



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Instructions (Manipulation 1)

- Cette épreuve comporte 10 pages contenant la manipulation 1 et les feuilles-réponse.
- Vous disposez de 15 minutes pour lire le sujet avant de commencer à manipuler.
- Vous disposez de **2 heures et 15 minutes** pour terminer la **manipulation 1**.
- Commencez uniquement quand l'instruction "**START**" vous est donnée. Vous devez arrêter votre travail immédiatement quand l'instruction "**STOP**" est donnée. Si vous mettez plus de 5 minutes à vous arrêter, vous serez exclu de l'épreuve pratique. Après l'instruction "**STOP**", **attendez à votre paillasse**. Un surveillant viendra vérifier l'état de votre paillasse. Les éléments suivants devront être laissés sur la paillasse :
 - Le sujet de l'épreuve et les feuilles-réponse (ce document-ci).
- Vous devez suivre les **règles de sécurité**, données dans le règlement des IChO. Lorsque vous êtes dans le laboratoire, vous devez porter **des lunettes de sécurité**, ou vos propres lunettes si elles ont été validées par un surveillant. Le port de **gants** peut être utile quand vous manipulez des produits chimiques.
- Si vous enfrez les règles de sécurité, vous ne recevrez **qu'UN SEUL AVERTISSEMENT** d'un surveillant. La seconde fois, vous serez exclu de l'épreuve pratique avec la note de 0/40 pour la totalité de l'épreuve.
- N'hésitez pas à demander à l'un des surveillants si vous avez une question concernant la sécurité ou si vous avez besoin de quitter la salle.
- Vous n'êtes autorisé à travailler que dans l'espace qui vous est alloué.
- Pour écrire vos réponses, utilisez uniquement le stylo fourni et non pas un crayon à papier.
- Utilisez la calculatrice fournie.
- Tous les résultats doivent être écrits dans les cases des feuilles-réponse prévues à cet effet. Tout ce qui sera écrit en dehors ne sera pas compté. Utilisez le verso des feuilles si vous avez besoin de papier brouillon.
- Utilisez le récipient étiqueté "**Used Vials**" pour jeter vos flacons bouchés contenant vos mélanges réactionnels.
- Utilisez le récipient étiqueté "**Liquid Waste**" pour jeter les solutions utilisées.
- Utilisez le récipient étiqueté "**Broken Glass Disposal**" pour jeter les fragments d'ampoule.
- À l'exception du premier incident, vous serez pénalisé si vous demandez de nouveaux produits ou faites remplacer la verrerie cassée. Chaque incident au-delà du premier provoquera la **perte d'un point** sur les 40 que comporte l'épreuve.

Nom :

Code : FRA

- Si un point ne vous semble pas clair, vous pouvez demander la version officielle de l'épreuve en anglais.

Produits chimiques et matériel (Manipulation 1)

Produits chimiques (la mention figurant sur l'étiquette de chaque emballage est indiquée en gras)

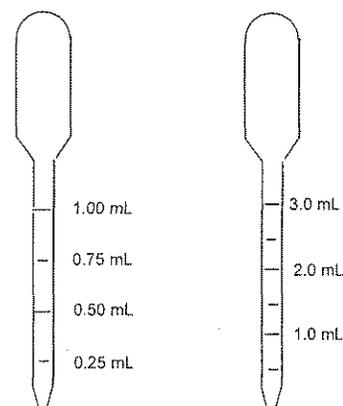
	Phrase ⁺ de risque	Phrase ⁺ de sécurité
~ 2 M HCl ,* solution aqueuse, 50 mL dans une bouteille	R34, R37	S26, S45
~ 0,01 M KI₃ ,* solution aqueuse, 10 mL dans un flacon, étiquetée " I₂ "		
Acétone, (CH₃)₂CO , M = 58,08 g.mol ⁻¹ , masse volumique = 0,791 g.mL ⁻¹ , 10,0 mL dans un flacon	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acétone-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64,12 g.mol ⁻¹ , masse volumique = 0,872 g.mL ⁻¹ , 3,0 mL dans une ampoule scellée	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ Voir page 4 pour la définition des Phrases de Risque et de Sécurité

* La concentration exacte est indiquée sur l'étiquette, à côté du nom donné au produit.

