L'Act. Chim. (E) 1996,6, 38-51

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 6 : Médicaments (B : aspect expérimental)

Le paracétamol

I – Documentation

I.1 - Référence : concours national 1990.
I.2 - Utilisation : manipulation pour classes de terminale scientifique.
I.3 - Index : amide, chromatographie, dosage redox.
I.4 - Prolongements : synthèse de l'aspirine (voir Recueil n° 1).

II – Étude du paracétamol (para-acétylaminophénol)

Le paracétamol se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. En revanche, il est dépourvu d'action anti-inflammatoire et ne présente pas les contre-indications de l'aspirine.

La première partie sera consacrée à la préparation du paracétamol et la seconde partie, au dosage de la quantité de paracétamol contenue dans un comprimé de Doliprane.

II.1 - Précautions à prendre lors de l'emploi de certains réactifs

Le *para*-aminophénol est un produit nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

L'acide éthanoïque (acide acétique) et l'anhydride éthanoïque (anhydride acétique) sont tous deux corrosifs (ils provoquent des brûlures) et sont inflammables (voir étiquettes).

II.2 - Données numériques

Masses molaires :	C	H	O	N	
	12	1	16	14	$g.mol^{-1}$

Potentiels standard apparent en milieu sulfurique :

couple Ce^{4+}/Ce^{3+} $E° = 1,44$ V

Fe^{3+}/Fe^{2+} $E° = 0,68$ V

$Ce(OH)_4$ précipite à pH ≥ 0,8 dans une solution initiale de concentration $c = 10^{-2} mol.L^{-1}$, en milieu sulfurique.

Masses volumiques :

anhydride acétique : 1 080 kg. m^{-3} à 20 °C

acide acétique : 1 050 kg. m^{-3} à 20 °C

Solubilités :

para-aminophénol : 3,3 g dans 100 cm^3 d'eau à 59 °C

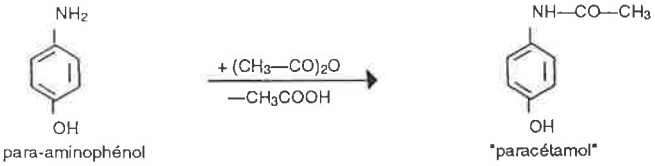
Paracétamol : 1 partie dans 70 parties d'eau froide, 1 partie dans 20 parties d'eau bouillante, plus soluble dans l'éthanol, très peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme $CHCl_3$.

Toxicité : Paracétamol dose léthale DL_{50} : (souris) : 338 $mg.kg^{-1}$ (voie orale).

Pour mener à terme l'ensemble des opérations de cette manipulation, il est conseillé de commencer par les opérations décrites en III.1 et, dès que possible, de mettre en route, compte tenu de la durée du chauffage, les opérations décrites en IV.2.

III – Préparation du paracétamol et caractérisation

La réaction utilisée est l'acétylation du *para*-aminophénol. Elle peut être schématisée de la manière suivante :



III.1 - Mode opératoire de la préparation

Dans un erlenmeyer, introduire successivement :

5,45 g de *para*-aminophénol,

50 cm^3 d'eau,

3,5 cm^3 d'acide acétique pur.

Le mélange est placé sous agitation (au moyen d'un agitateur magnétique chauffant) dans un bain-marie à 80 °C environ pendant 10 min.

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de *L'Actualité Chimique*, p. 41-49.

Le *para*-aminophénol se dissout rapidement.

La solution est ensuite ramenée à la température ambiante en refroidissant l'erlenmeyer dans un bain d'eau froide.

Ajouter cm³ par cm³, 7 cm³ d'anhydride acétique, tout en maintenant l'agitation. Le mélange s'échauffe un peu. Refroidir ensuite dans un bain d'eau glacée et attendre la cristallisation totale. Filtrer les cristaux sur l'entonnoir de Büchner en tirant sous vide à la trompe à eau.

Déterminer la température de fusion (au banc chauffant de Kofler) de quelques cristaux de ce produit brut préalablement séchés entre deux feuilles de papier filtre.

III.2 - Purification

Transvaser les cristaux bruts dans un erlenmeyer et les dissoudre dans 40 cm³ d'eau à l'ébullition (s'il reste des cristaux non dissous, rajouter 10 cm³ et porter à nouveau à l'ébullition). On pourra s'aider d'un agitateur magnétique chauffant.

La solution obtenue est placée dans un bain d'eau glacée pendant 30 min.

Agiter de temps en temps.

Filtrer sous vide les cristaux obtenus sur büchner. Transvaser dans un cristallisoir préalablement taré et porter à l'étuve à 80 °C pendant 30 min.

Peser. Calculer le rendement.

Déterminer la température de fusion du produit sec.

III.3 - Caractérisations du produit obtenu : chromatographie

III.3.1 - Principe de la chromatographie sur couche mince.

Cette chromatographie est une technique analytique qui consiste à déposer un produit sur une couche mince de silice (phase stationnaire) et à déplacer le produit par un solvant approprié (phase mobile, qu'on appelle aussi éluant) : le produit sera plus ou moins élué, selon qu'il est plus ou moins adsorbé sur la phase stationnaire. La distance parcourue sur la plaque par un produit dans de telles conditions est caractéristique de ce produit.

III.3.2 - Mode opératoire

Prendre une plaque de silice contenant un indicateur fluorescent en lumière ultraviolette. Tracer très légèrement une ligne de dépôt à 1 cm du bord inférieur de la plaque au moyen d'un crayon à papier.

Dans trois tubes à essais, introduire 1 cm³ environ de solvant S (mélange de $CHCl_3$ et CH_3OH à 60 et 40 % en volumes respectivement) et une pointe de spatule de :

tube n° 1 : paracétamol recristallisé,

tube n° 2 : paracétamol de référence,

tube n° 3 : *para*-aminophénol.

Ensuite, à l'aide de 3 pipettes Pasteur, déposer sur la ligne à 1 cm environ l'une de l'autre, une goutte (diamètre de la tache inférieur à 3 mm environ) de chacune des solutions précédentes.

Attendre 1 min pour sécher, afin que le solvant s'évapore.

Recouvrir la cuve pour la saturer de vapeur de solvant et éviter de respirer les vapeurs.

Placer la plaque verticalement dans la cuve contenant le solvant d'élution S, en veillant à ce que le niveau du solvant ne soit pas au-dessus du trait de crayon tracé sur la plaque. Laisser le solvant monter par capillarité, jusqu'à ce que le front du solvant arrive près du bord supérieur de la plaque. Sortir la plaque et laisser évaporer le solvant, de préférence sous la hotte.

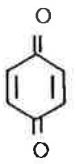
Observer la plaque en lumière ultraviolette (λ = 254 nm).

Entourer légèrement les taches au moyen d'un crayon à papier, pour les repérer.

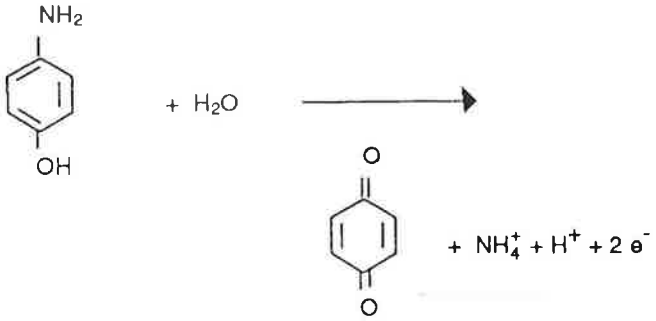
IV – Dosage d'un comprimé de Doliprane

IV.1 - Présentation de quelques éléments théoriques nécessaires à la compréhension du dosage

Le paracétamol contient une fonction amide qui peut s'hydrolyser en milieu acide à chaud : il se forme du *para*-aminophénol. Ce dernier, en présence de sel de cérium Ce^{4+}, peut s'oxyder en *para*-benzoquinone de formule :



avec formation d'ions Ce^{3+}.



IV.2 - Mode opératoire du dosage

IV.2.1 - Dissoudre un comprimé de Doliprane dans un ballon contenant 40 cm³ d'acide sulfurique dilué au 1/3 environ.

Ajouter quelques grains de pierre ponce.

Chauffer à reflux, ensuite, pendant 1 heure environ.

IV.2.2 - Refroidir la solution sous courant d'eau froide. Compléter à 100,0 cm³ avec de l'eau distillée.

Prélever V_1 = 10,0 cm³ de cette solution S_1 de concentration c_1. Ajouter 20 cm³ d'eau, 20 g environ de glace pilée, 12 cm³ d'acide sulfurique dilué au 1/3 environ et 2 gouttes de solution de ferroïne.

Titrer cette solution par la solution de Ce^{4+} (sulfate d'ammonium et de cérium) de concentration c_2 = 0,050 mol.L^{-1} jusqu'à coloration jaune.

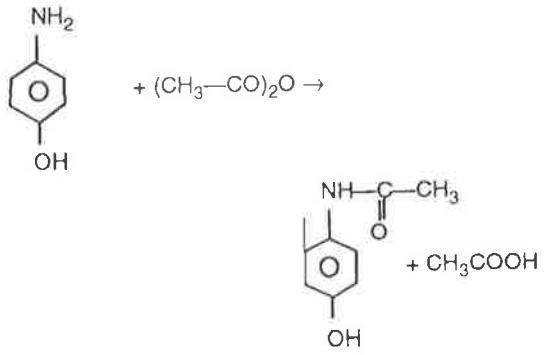
Soit V_2 le volume versé à l'équivalence (prévoir deux dosages soignés de la solution S_1).

V – Questions

V.1.a - Écrire l'équation chimique complète de la réaction de pré-

paration et donner la formule semi-developpée du paracétamol.

R :



V.1.b - Quelle réaction, qui n'a pas lieu dans les conditions expérimentales utilisées, pourrait-on envisager entre l'anhydride acétique et le groupe OH du *para*-aminophénol ?

R : Estérification de la fonction phénol.

V.1.c - Quelle est la quantité de matière en moles de *para*-aminophénol utilisée ?

R : n = 0,05 mol.

