Student Code FRA-1

Épreuve expérimentale

"Bonding the World with Chemistry"

49th INTERNATIONAL CHEMISTRY
Nakhon Pathom, THAILAND

Consignes générales

- **Pages :** Cette épreuve contient 35 pages (feuilles réponse incluses). Elle comporte au total 3 parties – problème 1A, problème 1B, problème 2.

- **Lecture du sujet :** les candidats disposent de 15 minutes pour lire l'énoncé complet avant de commencer les manipulations. La version officielle en anglais est disponible sur demande uniquement pour clarification.

- **Durée de l'épreuve :** les candidats disposent d'un total de 5 heures pour réaliser l'ensemble du sujet. Pour planifier votre travail, sachez que certaines étapes nécessitent 20 à 30 minutes.

- **Début/fin :** les candidats sont autorisés à commencer dès que le signal "**START**" est donné et doivent cesser leur travail immédiatement à l'annonce du signal "**STOP".**

  - Le superviseur indiquera le temps restant à 30 minutes de la fin de l'épreuve.
  - Si vous n'arrêtez pas **dans la minute** qui suit le signal "STOP", vous êtes éliminé.
  - Après le signal "**STOP**", placez votre sujet dans l'enveloppe et attendez à votre place. Le superviseur viendra récupérer votre enveloppe, votre produit et contrôler votre poste de travail.

- **Sécurité :** vous devez suivre les consignes de sécurité imposées par le règlement des IChO. Dans le laboratoire, vous devez porter des lunettes de protection. Des lunettes de sécurité correctrices peuvent être utilisées après accord du superviseur. Vous pouvez utiliser des gants pour la manipulation de produits chimiques.

  - À la première infraction des règles de sécurité, vous recevrez **UN AVERTISSEMENT** de la part du superviseur. En cas de récidive, vous serez exclu du laboratoire et éliminé de l'épreuve.
  - Il est interdit de boire ou manger dans le laboratoire.
  - **Consigne de sécurité : il est strictement interdit de pipeter à la bouche.**
  - N'hésitez pas à solliciter l'assistant ou le superviseur pour toute question de sécurité. Demandez l'autorisation au superviseur de sortir pour aller aux toilettes ou si vous souhaitez boire ou prendre une collation.

- **Espace de travail :** Vous êtes autorisé à travailler dans la zone qui vous est allouée uniquement. Les espaces et le matériel partagés doivent être laissés propres après usage.

- **Réapprovisionnement ou remplacement de produits et matériels :** il n'est pas prévu de remplacement ou réapprovisionnement en produits et matériels, sauf indication contraire. Un seul changement de matériel ou de produit est autorisé sans

pénalité. Tout réapprovisionnement supplémentaire ou changement de matériel résultera en la **perte d'un point** sur les 40 que comporte l'épreuve.

- ☐ **Déchets :** laissez tous les produits et le matériel à votre poste de travail. Les déchets doivent être placés dans les récipients de récupération indiqués pour chaque partie.

- ☐ **Feuille réponse :** Tous les résultats et réponses doivent être clairement écrits dans les zones prévues à cet effet sur l'énoncé. Seules les réponses écrites au stylo bille seront prises en compte.

  - Utiliser uniquement les stylos fournis.
  - Aucune réponse écrite en dehors des cadres-réponses ne sera prise en compte. Vous pouvez utiliser le verso des pages du sujet comme brouillon.
  - Pour les calculs, utilisez exclusivement la calculatrice fournie.

- ☐ **Veillez à ne pas vous déshydrater durant l'épreuve pratique**. Boissons et collation sont disponibles à l'extérieur du laboratoire.

- ☐ **Vous partagez l'utilisation du spectrophotomètre UV–Vis avec un autre candidat.**

Pendant les deux premières heures, utilisez-le quand il est libre, en laissant l'autre candidat terminer ses mesures. Toutefois, vous ne pouvez pas utiliser l'appareil en continu pendant plus d'une heure (au-delà, il vous sera demandé d'arrêter pour laisser l'autre candidat l'utiliser). Vous pouvez reprendre l'utilisation du spectrophotomètre s'il est disponible. Organisez votre travail de manière à ne pas perdre de temps à attendre.

Horaire	09:00-10:00	10:00-11:00	11:00-12:00	12:00-13:00	13:00-14:00
Organisation	Utilisation à deux	Utilisation à deux	Gauche	Droite	Utilisation à deux

Gauche = candidat placé à gauche du spectrophotomètre

Droite = candidat placé à droite du spectrophotomètre

Vous pouvez traiter les problèmes

dans l'ordre de votre choix.

Épreuve pratique

Problème 1A

Produits et matériel (problème 1A)

I. Produits (L'indication en gras dans le tableau correspond à l'étiquetage sur les flacons)

	Mentions de danger[a]
Solution étalon (**Instrument check solution**), 80 mL dans une bouteille en plastique	
Solution d'orange de méthyle à $2{,}00 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1} (**Methyl orange**), 30 mL dans un flacon en verre à col large	H301
Solution de bleu de bromothymol à $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1} (**Bromothymol blue**), 30 mL dans un flacon en verre à col large	H226
Solution de rouge de méthyle (**Methyl red**), 10 mL dans un flacon en verre à col large	H225-H319-H371
HCl à 1 mol·L^{-1}, 30 mL dans une bouteille en plastique	H290-H314-H335
NaOH à 1 mol·L^{-1}, 30 mL dans une bouteille en plastique	H290-H314
Solution tampon : **solution A,** 110 mL dans une bouteille en plastique	
Solution inconnue X : Unknown **solution X,** 50 mL dans une bouteille en plastique	
Solution inconnue Y : Unknown **solution Y,** 50 mL dans une bouteille en plastique	
Solution inconnue Z : Unknown **solution Z,** 50 mL dans une bouteille en plastique	

[a]Voir page 33 les définitions des mentions de danger

II. Matériel et verrerie

Matériel commun	**Quantité**
Spectrophotomètre UV-Visible	1 pour 2 candidats
Matériel et verrerie individuels	**Quantité**
Bécher, 25 mL	2
Fiole jaugée, 25,00 mL	9
Pipette graduée, 2,00 mL	2
Éprouvette graduée, 10,0 mL	3
Pipette Pasteur	6
Poire pour pipette Pasteur	6
Propipette trois voies	1
Porte-pipettes	1
Tube à essai (13 x 100 mm)	6
Porte-tubes à essai	1
Cuve pour spectrophotomètre, longueur = 1,00 cm	1
Poubelle à déchets, 1 L	1
Étiquettes autocollantes dans un sachet zippé	1