Matériel - Kit #1

- Une bouteille en verre remplie d'eau distillée
- Quinze flacons de 20 mL à bouchon à vis en Téflon.
- Dix pipettes pasteur en plastique de 1 mL, graduées tous les 0,25 mL (voir dessin ci-contre)
- Dix pipettes pasteur en plastique de 3 mL, graduées tous les 0,50 mL (voir dessin ci-contre)
- Un chronomètre numérique (stopwatch)



Nom :

Code : FRA

Phrases de risque et de sécurité (manipulation 1)

R11 Facilement inflammable

R34 Provoque des brûlures

R36 Irritant pour les yeux

R37 Irritant pour les voies respiratoires

R66 Une exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau

R67 L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges

S9 Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé

S16 Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer

S26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et consulter un ophtalmologiste

S45 En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette

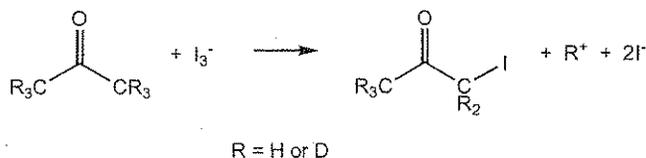
Manipulation 1**18% du total**

a	b	c	d	e	f	g	Manipulation 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Cinétique, effets isotopiques et mécanisme de l'iodation de l'acétone

Les études concernant le mécanisme des réactions chimiques sont nécessaires pour permettre des avancées en synthèse ou dans le domaine de la catalyse. L'un des outils les plus puissants pour appuyer le mécanisme d'une réaction est l'étude de sa cinétique car la variation de sa vitesse est directement reliée à son mécanisme. L'étude de molécules contenant des isotopes spécifiques est un second outil puissant : même si les différents isotopes montrent des réactivités proches, il existe de légères différences entre les vitesses de réaction selon la masse des noyaux impliqués.

Dans cette manipulation, la cinétique et l'étude des effets isotopiques seront toutes les deux utilisées pour obtenir des informations sur la réaction d'iodation de l'acétone en solution aqueuse acide :



La réaction s'effectue avec une loi de vitesse du type :

$$\text{vitesse} = k [\text{acétone}]^m [\text{I}_3^-]^n [\text{H}^+]^p$$

où k est la constante de vitesse et m , n et p sont les ordres partiels de réactions (entiers) à déterminer. La réactivité de l'acétone sera également comparée à celle de l'acétone- d_6 , dans laquelle six protons (^1H) sont remplacés par du deutérium (^2H ou D) afin de déterminer l'effet cinétique isotopique ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) de la réaction. À partir de ces résultats, des propositions mécanistiques concernant cette réaction seront effectuées.

Vous devez intégralement lire le protocole expérimental de cette manipulation et établir un plan de travail avant de commencer à manipuler.

Nom :

Code : FRA

Protocole expérimental

Les vitesses de réaction dépendent de la température. Reporter ci-dessous la température du laboratoire (se renseigner auprès d'un surveillant) :

°C

Instructions pour l'utilisation du chronomètre numérique (stop watch) :

- (1) Appuyer sur le bouton [MODE] jusqu'à apparition de l'icône COUNT UP
- (2) Pour commencer la mesure, appuyer sur le bouton [START/STOP]
- (3) Pour arrêter la mesure, appuyer sur le bouton [START/STOP] une nouvelle fois
- (4) Pour remettre à zéro, appuyer sur le bouton [CLEAR]

Mode opératoire général

Introduire les volumes préalablement choisis de solutions d'acide chlorhydrique, d'eau distillée et de triiodure de potassium (flacon indiqué "I₂") dans un flacon.

Les concentrations initiales en réactifs dans le mélange réactionnel doivent être comprises dans la gamme ci-dessous (toute la gamme de concentration n'est pas à tester mais les valeurs choisies ne doivent pas sortir de la gamme proposée) :

[H⁺] : entre 0,2 et 1,0 M

[I₃⁻] : entre 0,0005 et 0,002 M

[acétone] : entre 0,5 et 1,5 M

Pour démarrer la réaction, ajouter le volume préalablement choisi en acétone à la solution contenant les autres réactifs, boucher rapidement le flacon, déclencher le chronomètre, agiter vigoureusement le mélange réactionnel, et poser le flacon sur la pailleuse sur une feuille blanche.

Reporter les volumes utilisés en réactifs dans le tableau fourni en (a) dans la feuille-réponse. Lors de la mise en route et pendant la réaction, ne pas tenir ou toucher le flacon en dessous du niveau du liquide. Le suivi de la réaction peut être effectué visuellement en observant la disparition de la couleur jaune-brun des ions triiodure de la solution. Noter le temps au bout duquel la couleur de la solution disparaît. Lorsque la réaction est terminée, laisser de côté le flacon bouché afin de ne pas laisser les vapeurs d'iodoacétone s'échapper.

Répéter l'opération autant de fois que nécessaire avec d'autres concentrations en réactifs. Reporter les concentrations utilisées en réactifs dans les tableaux en (c) de la feuille réponse.

Indice : ne changer qu'une concentration à la fois.

