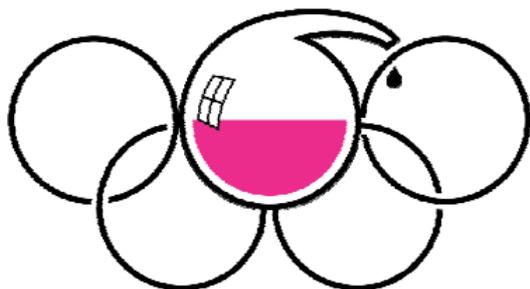


I) Gravimétrie et électro gravimétrie

I-a) Gravimétrie par précipitation

Extrait des Olympiades de Chimie 2006:



Union des Industries Chimiques
Olympiades de la Chimie
Centre de Pau

XXIIèmes Olympiades de la Chimie

Concours 2006 des classes de terminale

Numéro de candidat

Exemple de correction

« Chimie et habitat »

Épreuve pratique : dosage d'un plâtre

Données	2
1. Introduction	2
2. Dosage des ions sulfate par gravimétrie	3
3. Dosage des ions calcium par complexométrie	4
4. Comparaison des deux méthodes	5

Données

On donne les masses molaires suivantes :

$$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{S}) = 32,0 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Ba}) = 137,3 \text{ g/mol}$$

1. Introduction

Durant la Préhistoire, l'homme constate que les pierres blanches constituant le foyer du feu s'effritent à cause de la chaleur. Plus tard, les Égyptiens se servent du plâtre pour assembler les pierres des édifices et les Romains pour la sculpture. Au Moyen-Âge, l'homme s'aperçoit que le plâtre résiste mieux au feu que le bois et l'utilise donc comme enduit de protection. Au XVIII^e siècle, Paris devient la ville du plâtre grâce à ses gisements souterrains et le XIX^e siècle voit l'invention du four à plâtre, ce qui permet d'augmenter la production. Aujourd'hui, le plâtre fait partie de notre vie.

Le gypse est une roche sédimentaire provenant de l'évaporation intense, en milieu lagunaire, d'une eau riche en sulfate de calcium dissout. Formé à l'ère tertiaire (il y a 65 millions d'années, au temps des dinosaures...), il est extrait dans des carrières à ciel ouvert ou souterraines. La pureté du gypse permet d'obtenir des plâtres de qualité. En France, c'est dans le bassin parisien que sont exploités les meilleurs gypses. Le gypse est une roche très tendre, rayable à l'ongle. Elle a été choisie comme référence dans un classement de dureté des minéraux : gypse = dureté 1, diamant = dureté 10.

Après extraction, le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) est concassé, broyé et séché. Soumis ensuite à une cuisson, entre 100°C et 200°C, il se déshydrate partiellement et donne naissance au plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$).

Le plâtre peut contenir des impuretés diverses. Cette épreuve pratique a pour but de vous faire calculer la pureté d'un plâtre par deux méthodes :

- Dosage des ions sulfate par gravimétrie.
- Dosage des ions calcium par complexométrie.

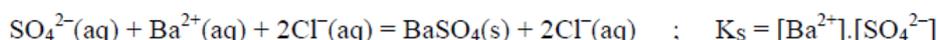
Enfin, vous comparerez les résultats obtenus par les deux méthodes.

2. Dosage des ions sulfate par gravimétrie

2.1. Principe

C'est une technique de dosage utilisable quand l'espèce chimique ionique à doser peut être précipitée (par addition d'une solution adéquate) en donnant des cristaux purs de solubilité très faible et de composition bien définie. La réaction doit être totale, unique (absence de réaction parasite) et quasiment instantanée. Elle doit donner des cristaux insensibles à l'action de l'air.

Une masse précise de plâtre est traitée à chaud et par une solution de chlorure de baryum, en excès. La réaction de précipitation est :



e précipité obtenu est filtré, séché et pesé.

2.2. Protocole

- Peser **exactement environ** 0,4 g de l'échantillon de plâtre : $m_{\text{échantillon}} = 0,4065 \text{ g}$
- Dans un bécher de 500 mL, dissoudre le plâtre dans 300 mL d'eau distillée.
- Porter à ébullition sur un agitateur magnétique chauffant.
- **À ébullition**, ajouter au **goutte à goutte et en 10 min**, 25 mL d'une solution de chlorure de baryum à 25%, à l'aide d'une burette.
- Laisser refroidir 10 min à **température ambiante** puis à l'aide d'eau froide.
- Filtrer le tout sur fritté n°4, **préalablement pesé à vide** : $m_0 = 31,5907 \text{ g}$
- Verser environ 20 mL d'eau bouillante dans le fritté de manière à laver le précipité.
- Sécher le fritté à l'étuve à 110°C.
- Lorsque la masse se stabilise, peser avec précision l'ensemble. $m_1 = 32,2192 \text{ g}$
- En déduire la masse de précipité. $m_{\text{précipité}} = 0,6285 \text{ g}$

2.3. Exploitation des résultats

L'excès de BaCl_2 est indispensable pour assurer la précipitation totale des ions SO_4^{2-} à doser. Le protocole indique l'utilisation de 25 mL de solution de BaCl_2 à 25%. Calculer la quantité de matière de BaCl_2 introduite :

$$n_{\text{BaCl}_2} = 0,03 \text{ mol}$$

Calculer la quantité de matière de $(\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O})$ que contiendrait l'échantillon s'il n'y avait aucune impureté :

$$n_{\text{plâtre pur théorique}} = 0,0028 \text{ mol}$$

En déduire le rapport :

$$n_{\text{BaCl}_2} / n_{\text{plâtre pur théorique}} = 10,7$$

L'excès de BaCl_2 est-il largement assuré par le protocole ?

oui

D'après la masse m_p de précipité sec, calculer le nombre de mole de $\text{BaSO}_4(\text{s})$:

$$n_{\text{précipité}} = 0,00269 \text{ mol}$$

Calculer alors la masse de plâtre pur contenu dans l'échantillon :

$$m_{\text{plâtre pur}} = 0,3909 \text{ g}$$

En déduire la pureté du plâtre en calculant le rapport :

$$m_{\text{plâtre pur}} / m_{\text{échantillon}} = 0,96$$

Les étudiants intéressés par ce thème pourront, à leurs demandes, effectuer la suite par le dosage des ions Calcium II par complexométrie, pendant la séance « complexations ».

Vous devrez alors préciser directement au préparateur le matériel dont vous aurez besoin.

La suite de l'énoncé des olympiades 2006 :

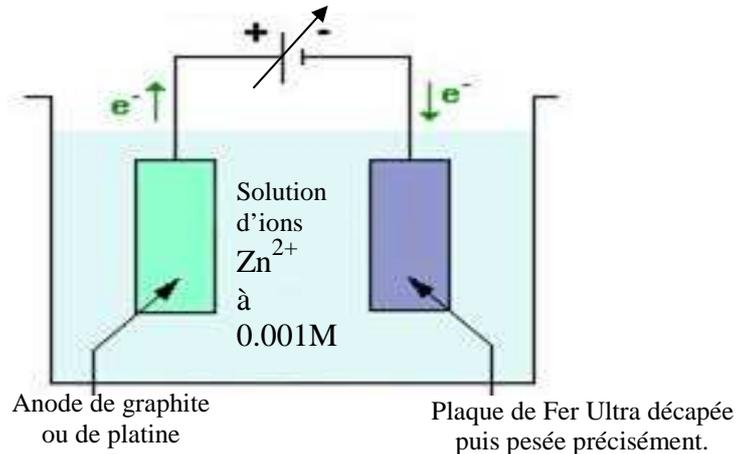
http://web.univ-pau.fr/~darrigan/olympiades/2006/Partie_3.pdf

I-b) Gravimétrie par électrodéposition

Cette technique, un peu délicate, a le mérite de n'être que très peu présentée.

