



## FINALE : Travaux Pratiques

Chères (chers) élèves,

Nous vous félicitons pour votre excellent résultat lors de la deuxième épreuve de l'Olympiade de chimie, ce qui vous permet, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "Travaux Pratiques". **Avant d'entamer cette épreuve, lisez attentivement ce qui suit.**

Vous trouverez ci-joint des informations autour de 3 problèmes, ainsi qu'un questionnaire. Vous disposez de **quatre heures** pour effectuer toutes les manipulations nécessaires et pour répondre aux questions posées dans le deuxième document. Pendant la durée entière de l'épreuve, **les consignes de sécurité** pour le travail au laboratoire sont à respecter scrupuleusement !

**Indiquez votre nom et votre lycée au début du questionnaire. Notez vos réponses uniquement sur les feuilles où figurent les questions.** Vous pouvez utiliser une calculatrice non programmable, mais vous ne devez être en possession d'aucun document personnel. Les deux dernières feuilles sont des feuilles de brouillon qui ne seront pas prises en considération pour l'évaluation.

Vous serez évalués sur base des **critères** suivants :

- La **précision des résultats** issus de vos manipulations pratiques.
- L'**exactitude de vos réponses** aux questions théoriques et de vos calculs.
- Votre **conduite au laboratoire** (respect des consignes de sécurité, emploi correct du matériel, démarche scientifique, ...)

Comme il était déjà indiqué lors de la demi-finale, la note finale se composera de vos résultats de la deuxième et de la troisième épreuve. Les lauréats seront annoncés lors d'une **cérémonie de remise des prix, le 16 mai 2019 à 17h00 à la Chambre de Commerce à Kirchberg**. Chaque participant de cette épreuve finale est invité à y participer avec ses parents ! Les 4 lauréats seront honorés avec des prix et ils formeront l'équipe luxembourgeoise pour la 51th IChO à Paris, du 21 au 30 juillet 2019 !

En vous souhaitant bon travail, nous vous prions de croire en nos meilleurs sentiments.  
Les organisateurs de l'Olympiade de Chimie



Haupt -

Haupt -

1	1,0 1H	Nebengruppen																10,8 5B	12,0 6C	14,0 7N	16,0 8O	19,0 9F	20,2 10Ne	
2	6,9 3Li	9,0 4Be																	27,0 13Al	28,1 14Si	31,0 15P	32,1 16S	35,5 17Cl	39,9 18Ar
3	23,0 11Na	24,3 12Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB					69,7 31Ga	72,6 32Ge	74,9 33As	79,0 34Se	79,9 35Br	83,8 36Kr		
4	39,1 19K	40,1 20Ca	45,0 21Sc	47,9 22Ti	50,9 23V	52,0 24Cr	54,9 25Mn	55,8 26Fe	58,9 27Co	58,7 28Ni	63,5 29Cu	65,4 30Zn					114,8 49In	118,7 50Sn	121,8 51Sb	127,6 52Te	126,9 53I	131,3 54Xe		
5	85,5 37Rb	87,6 38Sr	88,9 39Y	91,2 40Zr	92,9 41Nb	95,9 42Mo	99 43Tc	101,1 44Ru	102,9 45Rh	106,4 46Pd	107,9 47Ag	112,4 48Cd					204,4 81Tl	207,2 82Pb	209,0 83Bi	209 84Po	210 85At	222 86Rn		
6	132,9 55Cs	137,3 56Ba	57 bis 71 La-Lu	178,5 72Hf	180,9 73Ta	183,8 74W	186,2 75Re	190,2 76Os	192,2 77Ir	195,1 78Pt	197,0 79Au	200,6 80Hg					204,4 81Tl	207,2 82Pb	209,0 83Bi	209 84Po	210 85At	222 86Rn		
7	223 87Fr	226 88Ra	89 bis 103 Ac-Lr	261 104Rf	262 105Db	263 106Sg	262 107Bh	265 108Hs	268 109Mt	269 110Uun	272 111Uuu	277 112Uub					289 114Uuq	289		289		293 118Uuo		
Lanthanoide			138,9 57La	140,1 58Ce	140,9 59Pr	144,2 60Nd	147 61Pm	150,4 62Sm	152,0 63Eu	157,3 64Gd	158,9 65Tb	162,5 66Dy	164,9 67Ho	167,3 68Er	168,9 69Tm	173,0 70Yb	175,0 71Lu							
Actinoide			227 89Ac	232 90Th	231 91Pa	238 92U	237 93Np	244 94Pu	243 95Am	247 96Cm	247 97Bk	251 98Cf	252 99Es	257 100Fm	258 101Md	259 102No	260 103Lr							