Nom :

Code : FRA

Une fois la vitesse de la réaction avec l'acétone étudiée, procéder de la même façon avec l'acétone- d_6 pour déterminer les caractéristiques cinétiques de cette réaction. Contrairement à l'acétone non marquée, fournie en grande quantité, le volume d'acétone- d_6 mis à disposition est de 3,0 mL uniquement, compte-tenu du coût élevé des produits isotopiquement marqués. Toute demande supplémentaire d'acétone- d_6 sera par conséquent sanctionnée d'une pénalité d'un point. **Au moment de son utilisation, appeler l'un des surveillants présents dans le laboratoire pour qu'il vous ouvre l'ampoule scellée.** Les réactions faisant intervenir des composés deutérés sont généralement plus lentes que celles mettant en jeu des composés hydrogénés. Dans le cas de $(CD_3)_2CO$, il est donc conseillé d'utiliser les conditions favorisant des réactions rapides.

Une fois le travail terminé :

- vider la bouteille d'eau distillée et la reposer avec le matériel non utilisé dans la boîte indiquée « Kit #1 »;
- déposer les pipettes utilisées et les flacons bouchés dans les bidons appropriés sous les hottes ;
- déposer toutes les ampoules d'acétone- d_6 vides (en verre) dans le bidon « Broken Glass Disposal » ;
- l'espace de travail qui vous est assigné sera à ranger après l'instruction STOP.

a. Compléter le tableau ci-dessous pour l'étude de la réaction avec l'acétone $(CH_3)_2CO$. *Celui-ci ne doit pas être nécessairement totalement rempli.*

Expérience #	Volume de la solution d'HCl (mL)	Volume d'H ₂ O (mL)	Volume de solution d'I ₃ ⁻ (mL)	Volume de (CH ₃) ₂ CO (mL)	Temps de disparition de I ₃ ⁻ (s)
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

Nom :

Code : FRA

b. Compléter le tableau ci-dessous pour l'étude de la réaction avec l'acétone- d_6 $(CD_3)_2CO$. *Celui-ci ne doit pas être nécessairement totalement rempli.*

Expérience #	Volume de solution d'HCl (mL)	Volume d'H ₂ O (mL)	Volume de solution d'I ₃ ⁻ (mL)	Volume de $(CD_3)_2CO$ (mL)	Temps de disparition de I ₃ ⁻ (s)
1d					
2d					
3d					
4d					

c. Compléter les tableaux ci-dessous. Le volume de chaque mélange réactionnel sera pris égal à la somme des volumes de chacune des solutions ajoutées. **Pour le calcul des constantes de vitesse k (questions e et f), il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'ensemble des expériences : il est demandé que les expériences considérées dans le calcul soient précisées en cochant la case appropriée de la dernière colonne du tableau.**

$(CH_3)_2CO$:

Expérience #	[H ⁺] initiale (M)	[I ₃ ⁻] initiale (M)	[(CH ₃) ₂ CO] initiale (M)	Vitesse moyenne de disparition de I ₃ ⁻ (M.s ⁻¹)	Expérience utilisée pour le calcul de k_H ?	
					Oui	Non
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Nom :

Code : FRA

$(CD_3)_2CO$:

Expérience #	$[H^+]$ initiale (M)	$[I_3^-]$ initiale (M)	$[(CD_3)_2CO]$ initiale (M)	Vitesse de disparition d' I_3^- ($M.s^{-1}$)	Expérience utilisée pour le calcul de k_D ?	
					Oui	Non
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

d. Indiquer les ordres partiels de réaction (entiers) de l'acétone et des ions triiodure et hydronium.

$$\text{vitesse} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Calculer la constante de vitesse k_H pour la réaction de l'acétone $(CH_3)_2CO$ et en préciser l'unité.

$k_H =$

f. Calculer la constante de vitesse k_D pour la réaction de l'acétone- d_6 , $(CD_3)_2CO$ et calculer la valeur de k_H/k_D (effet isotopique de la réaction).

$k_D =$

$k_H/k_D =$

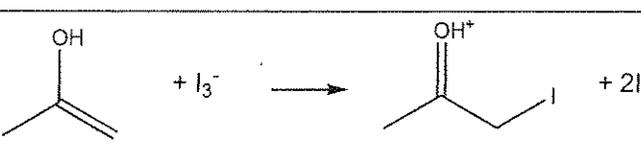
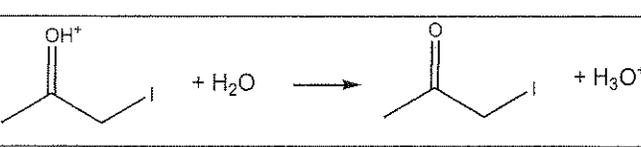
g. À partir de l'étude cinétique et des effets isotopiques, il est possible de tirer certaines conclusions concernant le mécanisme de la réaction. Un mécanisme raisonnable pour l'iodation de l'acétone est représenté dans le tableau ci-dessous. L'une des étapes est l'étape cinétiquement déterminante (ECD) de la réaction ; toutes les étapes précédant celle-ci sont considérées comme atteignant rapidement un équilibre favorisant les réactifs.