Le préparateur vous présentera la technique d'électrodéposition du Cuivre sur une électrode cylindrique de Platine. Cette expérience est très fiable mais une seule électrode de ce type est présent au lycée.

Vous ferez la même chose mais en réalisant l'électrodéposition du Zinc sur le Fer (Electrozinguage ou encore galvanostégie!!! du fer par le zinc car il y a protection contre la corrosion)



Intensité de courant faible, ajouter de l'eau pour immerger les électrodes au maximum
Retourner lentement la plaque à mi-expérience

Les paramètres de votre expérience doivent être en corrélation avec les limites de vos possibilités de mesure:

- les balances usuelles de laboratoire sont précises à 0,1mg près
- la contrainte de temps vous oblige à avoir une faible quantité de Zinc déposé
- augmenter l'intensité du courant viendrait perturber l'électrodéposition

Pour éviter toute autres réactions chimiques parasites, il faut travailler en milieu neutre ou presque.

Compte tenu du temps de préparation au capes, 1H d'électrolyse semble raisonnable.

On va donc utiliser les valeurs suivantes:

$[Zn^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, quantité à prélever: 10,0 mL soit $n_{Zn^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$m_{\text{totale Zn déposée}} = 3,3 \text{ mg environ}$

$I_{\text{nécessaire}} = 2,7 \text{ mA}$ (on se placera légèrement au dessus de cette valeur)

Sécher, peser, conclure.

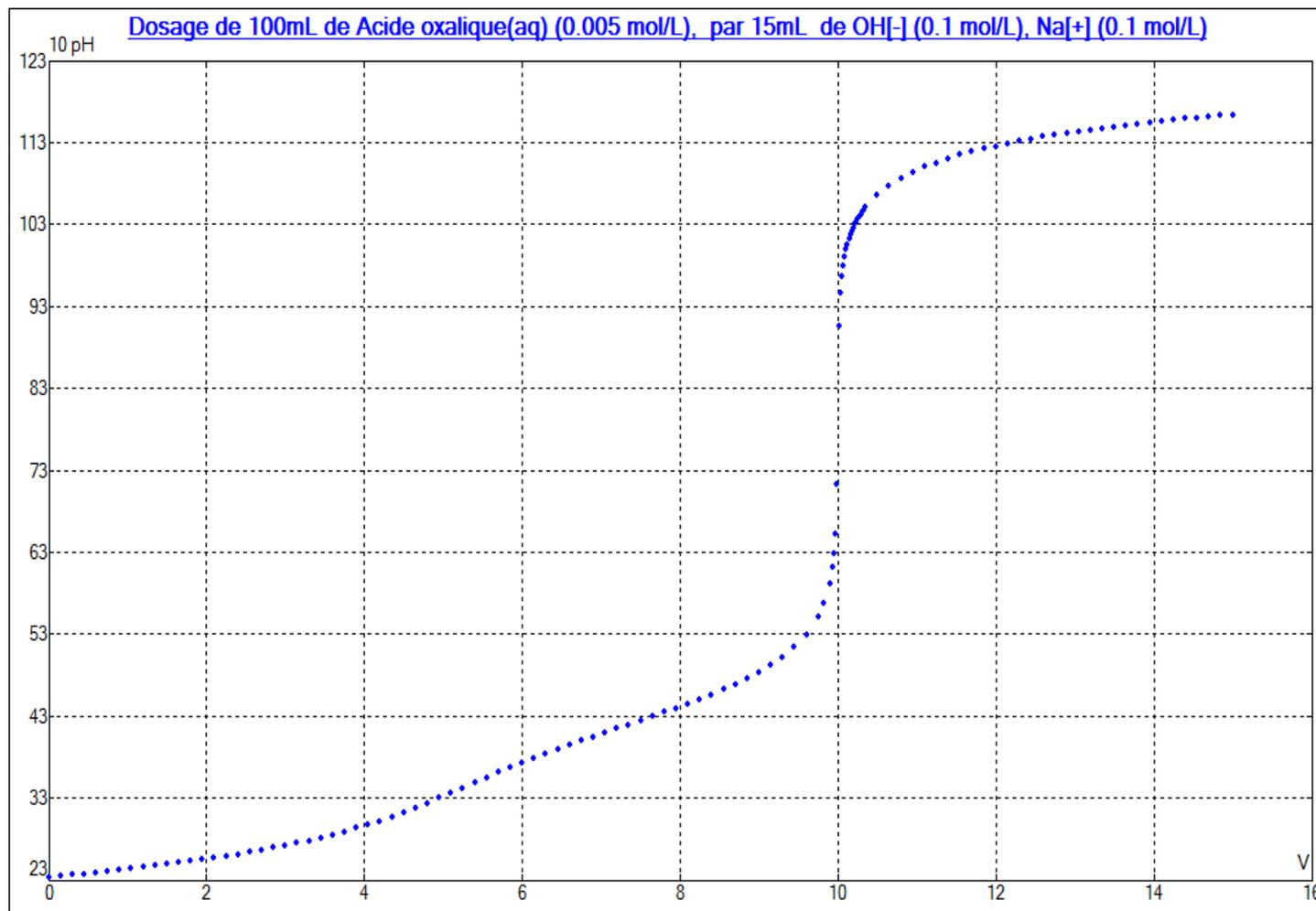
II) Comparaison pH-métrie / Conductimétrie.

Les cours donne le résultat suivant que l'on va pouvoir exploiter: deux acidités sont séparables en pH-métrie si leurs pKa ont un écart d'environ 4 unités. En ajoutant à cette contrainte une diminution des concentrations et nous obtenons une courbe de dosage floue dont la première acidité est difficile à remarquer.

Prenons le cas de l'acide ethanedioïque également appelé oxalique



Le choix de ce diacide est évidemment: il a deux acidités, $\Delta\text{pKa} = 4$



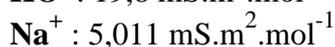
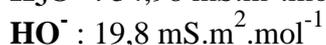
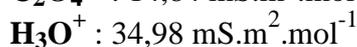
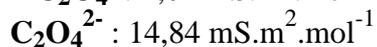
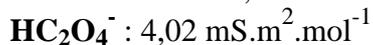
Les concentrations et volumes sont choisis pur négliger les effets de la dilution.