V.1.d - Même question pour l'anhydride acétique.

R : n' = 0,074 mol.

V.1.e - Indiquer la verrerie utilisée pour effectuer les divers prélèvements, ainsi que les précautions d'emploi correspondantes.

Prélèvement de	Verrerie utilisée	Précautions d'emploi
50 cm³ d'eau	*éprouvette graduée*	
3,5 cm³ d'acide acétique	*pipette graduée*	*propipette*
7 cm³ d'anhydride acétique	*idem*	*idem*

V.2.1 - Justifier les conditions de température utilisées dans le mode opératoire à l'aide des données numériques figurant au début du document (II.2).

R : Dissolution du *para*-aminophénol favorisée par chauffage, et recristallisation du paracétamol facilitée par refroidissement.

V.2.2.a - Indiquer la température de fusion du produit brut.

R : $q_{fusion} \approx 166$ °C.

V.2.2.b - Indiquer la masse, en grammes, du paracétamol obtenu.

R : m ≈ 5,2 g.

V.2.2.c - Écrire la relation donnant le rendement *r* en fonction de la masse m obtenue.

R : *r* % = m x 100/ 7,55

V.2.2.d - En déduire le rendement pratique *r'* de la préparation.

R : *r'* = 70 %.

V.2.2.e - Indiquer la température de fusion du produit purifié.

R : $\theta_{fusion} = 168$ °C.

V.2.3 - Commenter les observations effectuées sur la plaque de chromatographie : représenter le chromatogramme en identifiant les produits par la position des taches.

R : R_f = distance parcourue par le produit/distance parcourue par le solvant

$R_f(1) = R_f(2) > R_f(3)$

avec (1) : paracétamol recristallisé,
(2) : paracétamol de référence,
(3) : *para*-aminophénol.

$R_f(1)$ = 0,32 + une petite tache à 0,45 (trace d'impureté : sans doute du *para*-aminophénol non transformé)

$R_f(2)$ = 0,32

$R_f(3)$ = 0,45.

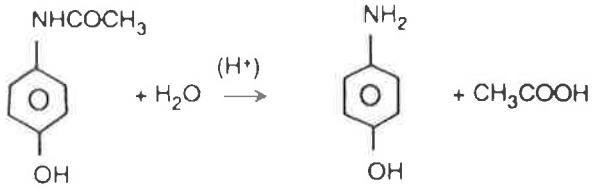
V.3.1 - Pourquoi effectue-t-on un chauffage dans le protocole du dosage du paracétamol ?

R : Pour dissoudre le paracétamol et faciliter l'hydrolyse du paracétamol.

V.3.2 - Pourquoi le reflux est-il nécessaire ?

R : Chauffage à volume constant, sans perte de matière par évaporation.

V.3.3 - Écrire l'équation chimique associée à cette hydrolyse.



V.3.4 - Compte tenu du mode opératoire décrit en IV.2.1, que peut-on dire de la vitesse d'hydrolyse du paracétamol ?

R : Hydrolyse lente.

V.3.5 - Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans cette hydrolyse ?

R : Catalyseur qui fournit des protons.

V.3.6 - Indiquer les pièces de verrerie utilisées pour la dilution à 100,0 cm³ et pour la prise d'essais de 10,0 cm³ de la solution obtenue S_1

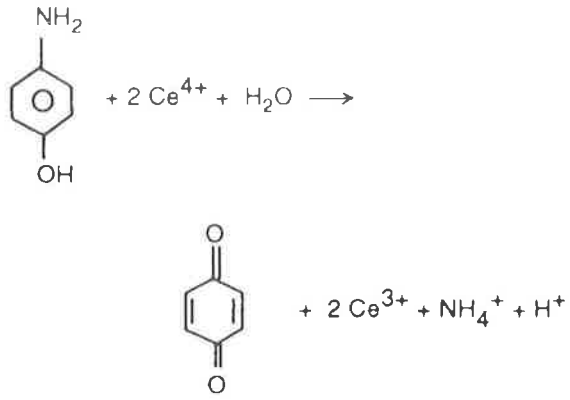
	Verrerie utilisée
dilution à 100,0 cm³	fiole jaugée de 100 cm³
prise d'essais de 10,0 cm³	pipette jaugée de 10 cm³

V.3.7 - Quel est le rôle de la ferroïne ?

R : Indicateur d'oxydo-réduction.

V.3.8 - Écrire le bilan réactionnel.

R :



V.3.9 - Indiquer la valeur V_2 du volume de solution titrante versé à l'équivalence

1er dosage : $V_{2(1)} \equiv 13,8$ cm³ (pour localiser),

2e dosage : $V_{2(2)} = 14,0$ cm³ (avec précision),

Valeur retenue : $V_2 = 14,0$ cm³.

Commentaire :

R : Reproductibilité.

V.3.10 - Établir la relation entre la quantité η1 contenue dans la prise d'essai et C_2 et V_2.

R : $\eta_1 = C_2V_2/2$

Calculer la concentration c_1.

R : $c_1 = 0,035$ mol.L^{-1}.

V.3.11 - En déduire la masse de paracétamol contenue dans un comprimé de Doliprane et comparer à celle que le fabricant mentionne sur l'étiquette.

R : $\eta = 3,5 \cdot 10^{-3}$mole

donc : $m_{comprimé} = 0,53$ g.

V.3.12 - Suggérer une méthode de contrôle de la concentration c2 de la solution titrante employée.

R : Titrage de Ce^{4+} par Fe^{2+}.

Dosage du bicarbonate de soude officinal

I – Documentation

I.1 - Référence : Paris (1990).

I.2 - Utilisation : manipulation de classe terminale scientifique.

I.3 - Index : dosage acido-basique.

I.4 - Prolongements : dosage d'un mélange (HCO_3^- + H_2CO^3) en présence de $CaCl_2$ (Limoges : 1991).

I.5 - Données utiles :

a) Référence : *Recueil de manipulations : acides et bases,* Centre Technique de l'Enseignement de Belgique (1982).

b) Données numériques utiles :

masses atomiques molaires : en g.mol^{-1}

H	Na	C	O	Cl	S
1	23	14	16	35,5	32

Constantes d'acidité : à 25 °C.

$Ke = (H_3O^+)\,(OH^-) = 10^{-14}$.

Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau avec une solubilité limitée (1,7 litre de gaz/litre d'eau sous la pression atmosphérique).

Les espèces dissoutes à considérer sont : H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-} avec :

$Ka_1 = [HCO_3^-]\,[H_3O^+] / [H_2CO_3] = 10^{-6,4}$

$Ka_2 = [CO_3^{2-}]\,[H_3O^+] / [HCO_3^-] = 10^{-10,3}$

II - Dosage du bicarbonate de soude officinal

Le bicarbonate de soude officinal vendu en pharmacie est l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$). On se propose de déterminer le degré de pureté de l'échantillon dont on dispose.

On va introduire une quantité connue d'acide chlorhydrique que l'on fait réagir avec une masse donnée de bicarbonate de soude. On titre l'acide chlorhydrique qui n'a pas réagi par une solution étalonnée d'hydroxyde de sodium.

Dans une première partie, on détermine avec soin le titre de la solution de soude.

Dans une seconde partie, on effectue le dosage proprement dit du bicarbonate de soude.

• *Première partie*

La solution de soude a un titre voisin de 1 mol.L^{-1} ; on propose de déterminer le titre de la solution de soude avec une solution d'acide chlorhydrique à 1,000 mol.L^{-1}. L'indicateur, utilisé ici, est l'hélianthine.

Questions 1

1a - Pourquoi faut-il déterminer avec soin le titre de la solution de soude utilisée ?

R : La soude réagit avec le dioxyde de carbone de l'air (carbonatation de la soude) ; faute de connaître le titre de la soude, on commettrait une erreur.

1b - Proposer un protocole opératoire volumétrique simple permettant de déterminer rapidement le titre de la solution de soude à l'aide du matériel et des produits dont on dispose.

R : 10,0 cm^3 de prise d'essai ; verrerie utilisée ; burette 25 cm^3 ; emploi de l'indicateur coloré ; volume versé V.

1c - Réaliser le protocole précédent.

1d - En déduire le titre « exact » de la solution de soude proposée par le laboratoire, en mol.L^{-1}

R : $T(OH^-) = 0,90$ mol.L^{-1} =V/10

• *Seconde partie*

Cette partie expérimentale est relativement courte (on dispose donc de toute latitude pour réaliser ce dosage avec un maximum de précision).

A) Peser 0,80 g de poudre échantillon dans un sabot prévu à cet effet ; transvaser cette prise d'essai dans un erlenmeyer de 250 cm^3, en prenant la précaution de rincer le sabot. Ajouter 25 cm^3 de la solution d'acide chlorhydrique à 1,000 mol.L^{-1}.

On observe un dégagement gazeux. Lorsque celui-ci est terminé, rincer les parois intérieures de l'erlenmeyer avec un jet de pissette d'eau distillée.

Questions 2

2a - Avec quel instrument de mesure prélevez-vous les 25 mL d'acide chlorhydrique à 1,000 mol.L^{-1} ?

R : Pipette jaugée.

2b – Vérifiez que l'acide chlorhydrique utilisé est en excès par rapport à l'hydrogénocarbonate utilisé.

R : HCl : 25.10^{-3} mole ; $NaHCO_3$: 9,5.10^{-3} mole.

Questions 3

3a – Quelle est la nature chimique du dégagement gazeux observé ?

R : CO_2

3b – Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique associée.

R : $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O + H_2CO_3 \quad (CO_2)\uparrow$

3c - Pourquoi faut-il rincer une première fois la paroi intérieure de l'erlenmeyer avec un jet de pissette d'eau distillée ?

R : Pour récupérer les projections de la solution entraînée sur les parois par le gaz qui s'échappe.

B) Ajouter au contenu de l'erlenmeyer, 2 ou 3 grains de pierre ponce. Adapter un réfrigérant à air. Porter le mélange à légère ébullition pendant 2 minutes environ, à l'aide d'un bain-marie bouillant.