Dans la case de la première colonne correspondant à chaque étape, mettre le signe ✓ si la loi de vitesse déterminée expérimentalement (question d) est cohérente avec le fait que cette étape

Nom :

Code : FRA

soit cinétiquement déterminante, et mettre le signe **X** si la loi de vitesse mesurée n'est **pas cohérente** avec le fait que cette étape soit cinétiquement déterminante. Dans la case de la deuxième colonne correspondant à chaque étape, mettre le signe **✓** si l'effet cinétique isotopique mesuré expérimentalement (question f) est **cohérent** avec le fait que cette étape soit cinétiquement déterminante, et mettre le signe **X** si l'effet cinétique isotopique mesuré n'est **pas cohérent** avec le fait que cette étape soit cinétiquement déterminante.

	ECD cohérente avec la loi de vitesse ?	ECD cohérente avec l'effet isotopique ?
		
		
		
		

Instructions (Manipulation 2)

- Cette épreuve comporte 13 pages contenant la manipulation 2 et les feuilles-réponse.
- Vous disposez de 15 minutes pour lire le sujet avant de commencer à manipuler.
- Vous disposez de **2 heures 45 minutes** pour terminer la **manipulation 2**. Lorsque vous organiserez votre travail, tenez compte du fait que l'une des étapes nécessite 30 minutes.
- Commencez uniquement quand l'instruction "**START**" vous est donnée. Vous devez arrêter votre travail immédiatement quand l'instruction "**STOP**" est donnée. Si vous mettez plus de 5 minutes à vous arrêter, vous serez exclu de l'épreuve pratique. Après l'instruction "**STOP**", **attendez à votre paillasse**. Un surveillant viendra vérifier l'état de votre paillasse. Les éléments suivants **devront être laissés sur la paillasse** :

le sujet de l'épreuve et les feuilles-réponse (ce document-ci)

une plaque CCM dans un sachet en plastique à fermeture zip avec votre code d'étudiant

le pilulier étiqueté "Product"

- Vous devez suivre les **règles de sécurité**, données dans le règlement des IChO. Lorsque vous êtes dans le laboratoire, vous devez porter **des lunettes de sécurité**, ou vos propres lunettes si elles ont été validées par un surveillant. Utilisez la **poire à pipeter** fournie. Le port de **gants** peut être utile quand vous manipulez des produits chimiques.
- Si vous enfreignez les règles de sécurité, vous ne recevrez **qu'UN SEUL AVERTISSEMENT** d'un surveillant. La seconde fois, vous serez exclu de l'épreuve pratique avec la note de 0/40 pour la totalité de l'épreuve.
- N'hésitez pas à demander à l'un des surveillants si vous avez une question concernant la sécurité ou si vous avez besoin de quitter la salle.
- Vous n'êtes autorisé à travailler que dans l'espace qui vous est alloué.
- Pour écrire vos réponses, utilisez uniquement le stylo fourni et non pas un crayon à papier.
- Utilisez la calculatrice fournie.
- Tous les résultats doivent être écrits dans les cases des feuilles-réponse prévues à cet effet. Tout ce qui sera écrit en dehors ne sera pas compté. Utilisez le verso des feuilles si vous avez besoin de papier brouillon.
- Utilisez le bidon étiqueté "**Broken Glass Disposal**" pour jeter les piluliers utilisés.
- Utilisez le bidon étiqueté "**Liquid Waste**" pour jeter les solutions utilisées.
- À l'exception du premier incident, vous serez pénalisé si vous demandez de nouveaux produits ou faites remplacer la verrerie cassée. Chaque incident au-delà du premier provoquera la **perte d'un point** sur les 40 que comporte l'épreuve.
- Si un point ne vous semble pas clair, vous pouvez demander la version officielle de l'épreuve en anglais.

Nom :

Code : FRA

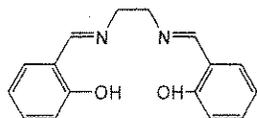
Produits chimiques et matériel (Manipulation 2)

Produits chimiques (la mention figurant sur l'étiquette de chaque emballage est indiquée en gras)

