

D. Bauer R. Rosset

**Les travaux
pratiques
de chimie
aux concours des
grandes écoles
scientifiques**

Mathématiques supérieures et
Mathématiques spéciales
Met M', P et P'



MASSON

LES TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

AUX CONCOURS DES GRANDES ÉCOLES SCIENTIFIQUES
(Mathématiques supérieures et Mathématiques spéciales M et M', P et P')

par

Denise BAUER

Ingénieur E.P.C.I., Docteur ès-Sciences
Professeur à l'Université
Pierre et Marie Curie de Paris
Examineur
au concours « CHIMIE-CENTRE »

Robert ROSSET

Ingénieur E.P.C.I., Docteur ès-Sciences
Professeur à l'École Supérieure
de Physique et de Chimie Industrielles
de Paris et à l'E.N.S.T.A.
Examineur
au concours « CHIMIE-CENTRE »

avec la collaboration de

Claude COLIN

Ingénieur E.P.C.I., Docteur ès-Sciences
Maître-assistant à l'E.S.P.C.I.
Examineur
au concours « CHIMIE-CENTRE »

Alain JARDY

Ingénieur C.N.A.M.
Maître-assistant à l'E.S.P.C.I.
Examineur
au concours « CHIMIE-CENTRE »

MASSON

Paris New York Barcelone Milan

1978

MASSON S.A. 120 Bd Saint-Germain, 75280 Paris Cedex 06
MASSON PUBLISHING U.S.A. Inc. 14 East 60th Street, New York, N.Y. 10022
TORAY-MASSON S.A. Balmes 151, Barcelona 8
MASSON ITALIA EDITORI S.p.A. Via Giovanni Pascoli 55, 20133 Milano

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les "copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective" et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, "toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite" (alinéa 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© *Masson, Paris, 1978*

ISBN : 2-225-49863-6

Imprimé en France

CHEZ LE MÊME ÉDITEUR

Des mêmes auteurs :

LE PROBLÈME DE CHIMIE, aux concours des Grandes Ecoles scientifiques (Mathématiques supérieures et Mathématiques spéciales M et M', P et P'). 1977, 192 pages.

CHIMIE. Classes de mathématiques spéciales M et M', par M. BURIE et A. DUBOIS-SALMON. *Collection M. Joyal et P. Provost*. 1974, 416 pages, 127 figures.

CHIMIE MOLÉCULAIRE MINÉRALE, classes de mathématiques P et P', par A. DUBOIS-SALMON avec la collaboration de M. BURIE. *Collection M. Joyal et P. Provost*. 1976, 272 pages, 122 figures.

CHIMIE DE L'ÉTAT SOLIDE, classes de mathématiques P et P', par A. DUBOIS-SALMON avec la collaboration de M. BURIE (sous presse).

CHIMIE DES SOLUTIONS. Classes de mathématiques P et P', par A. DUBOIS-SALMON avec la collaboration de M. BURIE. 1977, 280 pages, 103 figures.

CHIMIE GÉNÉRALE. Mathématiques supérieures (programmes 1964), par P. PROVOST. 1968, 364 pages, 165 figures.

Collection "Comprendre et appliquer". Coordonnateur : G. GERMAIN.

COMPRENDRE ET APPLIQUER LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE, par G. GERMAIN, M. NOTIN et H. DEMANGE.

Tome I. *Principes, loi d'action de masse*. 1976, 80 pages, 11 figures, 1 encart.

Tome II. *Potentiel chimique. Electrochimie, équilibre entre phases (en préparation)*.

COMPRENDRE ET APPLIQUER LES ÉQUILIBRES EN SOLUTION, par G. GERMAIN R. MARI et collaborateurs. 1976, 68 pages.

COMPRENDRE ET APPLIQUER LA CINÉTIQUE CHIMIQUE, par G. GERMAIN et R. MARI (en préparation).