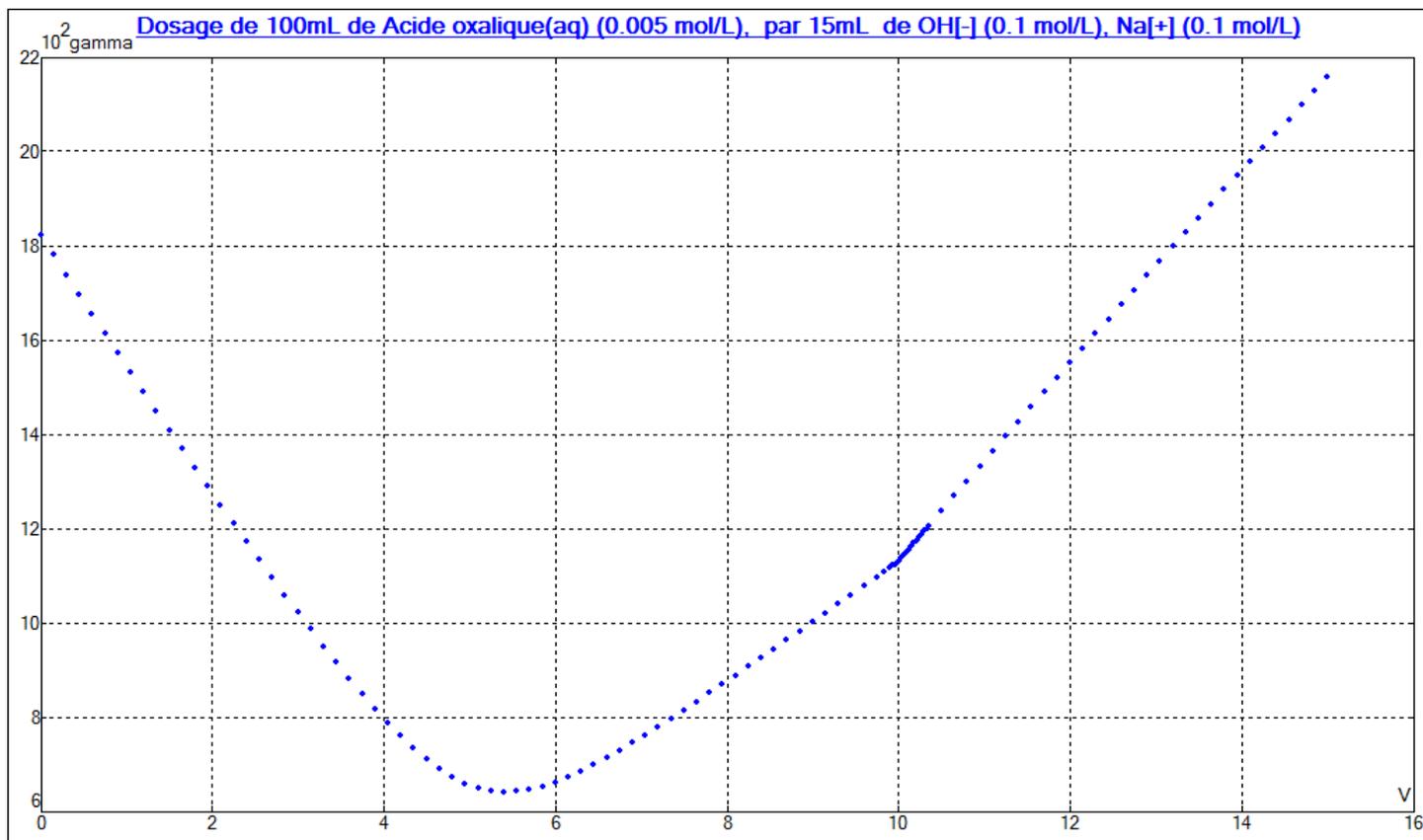
D'après les calculs, la seconde acidité est dosée à $V_{\text{éq}2} = 10,0 \text{ mL}$

Soit une première acidité dosée à $V_{\text{éq}1} = 5,0 \text{ mL}$. Or, c'est loin d'être évident sur ce graphique et il y a une erreur très importante sur la détermination de cette première acidité.

Essayons de comparer cela à la courbe représentant l'évolution de la conductance en fonction du volume de soude versé.

Pour informations, voici les conductivités molaire ionique à 25°C, Λ_i (lambda majuscule)





En superposant les deux courbes, on peut aisément montrer que les deux techniques sont complémentaires: La conductimétrie étant extrêmement précise dans le cas du dosage de la première acidité. La pH-métrie est préférable pour la deuxième.

III) Dosage potentiométrique.

III-a) Dosage complexométrique

Ce thème sera abordé dans la séance « complexations »

III-b) Dosage Volt ampérométrique

Encore un type de dosage très peu présenté et tellement simple.

L'idée de ce type de technique est de doser une espèce par une autre par simple réaction d'oxydoréduction. Le suivi de la concentration ne se fait pas par lecture du potentiel apparent du couple formé par l'espèce intéressante mais par l'intensité du courant qui circule dans la solution lorsqu'on la soumet à une différence de potentiel constante. Cette technique utilise la loi de Fick pour les solutions très diluées à savoir: L'étape cinétiquement déterminante n'est plus le transfert de charge mais le transfert de particules. L'intensité du courant qui circule dans l'électrolyseur est proportionnel à la concentration de l'ion suivi.

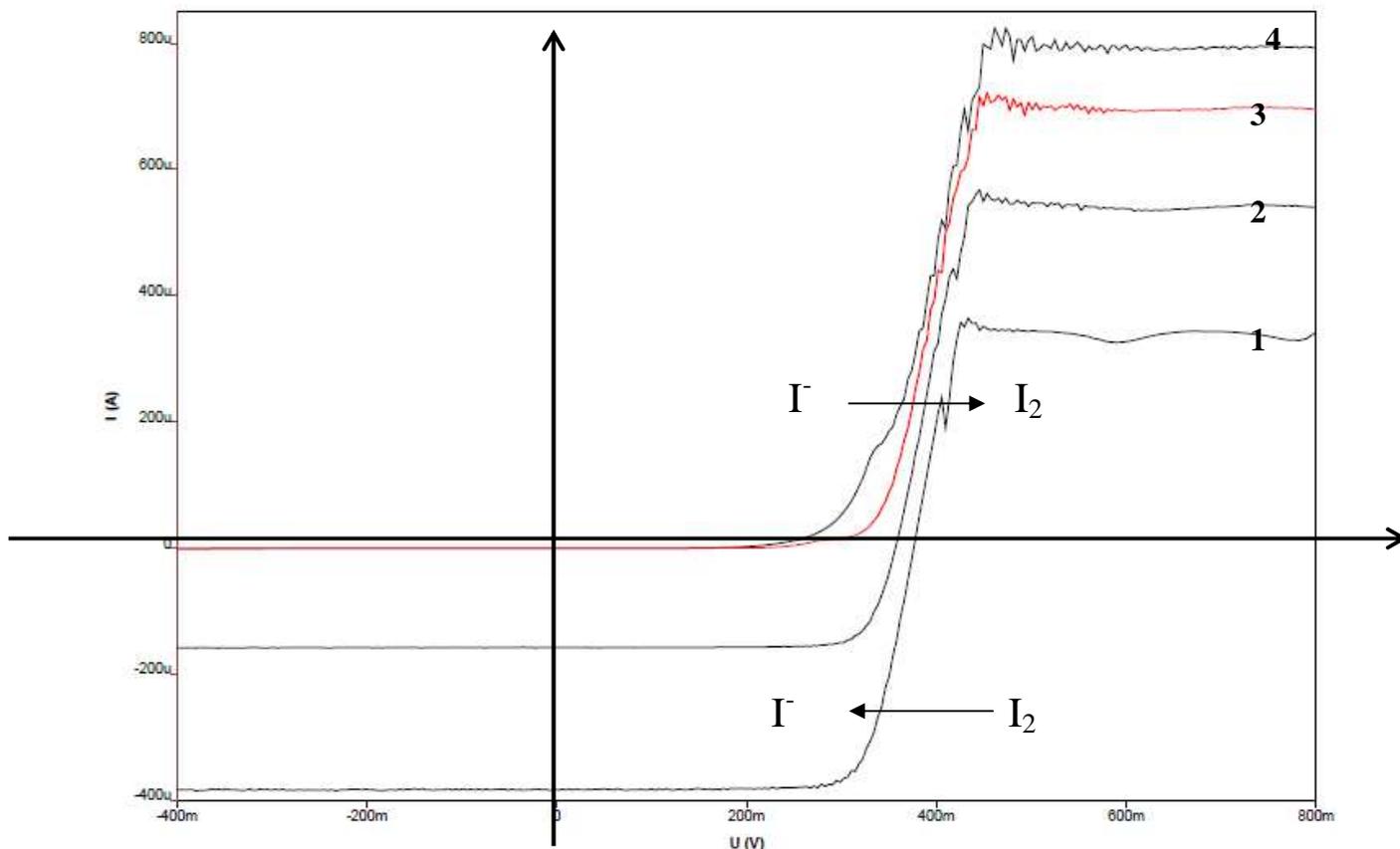
On dose donc tout en relevant I sous une tension constante.