	Phrase de risque ⁺	Phrase de sécurité ⁺
(salen)H ₂ , ^a ~1,0 g ^b dans un pilulier	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH ₃) ₂ 4H ₂ O, ~1,9 g ^b dans un pilulier	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Solution de chlorure de lithium, LiCl , solution 1 M dans l'éthanol, 12 mL dans un flacon	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol , 70 mL dans un flacon	R11	S7 S16
Acétone, (CH ₃) ₂ CO, 100 mL dans une bouteille	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl _x , ^c ~32 mL d'une solution à ~3,5 mg.mL ⁻¹ dans un flacon		
KI ₃ , solution aqueuse ~0,010 M, ^b 50 mL dans un flacon, étiqueté "I ₂ ".		
Acide ascorbique (Ascorbic Acid), solution aqueuse ~ 0,030 M, ^b 20 mL dans un flacon		
Empois d'amidon 1% (1% Starch), solution aqueuse, 2 mL dans un flacon		
Plaque CCM (TLC plate) – une bande de 5 cm × 10 cm de gel de silice dans un sachet plastique avec fermeture zip		

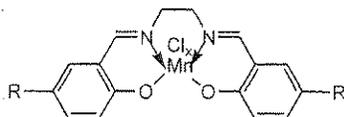
⁺ Voir page 15 pour la définition des phrases de risque et de sécurité.

^a (salen)H₂:



^b La valeur exacte est indiquée sur l'étiquette.

^c (salen*)MnCl_x (les deux groupes R sont identiques et peuvent être H, COOH ou SO₃H) :



Nom :

Code : FRA

Matériel

Usage commun : balance

- Deux **statifs** avec des **pincés** situés sous la hotte et étiquetés avec votre code
- Un **agitateur magnétique chauffant**
- Une **règle de 300 mm**
- Un **crayon**

Kit #2 :

- Deux **erlenmeyers de 250 mL** (un pour la synthèse et un pour la cristallisation)
- Une **éprouvette graduée de 50 mL**
- Une **olive aimantée de 20 mm**
- Un **entonnoir Büchner**
- **Papiers filtre circulaires** pour l'entonnoir Büchner et la cuve CCM
- Une **fiolle à vide de 125 mL pour la filtration sous vide**
- Un **adaptateur en caoutchouc** pour l'entonnoir Büchner
- Un **réceptacle pour le bain de glace en plastique de 0,5 L**
- Une **baguette de verre**
- Deux **pipettes pasteur en plastique de 1 mL** (voir le dessin à droite)
- Une **spatule en plastique**
- Un **pilulier vide de 4 mL** étiqueté « Product » pour le produit de la réaction



Kit #3 :

- Trois **piluliers vides à bouchon à vis en Téflon** (pour les solutions CCM)
- Dix **petits capillaires (100 mm)** pour le dépôt sur CCM
- Un **verre de montre** (pour la cuve CCM)
- Un **bécher de 250 mL** comme cuve CCM

Kit #4 :

- Une **burette de 25 mL** prête à l'usage
- Un **petit entonnoir en plastique**
- Quatre **erlenmeyers de 125 mL**
- Une **poire à pipeter**
- Une **pipette jaugée de 10 mL**
- Une **pipette jaugée de 5 mL**

Nom :

Code : FRA

Phrases de risque et sécurité (Manipulation 2)

R11 Extrêmement inflammable

R36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau

R62 Risque possible de réduction de la fertilité

R63 Risque possible de malformation fœtale

R66 L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau

R67 L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges

S7 Conserver le récipient bien fermé

S9 Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé

S16 Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles

S26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste

S28A Après contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau

S37 Porter des gants appropriés

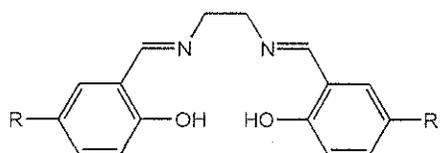
S37/39 Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux/du visage

S45 En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)

Manipulation 2**22% du Total****Synthèse d'un complexe de salen de manganèse et détermination de la formule du produit**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Manipulation 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Les complexes des métaux de transition du bloc 3d avec le ligand *bis*(salicylidène)-éthylènediamine (salen) se sont révélés être des catalyseurs efficaces pour de nombreuses réactions rédox en synthèse organique.



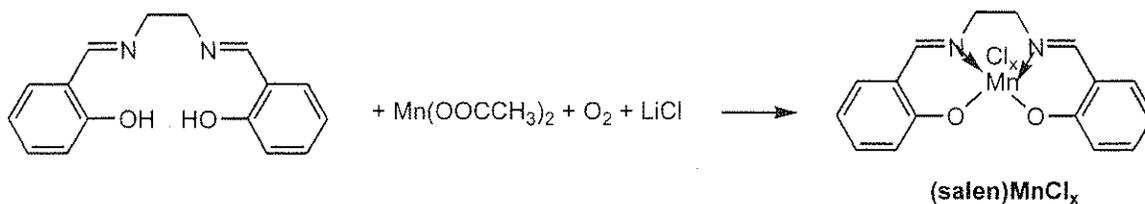
(salen)H₂, R = H

(salen*)H₂, R = H, COOH ou SO₃H

La faculté qu'a le ligand salen de stabiliser les hauts états d'oxydation des éléments du bloc 3d est importante pour ce type de chimie. En particulier, lorsque le complexe salen-manganèse est préparé, différents complexes du manganèse à des états d'oxydation compris entre +II et +V peuvent être obtenus en fonction des conditions de réaction. Dans ce problème, vous devez préparer un complexe salen-manganèse en faisant réagir du (salen)H₂ avec de l'acétate de Mn^{II} dans l'éthanol à l'air libre en présence de chlorure de lithium. Dans ces conditions, vous devriez obtenir un complexe de formule (salen)MnCl_x, avec $x = 0, 1, 2$ ou 3.