## Règles de comportement dans un laboratoire de chimie

L'ordre et la propreté sont les conditions indispensables pour pouvoir manipuler correctement. Outre le fait que le respect de ces deux facteurs permet de limiter les risques d'erreurs de manipulations et, en conséquence d'accroître la sécurité, ils évitent aussi un gaspillage de temps, d'efforts et de produits chimiques.

La plupart des composés organiques sont inflammables et ceci d'autant plus facilement qu'ils sont volatils (éther, acétone, ...). Certains de ces composés peuvent donner lieu à des explosions si leur vapeur est mélangée en quantités suffisantes à l'air.

Il est obligatoire de respecter les règles suivantes :

- connaître le mode opératoire des expériences.
- porter toujours des lunettes de sécurité.
- porter toujours une blouse de laboratoire (coton).
- porter des chaussures fermées (pas des sandales).
- attacher les cheveux longs.
- laisser les passages (portes) libres.
- travailler en position stable.
- se laver les mains après chaque manipulation.
- signaler tout problème à un responsable des TP.
- manipuler les substances dégageant des vapeurs sous une hotte.

Il est interdit :

- de fumer, de boire, de manger, de faire des tests gustatifs.
- de courir.
- de manipuler une substance inflammable ou explosive près d'une flamme.
- de laisser des réactions sans surveillance
- de pipeter à la bouche.

Notez les symboles de danger utilisés sur les étiquettes de réactifs chimiques :





# Problème I : Iodométrie

Ce TP d'oxydoréduction se divise en deux parties:

- Partie 1: Dosage d'une solution de diiode.
- Partie 2: Applications: dosage de l'acide ascorbique dans des produits pharmaceutiques

## I. Généralités concernant les réactions redox

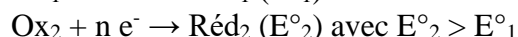
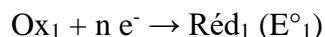
On peut considérer une réaction d'oxydo-réduction comme un transfert d'électrons d'une espèce chimique à une autre. Une OXYDATION est une perte d'électrons. Un OXYDANT fixe les électrons. Une REDUCTION est un gain d'électrons. Un REDUCTEUR cède les électrons.

Il en résulte qu'à chaque oxydant correspond un réducteur et inversement. Ils forment ensemble un couple redox, représenté généralement de la manière suivante :



$E^\circ$  est le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple. Plus  $E^\circ$  est négatif, plus le pouvoir réducteur du couple est élevé, et donc, plus celui-ci aura tendance à fournir des électrons. Inversement, plus  $E^\circ$  est positif et plus le pouvoir oxydant du couple est élevé, et donc, plus celui-ci aura tendance à fixer des électrons.

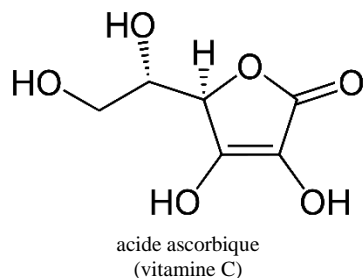
Les électrons n'existent pas à l'état libre. Pour qu'un oxydant puisse fixer les électrons il faut qu'il ait en face de lui un réducteur capable de lui en céder. On peut alors considérer les deux systèmes oxydo-réducteurs suivants :



En faisant le bilan :



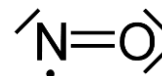
## II. Généralités concernant l'acide ascorbique



L'acide ascorbique est présent sous une forme énantiomériquement pure (acide L-ascorbique, « *vitamine C* ») dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais. La dose journalière recommandée est de 60 – 70 mg.

La fonction principale de l'acide ascorbique est celle d'un antioxydant. Il est globalement utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour empêcher la prolifération de bactéries qui pourraient dégrader le produit.