Bien refroidir ensuite l'erlenmeyer sous l'eau du robinet. Rincer à nouveau la paroi intérieure de l'erlenmeyer avec un jeu de pissette d'eau distillée.

Questions 4

4a – Pourquoi faut-il chauffer le mélange réactionnel après l'ajout d'acide chlorhydrique ?

R : Pour éliminer CO_2 dissous afin que le dosage de l'acide fort en excès soit net.

4b – Quel est le but de l'introduction des 2 ou 3 grains de pierre ponce ?

R : Régulariser l'ébullition.

4c – A quoi sert le réfrigérant à air surmontant l'erlenmeyer ?

R : On opère à reflux : seul CO_2 est éliminé, les autres vapeurs sont condensées et retombent dans l'erlenmeyer.

4d – Quelle est l'utilité d'un chauffage au bain-marie par rapport à un chauffage direct à flamme nue ?

R : Chauffage doux et uniforme.

4e – Pourquoi faut-il refroidir l'erlenmeyer après le chauffage ?

R : Par commodité !

C) Remplir la burette avec la solution de soude titrée. Ajouter quelques gouttes de l'indicateur proposé (ici l'hélianthine) à la solution contenue dans l'erlenmeyer. La titrer avec la solution de soude, jusqu'à virage de l'indicateur coloré utilisé.

Questions 5

5a : Quelle est l'équation-bilan de la réaction utilisée dans ce dosage acido-basique ?

R : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\ H_2O$

5b – Démontrez que le pourcentage p de pureté du bicarbonate de soude utilisé peut être calculé par l'identité numérique suivante : p = 10,5 (25 - Cb.Ve) avec Ve en cm³. Cb : titre en mol.L⁻¹ de la soude utilisée.

R : P = (25.1/1000 - VeTOH/1000).84 x 100/0,8

5c – En déduire le pourcentage p de l'échantillon utilisé. Discuter la valeur obtenue.

R : De l'ordre de 98 %.

5d – Peut-on espérer, à l'aide de ce protocole opératoire, déterminer p avec une précision suffisante ?

Citer des sources d'erreur et donner p avec une marge d'incertitude.

R : Pipette [2 x 0,025 mL] ; burette [2 x 0,05 mL]
soit 1,5 % d'incertitude relative.

5e – Comment pourrait-on déterminer p avec une meilleure précision ?

R : - moyenne de plusieurs mesures,
- détermination du point équivalent avec une courbe pH = f (v).

5f – Quelle conclusion tire-t-on de ce dosage ?

R : Vu la précision, on peut penser que l'échantillon de $NaHCO_3$ est pur !

D) Prolongements

Questions 6

6a – A l'aide d'un papier pH, évaluer quelle est la valeur approximative du pH d'une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium ?

Justifier le résultat obtenu.

R : pH légèrement basique, car la solution contient Na^+ et l'ion ampholyte HCO_3^- (pH = demi-somme des pK_a)

6b – Quelle application biologique fondamentale est une conséquence des propriétés de cette solution ?

R : La solution contient HCO_3^- et le tampon HCO_3^- / H_2CO_3 maintient le pH du sang (vers 7,4) lorsqu'il est associé au système $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$

6c – Expliquer pourquoi on consomme des comprimés d'Alka-Seltzer contenant du bicarbonate de soude pour combattre les brûlures d'estomac ?

R : Le bicarbonate corrige l'acidité de l'estomac selon : $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

6d – Si par maladresse quelqu'un renverse 50 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 5 mol.L⁻¹, quelle masse de l'échantillon de bicarbonate de soude utilisé faut-il employer au minimum pour détruire l'acide répandu ? Justifier votre réponse.

R : m = 50 x 5 x 2 x 84 / 1 000 = 42 g $NaHCO_3$
(il vaudrait mieux utiliser du carbonate !)

6e – Citer 3 produits courants contenant du dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse.

R : Perrier, Champagne, eau de Seltz.

6f – Donner en quelques lignes, quelques exemples de l'importance du CO_2 sur notre planète.

R : Photosynthèse et effet de serre.

Dosage d'un comprimé de Rennie

I – Documentation

I.1 – Référence : Clermont-Ferrand (1991).
I.2 – Utilisation : classe de terminales scientifique et technique.
I.3 – Index : dosages acido-basique et complexométrique.

II – Analyse d'un comprimé de Rennie

II.1 – Données numériques

Masses molaires (en g.mol⁻¹)

Ca	Mg	C	O	H
40,1	24,3	12,0	16,0	1,0

pK_a de couples acide-base
$CO_2, H_2O/HCO_3^-$: 6,4 HCO_3^-/CO_3^{2-} : 10,3
zone de virage d'indicateurs colorés acido-basiques

hélianthine	bleu de bromothymol (ou BBT)
3,1-4,4	6,0-7,6

II.2 – Principe

Le Rennie est un médicament destiné à traiter les brûlures d'estomac. Il contient :
– du carbonate de calcium $CaCO_3$, à raison de x moles par comprimé,
– de l'hydrogénocarbonate de magnésium $Mg(HCO_3)_2$ à raison de y moles par comprimé,
– l'excipient sucré qui ne possède aucune propriété acido-basique.

Nous allons dissoudre le comprimé dans un excès de solution d'acide fort qui va transformer les ions hydrogénocarbonate et carbonate en dioxyde de carbone.

On procédera ensuite au dosage de l'acide fort restant, puis au dosage des ions Ca^{2+}. Ces deux dosages indépendants nous fourniront les deux équations nécessaires à la détermination des deux inconnues x et y.

II.3 – Mode opératoire

II.3.1 – Préparation de la solution à étudier

On appelle A une solution d'acide chlorhydrique à environ 1 mol.L⁻¹

II.3.1.1 – Préparer 100 cm³ d'une solution S_0 obtenue en diluant dix fois la solution A.

II.3.1.2 – Dans un bécher verser 20 cm³ de A. Écraser dans cette solution le comprimé de Rennie. Attendre la fin de l'effervescence en agitant de temps en temps.

II.3.1.3 – Transférer sans perte dans une fiole jaugée de 100 cm³ et compléter à 100 avec de l'eau distillée. Soit S_1 la solution ainsi obtenue.

II.3.2 – Dosages de H_3O^+ de S_0 et S_1

II.3.2.1 – Prélever 20 cm³ de S_0. Ajouter un peu d'hélianthine. Doser par une solution B d'hydroxyde de sodium à 0,100

mol.L^{-1}. Faire deux dosages concordants pour S_0. Soit v_0 le volume moyen mesuré à l'équivalence.

II.3.2.2 – Prélever 20 cm$_3$ de S_1. Ajouter un peu d'hélianthine. Doser par la solution B. Faire deux dosages concordants pour S_1. Soit v_1 le volume moyen mesuré à l'équivalence.

II.3.3 – Dosage des ions Ca^{2+}

II.3.3.1 – Tests qualitatifs

On utilise dans cette partie deux réactifs :

– l'indicateur de Patton et Reader (noté Ind), fourni sous forme de poudre que l'on triture dans NaCl (à raison de 0,2 %),

– l'ion éthylènediaminetétraacétate, ou EDTA (noté Y^{4-}).

Ces deux réactifs complexent les ions Ca^{2+} :

$Ca^{2+} + Ind \rightarrow Ca\,Ind^{2+}$

$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow Ca\,Y^{2-}$

II.3.3.1.1 - Préparer 100 cm^3 d'une solution S_2 en diluant dix fois la solution S_1.

Dans un tube à essais, verser 1 cm^3 de S_2 et 5 grains d'Ind. Ajouter 1 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.L^{-1}. Observer. Conserver ce tube comme témoin.

II.3.3.1.2 – Dans un autre tube à essais, verser 1 cm^3 de S_2, 1 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.L^{-1}, puis 1,5 cm^3 de solution de Y^{4-} à 0,01 mol.L^{-1}. Enfin, ajouter 5 grains d'Ind. Observer. Conserver ce tube comme témoin.

II.3.3.2 – Mode opératoire du dosage

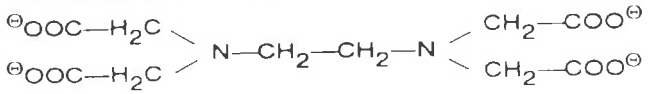
Placer la solution de Y^{4-} à 0,01 mol.L^{-1} dans la burette.

Prélever 20 cm^3 de S_2. Les placer dans un erlenmeyer.

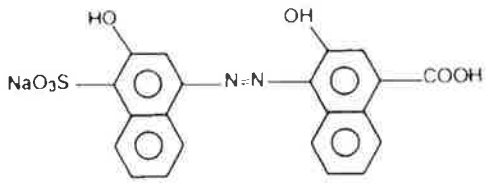
Ajouter 20 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.L^{-1}, puis une dizaine de grains d'Ind. Verser la solution de Y^{4-} en agitant doucement jusqu'au virage de l'indicateur (en tenant compte des observations précédentes). Soit v_2 le volume mesuré à l'équivalence.

II.4 – Données :

a) formule de l'EDTA :



b) formule de l'indicateur (Ind) :



III – Questions

Quantité = nombre de moles.

Concentration = concentration molaire volumique.

1.1 – Indiquer les verreries utilisées pour préparer la solution S_0 ainsi que la manière de réaliser la dilution.

R : Pipette jaugée 10 mL + fiole jaugée 100 cm^3

1.2 – Écrire le bilan de la réaction des ions carbonate (provenant de $CaCO_3$) sur les ions H_3O^+, produisant CO_2

R : $CO_3^{2-} + 2\,H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2\,H_2O$

En déduire la quantité n_x d'ions H_3O^+ consommés dans cette réaction en fonction de x.

R : $n_x = 2x$.

Écrire le bilan de la réaction des ions hydrogénocarbonate (provenant de $Mg(HCO_3)_2$) sur les ions H_3O^+, produisant CO_2 :

R : $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + H_2O$

En déduire la quantité n_y d'ions H_3O^+ consommés dans cette réaction en fonction de y :

R : $n_y = 2y$

1.3 – Quelles précautions avez-vous prises pour transférer sans perte ?