Les ions iodure étant en excès dans le bécher (on prendra une solution de diiode dans l'iodure de potassium), la réaction électrochimique se produisant à l'anode ne subira pas de « manque » de matière.

Par contre, à la cathode, au fur et à mesure du dosage, le diiode sera consommé ce qui entrainera un palier de diffusion et donc une chute du courant pour un même potentiel.

Faisceau de courbes i-E tracé pour le dosage du diiode par thiosulfate



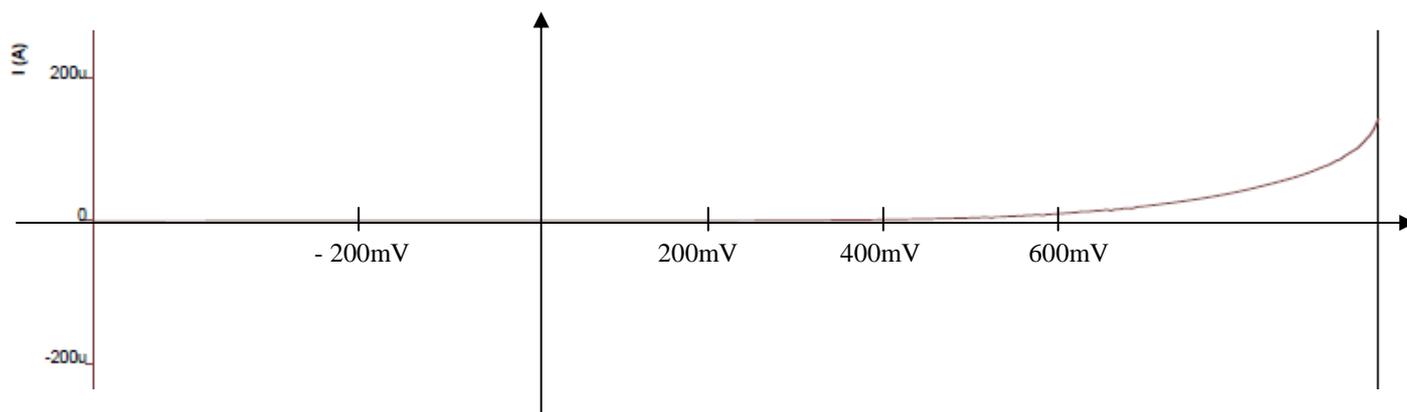
Les courbes **1,2,3 et 4** sont tracées pour des volumes de thiosulfates versés environ égaux respectivement à 0, $V_{\text{éq}}/4$, $V_{\text{éq}}/2$, $3/4 V_{\text{éq}}$.

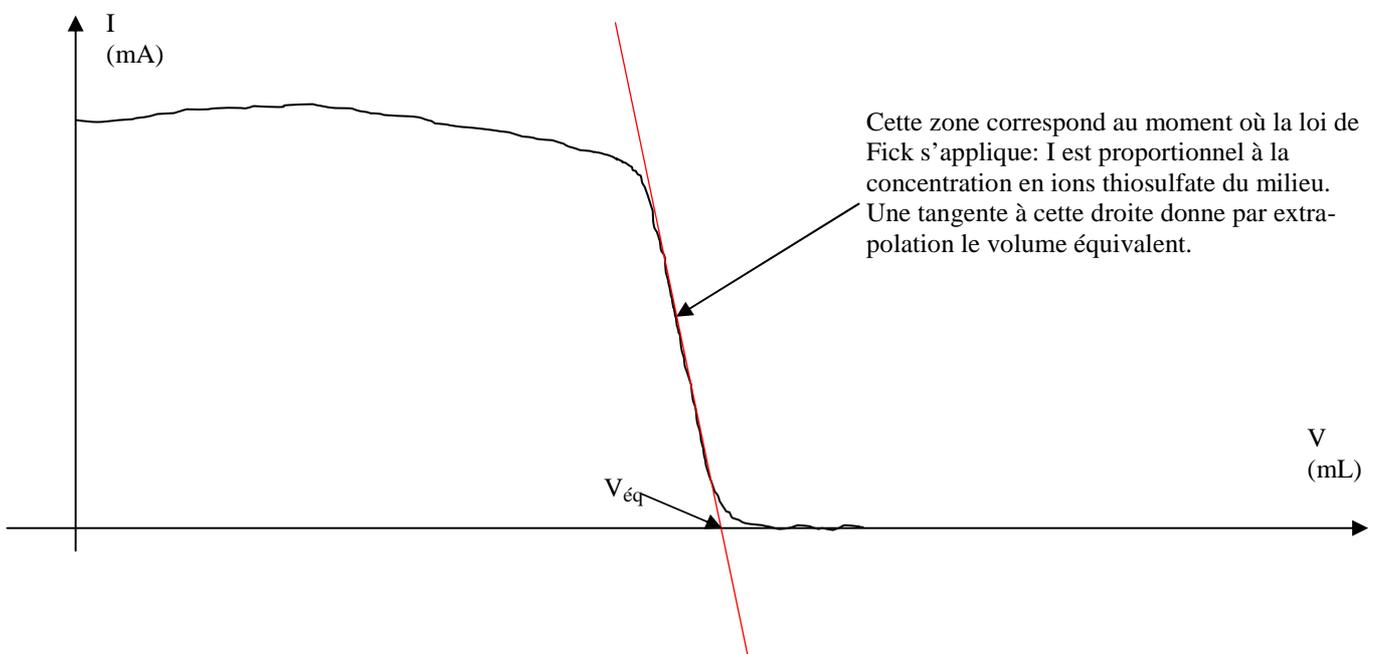
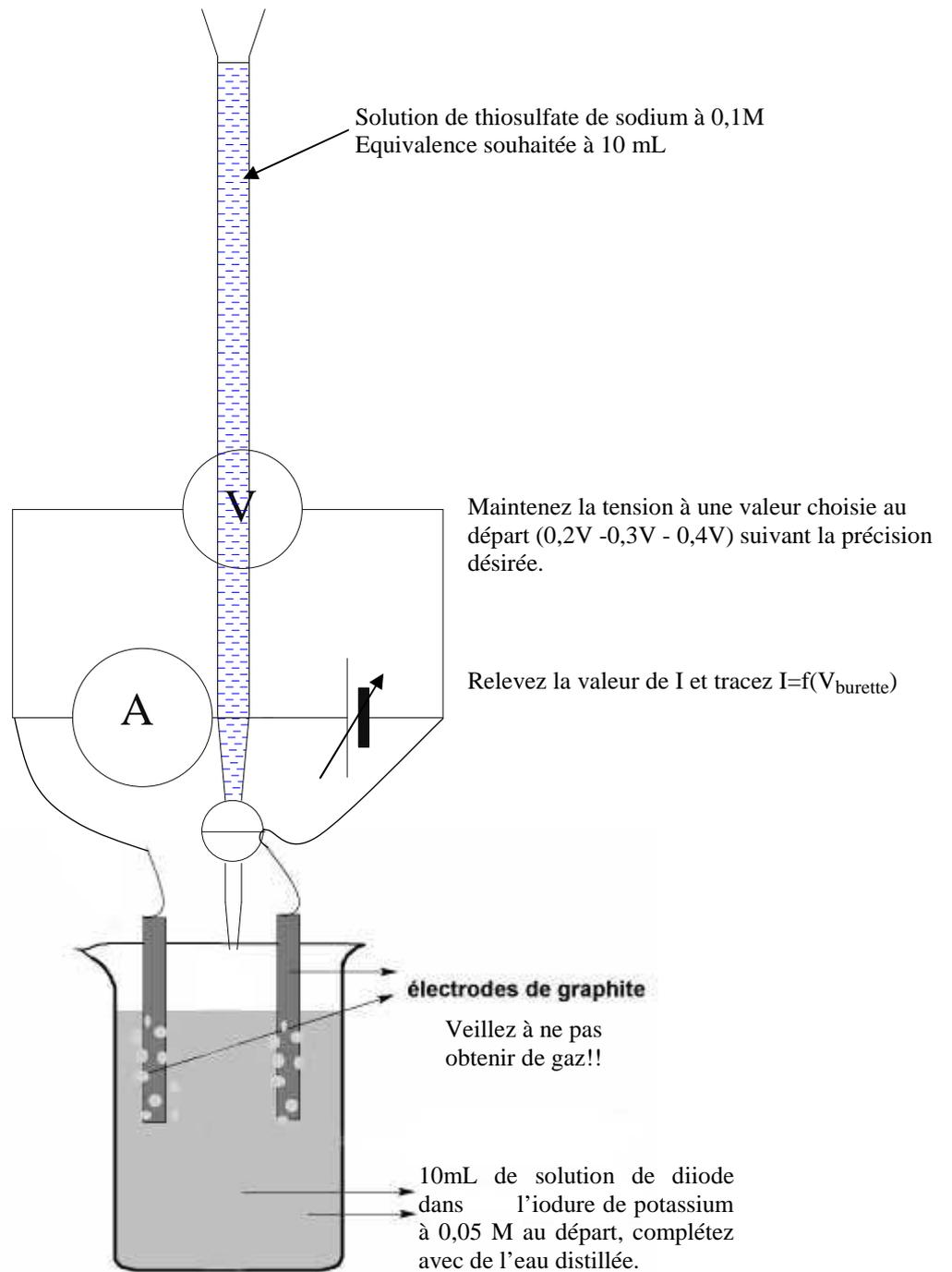
1 montre que la réaction limitante est celle qui a lieu à l'anode (oxydation des iodures) avec une intensité maximale proche de $350 \mu\text{A}$.

