

Techniques expérimentales
Anne-Sophie Bernard 3^{me}

Distillation fractionnée d'un mélange eau-acétone

on utilise colonne Vigreux pour faire distillation fractionnée et pour distillation simple (il faut que $T_{\text{eau}} < T_{\text{acétone}}$)
 $T_{\text{eau}} = 100^\circ\text{C}$ et $T_{\text{acétone}} = 56,5^\circ\text{C}$

Chap7 - Activité 3 - Académie Montpellier Tle Bernard, Techniques expérimentales, Dunod

* Il faut avoir ouverte air donc si on utilise pied de vache on laisse 1 litre (car si on met thermomètre donc on bouché la colonne)

(si pas thermomètre = on perd les 3 ballons car il y a dégazage air par la colonne)

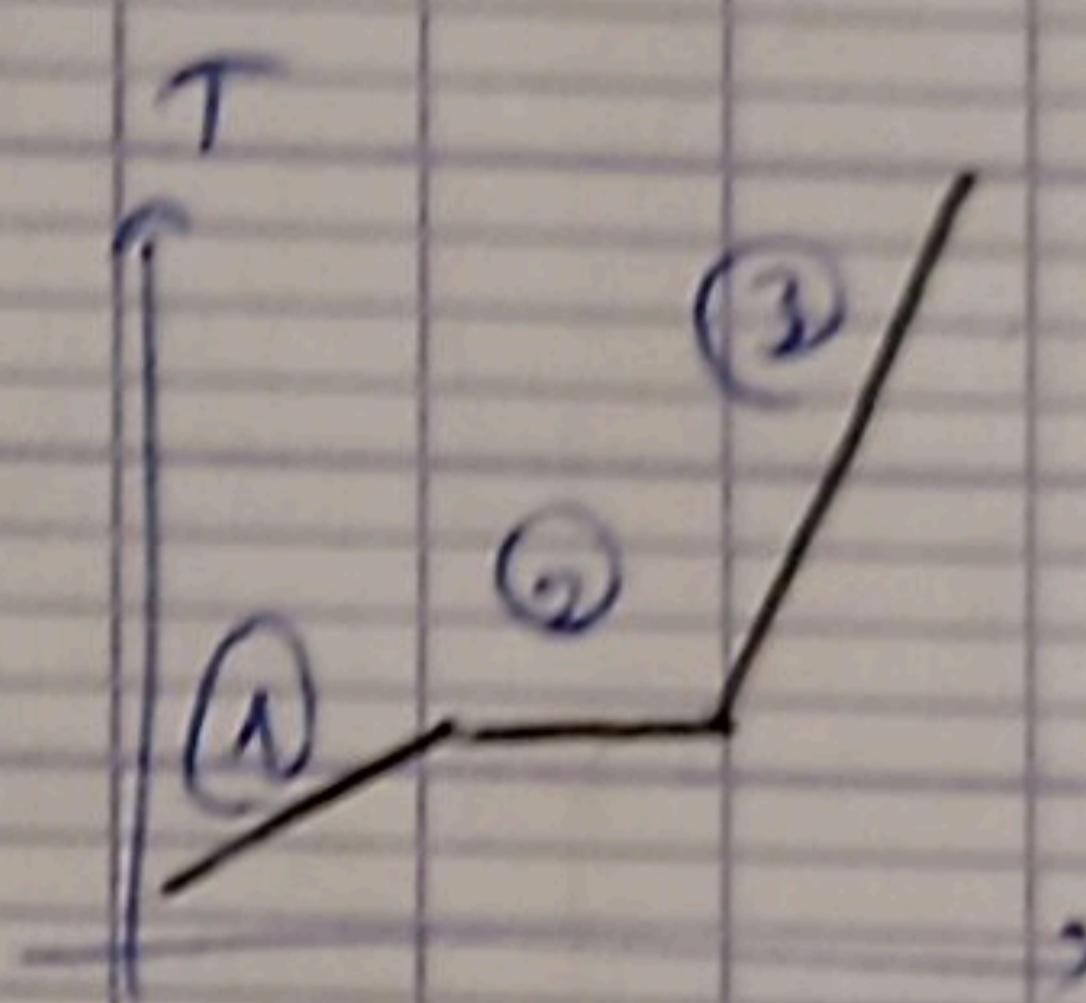
1 ballon avant le pallier ($\text{qd } T \rightarrow$)

le pallier est à T fixe

à $52,5^\circ\text{C}$ on tombe au 2^e ballon

car T est fixée

($T_{\text{eb, thioxyde}} = 56,5^\circ\text{C}$)