Dans le corps humain, il joue aussi un rôle important en tant que « *Scavenger* », donc de piègeur de radicaux libres. Les radicaux sont des espèces chimiques possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur la couche externe (ils se notent par un « point »). La présence d'un électron célibataire confère à ces molécules, la plupart du temps, une très grande réactivité.

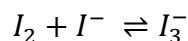


Exemple d'une  
espèce radicalaire:  
le monoxyde d'azote

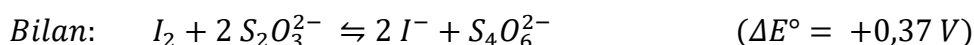
L'ion superoxyde  $\cdot O_2^-$  est un exemple pour un tel radical libre. Il s'agit d'un déchet métabolique toxique qui est produit naturellement dans toutes les cellules des êtres vivants respirant le dioxygène. Bien qu'instable en solution aqueuse, sa concentration stationnaire serait trop élevée pour la vie cellulaire sans un bon système de protection, dont, entre-autres, l'acide ascorbique.

### III. Généralités concernant l'iodométrie

Le diiode  $I_2$  est très utilisé en chimie analytique dans la détermination de concentrations de substances diverses. Le diiode  $I_2$  est très peu soluble dans l'eau pure. Afin d'augmenter sa solubilité dans l'eau, on confectionne une solution appelée "Lugol", qui est un mélange de diiode  $I_2$  et d'iodure de potassium KI, l'iodure de potassium étant mis en excès. Il se forme, au contact des molécules de diiode et de  $I^-$ , des anions triiodure  $I_3^-$  selon la réaction quasi quantitative :



C'est la formation de triiodure de potassium qui permet d'expliquer alors la forte solubilité du diiode en solution aqueuse. Par iodométrie, on entend l'ensemble des méthodes volumétriques basées sur le système redox :



L'oxydant  $I_2$  sera réduit à l'état d'iodure  $I^-$  par le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (sel fixateur) en solution aqueuse. Cette détermination permettra de remonter aux concentrations cherchées.

Etant donné que la fin du dosage est révélée par l'apparition ou la disparition du diiode (couleur brune), on pourrait, en principe, renoncer à l'usage d'un indicateur. Il y a pourtant lieu d'ajouter aux solutions à doser de l'empois d'amidon qui donne une couleur bleu-foncée plus facilement discernable en présence de diiode et qui est due à la formation d'un complexe diiode-amidon. Comme ce complexe ne libère pas totalement le diiode qui participe à sa formation, il est préférable d'ajouter l'empois d'amidon vers la fin du dosage quand la couleur brune du diiode commence à disparaître.

#### IV. Partie expérimentale

Remarque préliminaire : vous pouvez choisir de répéter votre dosage plusieurs fois si vous le jugez nécessaire.

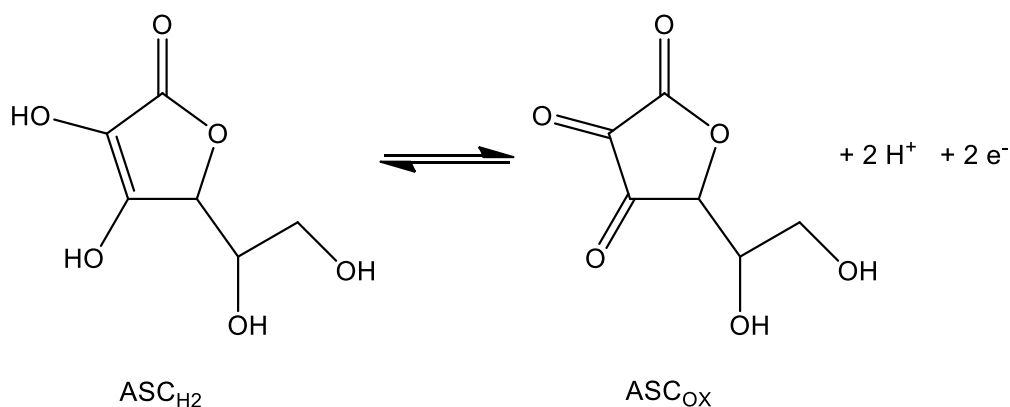
##### 1) Dosage d'une solution aqueuse de diiode par une solution de thiosulfate de sodium.

Placez dans la burette la solution aqueuse de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration égale à 0,05 M.