Dès la courbe **2**, la réaction limitante devient celle de la réduction et cela jusqu'à **4**.

On remarque bien que la partie de la courbe qui va « limiter » l'intensité du courant sera celle qui correspond à la réduction. (Intensité qui tend vers 0).

Pour information, les ions tétra thionates, présents dès le début du dosage, pourraient eux aussi subir une réduction électrochimique à la cathode. C'est pourquoi, pour s'en assurer, on a tracé ci-dessous la courbe intensité-potential de cette ion seul (nous sommes tranquilles à ce sujet).





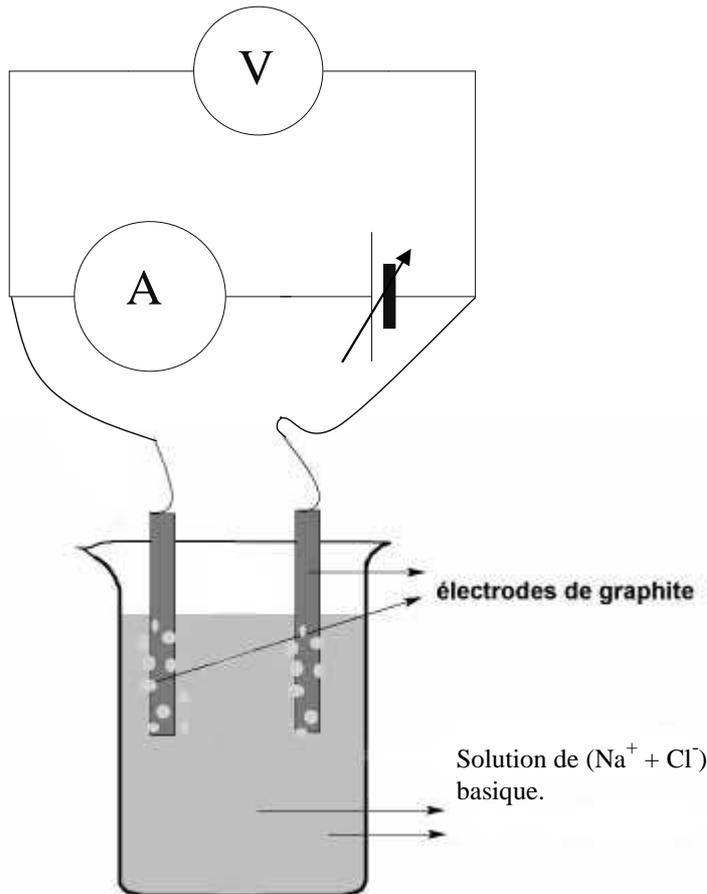
IV) Dosage colorimétrique: dosage des ions ClO⁻.

Ce thème éculé peu faire sensation: à condition de savoir tout expliquer.

Nous allons nous intéresser au dosage en du diiode par les ions thiosulfates. Pour pimenter un peu le tout, on fabriquera de l'eau de javel par électrolyse d'une solution basique d'eau salée. On dosera ensuite les ions hypochlorite formés par les ions iodures qui, transformés en diiode, permettront de finir l'expérience.

Mais attention, cette manipulation regorge de questions possibles: certaines réponses se trouveront dans ce qui suit, mais pas toutes!!

IV-a) Synthèse de ions ClO⁻



Il faut tenir compte de la dismutation du dichlore:

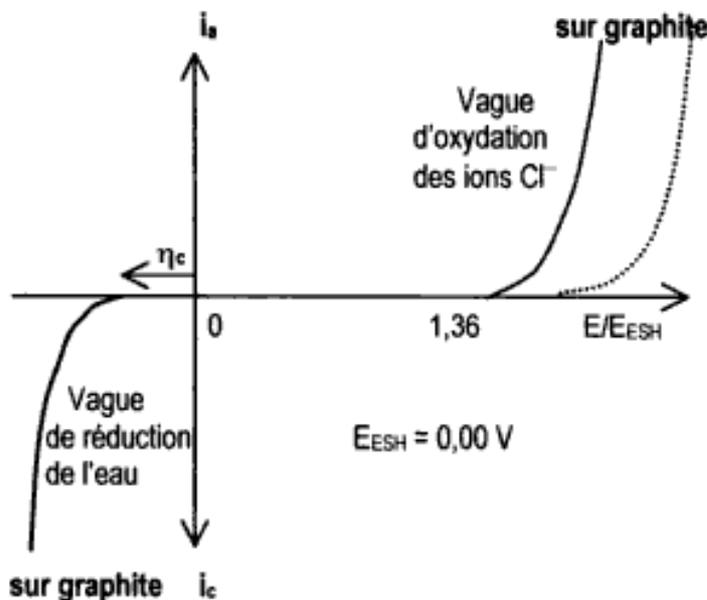


Soit la réaction finale à l'anode:



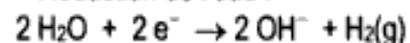
Réalisez l'électrolyse en maintenant une intensité suffisante que vous calculerez, afin d'obtenir environ 100mL d'une solution à 0,005 mol.L⁻¹ en ion hypochlorite au bout de 30 min environ.

Vous calculerez préalablement le volume minimum à prélever de solution de chlorure de sodium à 5.10⁻³M ainsi que la quantité de soude nécessaire pour réaliser les conditions précédentes.



• L'oxydation des ions **chlorure** s'effectue avant l'oxydation de l'eau, représentée par la **courbe** en pointillés. La vague d'oxydation n'est limitée en **intensité** que par le courant de diffusion des ions **chlorure** vers l'anode.

• Réduction de l'eau :



Cette réaction ne se fait que pour une certaine tension cathodique η_c à partir du **potentiel** de Nernst du couple $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{H}_2(\text{g})$.