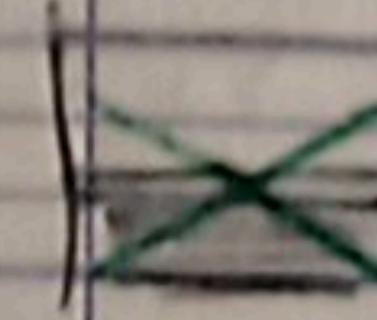


Pour voir si on a acétone pur ou pas on mesure indice optique (nifracto-éthyl) par étalonnage

pour étalonner on prende du sol avec 33% + 1% eau et on dilue qte acétone

pour cela on utilise pipette 1 ml (pour eau) et 10 ml (pour nifractomètre → on met la goutte dans toute la plage envers et pas que dans 2 traits)

pour avoir sur séparation nette sans mix-mix
OA → pour avoir dans B la surf. séparation entre B et A est non au centre



③ pour graduation (que celle de charle 1361)
 $= 1,361$

Le pourcentage de pur = taux de sucre - taux fond

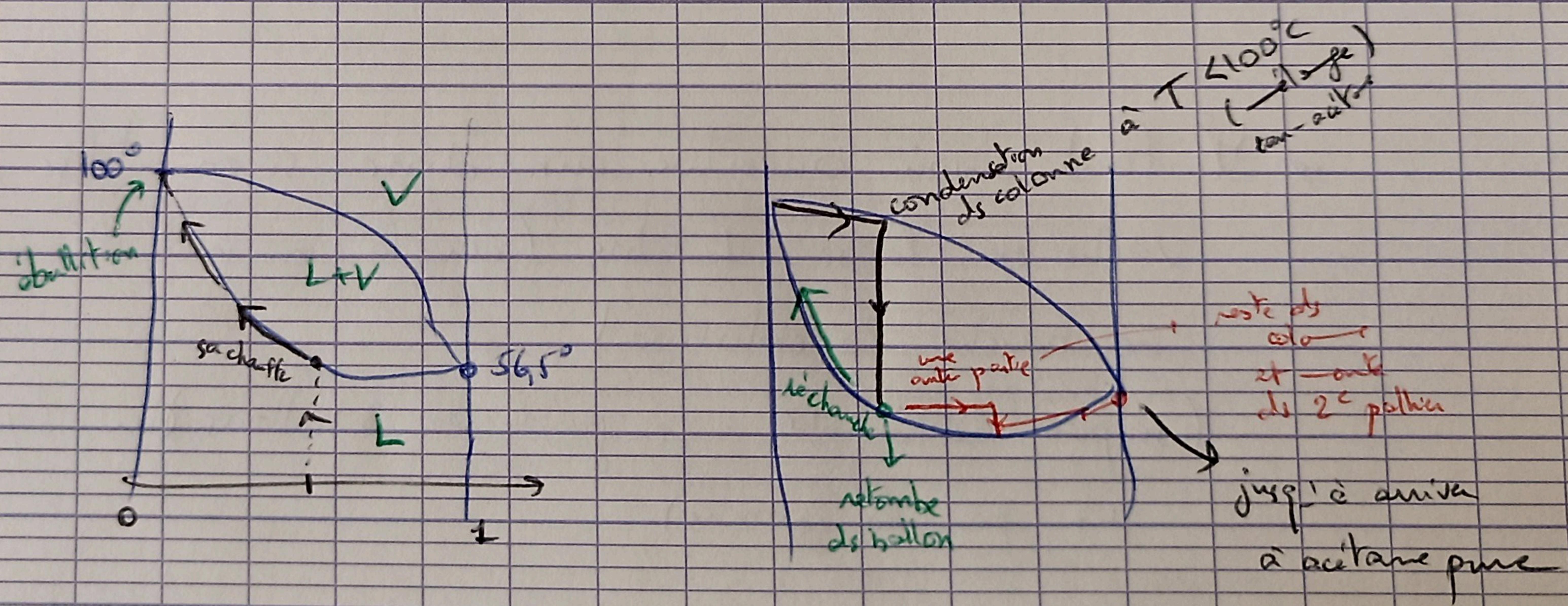
on nettoie avec coton + éthanol

on trouve ~35% acétone

$n = \dots + 0,0005$ si réfraction à un thermomètre

si y a pas de régulation de température, on assume T près de la prise et incertitude $\pm 0,00045$ ($T - 20^\circ\text{C}$)

(on peut varier réfraction à un bain d'eau thermostaté pour régler T)