Problème 1A 13%	a		b			c		Total
	a1	a2	b1	b2	b3	c1	c2	
Total	12	2	6	1	1	2	2	26
Note								

13 % du total des points

<u>Partie 1A : Indicateurs acido-basiques et application à la mesure du pH</u>

Les indicateurs acido-basiques sont des acides (ou des bases) faibles qui possèdent des couleurs différentes lorsqu'ils sont en solution sous leur forme acide (HIn, couleur 1) ou basique (In^-, couleur 2). En solution aqueuse, on a l'équilibre suivant :

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

Lorsque le pH de la solution change, l'équilibre ci-dessus est déplacé vers les réactifs (HIn) ou vers les produits (In^-), ce qui entraine un changement de couleur de la solution dépendant de la concentration en chacune des formes présentes. Dans une solution très acide, la forme prédominante est la forme acide HIn (couleur 1) et dans une solution très basique, la forme prédominante est la forme basique In^- (couleur 2). Aux valeurs intermédiaires de pH, la couleur de la solution est un mélange entre la couleur 1 (absorption à la longueur d'onde 1) et la couleur 2 (absorption à la longueur d'onde 2), qui dépend des quantités relatives de HIn et In^- présentes.

En mesurant les absorbances à deux longueurs d'onde différentes, les concentrations de HIn et In^- peuvent être calculées en utilisant les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} A^{\lambda 1}_{total} &= A^{\lambda 1}_{HIn} + A^{\lambda 1}_{In^-} \\ &= \varepsilon^{\lambda 1}_{HIn}\, b[HIn] + \varepsilon^{\lambda 1}_{In^-} b[In^-] \\ A^{\lambda 2}_{total} &= A^{\lambda 2}_{HIn} + A^{\lambda 2}_{In^-} \\ &= \varepsilon^{\lambda 2}_{HIn}\, b[HIn] + \varepsilon^{\lambda 2}_{In^-} b[In^-] \end{aligned}$$

où b est la longueur de la cuve et ε le coefficient d'absorption molaire.

Pour un pH donné, les quantités relatives de HIn et In^- en solution sont reliées via la constante d'acidité de l'indicateur (K_a) selon la formule suivante :

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

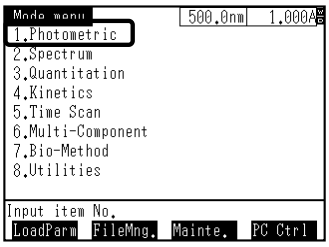
Ainsi, pour une valeur de pH donnée, la constante d'acidité de l'indicateur (K_a) peut être calculée lorsque les quantités relatives de HIn et In^- en solution sont connues.

Mode opératoire

Mode d'emploi du spectrophotomètre

1. Mettre en marche et configurer le spectrophotomètre afin de mesurer l'absorbance à la longueur d'onde désirée. Se référer au mode d'emploi du spectrophotomètre fourni dans le document ci-après.
2. Essuyer l'extérieur de la cuve contenant l'eau distillée et insérer la cuve dans le compartiment de l'appareil.
3. Faire le zéro d'absorbance avec de l'eau distillée.
4. Enlever la cuve, remplacer l'eau dans la cuve par la solution à étudier. Vérifier qu'aucune bulle n'est présente et essuyer l'extérieur de la cuve avant de la placer dans le compartiment de l'appareil.
5. Lire l'absorbance de l'échantillon.

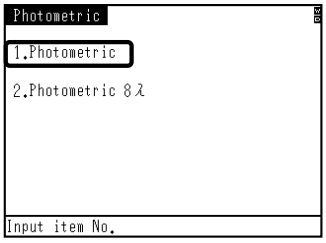
Remarque : À chaque changement de longueur d'onde, faire le zéro d'absorbance avec de l'eau distillée.



Étape 1 : Choisir 1

Choisir le mode « Photometric » en pressant la touche 1.

Remarque : si le menu principal n'apparaît pas comme sur le schéma de gauche, presser la touche [return] sur le clavier.



Étape 2 : Choisir 1

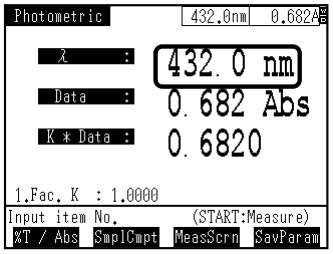
Choisir le mode « Photometric » (suivi d'absorbance à longueur d'onde unique) en pressant la touche 1.

Étape 3 : Choix de la longueur d'onde

Presser la touche **[GO TO WL]** sur le clavier afin de régler la longueur d'onde.

Taper sur le clavier la longueur d'onde choisie.

Remarque : Par exemple, si vous souhaitez la longueur d'onde 432, appuyer sur 4 3 2 sur le clavier.



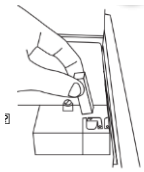
Presser la touche **[ENTER]** sur le clavier.

[GO TO WL] → 4 3 2 → [ENTER]

Remarque : Si le mode Abs n'apparaît pas à l'écran, appuyer sur [F1] sur le clavier pour choisir entre %T et Abs.

Rincer avec de l'eau distillée

Introduire la solution environ aux ¾ de la hauteur de la cuve et essuyer avec du papier



Étape 4 : Mesurer la valeur d'absorbance

Placer la cuve contenant l'eau dans le compartiment de l'appareil et presser la touche [AUTO ZERO] sur le clavier.

Placer la cuve contenant la solution à étudier dans le compartiment de l'appareil pour mesurer l'absorbance.

Répéter les étapes 3-4 pour mesurer l'absorbance à une autre longueur d'onde.

Informations générales

Dans une solution de HCl à 0,1 mol·L^{-1}, les indicateurs sont uniquement sous forme acide (HIn).

Dans une solution de NaOH à 0,1 mol·L^{-1}, les indicateurs sont uniquement sous forme basique (In^-).

Il n'y aura pas de point pour les réponses dans les tableaux à compléter dont les bordures sont en pointillés.