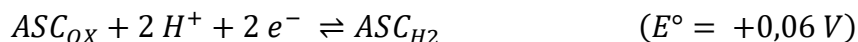
Placez dans un erlenmeyer 10 mL d'une solution aqueuse de "Lugol" (à l'aide d'une pipette) et 20 mL d'eau déminéralisée (à l'aide d'une éprouvette graduée). Ajoutez l'empois d'amidon vers la fin du dosage.

##### 2) Dosage de l'acide ascorbique dans des préparations pharmaceutiques.

La forme oxydée est l'acide déhydroascorbique.



Le potentiel redox de ce système est plus petit que celui du système diiode/iodure. On a alors la réaction :



Pour le dosage de l'acide ascorbique, on verse un volume exactement mesuré d'une solution de diiode 0,05 M en excès sur la prise de la solution de la vitamine C. La totalité de la vitamine C réagit avec une partie du diiode suivant la réaction indiquée en haut. Le diiode en excès est alors dosé par une solution de thiosulfate 0,05M. En combinant le bilan de la réaction redox entre le

diode et le thiosulfate avec le bilan de la réaction redox entre le diiode et l'acide ascorbique, on arrive à établir le rapport entre le thiosulfate et la vitamine C.

**Mode opératoire :**

*Pesez le comprimé, notez la masse. Broyez le comprimé dans un mortier. Reprenez un maximum de poudre dans une fiole de 100 mL tarée et pesez, notez la masse.*

*Dissolvez avec de l'eau déminéralisée. Agitez au moins 5 minutes jusqu'à dissolution complète des échantillons. Remplissez la fiole jusqu'au trait de jauge.*

*Filtrez 10 mL environ dans un tube à essai et jetez cette solution. Continuez la filtration avec un deuxième tube à essai (au moins 2 x 10 mL). Prélevez de ce filtrat 10 mL avec une pipette jaugée et transvasez dans un erlenmeyer de 200 mL. Ajoutez 25 mL d'une solution 0,05 M de diiode (titrisol !).*

*Dosez l'excès de diiode avec du thiosulfate 0,05M, ajoutez de l'empois d'amidon vers la fin du dosage.*



## Problème 2 : Analyse organique fonctionnelle

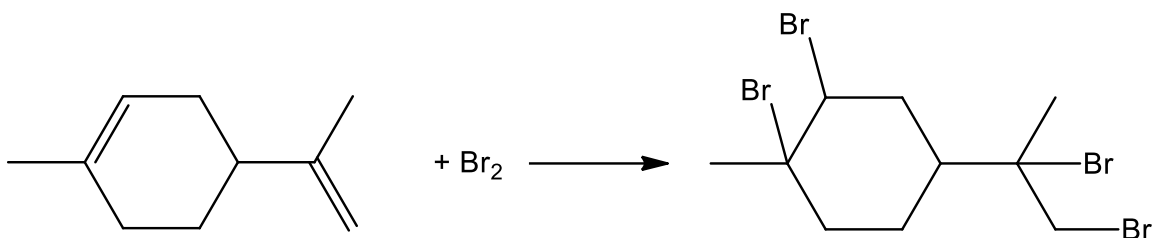
Il existe une grande panoplie de différents tests qui servent à identifier certaines fonctions chimiques au laboratoire. Comme vous n'avez pas assez de temps pour faire toutes ces analyses vous-mêmes, on vous a fourni les résultats et les spectres infrarouge, à partir desquelles vous devez identifier deux substances parmi les 16 molécules indiquées dans l'annexe.

### I. Brève description des tests dont vous avez obtenu les résultats :

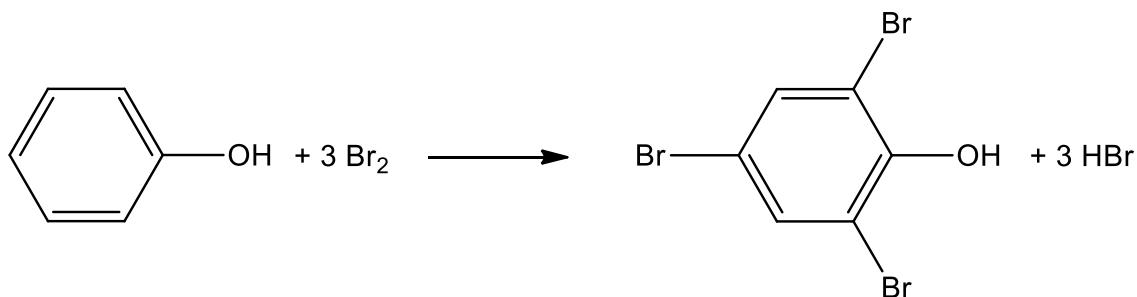
#### Test 1 : La présence des liaisons multiples: Réaction avec une solution de dibrome

