibrées de toutes les réactions qui se produisent lors de l'étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium.

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

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$$

Si vous n'avez pas pu calculer $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, utilisez la valeur $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ pour la suite du problème.

22. **Calculer** la concentration molaire de la solution d'iode.

$$c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$$

Si vous n'avez pas pu calculer $c(\text{I}_2)$, utilisez la valeur $c(\text{I}_2) = 0,00700 \text{ mol L}^{-1}$ pour la suite du problème.

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

24. **Calculer** la concentration massique, en mg par litre, du dioxyde de soufre total dans le vin. La masse molaire du dioxyde de soufre est $M(\text{SO}_2) = 64,1 \text{ g mol}^{-1}$.

$$c_m(\text{SO}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg L}^{-1}$$

PENALTIES

Incident #	Student signature	Lab supervisor signature
1 (no penalty)		
2		
3		
4		
5		