REMARQUE :

Les candidats peuvent vérifier le bon fonctionnement du spectrophotomètre en mesurant l'absorbance de la solution étalon (instrument check solution) à deux longueurs d'onde différentes : 430 and 620 nm.

Le spectrophotomètre N° _____ est utilisé pour l'expérience.

Noter les valeurs d'absorbance de la solution étalon (instrument check solution)

	A (à 430 nm)	A (à 620 nm)
Valeurs mesurées	_____	_____
Valeurs tabulées	0,220 – 0,260	0,450 – 0,510

Si les valeurs mesurées sont dans la gamme des valeurs tabulées, les candidats peuvent poursuivre leurs expériences. Si ce n'est pas le cas, appeler le superviseur.

Partie a

Mesure de l'absorbance d'un indicateur coloré acido-basique (orange de méthyle) dans une solution d'acide fort et dans une solution de base forte

1. Prélever à la pipette 1,50 mL de la solution d'orange de méthyle (**methyl orange**) à $2{,}00 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1} et les introduire dans la fiole jaugée de 25,00 mL. Ajouter 2,5 mL de la solution de HCl à 1 mol·L^{-1} dans la fiole jaugée et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Lire l'absorbance à 470 et 520 nm.
2. Prélever à la pipette 2,00 mL de la solution d'orange de méthyle (**methyl orange**) à $2{,}00 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1} et les introduire dans une fiole jaugée de 25,00 mL, ajouter 2,5 mL de la solution de NaOH à 1 mol·L^{-1} dans la fiole jaugée et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Lire l'absorbance à 470 et 520 nm.
3. Calculer les coefficients d'absorption molaire à 470 et 520 nm des formes acide et basique de l'orange de méthyle.

a1) Reporter les absorbances de l'orange de méthyle dans les solutions acide et basique.

(Il n'est pas nécessaire de remplir entièrement le tableau.)

Orange de méthyle sous forme acide	A (à 470 nm)	A (à 520 nm)
Essai 1		
Essai 2		
Essai 3		
Valeur retenue (3 chiffres après la virgule)	_____	_____

Orange de méthyle sous forme basique	A (à 470 nm)	A (à 520 nm)
Essai 1		
Essai 2		
Essai 3		
Valeur retenue (3 chiffres après la virgule)	_____	_____

a2) Calculer les coefficients d'absorption molaires des formes acide et basique de l'orange de méthyle (unité $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Coefficients d'absorption molaires (unité $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) obtenus :

	Forme acide (HIn)		Forme basique (In^-)	
Orange de méthyle	ε^{470}_{HIn}	ε^{520}_{HIn}	ε^{470}_{In-}	ε^{520}_{In-}
	_____	_____	_____	_____

Partie b

Mesure de l'absorbance d'un indicateur acido-basique (bleu de bromothymol – bromothymol blue) en solution tampon

Le bleu de bromothymol est un indicateur acido-basique qui possède une couleur jaune quand il est sous forme acide (HIn) et une couleur bleue quand il est sous forme basique (In^-). Le maximum d'absorption de la forme acide est à 430 nm et celui de la forme basique est à 620 nm. Les coefficients d'absorption molaires du bleu de bromothymol sous forme acide sont 16 600 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 430 nm et 0 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 620 nm. Les coefficients d'absorption molaires du bleu de bromothymol sous forme basique sont 3 460 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 430 nm et 38 000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 620 nm.

1. Prélever à la pipette 1,00 mL de solution de bleu de bromothymol **(bromothymol blue)** à $1{,}00 \times 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$ dans une fiole jaugée de 25,00 mL et compléter au trait de jauge avec la solution A. (Remarque : la solution A est une solution tampon à pH = 7,00)
2. Mesurer l'absorbance à 430 et 620 nm.
3. Calculer les concentrations de la forme acide et de la forme basique de la solution de bleu de bromothymol **(bromothymol blue)** dans la fiole jaugée.
4. Calculer la constante d'acidité du bleu de bromothymol **(bromothymol blue)**.

b1) Mesurer les valeurs d'absorbance du bleu de bromothymol en solution tampon.

(Il n'est pas nécessaire de remplir entièrement le tableau.)

Bleu de bromothymol en solution tampon	A (à 430 nm)	A (à 620 nm)
Essai 1		
Essai 2		
Essai 3		
Valeur retenue (3 chiffres après la virgule)	_____	_____

b2) Calculer les concentrations de la forme acide et de la forme basique du bleu de bromothymol dans la solution étudiée.

Les concentrations de la forme acide et de la forme basique du bleu de bromothymol dans la solution étudiée sont les suivantes :

[HIn], mol·L^{-1}	[In^{-}], mol·L^{-1}
_____ (3 chiffres significatifs)	_____ (3 chiffres significatifs)

b3) Calculer la constante d'acidité du bleu de bromothymol à partir de cette expérience.

La valeur de la constante d'acidité du bleu de bromothymol obtenue à partir de cette expérience est la suivante :

Constante d'acidité = _____ (3 chiffres significatifs)

Partie c

Détermination du pH d'une solution en utilisant un indicateur acido-basique (rouge de méthyle – methyl red)

Le rouge de méthyle est un indicateur acido-basique qui présente une couleur fuschia quand il est présent sous forme acide (HIn) et une couleur jaune quand il est présent sous forme basique (In^-). Les coefficients d'absorption molaires du rouge de méthyle sous forme acide sont 9 810 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 470 nm et 21 500 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 520 nm. Les coefficients d'absorption molaires du rouge de méthyle sous forme basique sont 12 500 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 470 nm et 1 330 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ à 520 nm. Le pK_a du rouge de méthyle est 4,95.

Remarque : il n'est pas nécessaire de mesurer précisément les volumes utilisés dans cette partie, car cela n'influence pas la précision des résultats obtenus.

1. Remplir un tube à essai au quart avec la solution de pH inconnu X. Ajouter trois gouttes de rouge de méthyle **(methyl red)** dans la solution et bien homogénéiser. Noter la couleur.
2. Remplir un tube à essai au quart avec la solution de pH inconnu Y. Ajouter trois gouttes de rouge de méthyle **(methyl red)** dans la solution et bien homogénéiser. Noter la couleur.
3. Remplir un tube à essai au quart avec la solution de pH inconnu Z. Ajouter trois gouttes de rouge de méthyle **(methyl red)** dans la solution et bien homogénéiser. Noter la couleur.