R : Rinçage de la verrerie pour compléter le contenu de la fiole jaugée.

2.1 – Indiquer les valeurs de volume versé pour deux dosages concordants :

1er dosage v(1) =

2e dosage v(2) =

puis la valeur v_0 retenue :

R : $v_0 = 20$ mL (en moyenne)

Calculer la concentration c_0 en ions H_3O^+ dans la solution S_0 :

R : $c_0 = 0{,}1$ mol.L^{-1}

En déduire la quantité d'ions H_3O^+ introduite initialement lors de l'opération 1.2.

R : n = 20 mmoles

Aurait-on pu utiliser le BBT pour effectuer ce dosage ? Justifier.

R : Oui, puisque, ici, à l'équivalence, le pH varie brutalement, et est égal à 7 ; mais en raison d'une altération de la soude, on préfère l'hélianthine.

2.2 – Indiquer les valeurs de volume versé pour deux dosages concordants :

1er dosage v(1) =

2e dosage v(2) = puis la valeur v_1 retenue :

R : $v_1 = 10{,}6$ cm^3 (en moyenne)

Calculer la concentration c_1 en ions H_3O^+ dans la solution S_1 :

R : $c_1 = 5{,}3.10^{-2}$ mol.L^{-1}

Calculer la quantité n_1 d'ions H_3O^+ contenue dans S_1 :

R : $n_1 = 5{,}3.10^{-3}$ mol.

Aurait-on pu utiliser le BBT pour effectuer ce dosage ? Justifier.

R : non, car ici, à l'équivalence c'est un pH d'acide faible. On dose en effet l'excès de HCl, et on ne doit pas doser H_2CO_3 présent !

Établir la relation entre n_1, n, x et y :

R : $n_1 = n - 2\,x - 2\,y$.

Ecrire numériquement l'équation liant x et y :

R : $2\,x + 2\,y = 14{,}7.10^{-3}$ mole.

3.1.1 – Indiquer la couleur de la solution S_2 + Ind

– avant addition de solution d'hydroxyde de sodium,

– après addition de solution d'hydroxyde de sodium.

R : Bleue, puis violine.

3.1.2 – Indiquer la couleur de la solution obtenue après addition de l'indicateur Ind.

R : La couleur est bleue.

Expliquer alors le principe du dosage des ions Ca^{2+} par cette méthode.

R : Quelques Ca^{2+} se complexent avec l'indicateur (violine) puis le reste des Ca^{2+} se complexent progressivement avec Y^{4-}. Quand tout Ca^{2+} a été complexé par Y^{4-}, celui-ci décomplexe $(CaI)^{2+}$ pour redonner Ind et CaY^{2-} : c'est le virage.

Les ions Mg^{2+} ne sont pas complexés par Y^{4-} dans ces conditions de pH.

3.2 – Indiquer la valeur de volume v_2 retenue :

R : $v_2 = 13{,}6$ cm^3 (en moyenne).

Commentaire éventuel sur les changements de teinte.

R : Un peu délicat pour l'observation.

Calculer la concentration c_2 des ions Ca^{2+} dans la solution S_2 :

R : $c_2 = 6{,}8.10^{-3}$ mol.L^{-1}

En déduire x, puis y :

R : x = 6,8 mmole de $CaCO_3$, y = 0,55 mmole de Mg $(HCO_3)_2$

Conclusion : calculer la masse m_x de $CaCO_3$ contenue dans un comprimé de Rennie.

R : $m_x = 680$ mg,

et la masse m_y de $Mg(HCO_3)_2$ contenue dans un comprimé de Rennie :

$m_y = 80$ mg.

Remarque : la masse d'un comprimé est de 1,33 g.

Synthèse de l'acide 4-nitrobenzoïque

I – Documentation

I.1 – Référence : Poitiers (1991).

I.2 – Utilisation : manipulation de terminales techniques.

I.3 – Index : - oxydation en chimie organique,
- dosage acide-base.

I.4 – Prolongements : Caen (1991) et Bordeaux (1991).

En effet, l'acide 4-nitrobenzoïque peut être estérifié puis réduit en 4-aminobenzoate d'éthyle, qui est la benzocaïne : anesthésique local d'usage externe (agent actif des pommades employées pour le traitement des brûlures).

I.5 – But de la manipulation.

Les dérivés benzéniques mono-alkylés conduisent aux acides benzoïques correspondants par oxydation. L'oxydant utilisé peut être le permanganate en milieu basique, le dichromate de sodium en milieu acide, ou l'oxygène de l'air.

L'acide *para*-nitrobenzoïque est le précurseur de l'acide *para*-aminobenzoïque, ou vitamine H', utilisé entre autres comme écran solaire, et du *para*-aminobenzoate de diéthylammonium utilisé comme sédatif et comme hypnotique.

II – Mode opératoire

L'oxydation sera effectuée par le dichromate de sodium à partir du *para*-nitrotoluène.

Les constantes physiques des différents produits utilisés sont les suivantes :

. dichromate de sodium (cristaux oranges)

. $Na_2Cr_2O_7, 2\,H_2O$ M = 298 g.mol^{-1}

. *para*-nitrotoluène = $C_7H_7NO_2$ M = 137,1 g.mol^{-1}

. acide *para*-nitrobenzoïque = $C_7H_5NO_4$ M = 167,1 g.mol^{-1}
F = 242 °C.

Dans un ballon rodé de 250 mL placé sur un agitateur magnétique chauffant, introduire le dichromate de sodium (10 g), de l'eau (23 cm^3), le *para*-nitrotoluène (3,40 g) et un barreau aimanté. Placer ensuite un réfrigérant à boules et une ampoule de coulée. En agitant vigoureusement, ajouter goutte à goutte en 15 minutes, l'acide sulfurique concentré (13,7 cm^3). L'addition d'acide terminée, porter à reflux pendant 40 minutes. Le milieu réactionnel, initialement orangé devient vert foncé.

Laisser refroidir ; quand la solution est tiède, la verser dans un bécher de 250 cm^3.

Refroidir le bécher dans un bain d'eau et de glace. Ajouter ensuite de l'eau (30 cm^3) et filtrer la solution sur büchner. Laver le précipité avec environ 15 cm^3 d'eau.

Dissoudre le précipité dans une solution de soude 1,5 mol.L^{-1} (25 cm^3). Chauffer éventuellement la suspension pour faciliter la dissolution du benzoate. Les sels de chrome résiduels sont transformés en hydroxyde de chrome qui précipite. Filtrer sur büchner. Récupérer le filtrat dans un bécher de 500 cm^3 et l'ajouter par petites fractions, en agitant, dans de l'acide chlorhydrique 2,5 mol.L^{-1} (17,5 cm^3) (vérifier à l'aide de papier pH que le pH se situe entre 1 et 2).

Filtrer le produit sur büchner et essorer.

Mesurer son point de fusion sur quelques dizaines de mg complètement secs.

La durée du TP ne permet pas l'obtention du produit sec. Afin de calculer le rendement de la réaction, la quantité exacte de composé synthétisé sera déterminée par dosage.

III – Dosage

1 – Principe

L'acide étant insoluble dans l'eau, il n'est pas possible de le titrer directement. On va le transformer en sa base conjuguée en ajoutant un excès de soude, et on dosera la base conjuguée par un acide fort.

2 – Manipulation

On reprend le précipité obtenu dans un bécher de 250 cm^3 avec exactement 100 cm^3 de NaOH environ 0,4 mol.L^{-1}. Après redissolution complète du précipité, on dose la solution obtenue à l'aide d'un pH-mètre, par de l'acide chlorhydrique de concentration 2 mol.L^{-1}.

IV - Questions

1 – Tracer la courbe sur papier millimétré en prenant 1 cm par unité de pH et 1 cm par cm^3 d'acide chlorhydrique.

2 – Volume V_1 obtenu à la première équivalence.

R : V_1 = 16,3 cm^3 (par exemple).

3 – Volume V_2 obtenu à la deuxième équivalence.

R : V_2 = 20 cm^3.

4 – Que représentent ces volumes ?

R : Dosages successifs de la soude (V_1) et du carboxylate (V_2).

5 – Quel volume V_3 d'acide a été réellement nécessaire pour doser le *para*-nitrobenzoate de sodium ?

R : $V_3 = V_2 - V_1$ = 3,7 cm^3.

6 – Quelle est la quantité de matière en moles de *para*-nitrobenzoate de sodium ?

R : n = 0,0074 mole.

7 – Quel volume V_4 d'acide versé correspondrait à la neutralisation des 100 cm^3 de soude ?

R : V_4 = 20 cm^3.

Quelle était exactement la concentration de la soude utilisée ?

R : 0,4 mol.L^{-1}.

8 – Sur la courbe tracée peut-on déterminer directement le pK_A de l'acide *para*-nitrobenzoïque ? Si oui, à quel volume V_5 faut-il le placer ?

R : V_5 = 18,1 cm^3 (les 2 sauts de pH sont bien distincts ici).

9 – Donner la valeur approximative du pK_A

R : pK_A = 3,4.

10 – Est-il possible de calculer indirectement le pK_A de l'acide à partir d'autres points particuliers de la courbe et dans ce cas quelles seraient la ou les formules employées ?

R : - A V_2 (par exemple) : pH = 1/2 (pK_A - log c) = 2,3
- A V_1 (par exemple) : pH = 1/2 (pK_e + pK_a + log c) = 8
avec : c = 7,4.10^{-2} mol.L^{-1}

11 – Pour repérer ces deux volumes équivalents par colorimétrie, quel indicateur coloré faudrait-il choisir parmi la liste suivante (cocher les réponses).

R :

X	- phénolphtaléine	(8,2 - 9,8)
	- bleu de bromothymol	(6 - 7,6)
	- rouge de méthyle	(4,2 - 6,1)
X	- hélianthine	(3 - 4,4) à la limite
	- bleu de thymol	(1,2 - 2,8)

12 – Écrire les demi-équations des couples redox qui interviennent dans cette synthèse.

R : - $Ar—CH_3 + 2\ H_2O \rightarrow Ar—COOH + 6\ H^+ + 6e^-$ (avec $Ar = C_6H_4NO_2$)

- $Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

13 – Écrire l'équation d'oxydation du *para*-nitrotoluène par le dichromate de sodium.