La décoloration d'une solution de dibrome dans du chloroforme peut indiquer la présence d'une liaison multiple. La décoloration peut aussi résulter des réactions d'addition ou des réactions de substitution sur des phénols.

Exemple: Réaction d'addition de  $\text{Br}_2$  sur le limonène :



Exemple: Réaction de substitution de  $\text{Br}_2$  sur le phénol

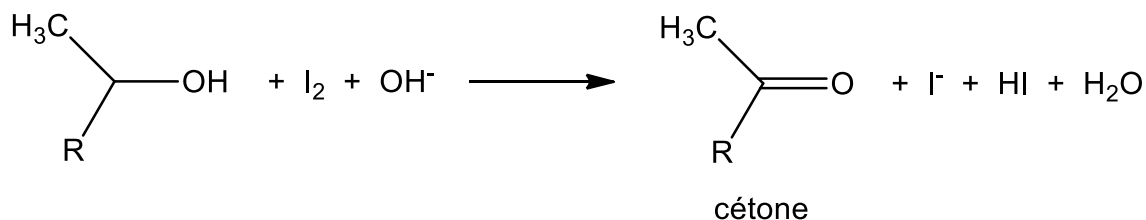


#### Test 2 : Réactions des aldéhydes et des cétones: action du diiode en milieu basique (test iodoforme)

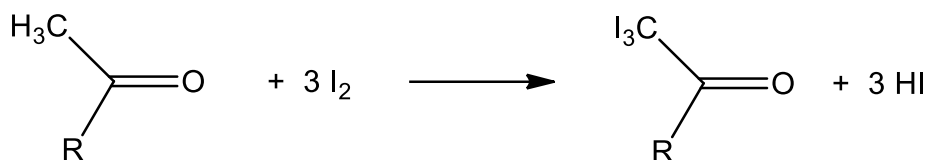
La formation d'iodoforme met en évidence la substitution sur un groupement méthyle voisin du carbonyle. Mais : les alcools secondaires réagissent aussi positivement à condition de former par oxydation une méthylcétone. Les substances suivantes donnent des tests positifs:

- les composés carbonylés du type  $\text{CH}_3\text{-CO-R}$  ou  $\text{R-CO-CH}_2\text{-CO-R}$ .
- les composés hydroxylés du type  $\text{CH}_3\text{-CHOH-R}$  et  $\text{R-CHOH-CH}_2\text{-CHOH-R}$ .

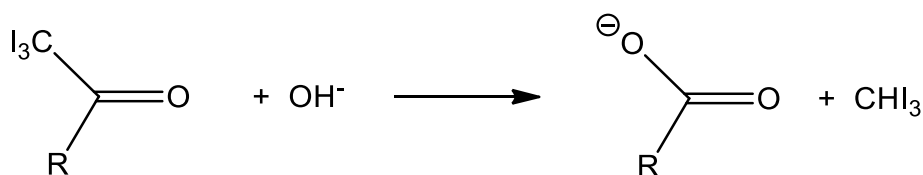
Oxydation d'un alcool secondaire par le diiode en milieu basique :



Substitution sur un composé carbonylé :



Formation d'iodoforme  $\text{CHI}_3$  :

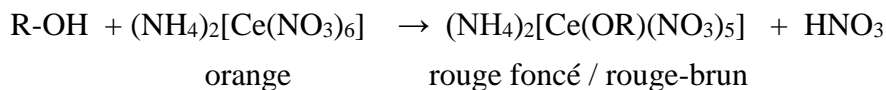


Le test iodoforme est positif si on observe la formation d'un précipité jaune de  $\text{CHI}_3$ .

Le test ne fonctionne pas pour les groupements méthyle voisin d'un carbonyle dans le contexte des acides carboxyliques, esters et amides.