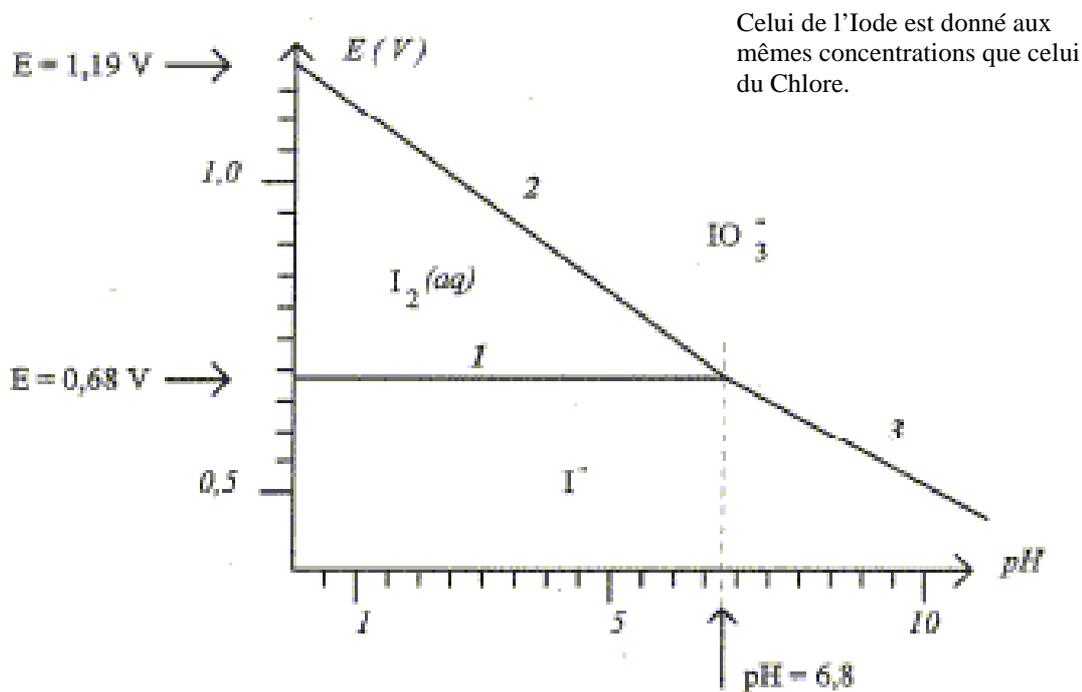
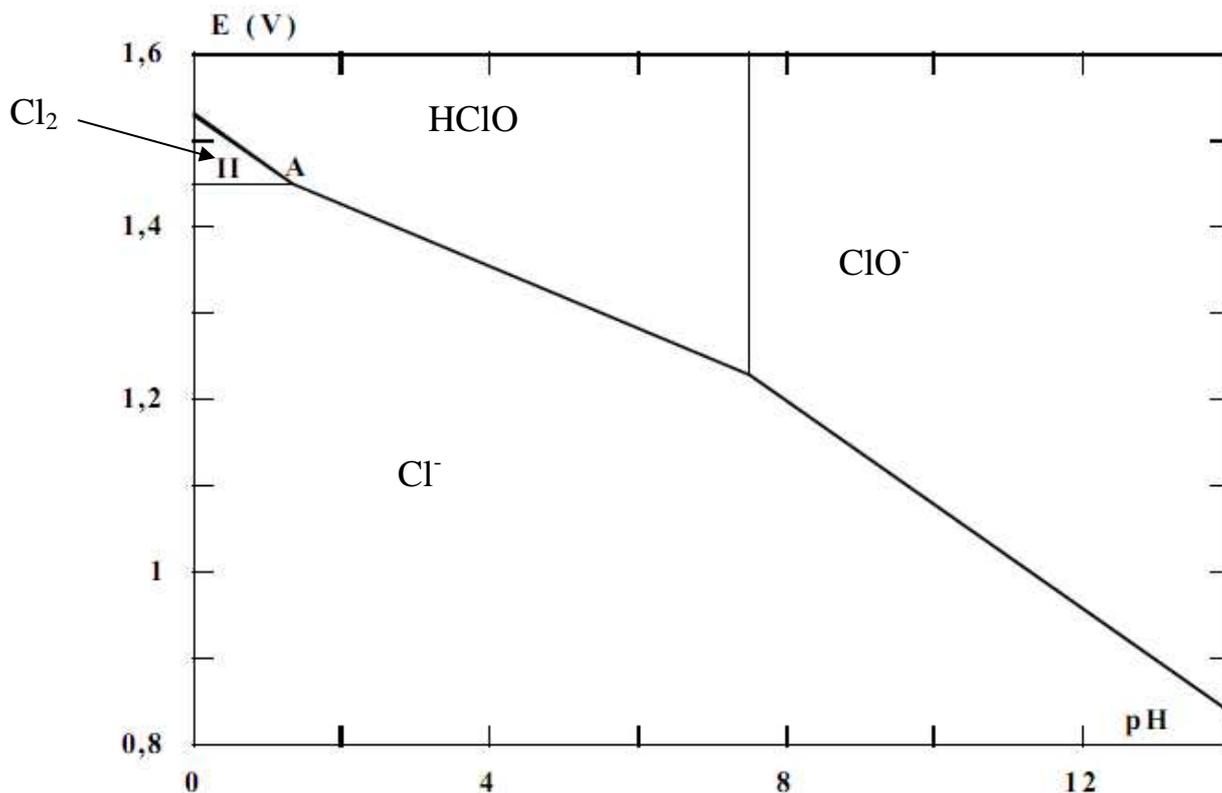
IV-b) Utilisation des ions ClO^- pour oxyder les ions iodure.

Données : Potentiels standard E° à 25°C et à $\text{pH} = 0$

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,39 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{ClOH}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V.}$$

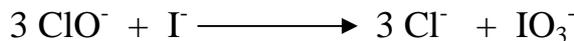
Le diagramme potentiel-pH du chlore est représenté ci-après pour une concentration de trace égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On s'intéresse ici aux degrés d'oxydation +I, 0 et -I du chlore à savoir les espèces ClO^- , HClO , Cl_2 et Cl^- .



On remarque la chose suivante:

Quelque soit la valeur du pH, les ions I^- sont oxydés par l'élément chlore aux degrés d'oxydation 0 ou +I.

On va donc réaliser la réaction suivante, à pH élevé:



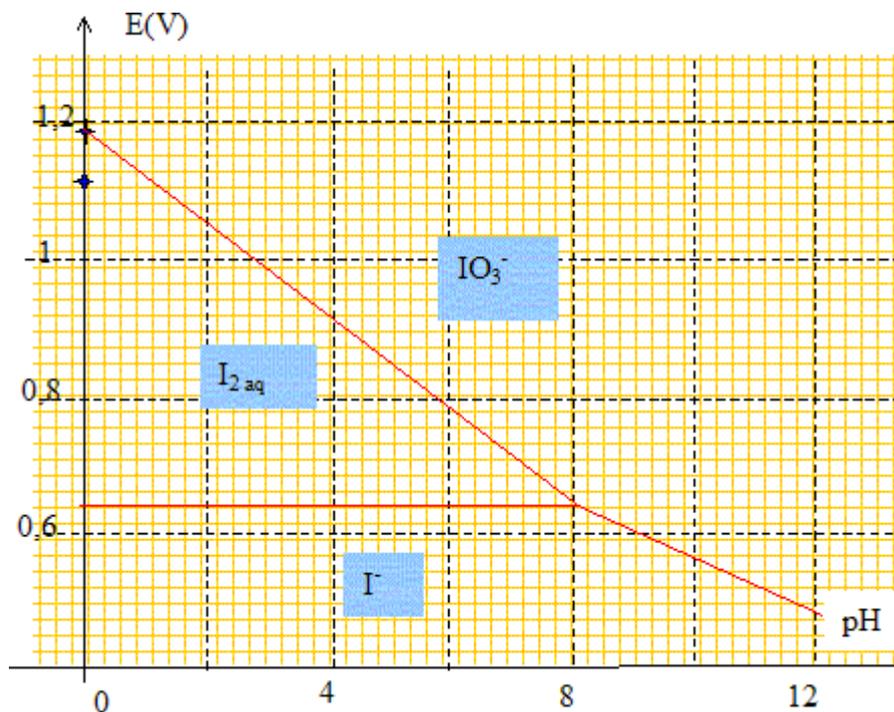
Pour se faire correctement, un large excès d'ions iodure sera introduit dans le milieu (par exemple 10mL d'une solution à $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$)

Sous réserve d'une cinétique satisfaisante, tous les ions ClO^- auront réagi.