R : *Cf.* bilan précédent : $Ar\text{-}CH_3 + Cr_2O_7^{2-} + 8\ H^+ \rightarrow ArCOOH + 5\ H_2O + 2\ Cr^{3+}$

14 – Calculer les quantités de matière de $Cr_2O_7^{2-}$ et de *para*-nitrotoluène utilisés.

R : On trouve respectivement : $3{,}86.10^{-2}$ mole et $2{,}48.10^{-2}$ mole. On vérifie que $Cr_2O_7^{2-}$ est en excès.

15 – Pourquoi a-t-on mis le *para*-nitrotoluène en défaut ?

R : Parce que c'est, ici, le substrat organique qui est le moins cher.

16 – Quelle est la masse d'acide *para*-nitrobenzoïque obtenu ?

R : m = 1,14 g (par calcul).

17 – Quel est le rendement de la réaction (détailler le calcul) ?

R : Rendement ≈ 27 %.

18 – Quel est le point de fusion mesuré ?

R : F = 242 °C.

19 – Pourquoi le milieu se colore-t-il en vert ?

R : *Cf.* Cr^{3+} (ion chrome III).

20 – Lors de la première dissolution du précipité dans la soude, les sels de chrome se transforment en hydroxyde de chrome. Quelle est l'autre réaction qui intervient ? En écrire l'équation.

R : On obtient le carboxylate de sodium : Ar – COONa.

21 – Quel produit obtiendrait-on en oxydant dans les mêmes conditions le *para*-nitroéthylbenzène ?

R : Le même, à savoir l'acide *para*-nitrobenzoïque.

22 – Quels réactifs doit-on employer pour passer de l'acide *para*-nitrobenzoïque à l'acide *para*-aminobenzoïque ?

R : Des réducteurs (H_2, catalyseur ; Sn, HCl ; ou zinc amalgamé).

Le salicylate de méthyle

I – Documentation

I.1 – Référence : Montpellier (1991).

I.2 – Utilisation : protocole opératoire de chimie organique pour classe de terminales.

I.3 – Index : estérification.

I.4 – Prolongements : réduction de l'aldéhyde salicylique en saligénol (anesthésique) avec $NaBH_4$.

Rouen, 1991 - pouvant être utilisé en classe TF 6.

II – Protocole expérimental

Données :

Acide salicylique

$M = 138\ g.mol^{-1}$ $pK_a = 3$

$T_f = 138\ °C$ $T_{éb} = 211\ °C$

Est soluble dans le méthanol à chaud.

Peu soluble dans l'eau.

Salicylate de méthyle

$M = 152\ g.mol^{-1}$ $Tf = -8\ °C$

$T_{éb} = 223\ °C$

Est soluble dans le méthanol. Insoluble dans l'eau.

Méthanol

$M = 32\ g.mol^{-1}$

$T_{éb} = 65\ °C$

Hydrogénocarbonate de potassium $KHCO_3$

$CO_2{\cdot}H_2O/HCO_3^-$

$pK_{a_1} = 6{,}4$

HCO_3^-/CO_3^{2-}

$pK_{a_2} = 10{,}3$

III – Synthèse du salicylate de méthyle

Le salicylate de méthyle (ou essence de Wintergreen, essence de pirole) est employé en parfumerie et comme arôme dans l'alimentation. En outre, il possède des propriétés analgésiques et antipyrétiques.

La réaction de synthèse du salicylate de méthyle est une estérification directe.

1 – Écrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification mettant en jeu un acide carboxylique de formule générale R–COOH et un alcool de formule générale R'–OH.

R : $RCOOH + R'OH \leftrightarrow RCOOR' + H_2O$

2 – Quelles sont les caractéristiques d'une réaction d'estérification ?

R : Lente et réversible.

3 – Quelles sont les différentes possibilités que vous connaissez pour augmenter le rendement de la réaction en ester ? (deux au moins).

R : - Distiller l'ester ou l'eau (Dean Stark).

- Utiliser un dérivé d'acide (chlorure ou anhydride).

La réaction qui nous intéresse fait intervenir l'acide salicylique (ou acide 22–hydroxybenzoïque) et le méthanol.

4 – Écrire l'équation-bilan de la réaction et nommer l'ester formé en nomenclature officielle.

R :

Dans un ballon, on introduit :

27,6 g d'acide salicylique (2-hydroxybenzoate de méthyle) : 0,2 mole.

72,0 g de méthanol : 2,25 moles.

On chauffe à reflux jusqu'à dissolution complète de l'acide salicylique, puis on ajoute, en agitant, 15 cm^3 d'acide sulfurique concentré et on maintient le chauffage à reflux.

5 – Dessiner le schéma du montage à reflux, sans oublier l'agitation et l'ampoule de coulée.

R : - Tricol : agitation magnétique ; réfrigérant à boules ascendant, au milieu ; ampoule de coulée, latérale.

- Chauffe-ballon électrique, ou bain d'huile (nécessaire si agitation magnétique).

6 – Quel volume retiendrez-vous pour le ballon (cocher la bonne réponse) ?

100 ☐ 250 ☐ 500 ☐ 1 000 ☐ (en cm³)

R. : 250

7 – Quelles sont les solutions retenues pour augmenter la vitesse ?

R : Température et catalyseur.

8 – Quelle est la solution retenue pour améliorer le rendement en ester ? Justifier votre réponse par un calcul.

R : L'excès de méthanol déplace l'équilibre.

Pour suivre la réaction tout en maintenant le chauffage à reflux, on prélève 1 cm³ du mélange réactionnel toutes les 15 minutes. On dose l'acidité de chaque échantillon prélevé par de la soude en présence de phénolphtaléine.

Le premier prélèvement est effectué après l'addition d'acide sulfurique et homogénéisation du milieu réactionnel. On a obtenu les résultats suivants :

N° de prélèvement	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume NAOH	24	19	16,5	15,5	15	14,9	14,9	14,9

9 - Comment évolue l'acidité du milieu réactionnel au fur et à mesue de l'avancement de la réaction ?

R : Elle diminue.

10 - Comment procéderiez-vous pour effectuer les prélèvements de 1 cm³ ? (technique et verrerie).

R : Pipette graduée de 1 cm³ + propipette.

11 – Pourquoi emploie-t-on la phénolphtaléine et non l'hélianthine comme indicateur de dosage ?

Zones de virage : hélianthine (3,1 - 4,4) ; phénolphtaléine (8,2 - 10,0).

Le pK_a de l'acide salicylique est voisin de 3.

R : A l'équivalence : pH du salicylate de sodium (basique).

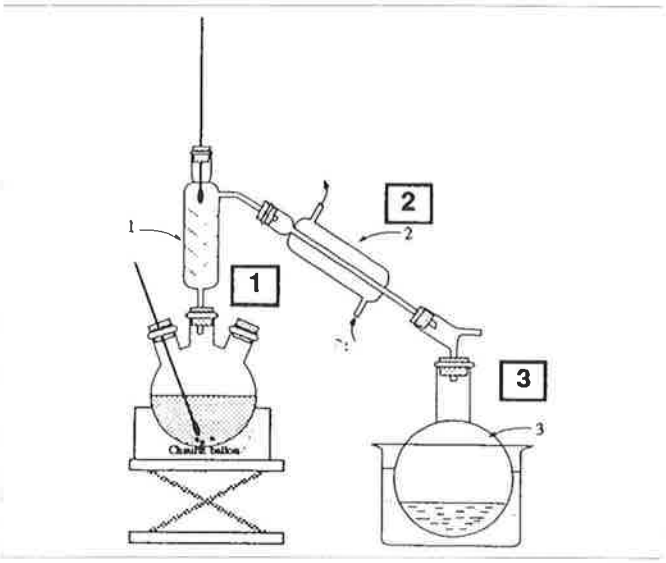
12 – A quel moment peut-on considérer la réaction comme terminée ?

R : Prélèvement n° 6 (il ne reste que l'acidité du catalyseur) : l'acidité globale du filtrat ne varie pas.

Après 1 h 45 minutes de chauffage à reflux, on élimine l'excès de méthanol par distillation.

13 – Sur le schéma du montage de distillation, préciser les noms des parties du montage numérotées de (1) à (3). (*figure* ci-contre)

R : (1) colonne de distillation
(2) réfrigérant droit descendant
(3) ballon récepteur.



Ensuite on sépare par décantation ce qui reste dans le ballon dans 250 cm³ d'eau et on décante l'ester. On le lave à l'eau, puis dans une solution d'hydrogénocarbonate de potassium à 5 % autant de fois que nécessaire. on termine par un lavage à l'eau. L'ester est séché sur sulfate de magnésium anhydre pendant 20 minutes, puis distillé après avoir filtré le tout. On recueille alors 21 g de produit.

14 – A l'aide de quelle pièce de verrerie décantez-vous l'ester ? Faire un dessin.

R : Ampoule à décanter (500 cm³).

15 – Pourquoi lave-t-on l'ester ?

R : Dans le but d'éliminer l'acide restant.

16 – Comment voit-on que le lavage à l'hydrogénocarbonate est suffisant ? Écrire l'équation-bilan d'une réaction chimique qui se produit.

R : Il n'y a plus de bulles de CO_2 (g) ; $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O + CO_2, H_2O$

17 – Calculer le rendement de la réaction de synthèse.

R : 69 %. Cette faible valeur peut provenir de la distillation, effectuée trop tôt, lors de l'élimination du méthanol qui, en présence de H^+ dans le milieu, peut provoquer une légère hydrolyse de l'ester formé.

Les sulfamides

I – Documentation

I.1 - Référence : concours régional Paris (1991).

I.2 - Utilisation : protocole opératoire en classe de terminale scientifique.