Indiquer la couleur de l'indicateur dans les solutions inconnues (pas de point) :

Indicateur	Couleur observée		
	dans l'échantillon X	dans l'échantillon Y	dans l'échantillon Z
Rouge de méthyle			

c1) Choisir, parmi les trois échantillons préparés précédemment, celui dont le pH peut être déterminé par spectrophotométrie en utilisant le rouge de méthyle comme indicateur.

☐ Échantillon X ☐ Échantillon Y ☐ Échantillon Z

4. Utiliser une éprouvette graduée pour transférer 10 ml de la solution inconnue choisie dans un bécher. Ajouter trois gouttes de solution de rouge de méthyle (**methyl red**) dans la solution et bien homogénéiser. Noter l'absorbance à 470 et 520 nm.
5. Calculer le rapport des concentrations de la forme basique et de la forme acide du rouge de méthyle (**methyl red**) dans la solution.
6. Calculer le pH de la solution inconnue choisie.

Indiquer les valeurs d'absorbance mesurées

Échantillon choisi	A (à 470 nm)	A (à 520 nm)

c2) Calculer le rapport des concentrations de la forme basique et de la forme acide de l'indicateur rouge de méthyle dans une solution inconnue et la valeur du pH de la solution inconnue.

Le rapport des concentrations de la forme basique et de la forme acide de l'indicateur rouge de méthyle dans une solution inconnue et la valeur du pH de la solution inconnue sont les suivantes :

Échantillon	$[In^-]$ / [HIn]	pH
	_____ (2 chiffres après la virgule)	_____ (2 chiffres après la virgule)

Épreuve pratique

Problème 1B

Produits et matériel (problème 1B)

I. Produits (L'indication en gras dans le tableau correspond à l'étiquetage sur les flacons)

Produits	Mentions de danger[a]
Solution A (KIO_3 10,7042 g dans 5,00 L), 60 mL dans une bouteille en plastique	H272-H315-H319-H335
Solution B (solution saturée en $Ca(IO_3)_2$), 50 mL dans une bouteille en plastique	H272-H315-H319-H335
Solution C (solution saturée en $Ca(IO_3)_2$ dans une solution diluée de KIO_3 de concentration inconnue), 50 mL dans une bouteille en plastique	H272-H315-H319-H335
Solution de **$Na_2S_2O_3$**, 200 mL dans une bouteille en plastique	
KI 10% (w/v), 100 mL dans une bouteille en plastique	H300-H330-H312-H315-H319-H335
HCl à 1 mol·L^{-1} **(HCl 1 mol dm^{-3})**, 100 mL dans une bouteille en plastique	H290-H314-H335
Solution d'empois d'amidon (**Starch solution 0.1% (w/v)**), 30 mL dans un flacon en verre avec bouchon compte-goutte	
Eau distillée (**Distilled Water),** pissette de 500 mL	
Eau distillée (**Distilled Water),** 1000 mL dans un flacon en plastique	

[a]Voir page 33 les définitions des mentions de danger

II. Matériel et verrerie

Matériel et verrerie individuels	Quantité
Bécher, 100 mL	2
Bécher, 250 mL	1
Erlenmeyer, 125 mL	9
Pipette jaugée, 5,00 mL	2
Pipette jaugée, 10,00 mL	1
Éprouvette graduée, 10,0 mL	1
Éprouvette graduée, 25,0 mL	2
Pipette Pasteur	1
Poire pour pipette Pasteur	1
Entonnoir en verre, 7,5 cm de diamètre	2
Entonnoir en plastique, 5,5 cm de diamètre	1
Papier filtre dans un sachet zippé	3
Burette, 50,0 mL	1
Potence et pince à burette	1
Anneau	2

Problème 1B	a			b			c			Total
	a1	a2	a3	b1	b2	b3	c1	c2	c3	
Total	1	5	1	6	1	2	6	1	3	26
Note										

13% du total des points

Problème 1B: Iodate de calcium

L'iodate de calcium est un sel inorganique composé d'ions calcium et iodate. $Ca(IO_3)_2$ est peu soluble dans l'eau. Un équilibre s'établit entre le sel non dissous et la solution saturée du sel.

$$Ca(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,IO_3^{-}(aq)$$

Les résultats des titrages seront utilisés pour déterminer la concentration d'une solution saturée de $Ca(IO_3)_2$ et en déduire la valeur du Ksp de $Ca(IO_3)_2$.

La concentration de l'ion iodate sera déterminée par titrage à l'aide d'une solution étalonnée de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) en présence d'iodure de potassium. De l'empois d'amidon sera utilisé comme indicateur.

La partie **a** consiste en l'étalonnage de la solution de $Na_2S_2O_3$. La partie **b** correspond à la détermination du Ksp de $Ca(IO_3)_2$.

Dans la partie **c**, on dissout $Ca(IO_3)_2$ solide dans une solution diluée de concentration inconnue de KIO_3. On laisse la solution reposer pendant 3 jours pour atteindre l'équilibre entre le sel non dissous et la solution saturée. La concentration de l'ion iodate est ensuite déterminée à l'aide de la même méthode de titrage que précédemment, puis utilisée pour calculer la concentration de la solution diluée de KIO_3.

Partie a

Étalonnage de la solution de $Na_2S_2O_3$

1. Remplir la burette avec la solution de $Na_2S_2O_3$.

2. Prélever à la pipette 10,00 mL de solution étalon de KIO_3 (solution A, KIO_3 10,7042 g dans 5,00 L) et les introduire dans un erlenmeyer. Ajouter 10 mL de solution de KI à 10 % (w/v) et 10 mL de solution de HCl à 1 mol·L^{-1}. La solution vire au brun par formation de I_2.

3. Titrer par $Na_2S_2O_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajouter ensuite 2 mL de solution d'empois d'amidon (**Starch solution 0.1% (w/v)**). La solution prend une teinte bleu foncé. Titrer ensuite soigneusement jusqu'à décoloration. Reporter le volume de solution de $Na_2S_2O_3$ consommé.

a1) Équilibrer les équations de réaction suivantes :

$$\ldots\ldots IO_3^-{}_{(aq)} + \ldots\ldots I^-{}_{(aq)} + \ldots\ldots H_3O^+{}_{(aq)} \longrightarrow \ldots\ldots I_{2(aq)} + \ldots\ldots H_2O_{(l)}$$

$$\ldots\ldots I_{2(aq)} + \ldots\ldots S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \longrightarrow \ldots\ldots I^-{}_{(aq)} + \ldots\ldots S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$$

a2) Reporter le volume de solution de $Na_2S_2O_3$.