Vous devez : i) déterminer la masse de produit préparé, ii) caractériser la pureté du produit préparé par chromatographie sur couche mince (CCM ou TLC), et iii) déterminer l'état d'oxydation du métal dans le complexe par titrage rédox iodométrique. Pour le titrage rédox, vous disposez d'une solution, préalablement préparée, d'un complexe analogue à votre composé, (salen*)MnCl_x dans lequel le manganèse a le même nombre d'oxydation que dans le produit, les substituants R du cycle benzénique étant H, COOH ou SO₃H.

Lisez l'intégralité de ce problème et planifiez votre travail avant de commencer. Certaines manipulations doivent être réalisées en parallèle afin de terminer dans le temps imparti.

Procédure :**A. Synthèse de (salen)MnCl_x**

- 1) Placer 2 à 3 cristaux de (salen)H₂ dans un flacon pour une utilisation ultérieure lors de l'analyse par CCM.
- 2) Transférer l'échantillon pré-pesé de ~1,0 g de (salen)H₂ dans un erlenmeyer de 250 mL contenant une olive aimantée. Ajouter 35 mL d'éthanol absolu.
- 3) Placer l'erlenmeyer sur l'agitateur magnétique chauffant. Chauffer sous agitation constante jusqu'à dissolution du solide (en général, la dissolution est terminée lorsque la température approche le point d'ébullition de l'éthanol). Abaisser ensuite la température afin de maintenir le mélange juste en dessous de son point d'ébullition. Ne pas porter le mélange à ébullition (vérifier que le col de l'erlenmeyer reste froid). Au besoin, utiliser un morceau de papier plié pour attraper l'erlenmeyer s'il est trop chaud pour être tenu à main nue.
- 4) Retirer l'erlenmeyer de la plaque chauffante et y ajouter l'échantillon pré-pesé de ~1,9 g de Mn(OAc)₂·4H₂O. Une couleur brun foncé apparaît. Remettre immédiatement l'erlenmeyer sur la plaque chauffante et chauffer sous agitation pendant 15 minutes. Ne pas porter le mélange à ébullition (vérifier que le col de l'erlenmeyer reste froid).
- 5) Retirer l'erlenmeyer de la plaque chauffante et y ajouter la solution alcoolique de LiCl 1 M (12 mL, en excès). Remettre l'erlenmeyer sur la plaque chauffante et chauffer sous agitation pendant 10 minutes. Ne pas porter le mélange à ébullition (vérifier que le col de l'erlenmeyer reste froid).
- 6) Retirer ensuite l'erlenmeyer de la plaque chauffante et le placer dans un bain de glace pendant 30 minutes pour amorcer la cristallisation. Frotter légèrement la paroi intérieure de l'erlenmeyer à l'aide de la baguette de verre, sous la surface du liquide, toutes les 5 minutes afin d'accélérer la cristallisation de (salen)MnCl_x. Les premiers cristaux apparaîtront dans un intervalle de 10 à 15 minutes.
- 7) Utiliser le tuyau d'aspiration situé sous la hotte (la vanne correspondante est marquée « Vacuum ») et essorer le solide cristallin sous vide, à l'aide de l'entonnoir Büchner et de la fiole à vide. Laver le solide avec quelques gouttes d'acétone en utilisant une pipette pasteur en plastique, sans déconnecter la fiole du tuyau d'aspiration. Laisser le solide sur le filtre et continuer l'aspiration pendant 10 à 15 minutes afin de le sécher.
- 8) Transférer le produit solide dans le flacon (préalablement pesé) marqué « Product ». Déterminer sa masse, m_p , et la reporter dans la case ci-dessous. Y reporter aussi les masses des réactifs utilisés lors de la synthèse : (salen)H₂, m_S , et Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O, m_{Mn} .
- 9) Placer le flacon étiqueté contenant le produit dans un sachet en plastique avec fermeture zip.