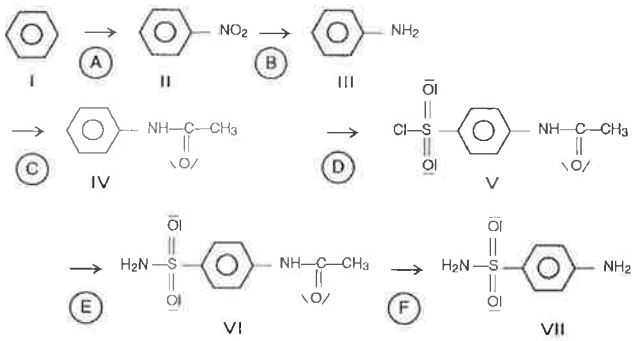
I.3 - Index : technique de séparation et sécurité au laboratoire.

I.4 - Prolongements : synthèse organique (classe de F6).

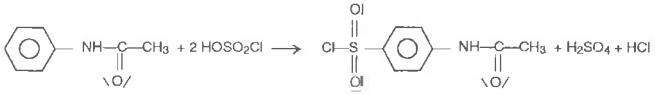
I.5 - Présentation.

Les sulfamides, découverts en 1935, ont trouvé des applications dans la chimiothérapie microbienne. Ils sont utilisés comme bactériostatiques par compétition avec l'acide *para*-aminobenzoïque qui entre dans la constitution chimique de l'acide folique indispensable à la croissance des bactéries.

La synthèse d'un sulfamide comporte plusieurs étapes, par exemple .



Dans la suite on s'intéresse à la réaction D .



I.6 - Sur la sécurité :

a) Risques inhérents aux produits

– Le composé IV est toxique par ingestion ou inhalation, un contact cutané peut provoquer des dermatoses.

– L'acide chlorosulfurique $HOSO_2Cl$, très corrosif, réagit avec l'eau en libérant du chlorure d'hydrogène.

– Le produit V se décompose au contact de l'eau et de l'humidité atmosphérique, avec un dégagement de chlorure d'hydrogène.

b) Risques inhérents à la réaction

– La réaction est exothermique.

– Il y a dégagement de chlorure d'hydrogène.

II – Protocole

On utilise 6,75 g de produit IV ; 18 cm³ d'acide chlorosulfurique (p = 1 760 kg.m^{-3}) et 100 cm³ de chloroforme (trichlorométhane) (p = 1 483 kg m^{-3}).

On rappelle H : 1 g.mol^{-1} C : 12 g.mol^{-1}
N : 14 g.mol^{-1} O : 16 g.mol^{-1}
S : 32 g.mol^{-1} Cl : 35,5 g.mol^{-1}

Dans un erlenmeyer de 125 cm³ introduire 18 cm^3 d'acide chlorosulfurique.

a) Comment prélevez-vous les 18 cm³ précédents ?

b) Quelles précautions prenez-vous ?

c) Schématisez un erlenmeyer de 125 mL.

R : a) Éprouvette à pied.

b) Verrerie sèche afin d'éviter l'hydrolyse (qui donne HCl), gants, hotte bien ventilée.

Refroidissez l'acide chlorosulfurique dans un bain d'eau glacée, sous une hotte bien ventilée. Veillez à ce qu'aucune trace d'eau n'entre dans l'erlenmeyer.

a) Pourquoi faut-il éviter que de l'eau rentre dans l'erlenmeyer ?

b) Quel est le but de la hotte bien ventilée ?

R : L'hydrolyse de l'acide chlorosulfurique donne HCl(g) qui est éliminé par la hotte.

Toujours muni de gants, introduire lentement et par petites portions 6,75 g d'acétanilide sec, finement pulvérisé dans l'erlenmeyer soumis à une agitation magnétique. On veille à ce que la température ne dépasse pas 18 °C. Agiter jusqu'à dissolution totale de l'acétanilide. On chauffe au bain-marie pendant 1 heure à 65 °C.

a) A l'aide des quantités indiquées, en déduire le réactif utilisé en excès. Justifier votre réponse.

b) Pourquoi l'acétanilide doit être parfaitement sec ?

c) Pourquoi maintient-on la température du mélange à 18 °C en utilisant un bain d'eau glacée ?

d) Pourquoi faut-il agiter le mélange réactionnel jusqu'à dissolution totale de l'acétanilide ?

e) Quelle est la sécurité apportée lors de cette réaction par le fait de travailler sous une hotte bien ventilée ?

f) Qu'est-ce qu'un bain-marie ?

g) Quel est le rôle du chauffage ?

R :

a) M (IV) = 135 g.mol^{-1} ; n (IV) = 0,05 mole (défaut).
M (SO_2ClOH) = 116,5 g.mol^{-1} ; n = 0,26 mole > 2 n (IV) : excès !

b) L'eau apportée pour l'acétanilide humide hydrolyserait l'acide chlorosulfurique.

c) La réaction de synthèse est exothermique.

d) L'agitation favorise la diffusion des réactifs en solution.

e) HCl formé dans la réaction de synthèse est éliminé par la hotte.

f) Le récipient est placé dans un bain d'eau chaude (65 °C).

g) Le chauffage permet de poursuivre la réaction jusqu'à ce que tous les réactifs aient réagi, ou qu'on ait atteint un état d'équilibre.

En opérant sous la hotte bien ventilée, verser très lentement sous vive agitation, la solution contenue dans l'erlenmeyer dans un bécher de 400 cm³ contenant environ 50 cm³ d'eau et 100 g de glace broyée. Rincer l'erlenmeyer avec un peu d'eau glacée et joindre les eaux de rinçage au mélange réactionnel.

Le produit V cristallise. Continuer l'agitation pendant quelques minutes en broyant les morceaux de produit pour obtenir une fine suspension.

a) Pourquoi faut-il ajouter doucement le mélange réactionnel dans le bécher contenant l'eau glacée ?

b) Quelle est l'utilité du rinçage de l'erlenmeyer ?

c) Pourquoi faut-il laisser l'agitation quelques minutes après l'ajout de la solution de l'erlenmeyer ?

R :

a) L'hydrolyse rapide et exothermique de l'acide chlorosulfurique en excès peut être accompagnée de projections.

b) Le fait de rincer l'erlenmeyer a pour but de minimiser les pertes de produit.

c) L'agitation permet à la cristallisation de se réaliser au maximum en évitant aux cristaux de s'agréger.

Filtrer sur büchner le contenu du bécher, laver avec de l'eau glacée (pas plus de 50 mL environ). Bien essorer.

a) Schématisez un büchner.

b) Quel est le but d'une filtration sur büchner ? (réponse succincte)

c) Quel est le but du lavage à l'eau ?

d) Pourquoi faut-il ne pas ajouter plus de 50 mL d'eau ?

e) Qu'entend-on par essorer ?

R :

a) Büchner + papier filtre (disque).

b) Essorer un produit solide, par filtration du solvant, accélérée par la pression réduite.

c) Le lavage à l'eau entraîne HCl formé.

d) Si on met trop d'eau, on risque de solubiliser un peu le produit V et de le décomposer par hydrolyse.

e) Essorage : technique du « tapon » (pour éliminer le liquide emprisonné par le « gâteau » solide).

Les cristaux obtenus forment des gros morceaux. Quelques cristaux séchés sur papier filtre donnent un point de fusion voisin de 145 °C (la littérature donne 149 °C).

On travaille toujours sous la hotte ventilée. Introduire les cristaux bruts dans un petit ballon de 250 mL surmonté d'un petit réfrigérant à boules et redissoudre les cristaux dans le minimum de chloroforme (pas plus de 100 mL) porté à ébullition.

Observer que la solution du ballon est hétérogène. Une phase contient de l'eau qui était retenue par les gros cristaux. Transvaser la solution chaude dans une ampoule à décanter préchauffée. Séparer les deux phases en recueillant la phase chloroformique.

a) Quelle est l'utilité du réfrigérant à boules ?

b) Pourquoi ne doit-on pas ajouter trop de chloroforme chaud ?

c) A quoi sert précisément la hotte à ce stade ?

d) Lors de l'agitation supplémentaire de décantation, pourquoi doit-on séparer rapidement les deux phases ?

e) La phase chloroformique est-elle la phase supérieure ou inférieure ?

R :

a) Le réfrigérant à boules permet de condenser les vapeurs qui retombent dans le ballon.

b) Un excès de chloroforme ne permettrait plus la recristallisation à froid ultérieure.

c) La hotte élimine les vapeurs toxiques de $CHCl_3$.

d) Si on laisse refroidir le milieu dans l'ampoule de décantation, alors il se produira une recristallisation du produit V.

e) Vu les densités : la phase chloroformique est en dessous.

Refroidir la solution chloroformique dans un bain de glace tout en agitant. Filtrer sur büchner. Laver avec du chloroforme froid, bien essorer et sécher sous pression réduite.

Peser les cristaux, la masse obtenue est m = 6,4 g.

Le point de fusion déterminé est de 145 °C.

a) Pourquoi faut-il refroidir la solution chloroformique dans un bain de glace ?

b) Pourquoi faut-il laver avec du chloroforme froid les cristaux obtenus ?

c) Le point de fusion obtenu permet-il de conclure quant à la pureté du produit ?

d) Quel est le rendement de la synthèse ?

R :

a) Pour favoriser la cristallisation de V, moins soluble à froid.

b) On lave avec $CHCl_3$ froid, pour entraîner les impuretés solubilisés, mais pas le produit V.

c) Le produit est impur et il faut recommencer une seconde purification.

d) Les stoechiométries de IV et V sont 1 pour 1 ; mV (théorique) = 11,7 g d'où rendement = 55 %.

La chloramine (T)

I – Documentation

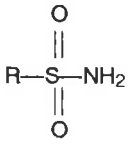
I.1 – Référence : Pau (1990).

I.2 – Utilisation : protocole opératoire en classe de première ou terminale.

I.3 – Index : oxydo-réduction, sulfamides.

II - Introduction

Les sulfamides (encore appelés sulfonamides) sont des composés organiques de formule :

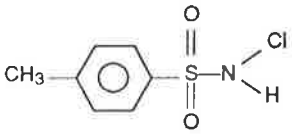


R – groupement carboné.

1 – Certains médicaments sont des sulfamides. Citer une utilisation de ceux-ci.

R : Antibiotiques car antibactériens.