(Il n'est pas nécessaire de remplir entièrement le tableau)

	Titrage n°		
	1	2	3
Valeur initialement lue sur la burette de $Na_2S_2O_3$ (en mL)			
Valeur finale lue sur la burette de $Na_2S_2O_3$ (en mL)			
Volume de solution de $Na_2S_2O_3$ consommé (en mL)			

Volume retenu (en mL) : V1 =

a3) Calculer la concentration de la solution de $Na_2S_2O_3$.

Concentration en $Na_2S_2O_3$ (en $mol \cdot L^{-1}$) : ..... ***(4 chiffres après la virgule)***

Si le calcul n'est pas réalisé, utiliser une concentration en $Na_2S_2O_3$ égale à 0,0700 $mol \cdot L^{-1}$ pour la suite des calculs.

Partie b

Détermination du Ksp de $Ca(IO_3)_2$

1. Vous disposez du filtrat issu de la filtration d'une solution saturée en $Ca(IO_3)_2$ (Solution B).
2. Prélever à la pipette 5,00 mL de ce filtrat (solution B) et les introduire dans un erlenmeyer. Ajouter 10 mL de KI 10 % (w/v) and 10 mL de solution de HCl à 1 $mol \cdot L^{-1}$.
3. Titrer par $Na_2S_2O_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajouter ensuite 2 mL de solution d'empois d'amidon (**Starch solution 0.1% (w/v)**). La solution prend une teinte bleu foncé. Titrer ensuite soigneusement jusqu'à décoloration. Reporter le volume de solution de $Na_2S_2O_3$ consommé.

b1) Volume de solution de $Na_2S_2O_3$.

(Il n'est pas nécessaire de remplir entièrement le tableau)

	Titrage n°.		
	1	2	3
Valeur initialement lue sur la burette de $Na_2S_2O_3$ (en mL)			
Valeur finale lue sur la burette de $Na_2S_2O_3$ (en mL)			
Volume de solution de $Na_2S_2O_3$ consommé (en mL)			

Volume retenu (en mL) : V2 =

b2) Calculer la valeur de la concentration en IO_3^- dans la solution B.

Concentration en IO_3^- (en $mol \cdot L^{-1}$) : …… (donner le résultat avec 4 chiffres après la virgule)

b3) Calculer la valeur du Ksp de **$Ca(IO_3)_2$.**

Ksp de $Ca(IO_3)_2$ = …… (donner le résultat avec 3 chiffres significatifs)

Si le calcul de Ksp n'est pas réalisé, utiliser 7×10^{-7} comme valeur pour la suite des calculs.

Partie c

Détermination de la concentration inconnue d'une solution diluée de KIO_3

1. Vous disposez du filtrat issu de la filtration d'une solution saturée en $Ca(IO_3)_2$ dissous dans une solution diluée de KIO_3 de concentration inconnue (l'ensemble constitue la solution C).

2. Prélever à la pipette 5,00 mL du filtrat (solution C) et les introduire dans un erlenmeyer. Ajouter 10 mL de solution de KI à 10 % (w/v) et 10 mL de solution de HCl à 1 $mol\cdot L^{-1}$.

3. Titrer par $Na_2S_2O_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajouter ensuite 2 mL de solution d'empois d'amidon (**Starch solution 0.1% (w/v)**). La solution prend une teinte bleu foncé. Titrer ensuite soigneusement jusqu'à décoloration. Reporter le volume de solution de $Na_2S_2O_3$ consommé.

c1) Volume de solution de $Na_2S_2O_3$

(Il n'est pas nécessaire de remplir entièrement le tableau)

	Titrage n°.		
	1	2	3
Valeur initialement lue sur la burette de $Na_2S_2O_3$ (en mL)			
Valeur finale lue sur la burette de $Na_2S_2O_3$ (en mL)			
Volume de solution de $Na_2S_2O_3$ consommé (en mL)			

Volume retenu (en mL) V3 =

c2) Calculer la concentration en IO_3^- dans la solution C.

Concentration en IO_3^- (en $mol \cdot L^{-1}$) : …… (donner le résultat avec 4 chiffres après la virgule)

c3) Calculer la concentration inconnue de la solution diluée de KIO_3.

Concentration en KIO_3 (en $mol \cdot L^{-1}$) : …… (donner le résultat avec 4 chiffres après la virgule)

Épreuve pratique

Problème 2

Produits chimiques et équipement (problème 2)

I. Produits chimiques

Produits chimiques	Étiquette	Mentions de danger [a]
Pentan-3-one (M = 86,13 g·mol^{-1}), ~0,86 g[b] dans un pilulier	**A**	H225-H319-H335-H336
4-chlorobenzaldéhyde (M = 140,57 g·mol^{-1}), ~3,5 g[c] dans un pilulier	**B**	H302-H315-H319-H335
Éthanol, 200 mL dans une pissette	**Ethanol**	H225-H319
Solution aqueuse de **NaOH** à 2 mol·L^{-1}, 25 mL dans un flacon	**2N NaOH**	H290-H314

[a] Voir **page 33 pour la définition des mentions de danger**
[b] Il vous est demandé de peser le pilulier contenant la pentan-3-one juste avant son utilisation. La valeur exacte de la masse de pentan-3-one pourra être calculée à l'aide des informations indiquées sur l'étiquette du pilulier.
[c] La valeur exacte est indiquée sur l'étiquette.