ABRÉGÉ DE CHIMIE

Tome I. *Chimie générale*, par G. GERMAIN, R. MARI avec la collaboration de D. BURNEL. 1977, 2^e édition revue et augmentée, 288 pages, 62 figures.

Tome II. *Chimie organique*, par V. LOPPINET, G. GERMAIN et R. MARI. Cours, 300 exercices, 100 tests. 1975, 368 pages avec figures.

Table des matières

	pages
Avant-propos	1
METHODES INSTRUMENTALES	
Méthodes de dosages volumétriques : généralités	7
pH-métrie : titrage de l'acide malonique par une base forte	15
Titrage volumétrique du Fe (II) par le dichromate. Utilisation d'un indicateur d'oxydo-réduction	27
Dosage d'un mélange d'iodure et de chlorure par l'argent (I). Titrage potentiométrique à une électrode indicatrice d'argent	37
Spectrophotométrie par absorption. Dosage d'une solution de phénantroline-1,10 ferreuse	47
Cinétique chimique : pouvoir réducteur des sucres	57
PROPRIETES QUALITATIVES DES IONS EN SOLUTION AQUEUSE	
Généralités	69
Essais	77
CHIMIE ORGANIQUE	
Synthèse et hydrolyse du benzanilide. Caractérisation des fonctions acide carboxylique et amine	115
Synthèse de la p-méthylacétophénone par réaction de Friedel et Crafts	127

Avant-propos

L'introduction de travaux pratiques de physique et de chimie dans les nouveaux programmes des classes de Mathématiques supérieures et de Mathématiques spéciales est, à coup sûr, l'une des innovations majeures qui ont marqué les concours des grandes écoles scientifiques depuis 1974.

L'importance accordée aux mathématiques dans les classes préparatoires est telle en effet, que l'on a souvent critiqué la théorisation excessive de l'enseignement, de sorte que les travaux pratiques sont apparus comme un antidote à cet état d'esprit et les directions des écoles d'ingénieurs se sont réjouies de cette évolution.

Il est un fait que le futur ingénieur aura en général à se préoccuper de problèmes concrets et l'initiation aux techniques expérimentales est un élément de base de la formation qu'il doit recevoir. Il était normal, enfin, de s'assurer que les candidats étaient aptes au travail en laboratoire.

Pourtant les problèmes rencontrés pour dispenser cet enseignement n'ont pas manqué, ne serait-ce que parce que les travaux pratiques viennent se rajouter à des programmes dont on sait combien ils sont ambitieux. Il a fallu d'autre part résoudre dans les lycées de délicats problèmes d'équipement et d'encadrement.

Nous eûmes la charge, en 1974, "d'inventer" et d'organiser les épreuves de travaux pratiques à l'un des concours aux grandes écoles scientifiques et ces fonctions nous ont amenés à réfléchir aux difficultés rencontrées par les candidats, d'où cet ouvrage qui se veut à la fois une initiation aux techniques expérimentales de la chimie et un recueil de travaux pratiques tels qu'ils se présentent dans les concours.

Il est utile de décrire ici comment se déroule en général une épreuve de travaux pratiques. Il ne saurait être question de demander simplement au candidat de suivre un mode opératoire plus ou moins détaillé. Ce type d'épreuve n'aurait aucun intérêt pour sélectionner de futurs ingénieurs. Mais il ne faut pas pour autant transformer cette épreuve en la résolution d'un nouveau problème de chimie de sorte qu'un équilibre doit exister entre la partie théorique de la manipulation et son exécution proprement dite.

Au concours Chimie-Centre, l'épreuve de travaux pratiques qui dure 3 heures 30, comporte trois parties :

- une partie théorique où sont posées un certain nombre de questions sur la manipulation considérée. Par exemple, dans le cas du tracé au pH-mètre de la courbe de neutralisation d'un acide par une base, on demandera au candidat le calcul de la courbe de titrage au moyen des formules simplifiées, les méthodes de détermination des constantes d'acidité, etc., de manière à le préparer à la manipulation ultérieure ;

- une partie expérimentale où le candidat met en oeuvre la manipulation. Il ne faudrait pas ici pénaliser le candidat qui n'a pas su traiter correctement la partie théorique de sorte que les résultats de celle-ci sont commentés au candidat en temps utile par les examinateurs. Dans tous les cas, le candidat n'aborde donc le travail expérimental que lorsqu'il a assimilé la partie théorique.