2 – Le méthylbenzène (ou toluène) est un hydrocarbure aromatique. Le *para*-toluène N-chlorosulfamide a pour formule :

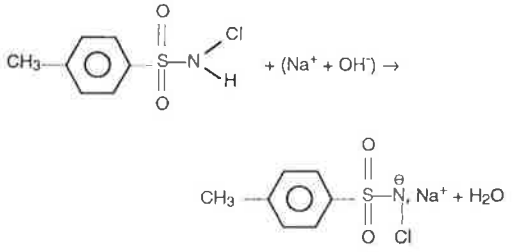


Expliquer le nom de cette molécule en particulier *para* et N-.

R : CH_3 est en position -4 du groupe sulfamide.

N- : l'atome de chlore est porté par l'atome d'azote du groupe sulfonamide.

3 – L'action de la soude sur ce composé conduit à l'obtention de la chloramine T suivant l'équation :



Est-ce une réaction acide base ? Est-ce une réaction d'oxydoréduction ? Ni l'une, ni l'autre? (justifier la réponse).

R : Acide-base (échange de protons entre le réactif et l'ion OH^-).

4 – La chloramine T est un antiseptique à usage interne ou externe.

En milieu légèrement acide, elle se décompose en donnant une molécule d'acide hypochloreux HClO par molécule de chloramine T selon l'équation-bilan type :

$$RSO_2NHCl + H_2O \rightarrow RSO_2NH_2 + HClO$$

On se propose de doser une solution de chloramine en dosant l'acide hypochloreux formé, qu'elle peut libérer, par iodométrie.

III - Mode opératoire

A V_1 = 50 mL de solution à doser, on ajoute 1 g d'iodure de potassium et 10 mL d'acide chlorhydrique dilué. On laisse la réaction se faire pendant un quart d'heure.

Il se forme du diiode que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration

$C_2 = 0,05$ mol.L^{-1}

a) Écrire, en justifiant, les 2 équations des réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans le dosage sachant qu'elles font intervenir les couples :

$HClO/Cl^-$ **$E°_1 = 1,40$ V à pH = 0**

I_2/I^- **$E°_2 = 0,55$ V**

$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ **$E°_3 = 0,08$ V**

R : $HClO + H^+ + 2\,I^- \rightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$

$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$

b) Quel indicateur utilisera-t-on éventuellement pour mettre en évidence la fin du dosage ?

R : Empois d'amidon ou thiodène.

c) Il a fallu V_2 = 12,0 mL de la solution de thiosulfate de sodium pour atteindre l'équivalence. En déduire :

- La quantité de matière de chloramine T contenue dans un litre de solution à doser.

- Sachant que la chloramine T est une poudre blanche contenant de l'eau de cristallisation à raison de 3 moles d'eau pour 1 mole de chloramine T, quelle est la masse de poudre dissoute par litre de solution ?

Données :

C = 12 g.mol^{-1}	**O = 16 g.mol^{-1}**
N = 14 g.mol^{-1}	**Cl = 35,5 g.mol^{-1}**
K = 39,1 g.mol^{-1}	**S = 32 g.mol^{-1}**
H = 1 g.mol^{-1}	**I = 127,9 g.mol^{-1}**
Na = 23 g.mol^{-1}	

R : Il vient : $2\,n(T) = n(S_2O_3^{2-})$

$2.50.C(T) = 12 \times 0,05$

soit $C(T) = 0,006$ mol.L^{-1}

De plus, sachant que la masse moléculaire de $T,3H_2O$ est de 28,5 g.mol^{-1}, on trouve : 1,69 g L^{-1}.

d) Vérifier que KI était en excès.

R : On trouve $n(KI) = 6.10^{-3}$ mole

n (chloramine T) $= 3.10^{-4}$ mole.

Un antiseptique à base d'iode : dosage du Lugol

I – Documentation

I.1 – Référence : Versailles (1991).

I.2 – Utilisation : TP en classe de première ou de terminale.

I.3 – Index : dosage redox.

I.4 – Introduction.

Les antiseptiques sont des produits utilisés dans le but d'éliminer ou de tuer les microorganismes indésirables et d'inactiver les virus. Ils agissent à dose notable et sont utilisés assez près de leur seuil de toxicité, donc par voie externe.

Un certain nombre de produits contenant l'élément iode ont des propriétés antiseptiques. Notre but est d'étudier deux de ces produits : la solution de Lugol et l'iodoforme.

II – Dosage des constituants d'une solution de lugol

La solution de lugol, vendue en pharmacie, est un antiseptique. Elle est constituée de diiode dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium (environ 10 g/L de I_2 et 20 g/L de I^-).Le but de la manipulation est de déterminer la composition de la solution de Lugol en ses constituants : diiode et iodure de potassium.

II.1 – Données

– Masses molaires : KI, 166,0 $g.mol^{-1}$
I_2, 253,8 $g.mol^{-1}$

– Formule du thiosulfate de sodium : $Na_2S_2O_3$. En solution aqueuse : $2\,Na^+ + S_2O_3^{2-}$

– Formule de l'iodate de potassium : KIO_3. En solution aqueuse : $K^+ + IO_3^-$

– Potentiels standard d'oxydoréduction :
I_3^-/I^- : 0,54 V
$S_4O_8^{2-}/S_2O_3^{2-}$: 0,09 V
IO_3^-/I_2 : 1,19 V
IO_3^-/ICl_2^- : 1,23 V en milieu chlorhydrique concentré
ICl_2^-/I_2 : 1,01 V en milieu chlorhydrique concentré
ICl_2^-/I^- : 0,78 V en milieu chlorhydrique concentré.

– Dichlorométhane CH_2Cl_2 : densité : 1,33. Les solutions aqueuses ici ont une densité voisine de 1,1.

– L'iodure de potassium est très soluble dans l'eau en donnant des solutions incolores.

– Le diiode est :
. très peu soluble dans l'eau ;
. soluble dans les solutions aqueuses d'iodure de potassium en donnant une solution marron à jaune suivant la concentration (I_3^-)
. très soluble dans le dichlorométhane en donnant une solution violette à rose suivant la concentration.

– L'ion ICl_2^- :
. est beaucoup plus soluble dans l'eau que dans le dichlorométhane ;
. colore en jaune les solutions aqueuses.

On dispose de :

– un flacon contenant environ 70 cm^3 de solution de Lugol ;

– un flacon contenant environ 40 cm^3 de solution de thiosulfate de sodium à environ 0,100 $mol.dm^{-3}$ (on vous indiquera la concentration exacte) ;

– un flacon contenant environ 40 cm^3 de solution d'iodate de potassium à environ 0,100 $mol.dm^{-3}$ (on vous indiquera la concentration exacte) ;

– un flacon contenant environ 40 cm^3 de dichlorométhane ;

– un flacon contenant environ 70 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré ;

– le matériel de dosage.

Consignes de sécurité :

– Les solutions d'acide chlorhydrique concentré sont corrosives et émettent des vapeurs dangereuses.

– Le dichlorométhane est un produit nocif : il faut en éviter le contact avec la peau et les yeux ainsi que l'inhalation des vapeurs.

II.2 – Mode opératoire

II.2.1 – Dosage du diiode

Il se fera à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium (voir question n° 1).

– Introduire dans la burette la solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire c.

– Introduire dans un erlenmeyer une prise d'essai $V_0 = 10{,}00\ cm^3$ de solution de Lugol. Y ajouter environ 20 cm^3 d'eau déminéralisée (voir question n° 2).

– Additionner ensuite la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à l'équivalence, soit V le volume de solution de thiosulfate de sodium nécessaire pour l'obtention de l'équivalence. (voir question n° 3).

– Faire deux essais. Les deux volumes trouvés ne doivent pas différer de plus de 1 %. Si les essais ne sont pas concordants, en refaire un troisième (voir questions n° 4 et 5).

– Pour repérer l'équivalence plus facilement, on peut ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon quand la solution s'éclaircit, la teinte bleue observée disparaît à l'équivalence (incolore).

II.2.2 – Dosage de l'iodure de potassium (voir question n° 6).

– Introduire dans la burette la solution d'iodate de potassium de concentration molaire c'.

– Introduire dans un erlenmeyer, pouvant être bouché, une prise d'essai $V'_0 = 10{,}00\ cm^3$ de solution de Lugol. Y ajouter successivement environ 10 cm^3 de dichlorométhane, environ 10 cm^3 d'eau déminéralisée et environ 20 cm^3 de solution concentrée d'acide chlorhydrique. Boucher et agiter.

Attention : il y a dégagement de chaleur et le bouchon a tendance à sauter ; refroidir quelques instants sous un courant d'eau froide (voir question n° 7).

– Additionner ensuite par petites quantités la solution d'iodate de potassium. Après chaque addition, boucher l'erlenmeyer et agiter énergiquement.

L'équivalence a lieu lorsque la phase inférieure devient incolore.

Soit V' le volume de solution d'iodate de potassium nécessaire pour l'obtention de l'équivalence (voir questions n° 8, 9, 10, 11).

– Faire deux essais. Les deux volumes trouvés ne doivent pas différer de plus de 1 %. Si les deux essais ne sont pas concordants, en refaire un troisième (voir questions n° 12, 13, 14).

III.1 – Détermination de la composition en diiode de la solution de lugol.

1 – Écrire les demi-équations électroniques des couples mis en jeu au cours du dosage, puis l'équation de réaction bilan.

R : $I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$ d'après les valeurs 0,54 V et 0,09 V des potentiels standards.

Compléter le tableau suivant en barrant les mauvaises réponses. Dans la réaction précédente :

R :

le diode	est	oxydant	~~réducteur~~
le thiosulfate de sodium		~~oxydant~~	réducteur
le diiode	subit une	~~oxydation~~	réduction
le thiosulfate de sodium		oxydation	~~réduction~~

2 – Préciser dans le tableau suivant, par une croix, le matériel que vous avez utilisé pour les prélèvements :

R :

	pipette graduée	pipette jaugée	éprouvette
solution de lugol		X	
eau déminéralisée			X

3 – Comment repère-t-on le point d'équivalence ? Justifier.