Nom :

Code : FRA

Masse du pilulier (pour le produit) vide : _____ g

Masse du pilulier contenant le produit séché : _____ g

Masse du produit, m_p : _____ g

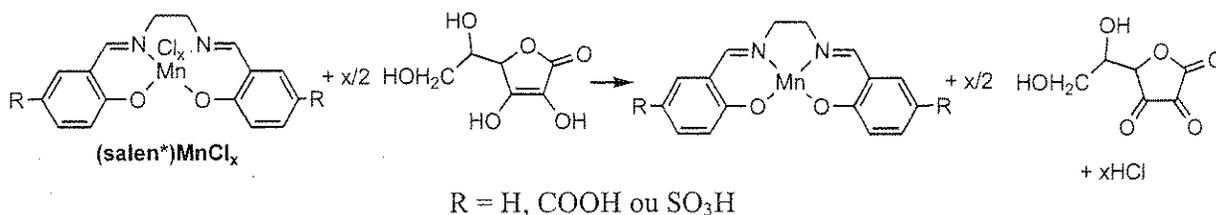
Masse de $(\text{salen})\text{H}_2$ (recopier la valeur de l'étiquette), m_S : _____ g

Masse de $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (recopier la valeur de l'étiquette), m_{Mn} : _____ g

Nom :

Code : FRA

B. Analyse volumétrique de l'échantillon de (salen*)MnCl_x fourni



Utilisation de la poire à pipeter.

- 1) Munir la pipette d'une poire à pipeter.
- 2) Expulser l'air de la poire.
- 3) Presser le bouton marqué d'une flèche vers le haut afin de faire monter la solution dans la pipette.
- 4) Presser le bouton marqué d'une flèche vers le bas afin de faire sortir la solution.

Remarque : les pipettes et la burette sont prêtes à l'emploi et n'ont pas besoin d'être conditionnées.

- 1) Transférer, à l'aide d'une pipette, 10,00 mL de la solution de (salen*)MnCl_x fournie dans un erlenmeyer de 125 mL.
- 2) Ajouter 5,00 mL de solution d'acide ascorbique et bien mélanger. Laisser reposer la solution pendant 3 à 4 minutes.
- 3) Afin d'éviter l'oxydation de l'acide ascorbique par O₂, titrer immédiatement la solution à l'aide de KI₃ en utilisant 5 gouttes de solution d'empois d'amidon (« 1% starch ») comme indicateur. Au point d'équivalence, la couleur bleue ou bleu-vert doit persister au moins 30 secondes.
- 4) Si le temps le permet, effectuer 1 ou 2 titrages supplémentaires afin d'améliorer la précision du résultat.

Reporter les résultats du/des titrage(s) dans le tableau ci-dessous :

Expérience #	Volume de solution de KI ₃ dans la burette avant titrage (mL)	Volume de solution de KI ₃ dans la burette après titrage (mL)	Volume équivalent de solution de KI ₃ (mL)
1			
2			
3			

Nom :

Code : FRA

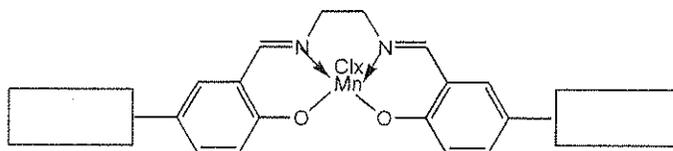
i. Indiquer le volume équivalent (choisi ou moyenné) de solution de KI_3 (en mL) qui sera utilisé pour le calcul de la masse molaire de $(\text{salen}^*)MnCl_x$:

Volume de solution de KI_3 utilisé pour les calculs : _____ mL

Concentration de $(\text{salen}^*)MnCl_x$ (recopier la valeur de l'étiquette) : _____ mg.mL^{-1}

Concentration de l'acide ascorbique (recopier la valeur de l'étiquette) : _____ M

ii. À l'aide des mesures du titrage et du tableau ci-dessous, déterminer la valeur de x , l'état d'oxydation du manganèse et la nature du substituant sur le ligand salen ($R = H, COOH$ ou SO_3H). Compléter le cadre ci-dessous.



$x =$ _____

État d'oxydation du manganèse : _____

Nom :

Code : FRA

R	x	(Masse molaire théorique)/x, g.mol ⁻¹
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

Nom :

Code : FRA.