Par ailleurs, contrairement à une opinion répandue dans les classes préparatoires, les modes opératoires précis sont fournis aux candidats. Il serait en effet absurde d'apprendre par coeur des modes opératoires. De même sont fournies des notices succinctes des appareils mis à la disposition des candidats, ces appareils étant en général différents de ceux avec lesquels ils ont pu manipuler dans les classes préparatoires.

- Enfin l'épreuve comporte en général une série d'essais qualitatifs permettant de juger les connaissances des candidats sur les propriétés chimiques des ions en solution. L'esprit de cette épreuve est largement détaillé p.69 de sorte que nous n'insisterons pas plus ici.

On trouvera dans chaque manipulation proposée une partie théorique avec une série de questions dont nous donnerons les solutions très détaillées. Comme dans le précédent ouvrage *, nous avons accompagné ces solutions de nombreux commentaires et remarques, que nous recommandons de ne pas négliger car ils apportent des précisions essentielles à la compréhension des modes opératoires. Ceux-ci sont également décrits d'une manière très complète et nous les avons fait suivre le plus souvent des courbes expérimentales obtenues. Nous donnons également, à l'intention des professeurs responsables des travaux pratiques, la liste du matériel et des réactifs nécessaires.

L'intérêt des candidats est d'accorder une attention suffisante aux travaux pratiques dans les classes préparatoires, non seulement pour être

* *Le Problème de Chimie aux concours des grandes écoles scientifiques, par D. BAUER et R. ROSSET, Masson, Paris, 1977.*

bien préparés aux épreuves des concours, mais aussi parce que ces manipulations, si elles ont été bien assimilées, sont d'une aide considérable pour la compréhension de nombreuses parties du cours parmi les plus délicates telles que les calculs de la chimie des solutions sur lesquels tant de problèmes de l'écrit sont fondés.

Disons pour terminer que nous accueillerons avec reconnaissance les critiques ou les suggestions que l'on voudra bien nous adresser.

Paris, Janvier 1978

* * *

Nos remerciements vont à nouveau à Madame France GUILBERT qui a dactylographié notre manuscrit avec le soin qui lui est coutumier, à Monsieur Jacques SAULNIER, dont la collaboration pour la mise au point des essais qualitatifs sur les propriétés des ions en solution nous a été très précieuse, enfin à Mademoiselle Monique RABY qui a vérifié minutieusement les modes opératoires proposés et à laquelle nous devons aussi l'exécution des illustrations de cet ouvrage.

* * *

Méthodes instrumentales

Méthodes de dosages volumétriques

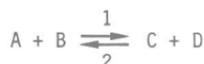
Spectrophotométrie par absorption

Cinétique chimique

Méthodes de dosages volumétriques

Généralités

Pour connaître la concentration d'un composé A en solution, on a recours le plus souvent à une réaction de titrage du type :



Cette réaction doit être quantitative dans le sens 1 et se prêter au repérage du point équivalent qui correspond par définition à l'addition de la quantité de B exactement équivalente à la quantité de A présente initialement (proportions stoechiométriques).

Pour repérer le point équivalent, on peut :

- tracer la courbe de titrage en utilisant une méthode instrumentale (potentiométrie, conductimétrie, etc.) qui permet de suivre tout au long du titrage les variations d'une grandeur fonction d'une au moins des concentrations des espèces en solution. Le point équivalent se manifeste par un "accident" caractéristique sur la courbe de titrage, par exemple variation rapide du potentiel, etc.
- la courbe de titrage étant connue expérimentalement ou par le calcul, utiliser le virage d'un indicateur coloré convenablement choisi. Celui-ci peut être un indicateur de pH, un indicateur d'oxydo-réduction, ou un indicateur de concentration d'ions.