### Test 3 : Réaction des alcools et des phénols avec le sel de cérium

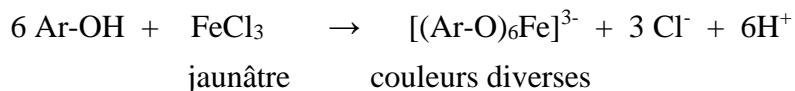
On peut mettre en évidence les alcools par la coloration rouge qu'ils donnent avec le nitrate de cérium (IV) ammoniacal. Lors de cette réaction un groupement nitro du complexe cérique est échangé par un groupement RO, ce qui entraîne la formation d'un complexe rouge  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{OR})(\text{NO}_3)_5]$ .



Les phénols donnent une réaction analogue. En solution aqueuse ils forment un précipité brun.

#### Test 4 : Détection des phénols avec FeCl<sub>3</sub>:

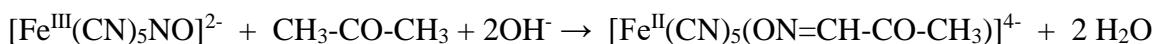
Les phénols donnent une coloration intensive avec une solution aqueuse de chlorure de fer(III). Cette couleur est due à la formation d'un complexe anionique où les électrons sont délocalisés à la fois sur l'atome de fer et sur le système insaturé.



(Ar = groupe aryle, donc un groupe fonctionnel qui dérive d'un hydrocarbure aromatique, p.ex. phényle)

#### Test 5 : Réactif de LEGAL pour la détection des aldéhydes et cétones

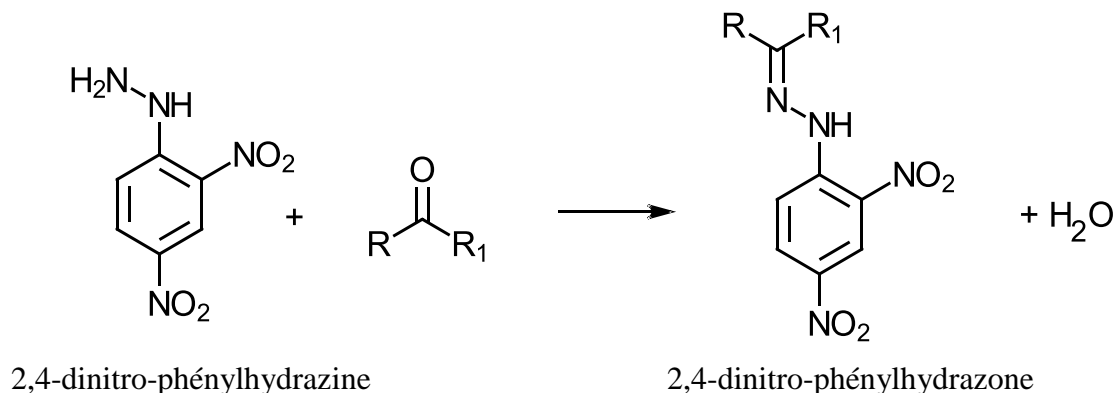
La réaction de l'acétone avec le nitroprussiate de Na en milieu basique (Réactif de Legal) produit l'isonitrosoacétone qui est fixé dans l'anion complexe. En même temps Fe<sup>3+</sup> est réduit à l'état de Fe<sup>2+</sup>.



Le test est positif si on observe une coloration rouge.

#### Test 6 : Détection d'aldéhydes et de cétones avec le réactif de BRADY

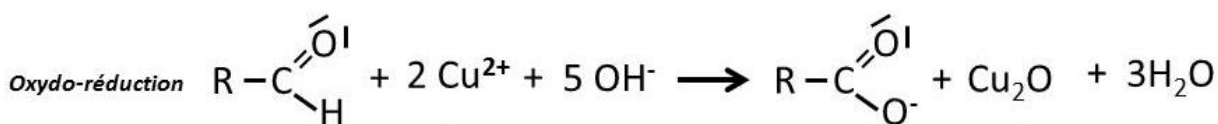
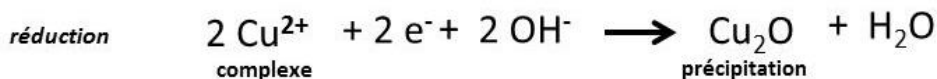
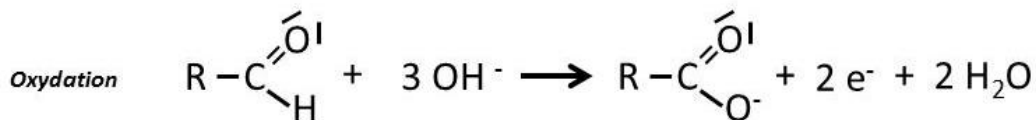
Entre le groupe carbonyle et la 2,4-dinitro-phénylhydrazine (réactif de Brady) il y a formation d'une 2,4-dinitro-phénylhydrazone. Les acides carboxyliques, les esters et les amides ne donnent pas de réaction.