Fabrique Solut° tampon

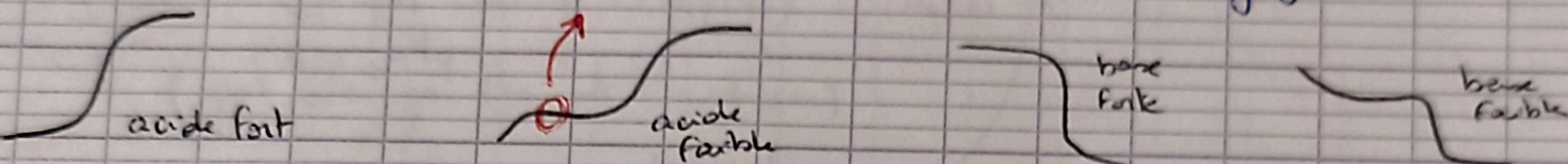
$$\text{Pouvoir tampon } \beta = \frac{d \text{ Concentration}}{d \text{ pH}} \quad \rightarrow \text{ que j'ajoute}$$

$\Rightarrow \beta \neq 0 + \text{solut}^{\circ} \text{ est tamponné et résiste mieux}$

- on le prépare en mélangeant qte éq-molaire d'acide faible + base conjuguée
- on choisit un couple AH/A^- ayant pK_a le + proche possible du pH de la solut° tampon à préparer ($\text{pK}_a - \text{pH} \approx 1 \Rightarrow \text{pK}_a = \text{pH} + 1$)

Henderson: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

- pt d'infexion (où courbe change) = $\frac{1}{2}$ équiv. = moment où la moitié acide ^{faible} a été transformé en base conjuguée



ce pt d'infexion est net si pK_a de l'acide est proche de pH qui donne en solution $(\text{pK}_a - \text{pH}) \leq 1$

\Leftrightarrow à la courbe à ce pt = droite d'Henderson

autour de ce pt (où pH varie peu) = zone tampon (d'Henderson) stable

- si on cherche tampon 4,8 → couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a = 4,76$) $\approx \text{pH} \approx 5$
- si $\text{pH} = 7,4$ → couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a = 7,2$) ^{acétate}

Donc si $\text{pH} \approx \text{pK}_a$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{neutraliser acide faible jusqu'à } \frac{1}{2} \text{ équiv} \\ \text{réaliser mélange éq-molaire de cet acide faible} \\ \text{+ sel de base forte} \\ \text{comme acétate de sodium} \end{array} \right.$

$$= \log \frac{C}{C-x} = 0 \text{ et } \text{pK}_a = \text{pH}$$

à l'about (1) $\xrightarrow{x(\text{fin} = \text{eqiv})}$

- taux d'avancement x de la R° dosage $\Rightarrow \beta = C \frac{dx}{d\text{pH}}$ $dx = C dx$

à $x = 0,5$ c'est $\frac{1}{2}$ équiv

$$x = \frac{\sqrt{\text{base ajoutée}}}{\sqrt{\text{équiv}}}$$

$$\therefore \beta = 2,3 C \times (1-x)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{x}{1-x}$$

$$\frac{d\text{pH}}{dx} = \frac{1}{x(1-x) \ln 10}$$

$$\text{le max de } \beta \text{ est à } \frac{1}{2} \text{ équiv} \Rightarrow x = \frac{1}{2} \Rightarrow \beta_{\max} = 0,6 C$$

pH change rapidement à $x=0/x=1$ (début et fin titrage) et change lentement à $x=0,5$

- pseudo-Tampon a 1 des 2 propriétés du tampon
 - acide fort (HCl) résiste à l'ajout de base sans pas à la dilution
 - pH stable à ajout acide/base
 - pH stable à dilution
 - acide fort + base forte agit comme tampon mais vrai tampon car résiste pas à la dilution et n'a pas de base conjuguée (se base est indifférente)
- * acide faible seul pas vrai tampon non plus car il n'a pas sa base conjuguée
- pour polyacide (avec $\Delta pK_a \geq 1$) → on distingue plusieurs équiv. par ex (pH)

ex acide phosphorique H_3PO_4

$pK_{a1} = 2,1$ $pK_{a2} = 7,2$ $pK_{a3} = 12,3$

plusieurs zones tampons séparées et des équiv claires quand on le titre

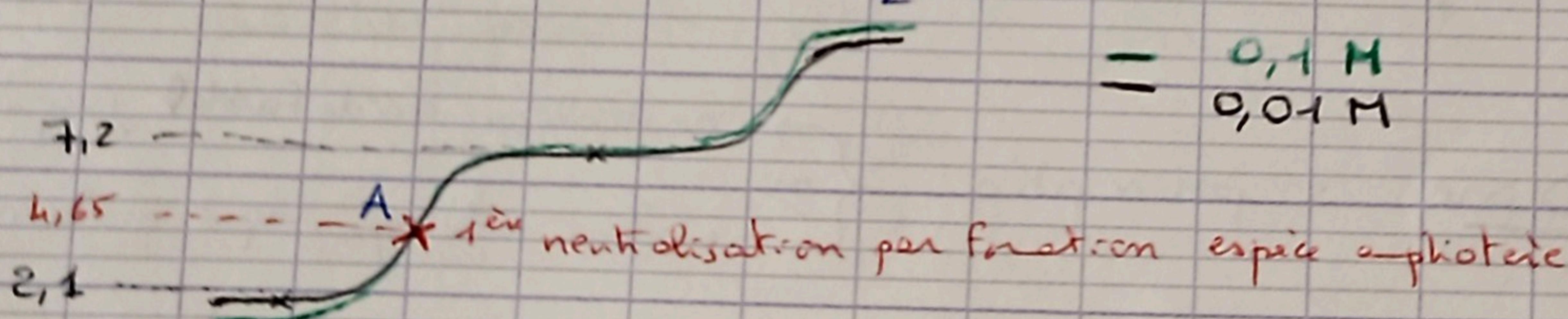
Après 1^{er} équiv, on a espèce amphoterique q- se forme.