Principe d'un titrage potentiométrique

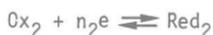
On suit au cours de la réaction :



les variations du potentiel d'oxydo-réduction de la solution. En pratique, on mesure la différence de potentiel entre une électrode dite indicatrice dont le potentiel varie en fonction des concentrations des espèces en solution, et une électrode dont le potentiel est constant, dite électrode de référence. Deux cas peuvent se présenter :

La réaction est une réaction d'oxydo-réduction

Soient les couples oxydo-réducteurs :



et considérons la réaction d'oxydation de Red_2 par Ox_1 :



Le potentiel de la solution est donné par la relation de Nernst :

$$E = E_1 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{|\text{Ox}_1|}{|\text{Red}_1|} = E_2 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{|\text{Ox}_2|}{|\text{Red}_2|}$$

Pour mesurer ce potentiel, tout conducteur électronique inattaquable peut être utilisé. On choisit en général le platine.

La réaction du titrage n'est pas une réaction d'oxydo-réduction

On peut cependant effectuer un titrage potentiométrique si l'on connaît une électrode indicatrice de la concentration d'un ion intervenant dans la réaction.

Par exemple, pour suivre la réaction de précipitation :



on peut utiliser une électrode d'argent, indicatrice de la concentration des ions Ag^+ dans la solution.

En effet, cette électrode prend un potentiel donné par la relation de Nernst appliquée au système :



soit :

$$E = E_0 + 0,06 \log |\text{Ag}^+|$$

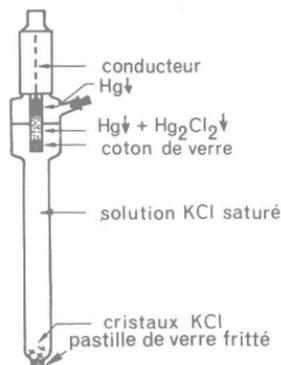
Electrodes indicatrices

L'électrode de platine convient pour de nombreuses réactions d'oxydo-réduction.

L'électrode d'argent est indicatrice de la concentration des ions Ag^+ mais aussi de celle des anions donnant avec Ag^+ des sels peu solubles : Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , ...

L'électrode de verre indique la concentration des ions H^+ . Son potentiel est un potentiel de membrane : l'électrode de verre contient une solution dont le pH est connu (pH_1) ; lorsqu'elle est immergée dans une solution de pH_2 inconnu, il s'établit entre les deux faces de la paroi de verre une différence de potentiel :

$$\Delta E = \beta (\text{pH}_1 - \text{pH}_2) \quad (\text{cf. pages 23-24})$$

Electrodes de référence

En solution aqueuse on utilise le plus souvent l'électrode au calomel et au chlorure de potassium saturé (ECS). Elle est constituée de mercure au contact de chlorure mercurieux Hg₂Cl₂ (calomel) et d'une solution saturée de chlorure de potassium. Le système oxydo-réducteur mis en jeu est :



Son potentiel est donné par :

$$E = E_0 + 0,03 \log |\text{Hg}_2^{2+}|$$

Le calomel est peu soluble ($|\text{Hg}_2^{2+}||\text{Cl}^-|^2 = 10^{-17,9}$). Si $|\text{Cl}^-|$ est constant en présence de chlorure de potassium saturé, $|\text{Hg}_2^{2+}|$ l'est aussi et E prend la valeur constante 0,25 V par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène (ENH).

On utilise également comme électrode de référence un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent et plongeant dans une solution de chlorure de potassium de concentration constante. Le chlorure d'argent est peu soluble ($|\text{Ag}^+||\text{Cl}^-| = 10^{-9,5}$) ; en présence d'une concentration constante de chlorure, le fil d'argent prend le potentiel constant :

$$E = E_0 + 0,06 \log |\text{Ag}^+|$$

L'électrode de référence peut soit plonger dans la solution à titrer dont elle est séparée par une pastille de verre fritté ou par un fil d'amiante, soit plonger dans une autre solution reliée à la solution à titrer par un pont salin (conducteur ionique).