Les phényhydrazones forment des précipités jaunes, oranges ou rouges et donnent donc des solutions opaques ayant ces couleurs.

### Test 7 : Test de FEHLING pour les aldéhydes

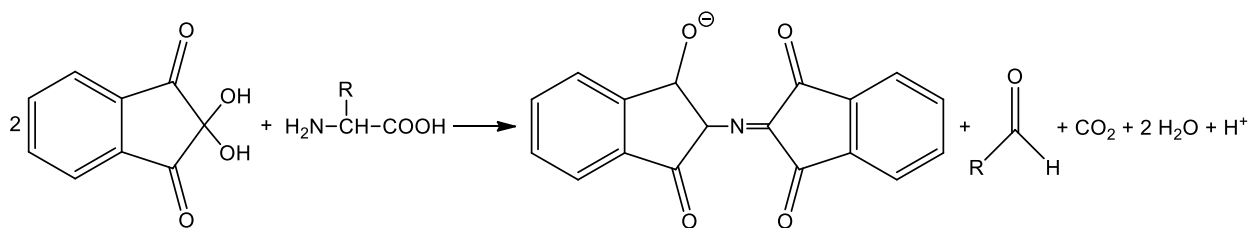
Cette réaction permet de différencier les cétones des aldéhydes qui eux sont plus réducteurs. Le « *Sel de Seignette* » (ion tartrate) sert de complexant et donne le complexe bleu de bis(tartrate) de  $\text{Cu}^{2+}$ .



Normalement les aldéhydes aromatiques ne donnent pas de réactions positives. Le test est positif s'il y a précipitation d'oxyde de cuivre I (rouge brique).

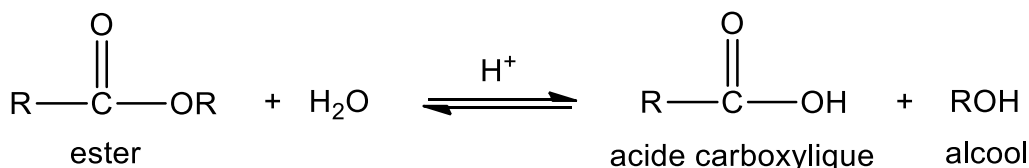
### Test 8 : Test à la ninhydrine pour les acides aminés et les amines primaires

Les acides  $\alpha$ -aminés et les amines primaires  $\text{R-NH}_2$  réagissent avec la ninhydrine en donnant un composé de couleur violette-bleue (parfois brune-rouge). A haute concentration la solution devient très foncée, presque noire.



### Test 9 : Rojahn test pour les esters.

Ce test utilise l'hydrolyse des esters sous l'action de la température. Après l'ajout de NaOH jusqu'à apparition de la couleur rose (pH légèrement basique) de l'indicateur phénolphthaléine également présent, l'échantillon est chauffé pendant quelques minutes. Sous ces conditions, les esters vont réagir et donner l'acide carboxylique et l'alcool correspondant. La formation de l'acide est montrée par la décoloration de l'indicateur phénolphthaléine.



## II. Spectroscopie Infrarouge

Pour obtenir des informations complémentaires, nous utilisons la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR). A cet effet, un échantillon est irradié en infrarouge et la proportion du rayonnement qui passe à travers l'échantillon est mesurée. Ainsi, si l'échantillon comporte des groupes IR-actifs, ils seront identifiés dans les spectres obtenus par des domaines de moindre intensité (des bandes d'absorption) de transmission.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

Cette technique fonctionne quasiment exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu de liaisons actives dans l'infrarouge et avec de hauts degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexes conduisent à plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexes.