II. Matériel et verrerie

Matériel commun	Quantité
Balance	12 par pièce
Pompe à vide	2 par paillasse
Seau de glace	1 par rangée (remplissage sur demande)
Matériel et verrerie individuels	**Quantité**
Agitateur magnétique chauffant avec sonde de température	1
Potence	1
Pinces et noix	2
Ballon de 100 mL	1
Éprouvette graduée de 25 mL	1
Éprouvette graduée de 50 mL	1
Réfrigérant à air	1
Cristallisoir, 250 mL	1
Erlenmeyer de 125 mL	2
Fiole à vide de 250 mL	1
Entonnoir Büchner de 25 mL	1
Verre de montre	1
Pipette Pasteur	5
Poire en caoutchouc	2
Joint pour fiole à vide	1
Valet en caoutchouc	1
Olive aimantée	1
Papier filtre	3 (dans un sachet zippé)
Spatule	1
Baguette en verre	1
Petite pince	1
Clip en plastique	1
Pissette (remplie d'EtOH)	1 (re-remplissage possible)
Gants en nitrile	2 (changer la taille si nécessaire)
Serviettes	2
Trombone	1
Poubelle "Waste Task 2", flacon en verre de 500 mL	1
Pilulier étiqueté "Student code" pour rendre le produit	1
Lunettes de sécurité	1

Problème 2	a			b	Total
	a1	a2	a3	b1	
Total	2	2	2	18	24
Note					

14% du total des points

Problème 2 : Construction d'un squelette carboné

Les structures des molécules organiques sont principalement fondées sur leur squelette carboné. La formation de liaisons carbone-carbone joue un rôle crucial dans l'élaboration de structures complexes à partir de réactifs plus petits. En ce sens, les transformations permettant de former efficacement des liaisons carbone-carbone sont particulièrement intéressantes. Dans l'expérience qui vous est proposée, vous allez transformer le 4-chlorobenzaldéhyde et la pentan-3-one disponibles commercialement en une structure plus complexe.

Remarques importantes:

- Il est possible de demander plus d'éthanol sans pénalité.
- Toutes les pesées nécessitent une vérification des superviseurs de laboratoire. Le superviseur devra signer sur la feuille-réponse de l'étudiant. Aucun point ne sera attribué pour une valeur non signée.
- Un total de 18 points sur cette partie sera attribué en fonction de la qualité et de la quantité de produit rendu. **Aucun point ne sera attribué à cette partie si le produit n'est pas rendu.**
- La qualité du produit sera testée *a posteriori* par les organisateurs à l'aide de la RMN ^{1}H et de la mesure de température de fusion.

Partie A

1. Ôter le parafilm entourant le pilulier qui contient la pentan-3-one (**A**) (Code Axxx, par exemple A305). Peser le pilulier avec les bouchons. Reporter la masse dans la question **a1** sur la feuille-réponse.
2. Installer un bain-marie à l'aide du cristallisoir de 250 mL rempli d'eau et le porter à 55 ± 2 °C. Introduire le trombone dans le bain-marie et mettre en route l'agitation de façon à homogénéiser la température du bain.

3. Vérifier qu'une olive aimantée se trouve dans le ballon de 100 mL. Transférer la pentan-3-one préalablement pesée (étiquetée **A**) et le 4-chlorobenzaldéhyde (étiqueté **B**) dans le ballon. Ajouter 50 mL d'éthanol au milieu réactionnel et agiter jusqu'à dissolution complète.

4. Prélever 15 mL de NaOH à 2 mol·L^{-1} (étiquetée **2N NaOH**) à l'éprouvette graduée et les introduire dans le milieu réactionnel. Attention à ne pas salir le col du ballon avec la solution de NaOH.

5. Installer le montage comme présenté **Figure 1**. Le ballon sera placé dans le bain-marie à 55 ± 2 °C. Fixer le réfrigérant à air avec un clip en plastique. Chauffer au bain-marie le mélange réactionnel sous agitation pendant 30 minutes.

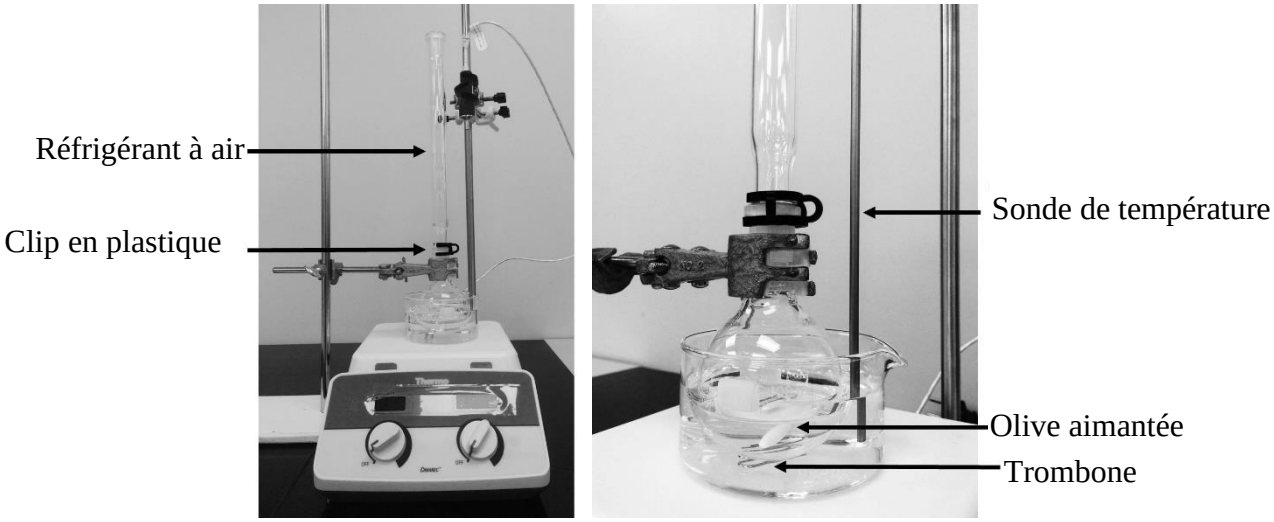


Figure 1 : Montage demandé pour le chauffage au bain-marie de la réaction.

6. Retirer le ballon du bain-marie. **(Attention ! Le ballon peut être chaud.)** Placer le ballon sur le valet en caoutchouc.

7. **(Important)** Débrancher la sonde de température de l'agitateur magnétique chauffant afin d'éviter une surchauffe de la plaque lors de la recristallisation. Après avoir débranché la sonde, appeler un superviseur, qui viendra vérifier, et lui remettre la sonde.