Des électrodes "doubles" sont commercialisées : sous un habillage unique elles comportent une électrode indicatrice et une électrode de référence (par exemple électrode de verre et électrode de référence Ag/AgCl). Elles sont déconseillées pour des raisons pédagogiques *.

* On trouvera dans le rapport du concours commun CHIMIE-CENTRE 1975 :
 "Trop de candidats tentent les mesures de potentiel ou de pH avec une seule électrode (influence néfaste des électrodes combinées), méconnaissant l'électrode de référence ou encore avec deux électrodes, mais en circuit ouvert".

Millivoltmètre

Cet appareil est destiné à mesurer des différences de potentiel de quelques millivolts à quelques volts. Dans le cas de la potentiométrie, il s'agit de la mesure de la force électromotrice entre deux électrodes, qui ne se confond avec la différence de potentiel aux bornes que si le système ne débite pas. Cette condition est réalisée avec les appareils modernes qui possèdent une impédance d'entrée très élevée (en pratique supérieure à $10^{12} \Omega$).

Pour les mesures courantes, l'appareil est utilisé en millivoltmètre à déviation et à lecture directe. Un commutateur de gammes permet de choisir la sensibilité convenable.

Pour les mesures précises, on oppose à la tension E, appliquée aux bornes d'entrée, la tension e délivrée par un décaleur d'origine (dont l'étalonnage s'effectue par rapport à une pile étalon) : la résultante (E - e) est lue directement sur le cadran du millivoltmètre, réglé sur la gamme de mesure la plus sensible. Le décaleur d'origine peut être un appareil annexe ; il peut aussi être incorporé au millivoltmètre. Il existe également des millivoltmètres à affichage numérique.

pH-mètre

Un pH-mètre est un millivoltmètre particulier gradué directement en pH (cf. page 24).

Verrerie graduée utilisée en volumétrie

On utilise pour les mesures de volumes des appareils de verrerie gradués : fioles jaugées, pipettes, burettes.

Fioles jaugées (Fig. 1-a)

Elles sont utilisées pour la préparation des solutions titrées ou pour faire des dilutions dans un rapport connu. L'étalonnage des fioles jaugées est fait de telle façon qu'elles contiennent un volume déterminé de liquide ; mais on ne peut pas s'en servir pour délivrer un volume connu, car on commet alors une erreur égale à la quantité de liquide qui reste adhérente aux parois.

Il n'est pas nécessaire de sécher une fiole après nettoyage et rinçage si elle est destinée à préparer une solution aqueuse.

Lorsque l'on ajuste le niveau du liquide, c'est le bord inférieur du ménisque qui doit être vu tangent au trait de repère.

On vend des fioles jaugées étalonnées dont la capacité est garantie à 0,1% près. Bien que jaugées en général à la température de 20 °C, elles peuvent être utilisées sans erreur appréciable à des températures un peu différentes, le coefficient de dilatation du verre borosilicaté étant de $4.10^{-6} K^{-1}$.

Pour homogénéiser le liquide contenu dans une fiole jaugée (après ajustement au trait de repère), on doit la retourner sept fois de suite.

Pipettes et burettes :

Ces instruments sont étalonnés de telle façon que c'est le volume de liquide délivré qui est défini. Pour que ce volume soit effectivement constant, il faut que l'écoulement du liquide se produise dans des conditions bien déterminées afin que le film liquide qui reste adhérent aux parois soit toujours identique à lui-même.

De même que pour les fioles jaugées, il existe des pipettes et des burettes vendues avec certificat d'étalonnage et comportant une erreur inférieure à 0,2 %.