Vous allez ignorer la région des empreintes digitales et seulement évaluer les signaux dans les régions au-dessus de  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Utilisez les informations dans les figures 1,2 et 3 pour vous aider à identifier les fonctions présentes dans votre substance inconnue.

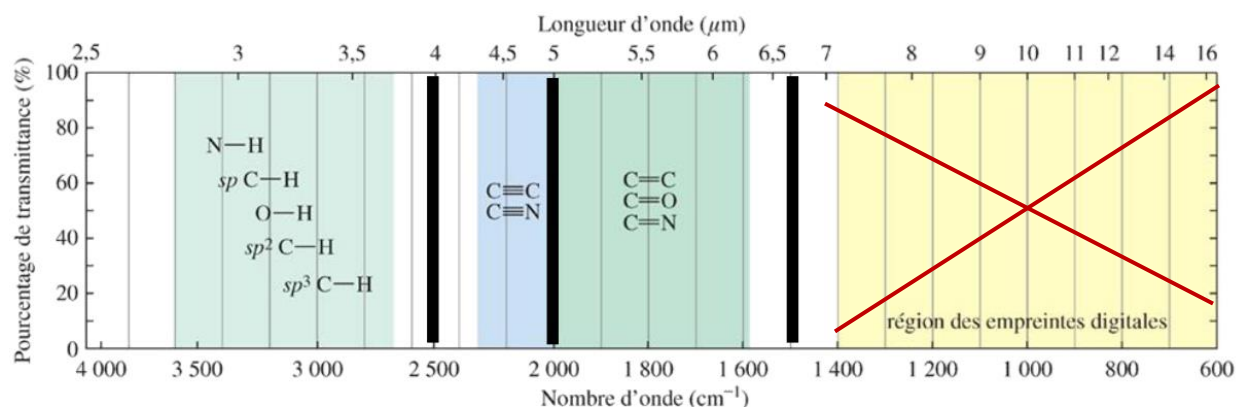


Figure 1: Régions principales du spectre infrarouge indiquant la localisation des signaux des liaisons doubles ( $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ), triples ( $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ) et des liaisons entre les atomes C, N, O et l'atome hydrogène (au-dessus de  $2500\text{ cm}^{-1}$ )

Notez aussi la localisation différente des signaux C-H pour les carbones dans un état d'hybridation  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  (figure 2)

Vibrations d'élongation carbone—hydrogène	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	~ 3 300
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	3 100-3 020
$\text{C}-\text{C}-\text{H}$	2 960-2 850

Figure 2: Nombre d'onde des liaisons C-H pour les carbones dans un état d'hybridation  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ .

### Fréquences d'élongation importantes en IR:


Type de liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\text{C}\equiv\text{N}$	2 260-2 220	moyenne
$\text{C}\equiv\text{C}$	2 260-2 100	moyenne à faible
$\text{C}=\text{C}$	1 680-1 600	moyenne
$\text{C}=\text{N}$	1 650-1 550	moyenne
	~1 600 et ~1 500-1 430	forte à faible
$\text{C}=\text{O}$	1 780-1 650	forte
$\text{C}-\text{O}$	1 250-1 050	forte
$\text{C}-\text{N}$	1 230-1 020	moyenne
$\text{O}-\text{H}$ (alcool)	3 650-3 200	forte et large
$\text{O}-\text{H}$ (acide carboxylique)	3 300-2 500	forte et très large
$\text{N}-\text{H}$	3 500-3 300	moyenne et large
$\text{C}-\text{H}$	3 300-2 700	moyenne

Figure 3: Nombre d'onde des vibrations d'élongation en IR. On vous recommande fortement de ne pas considérer les signaux qui apparaissent en-dessous de 1500 cm<sup>-1</sup> parce que les spectres sont très complexes dans cette région et ceci peut vous induire en erreur.

## Problème 3 : Identification de substances

Vous disposez de cinq fioles (marquées A, B, C, D et E) qui peuvent contenir des solutions 0,5 M de chlorure de calcium, carbonate de sodium, chlorure de sodium, hydroxyde de sodium et acide sulfurique.

Déterminez quelle solution se trouve dans quelle fiole. Utilisez uniquement le matériel fourni pour ce problème.