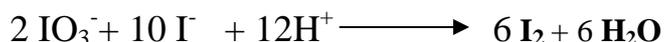
On se retrouvera donc avec une quantité de matière $n \text{IO}_3^- = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (maximum)

IV-c) Amphotérisation.

Pour être dosés, les ions IO_3^- (iodate) vont subir une amphotérisation avec les ions iodure afin de former du diiode I_2 .



On constate sur ce diagramme que cette amphotérisation ne se produit qu'à un pH inférieur à 8 (pour une concentration en élément iode égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$).



On remarque qu'il faut un milieu très acide et surtout **un gros excès d'ions iodure** pour espérer réaliser complètement cette amphotérisation!!!

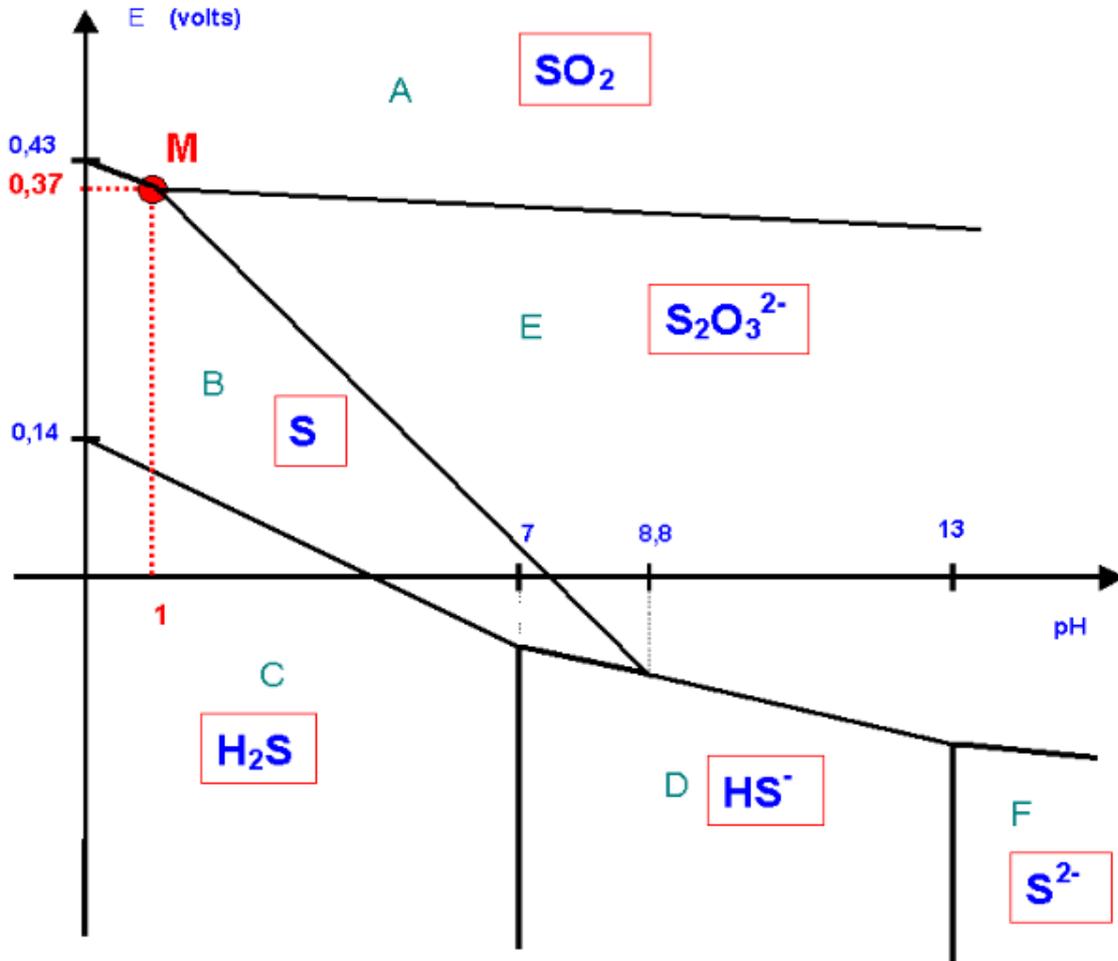
Il faut donc ajouter des ions iodure et faire descendre le pH de la solution. L'ajout d'acide iodhydrique paraît totalement convenir...Mais attention, l'ajout doit se faire en contrôlant la valeur du pH!!! (la suite vous explique pourquoi...)

Rem: I_2 subira à son tour une complexation avec les ions iodure pour former le complexe I_3^- (triiodure). Ces ions seront ensuite dosés par les ions thiosulfate.

IV-d) Contrôle du pH et dosage par les ions thiosulfate.

Le retour en pH acide doit être contrôlé, de préférence avec électrodes.

La raison est la suivante: le diiode qui va se former sera dosé ensuite par le thiosulfate qui risque de subir une dismutation si le milieu est trop acide, comme le montre le diagramme ci-dessous (donné pour une concentration en espèce de **1M**):



Pendant un dosage avec le thiosulfate, sa concentration est faible, sa dismutation se produit certainement à des valeurs de pH bien supérieures à 1...

L'utilisation d'un tampon de pH doit être envisagé.

Pour être dans une zone satisfaisante, un pH de 4 sera recherché: le tampon acide éthanoïque/éthanoate de sodium pourra être très utile.

Le dosage peut ensuite se faire: la quantité de matière d'ions triiodure maximale dans les conditions de l'expérience est de $n(I_3^-) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Doser l'ensemble, sous tampon de pH, par le thiosulfate de sodium à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent maximum sera de 20mL. En déduire ensuite un rendement et des hypothèses plausibles pour justifier les pertes...

Annexe1: tout savoir sur l'ion thiosulfate

17B-2 Le thiosulfate de sodium

L'ion **thiosulfate** est un réducteur de force moyenne qui est couramment utilisé pour doser des oxydants par une méthode indirecte impliquant l'iode comme intermédiaire. En présence d'iode, l'ion **thiosulfate** est oxydé quantitativement en ion **tétrathionate** selon la demi-réaction

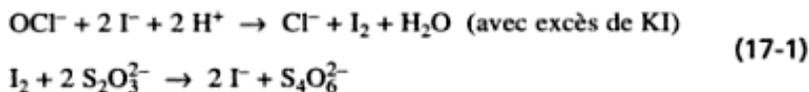


Lors de sa réaction avec l'iode, chaque ion **thiosulfate** donne un électron.

Seul l'iode n'oxyde quantitativement le **thiosulfate** qu'en **tétrathionate** ; les autres oxydants oxydent ce dernier, totalement ou partiellement, en ion sulfate.

Pour doser un oxydant, on ajoute d'abord un excès indéterminé d'iodure de potassium à la solution légèrement acidifiée. La réduction de l'analyte produit une quantité d'iode qui lui est stœchiométriquement équivalente. L'iode ainsi libéré est ensuite titré par une solution étalon de **thiosulfate** de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, un des rares réducteurs qui soit stable au contact de l'air. Un exemple d'utilisation de cette méthode est le dosage de l'hypochlorite de sodium dans les agents de blanchiment. Les réactions sont

Le **thiosulfate** est l'un des rares réducteurs qui ne soit pas oxydé par l'air.