Burettes :

Les macroburettes ont généralement un volume utile de 50 ml, gradué en 0,1 ml ; les gouttes ont un volume de 0,05 ml environ. On utilise aussi des burettes de 25, 15 et 10 ml, à pointe fine, graduées en 0,05 ml, et donnant des gouttes de 0,025 ml.

Les semi-microburettes, d'un volume utile de 1 à 10 ml, sont graduées en 0,01 ml (jusqu'à 3 ml) ou 0,02 ml (5 à 10 ml). Construites avec du tube de verre de faible section intérieure, elles comportent un tube latéral pour le remplissage (fig.1-b).

Les burettes du commerce comportent soit un robinet en verre (qui doit être graissé pour assurer l'étanchéité ; le robinet est alors en général à droite et il est manoeuvré de la main gauche, ce qui applique le robinet sur son boisseau), soit un robinet à boisseau mais en matière plastique, PTFE par exemple, qui n'a pas besoin d'être graissé, soit encore un robinet en matière plastique à membrane (cf. par exemple le robinet VERPLAST des Ets VERREFER, fig.1-c), ce qui évite la graisse et permet un réglage doux et progressif grâce à la vis micrométrique.

Remarque.-

Le programme des concours porte la mention "microburette". En fait, il s'agit de ce que nous avons appelé plus haut "semi-microburette" (volumes de 1 à 10 ml). Le terme de microburette est généralement réservé aux dispositifs permettant de délivrer de très faibles volumes. Il s'agit par exemple de seringues où l'écoulement du liquide est contrôlé par les déplacements

d'un piston commandé par exemple par une vis micrométrique de précision, ou encore par un moteur pas-à-pas et commande électronique. On peut délivrer ainsi des volumes aussi petits que $0,1 \mu\text{l}$. On parle alors d'ultramicroburette. A notre avis, l'emploi de ces dispositifs est hors programme.

Utilisation des macroburettes :

Les burettes ont été étalonnées à 20°C et avec de l'eau pure ; cependant des solutions aqueuses diluées conduisent à des erreurs négligeables.

En outre, il est nécessaire d'attendre 30 secondes après la fin de l'écoulement pour faire la lecture. Le volume du film de liquide qui subsiste sur les parois de la burette est alors suffisamment petit et ses variations suffisamment faibles en fonction des temps d'écoulement pour avoir un effet négligeable sur le volume délivré.

La lecture du volume sur les burettes doit être effectuée avec soin pour éviter les erreurs de parallaxe. C'est la partie inférieure du ménisque qui doit être prise en considération. Dans le cas de liquides trop opaques (iode, permanganate) pour permettre la lecture sur le point le plus bas du ménisque, la lecture est faite sur le bord supérieur ; la précision est toutefois moins bonne.

Avant un titrage, la burette doit être rincée trois fois, le robinet ouvert, avec quelques ml de la solution à utiliser, en mouillant chaque fois toute la surface intérieure de la burette et en laissant écouler complètement le liquide.

Pipettes :

Là encore, les volumes de liquide délivrés ne sont constants que si les conditions de l'écoulement sont bien définies ; c'est pourquoi on n'emploie plus actuellement que les pipettes à un trait (Fig. 1-d).

La pipette est remplie par aspiration à quelques mm au-dessus du trait repère. Après ajustage du ménisque sur le trait repère et après avoir retiré la fraction de goutte en excès par contact de la pointe avec la paroi de verre d'un récipient, laisser le liquide s'écouler librement (c'est à dire sans le freiner avec le doigt, ni l'accélérer en soufflant) jusqu'à l'immobilisation du ménisque dans la pointe d'écoulement, la pipette étant en position verticale et l'extrémité de la pointe en contact avec la paroi intérieure, légèrement inclinée, du récipient qui reçoit le liquide. Attendre trois secondes après la fin de l'écoulement avant de retirer la pipette. On ne doit pas souffler dans le récipient la petite quantité de liquide qui reste dans la partie capillaire.