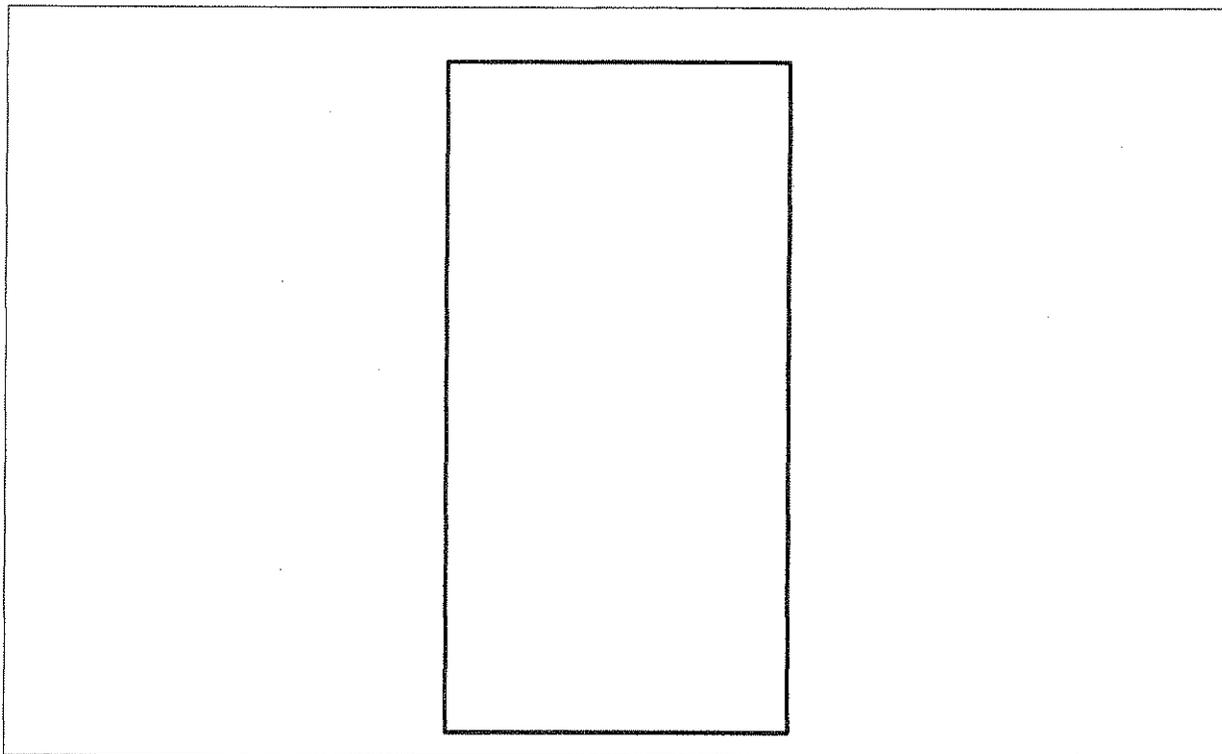
C. Caractérisation par CCM du $(salen)_xMnCl_x$

- 1) Dissoudre quelques cristaux de $(salen)MnCl_x$, synthétisés auparavant, dans quelques gouttes d'éthanol absolu en utilisant une pipette en plastique et un flacon.
- 2) Reprendre les cristaux de $(salen)H_2$ mis de côté dans l'étape 1 et les dissoudre dans quelques gouttes d'éthanol absolu.
- 3) Si nécessaire, utiliser les ciseaux (disponibles sur demande auprès du surveillant) afin d'ajuster les dimensions de la plaque de CCM à la taille du bécher utilisé comme cuve à CCM.
- 4) Plier ou couper un grand papier filtre circulaire et le placer dans le bécher afin qu'il en occupe toute la hauteur. Ceci est nécessaire pour saturer la cuve à CCM en vapeurs d'éthanol. Ajouter de l'éthanol dans le bécher afin d'imbiber le papier filtre et en remplir le fond de 3 à 4 mm avec cet éluant. Couvrir le bécher avec le verre de montre.
- 5) Dessiner la ligne de base sur la plaque de CCM.
- 6) Déposer les deux solutions sur la plaque de CCM à l'aide de tubes capillaires.
- 7) Introduire la plaque de CCM dans le bécher puis couvrir avec le verre de montre et laisser migrer pendant 10 à 15 minutes.
- 8) Repérer sur la plaque de CCM la ligne de front de solvant ainsi que les taches colorées à l'aide du crayon.
- 9) Sécher la plaque de CCM à l'air et la remettre dans le sachet en plastique avec fermeture zip.
- 10) Calculer les R_f des composés $(salen)H_2$ et $(salen)MnCl_x$.

Nom :

Code : FRA

i. Dessiner la plaque de CCM sur le schéma ci-dessous.



ii. Déterminer les valeurs R_f des composés $(\text{salen})\text{H}_2$ et $(\text{salen})\text{MnCl}_x$ et les reporter ci-dessous.

R_f $(\text{salen})\text{H}_2$: _____

R_f $(\text{salen})\text{MnCl}_x$: _____

Une fois le travail terminé :

- Mettre les déchets liquides dans le bidon marqué « **Liquid Waste** ».
- Mettre les flacons usagés dans le bidon marqué « **Broken Glass Disposal** ».
- Remettre la verrerie utilisée dans les boîtes correspondantes, marquées « Kit #2 », « Kit #3 » et « Kit #4 ».