R : Décoloration de la solution du jaune à l'incolore : tout I_2 a réagi et s'est transformé en I^-.

4 – a) L'addition d'eau dans l'erlenmeyer modifie-t-elle :

– la quantité de matière en diiode de la solution de lugol qui s'y trouve ? Justifier.

R : Non, $n(I_2)$ reste constant par dilution.

– la concentration molaire en diiode de cette même solution ? Justifier.

R : Oui, par dilution, Cl_2 diminue

b) Cette addition affecte-t-elle le volume de solution de thiosulfate de sodium nécessaire au dosage ? Justifier.

R : Non, d'après la relation d'équivalence.

5 – a) Soit C_o la concentration molaire en diiode de la solution de lugol. En écrivant la relation à l'équivalence entre les quantités de matière des produits mis en jeu, exprimer C_o en fonction de C, V et V_o.

R : $2\ n(I_2) = n\ (S_2O_3^{2-})$ donc $2\ C_o\ V_o = cV$

b) Calculer C_o.

R : Si expérimentalement on trouve V = 8 mL, alors C_o = 0,04 $mol.dm^{-3}$

c) Si la précision du dosage était de 1 %, avec combien de chiffres significatifs connaît-on C_o ?

R : $\Delta C_o/C_o$ = 1 % donc $\Delta C_o = 4.10^{-4}$ $mol.dm^{-3}$; il faut 3 chiffres significatifs.

III.2 – Détermination de la composition en iodure de potassium de la solution de lugol.

6 – a) Donner les degrés d'oxydation de l'iode dans les composés suivants sachant que le chlore a le degré d'oxydation - 1.

R :	I^-	I_2	ICl_2^-	ICl_3^-
	-1	0	+1	+2

b) Écrire les demi-équations électroniques caractéristiques des couples IO_3^-/ICl_2^-. ICl_2^- / I_2 et ICl_2^- / I^-.

R : $6\ H^+ + IO_3^- + 4\ e^- + 2\ Cl^- \rightarrow ICl^{2-} + 3\ H_2O$

$2ICl_2^- + 2\ e^- \rightarrow I_2 + 4\ Cl^-$

$ICl_2^- + 2\ e^- \rightarrow I^- + 2\ Cl^-$

7 – Préciser dans le tableau suivant, par une croix, le matériel que vous avez utilisé pour mesurer les volumes des différentes solutions mises en œuvre :

R :

	pipette graduée	pipette jaugée	éprouvette
solution de lugol		X	
chloroforme			X
eau déminéralisée			X
acide chlorhydrique			X

8 – a) Écrire l'équation de la réaction de IO_3^- sur I_2 en présence d'acide chlorhydrique.

R : $IO_3^- + 2I_2 + 6H^+ + 10\ Cl^- \rightarrow 5ICl_2^- + 3\ H_2O$

b) Écrire l'équation de la réaction de IO_3^- sur I^- en présence d'acide chlorhydrique.

R : $IO_3^- + 2\ I^- + 6\ H^+ + 6\ Cl^- \rightarrow 3\ ICl_2^- + 3\ H_2O$

On admettra dans la suite que ces deux réactions se produisent simultanément au cours du dosage.

Remarque : On peut admettre que la première réaction ayant lieu est celle de l'iodate sur l'iodure en milieu acide chlorhydrique, car les constituants sont dans la même phase. Une fois l'iodure consommé, le diode de la phase organique réagit avec l'iodate à condition d'agiter énergiquement (pour que les réactifs soient en contact dans le milieu réactionnel).

9 – a) Combien observez-vous de phases dans l'erlenmeyer ?

R : 2 phases.

b) Quel est le solvant de la phase inférieure ?

R : Dichlorométhane.

c) Quel est le solvant de la phase supérieure ?

R : Eau.

d) Justifier les deux dernières réponses.

R : Vu les densités, la phase organique est plus dense que la phase aqueuse.

10 – Quelles colorations observe-t-on pour chacune des phases.

– Avant l'addition de la solution d'iodate de potassium :

R : . phase inférieure violette,
. phase supérieure marron.

– Au cours du dosage :

R : . phase inférieure s'éclaircit : du violet au rose clair,
. phase supérieure s'éclaircit : du marron au jaune.

– A l'équivalence :

R : . phase inférieure incolore,
. phase supérieure jaune.

Remarque : En l'absence de dichlorométhane ICl_2^- masque l'équivalence.

11 – Que contiennent chacune des phases.

– Avant l'addition de la solution d'iodate de potassium :

R : . phase inférieure : dichlorométhane + I_2 (beaucoup),
. phase supérieure : eau + KI + un peu de diode restant.

– Au cours du dosage :

R : . phase inférieure : $CH_2Cl_2 + I_2$ diminuant,
. phase supérieure : eau + HCl + KI + un tout petit peu d'iode + ICl_2^-

– A l'équivalence :

R : . phase inférieure : dichlorométhane,
. phase supérieure : eau + HCl + ICl_2^- et K^+

12 – Établir la relation entre la quantité de matière $n(IO_3^-)$ d'iodate de potassium utilisée et les quantités de matière $n(I_2)$

et n(I^-) présentes dans la solution de lugol prélevée.
R : En raisonnant en quantité d'électrons transférés : 4 n(IO_3^-) = 2 [n(I_2) + n (I^-)]
13 – Soit C'_0 la concentration molaire en iodure de potassium de la solution de Lugol.
a) Exprimer n(I) en fonction de V_0' et C'_0 :
R : $n(I^-) = C'_0V'_0$
b) Exprimer n(I_2) en fonction de V_0' et C_0.
R : $n(I_2) = C_0 V'_0$
c) Exprimer n(IO_3^-) en fonction de V' et C'.
R : $n(IO_3^-) = C'V'$
d) En déduire l'expression de C'_0 en fonction de C_0, C', V' et V_0' et la masse de KI dans un litre.
R : $4\,C'V' = 2\,[C_0\,V'_0 + C'_0V'_0]$
Expérimentalement V' = 8 cm^3 → $C'_0 \approx 0{,}120$ mol.dm^{-3}
→ soit 19,9 g (de KI).dm^{-3}
e) La précision du dosage étant de 1 % avec combien de chiffres significatifs connaît-on C'_0 ?
R : $\Delta C'_0/C'_0 = 1\ \%$ donc $\Delta C'_0 = 10^{-3}$ mol.dm^{-3}
Il faut alors 3 chiffres significatifs.
14 – Les solutions aqueuses de diiode sont bactéricides à partir de 1 g.dm^{-3} de diiode et virulicides à partir de 10 g.dm^{-3} de diiode.
a) Que veut dire bactéricide ?
R : Détruit les bactéries.
b) Que veut dire virulicide ?
R : Inactive les virus.
c) Quelle(s) propriété(s) possède la solution de lugol ?
R : C'est un antiseptique [bactéricide et virulicide] car $C(I_2)$ = 10,15 g $(I_2).L^{-1}$ [0,04 x 253,8).

IV – Prolongement : dosage partiel du lugol

Référence : Nancy (1991)

IV.1 - Introduction

La solution de lugol est utilisée comme antiseptique local et en gynécologie. La solution préparée au laboratoire contient :
– 20 g.L^{-1} d'iodure de potassium,
– x g.L^{-1} de diiode I_2.
On se propose de déterminer la valeur de x.

IV.2 – Données

a) Solutions. On dispose pour réaliser ce dosage de :
– 70 mL de la solution de lugol.
On donne la valeur du potentiel du couple oxydant-réducteur du système iode-iodure dans ces conditions : I_2/I^- :
$E° = + 0{,}54$ volt.
– Environ 100 mL de solution de thiosulfate de sodium environ 0,1 mol.L^{-1}. La valeur exacte de la concentration molaire sera donnée en début de séance.
On donne la valeur du potentiel du couple oxydant-réducteur : $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ $\quad E° = + 0{,}08$ volt
b) Matériel. On dispose de :
– pipette 10 - 20 - 25 mL,
– éprouvette graduée 10 - 25 - 100 mL,
– erlenmeyer - bécher - agitateur magnétique,
– burette 25 mL.

IV.3 – Protocole opératoire

– Écrire l'équation-bilan de la réaction observée entre le diiode I_2 et l'ion thiosulfate. Conclusion pratique ?
– On place la solution de thiosulfate de sodium (de concentration molaire connue) dans la burette graduée.
– Quel matériel utilisez-vous pour réaliser au moins trois dosages concordants de la solution de lugol (quelle pipette, quelle éprouvette graduée) ?
- L'indicateur de fin de réaction (empois d'amidon ou thiodène) s'utilise-t-il :
. dès le début du dosage,
. en cours de dosage,
. vers la fin du dosage.
Toutes les précisions sur les changements de coloration observés au cours de ce dosage seront les bienvenues.

IV.4 – Dosages et résultats

On donne : K (39) ; I (127) ; O (16), en g.mol^{-1}.
– Réaliser au moins trois dosages concordants de la solution de lugol.
– Donner les volumes de thiosulfate à l'équivalence :
V_1 = ... mL
V_2 = ... mL
V_3 = ... mL
– Donner la concentration molaire (mol.L^{-1}) en diiode de la solution de lugol.
– Donner la concentration massique (g.L^{-1}) en diiode de la solution de lugol.

IV.5 – Réponses

IV.5.1 – $\quad I_2 + 2(S_2O_3)^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$
IV.5.2 – Si la solution de thiosulfate de sodium est égale à 0,100 mol.dm^{-3}, on doit s'attendre pour une prise d'essai (pipette jaugée de 10 cm^3) à un volume équivalent de 8 cm^3, le protocole étant décrit dans la première partie de la manipulation précédente :
– erlenmeyer + 10 cm^3 de lugol,
– burette + thiosulfate de sodium.
L'équivalence s'obtient par l'éclaircissement total de la solution de l'erlenmeyer ; juste avant ce point, on peut ajouter l'empois d'amidon ou le thiodène.
IV.5.3 – Ce qui donne : $C(I_2) = 0{,}04$ mol.dm^{-3} ou 10 g.dm^{-3} en concentration massique.