La conversion quantitative de l'ion **thiosulfate** en ion **tétrathionate** explicitée par l'équation 17-1 nécessite un pH inférieur à 7. S'il faut titrer des solutions très acides, on évite l'oxydation de l'excès d'iodure par l'air en isolant la solution de l'atmosphère par un gaz inerte, tel que le dioxyde de carbone ou l'azote.

Points de fin de titrage de l'iode par le thiosulfate

On détecte visuellement la coloration d'une solution qui est environ 5×10^{-6} M en I_2 , ce qui correspond à moins d'une goutte d'iode 0,05 M dans 100 ml de solution. Si la solution d'analyte est incolore, la disparition de la couleur de l'iode peut servir d'indicateur dans les titrages par le **thiosulfate** de sodium.

Le plus souvent, les titrages impliquant l'iode s'effectuent en utilisant l'amidon comme indicateur. La couleur bleu foncé qui apparaît en présence d'iode est due à l'incorporation d'iode dans la chaîne hélicoïdale de β -amylose, un constituant macromoléculaire de la plupart des amidons (figure 17-2). L' α -amylose, de structure très apparentée, forme un composé rouge. Cette réaction médiocrement réversible est donc indésirable. L'*amidon soluble* disponible sur le marché est principalement constitué de β -amylose, la fraction α ayant été éliminée ; les solutions se préparent facilement à partir de ce produit.

Les suspensions aqueuses d'amidon se décomposent en quelques jours, essentiellement sous l'action de bactéries. Les produits de décomposition ont tendance à interférer avec les propriétés de l'indicateur et peuvent également être oxydés par l'iode. La décomposition peut être inhibée en préparant et en conservant l'indicateur dans des conditions stériles, et en y ajoutant de l'iodure de mercure(II) ou du chloroforme comme agents bactériostatiques. Le plus simple est de préparer une suspension fraîche de l'indicateur, ce qui ne demande que quelques minutes, le jour même de son utilisation.

L'amidon se décompose de manière irréversible dans les solutions qui contiennent des concentrations trop élevées en iode. Par conséquent, lors du titrage de solutions d'iode par l'ion **thiosulfate**, comme pour le dosage indirect d'oxydants, l'addition de l'indicateur est reportée jusqu'à ce que le titrage soit presque terminé, ce qui se marque par un passage de la couleur rouge foncé au jaune pâle. Lorsque les solutions de **thiosulfate** sont directement titrées par l'iode, l'indicateur peut être introduit dès le début.

L'amidon se décompose dans les solutions trop concentrées en I_2 . Lorsqu'on titre de telles solutions par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, l'addition de l'indicateur doit être retardée jusqu'à ce que la plus grande partie de I_2 ait été réduite.

Stabilité des solutions de thiosulfate de sodium

Bien que les solutions de thiosulfate de sodium résistent à l'oxydation par l'air, elles ont tendance à se décomposer pour donner du soufre et des ions hydrogénosulfite :



Les paramètres qui influencent la vitesse de cette réaction englobent la concentration, le pH, l'action des micro-organismes, la présence d'ions cuivre(II) et l'exposition à la lumière solaire. Sous l'effet de ces facteurs, la concentration d'une solution de thiosulfate peut varier de plusieurs pour-cent en quelques semaines.



EXEMPLE 17-1

Une solution de thiosulfate de sodium est étalonnée en dissolvant 0,1210 g de KIO_3 (214,00 g/mol) dans l'eau, en ajoutant un grand excès de KI et en acidifiant par HCl. L'iode libéré nécessite 41,64 ml de solution de thiosulfate pour décolorer le complexe bleu iode-amidon. Calculez la molarité du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$$\begin{aligned} \text{quantité de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 0,1210 \text{ g KIO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol KIO}_3}{0,21400 \text{ g KIO}_3} \times \frac{6 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mmol KIO}_3} \\ &= 3,3925 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{3,3925 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{41,64 \text{ ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,08147 \text{ M}$$

Parmi les autres étalons primaires adaptés au thiosulfate de sodium, on peut utiliser le dichromate de potassium, le bromate de potassium, l'hydrogénéiodate de potassium, le ferricyanure de potassium et le cuivre métallique. Toutes ces espèces libèrent des quantités stœchiométriques d'iode lorsqu'on les traite par un excès d'iodure de potassium.

TABEAU 17-2 Quelques utilisations du thiosulfate de sodium comme agent réducteur

Substance	Demi-réaction	Milieu
IO_4^-	$\text{IO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 7 \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	Solution acide
	$\text{IO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	Solution neutre
IO_3^-	$\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Acide fort
$\text{BrO}_3^-, \text{ClO}_3^-$	$\text{XO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	Acide fort
Br_2, Cl_2	$\text{X}_2 + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{X}^-$	
NO_2^-	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}$	
Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI}(s)$	
O_2	$\text{O}_2(g) + 4 \text{Mn}(\text{OH})_2(s) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{Mn}(\text{OH})_3(s)$	Solution basique
	$\text{Mn}(\text{OH})_3(s) + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Solution acide
O_3	$\text{O}_3(g) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	
Peroxydes organiques	$\text{ROOH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$	

(b)

Figure 17-2

Les molécules de glucose se polymérisent pour former des molécules géantes de β -amylose, comme le montre le schéma (a) ci-dessus. Les molécules de β -amylose ont tendance à s'organiser en structure hélicoïdale. Le schéma (b) montre comment l'espèce linéaire I_3^- s'incorpore dans l'hélice d'amylose. Pour plus de détails, voir R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 3322.

Annexe2: Liste du matériel demandé

Plâtre commercial classique dans récipient divers
Chlorure de Baryum à 25% en masse environ
Sulfate de Zinc à $5 \cdot 10^{-3}$ M
Acide oxalique à $5 \cdot 10^{-2}$ M
Soude à 0,10 M et à 0,01 M
 I_2 dans ($K^+ + I^-$) à 0,05 M
Thiosulfate de sodium à 0,10M et à 0,05M
Acide iodhydrique 0,01 M
Chlorure de sodium à 0,1 M
Iodure de sodium à 0,05 M
Tampon acide acétique/ion acétate, pH environ 4,2, [acide]=[base conjuguée]
Thiodène ou empois d'amidon

Verres frités N°4 avec dispositifs complets de filtration sous vide
Lames de Fer décapées à l'acide (ou prévoir 1 poste avec bécher d'acides concentrés)
Electrodes de graphite de préférence assez récentes
Dispositif (Jeulin je crois.??) avec transformateur extérieur pour dosage volt ampérométrique à intensité de courant imposé (1,2,3 ou 4 μ A)
Fiche BNC pour éclater le coaxial
Pincres crocodiles, fils de connexion
Générateur de tension 0-12V continue ajustable
Voltmètres
Ampèremètres bonne qualité
Chronomètres
Béchers verre et plastique assortiments (3 mini par groupe dont 1 en verre)
Bécher de 500 mL pour précipiter et chauffer
Erlenmeyers cols larges pour dosage d'une quantité de 150mL environ
Burettes graduées
Pipettes compte goutte plastique
Agitateurs magnétiques chauffants
Turbulents
Coupelles de pesée plastique + Spatules
Etuve
Pipettes jaugées de 10 mL
Pipettes graduées de 10 mL

pH mètre avec électrodes combinées
Solution tampon pH 4 et 7 pour étalonnage
Conductimètre avec cellule, solution d'étalonnage et tableau de valeur de réglage

Dispositif entier d'électrogravimétrie du cuivre (pour 1 poste) sur électrode de platine cylindrique propre, générateur, ampèremètre, voltmètre, fils, solution de sulfate de cuivre faiblement concentré et tout et tout...

Divers oubliés....