8. Préparer un bain de glace en remplaçant l'eau chaude du cristallisoir de 250 mL par de la glace et une petite quantité d'eau. Placer le ballon contenant le milieu réactionnel dans le bain de glace et laisser refroidir. Un précipité doit apparaître. (**Remarque :** si aucun précipité n'est apparu au bout de 5 minutes, on pourra utiliser la baguette en verre pour gratter la paroi du ballon afin de forcer la précipitation.)

9. Laisser le mélange réactionnel au froid pendant environ 20 minutes afin de poursuivre la précipitation.

10. Mettre en place le montage de filtration (**Figure 2**). Connecter la fiole à vide à la pompe. Installer l'entonnoir Büchner avec le joint en caoutchouc sur la fiole à vide. Disposer un papier filtre au centre de l'entonnoir. Filtrer le précipité obtenu sous pression réduite et laver le solide à l'aide de petits volumes d'éthanol refroidi. Laisser sécher sous flux d'air pendant 2 à 3 minutes.

I

Figure 2 : Montage demandé pour la filtration sous pression réduite.

11. Déconnecter le tuyau de vide (avant d'éteindre la pompe). Rapporter le matériel sur la paillasse et laisser les espaces communs en bon état. Transférer le produit brut depuis le filtre papier dans un erlenmeyer. **Veiller à ne pas gratter excessivement le papier filtre afin de ne pas contaminer le produit obtenu.** On pourra utiliser de l'éthanol pour rincer l'entonnoir Büchner.

12. Introduire de l'éthanol dans un autre erlenmeyer et le faire chauffer doucement sur la plaque chauffante (on règlera la plaque entre 100 et 120 °C). **Avant de chauffer, vérifier que la sonde de température est bien débranchée.**

13. Recristalliser le produit dans de l'éthanol chaud. Pour ce faire, suivre la procédure suivante :

    Ajouter un petit volume d'éthanol chaud dans l'erlenmeyer contenant le solide brut tout en agitant. Continuer l'addition d'éthanol chaud jusqu'à dissolution complète du solide en agitant à chaque addition. Pendant le processus de dissolution, garder l'erlenmeyer chaud en le laissant sur la plaque chauffante. **Attention, l'erlenmeyer peut être chaud !** Utiliser du papier essuie-tout ou les serviettes fournies pour tenir l'erlenmeyer lors du mélange. Une fois la dissolution complète, laisser l'erlenmeyer contenant le composé redissous sur la paillasse et laisser la solution refroidir à température ambiante à l'abri de turbulences éventuelles. Des cristaux devraient

apparaître. Si ce n'est pas le cas, utiliser la baguette en verre et gratter le fond de l'erlenmeyer pour induire la cristallisation. Placer le récipient dans un bain glace pour terminer la recristallisation.

14. Filtrer le produit recristallisé par filtration à pression réduite (*cf.* étape 10 pour le protocole de filtration sous pression réduite) et laver le produit avec de petits volumes d'éthanol refroidi. Laisser sécher sous flux d'air pendant 2 à 3 minutes. Déconnecter le vide. Laisser le produit purifié à l'air libre pendant au moins 15 minutes sur votre paillasse.

15. Peser le pilulier (sans bouchon) étiqueté « Student Code ». Reporter la valeur sur la feuille réponse (question a1).

16. Transférer le produit recristallisé dans le pilulier préalablement taré. Déterminer et reporter la masse de produit purifié sur la feuille réponse (question a1).

17. Compléter les informations sur l'étiquette du pilulier du produit. Placer le pilulier contenant le produit sur la paillasse. Le superviseur viendra chercher le pilulier et signera la feuille réponse après l'ordre d'arrêt de l'examen (signal « Stop »). Le candidat devra signer la feuille réponse (partie b) pour qu'elle soit notée. Une fois le document signé par le candidat et le superviseur, placer le pilulier dans un sachet zippé sur la paillasse.

Les objets suivants doivent être laissés sur la paillasse :

- la feuille réponse (ce dossier) placée dans son enveloppe de départ ;
- le pilulier étiqueté "Student Code" avec les informations complétées.

Le superviseur inscrira ici la référence des échantillons lorsqu'ils seront distribués aléatoirement.

Axxx (par exemple: A567) = Code du récipient contenant la pentan-3-one
Tare : Masse de l'ensemble (récipient + étiquette + bouchon) **avant** l'addition de la pentan-3-one

Bxxx (par exemple: B567) = Code du récipient contenant le 4-chlorobenzaldéhyde
Net : Masse de 4-chlorobenzaldéhyde

a1) Utiliser l'information fournie sur l'étiquette ainsi que les résultats expérimentaux pour les calculs. Noter tous les résultats dans le tableau ci-dessous.

Masse du pilulier contenant la pentan-3-one (avec bouchons) =_____

*La signature du superviseur est nécessaire pour la notation

Masse de pentan-3-one = _____

Masse de 4-chlorobenzaldéhyde (copié de l'étiquette) : _____

Masse du pilulier vide destiné à recevoir le produit (sans bouchon) :
_____

* La signature du superviseur est nécessaire pour la notation

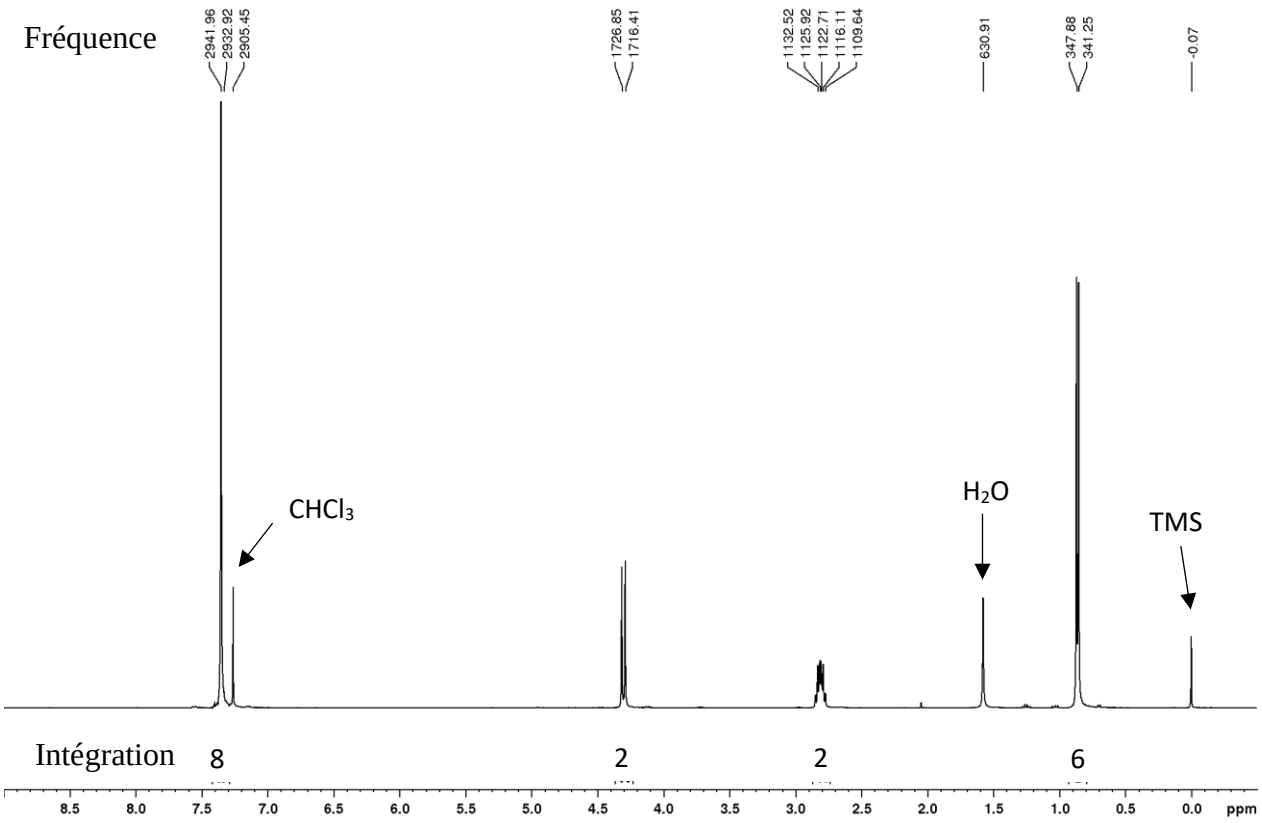
Masse du pilulier contenant le produit recristallisé (sans bouchon) :
_____

* La signature du superviseur est nécessaire pour la notation

Masse de produit recristallisé : _____

a2) Donner la structure de 4 composés aromatiques pouvant être formés lors de cette réaction. Ne pas tenir compte des stéréoisomères.

a3) Le spectre de RMN ^{1}H du produit formé est présenté ci-dessous (400 MHz, dans $CDCl_3$). En déduire la structure du produit.



L'intégration du spectre fait apparaître tous les protons présents dans la molécule.

Partie b

b1) Le produit rendu sera caractérisé et la note sera attribuée en fonction de la pureté du produit et du rendement de la réaction. Fournir l'information suivante concernant le produit obtenu :

État physique : ☐ Solide ☐ Liquide

Signature du superviseur : _____ (Signé à la remise du produit)

Signature du candidat : _____ (Signé à la remise du produit)

Mentions de danger et de prudence

H225	Liquide et vapeurs très inflammables.
H226	Liquide et vapeurs inflammables.
H272	Peut aggraver un incendie ; comburant.
H290	Peut être corrosif pour les métaux.
H300	Mortel en cas d'ingestion.
H301	Toxique en cas d'ingestion.
H302	Nocif en cas d'ingestion.
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
H315	Provoque une irritation cutanée.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux.
H330	Mortel par inhalation.
H335	Peut irriter les voies respiratoires.
H336	Peut provoquer somnolence ou vertiges.
H371	Risque présumé d'effets graves pour les organes.

Table de déplacements chimiques en RMN ^{1}H

Type d'Hydrogène (R = Alkyl, Ar = Aryl)	Déplacement chimique (ppm)	Type d'Hydrogène (R = Alkyl, Ar = Aryl)	Déplacement chimique (ppm)
$(CH_3)_4Si$	0 (par définition)		
RC**H**$_3$	0,9	RC**H**=O	9,5-10,1
RC**H**$_2$R	1,2-1,4	RCOO**H'**	10-13
R$_3$C**H**	1,4-1,7	RCOC**H**$_3$	2,1-2,3
RC**H**$_2$I	3,2-3,3	RCOC**H**$_2$R	2,2-2,6
RC**H**$_2$Br	3,4-3,5	RCOOC**H**$_3$	3,7-3,9
RC**H**$_2$Cl	3,6-3,8	RCOOC**H**$_2$R	4,1-4,7
RC**H**$_2$F	4,4-4,5	R$_2$C=CRC**H**R$_2$	1,6-2,6
RC**H**$_2$NH$_2$	2,3-2,9	R2C=C**H**$_2$	4,6-5,0
RC**H**$_2$OH	3,4-4,0	R$_2$C=C**H**R	5,0-5,7
RC**H**$_2$OR	3,3-4,0	RC≡C**H**	2,0-3,0
RC**H**$_2$CH$_2$OR	1,5-1,6	ArC**H**$_3$	2,2-2,5
R$_2$N**H**	0,5-5,0	ArC**H**$_2$R	2,3-2,8
RO**H**	0,5-6,0	Ar**H**	6,5-8,5

Classification périodique des éléments

Student Code FRA-1

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1.008																	2 **He** 4.003
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012											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											13 **Al** 26.98	14 **Si** 28.09	15 **P** 30.97	16 **S** 32.07	17 **Cl** 35.45	18 **Ar** 39.95
19 **K** 39.10	20 **Ca** 40.08	21 **Sc** 44.96	22 **Ti** 47.88	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** 65.39	31 **Ga** 69.72	32 **Ge** 72.61	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** (98)	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 **La** 138.9	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** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** (227)	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (263)	107 **Bh** (262)	108 **Hs** (265)	109 **Mt** (266)	110 **Ds** (281)	111 **Rg** (272)	112 **Cn** (285)	113 **Nh** (286)	114 **Fl** (289)	115 **Mc** (289)	116 **Lv** (293)	117 **Ts** (294)	118 **Og** (294)

58 **Ce** 140.1	59 **Pr** 140.9	60 **Nd** 144.2	61 **Pm** (145)	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
90 **Th** 232.0	91 **Pa** 231.0	92 **U** 238.0	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)