Si l'acide pas trop dilué, on aura $pH = \frac{1}{2} \sum pK_a$

$$\text{Ex pour } H_2PO_4^- : \frac{2,1 + 7,2}{2} = 4,65$$

$$= 0,1 \text{ M}$$

$$= 0,01 \text{ M}$$



on remarque qu'en A, le pH est peu sensible à la dilution mais très sensible à l'ajout de gouttes acide ou base = pseudo-tampon

On prend acide éthanoïque

soit on neutralise

par une base

pour obtenir un $\text{pH} \approx \text{pKa}$

(avoir à égale partie acide

et son conjugué si nécessaire)

par buvette

on ajoute gouttes jusqu'à

avoir le pH voulu ($\approx \text{pKa}$)

(calculer par formule Henderson)

en avance

équimolaire

m_C et m_V
pour les 2

j'ajoute 20 mL acide acétique 0,1M

+ 20 mL éthanoate sodique 0,1M

par pH-mètre

électrode
vitre
réf. AgCl

je trouve $\text{pH} = 4,85$

= il y a un peu plus de base (par Henderson)

par buvette on ajoute $\text{NaOH} \rightarrow 0,1 \text{ M}$ (pour pas trop concentré)
et calculer ΔC_x et ΔpH pour calculer β

$B \xrightarrow{0,1} C \xrightarrow{\Delta x} V_{versé}$
 ΔpH

$$\text{pH} = 4,85 = \text{pKa} + \log \frac{x}{1-x} \Rightarrow \text{on trouve } x = 0,5 \text{ L}$$
$$\therefore \beta = --$$

par buvette : ajoute 1 mL $\text{NaOH} \approx 0,1 \text{ M} \Rightarrow \text{pH devient } 4,93$

on récupère x puis $\beta = --$

ajouter 2 mL $\Rightarrow \text{pH devient } 4,98$

on peut tracer droite entre qte base et variation pH --

Diluer 20x et on remesure pH et on trouve 4,95

Test 1

Test 2

Solubilité

(Influence T, pH, ...)

- 1) Dans 50 mL eau, ajouter NaCl solide jusqu'à ce que ça dissout plus (la q'té ajoutée est > 15 g car solubilité dans eau ~ 350 g/L)

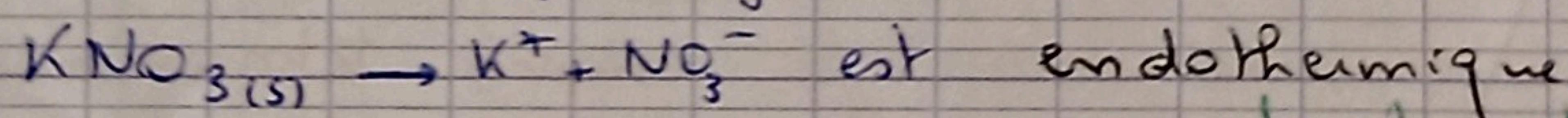
on filtre et pris on ajoute qq gouttes HCl concentré
⇒ formation précipité blanc fin !! alors que NaCl est très soluble ...

en filtrant j'ai le solut° clair sans matière non dissous.
Mais elle est saturée d'ions Na^+ et Cl^- avec $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ au max (~ 6 mol/L à 20°C)

en ajoutant H^+Cl^- , le solut° est surchargé de Cl^-
⇒ effet d'ion commun : si on ajoute à un solut° un ion déjà présent dans équilibre = dissolution d'un composé contenant cet ion est freinée, voire inversément, le composé précipite. (équilibre se déplace vers la gauche par le châtelier pour diminuer Cl^-) ⇒ formation NaCl

= solubilité diminue si on ajoute un ion commun
(application directe du principe de Le Châtelier)

- 2) KNO_3 a solubilité qui augmente fortement avec T



= T favorise la dissolution

$$0^\circ\text{C} \rightarrow 13\text{ g / 100 g eau}$$

$$25^\circ\text{C} \rightarrow 38\text{ g / 100 g eau}$$

$$60^\circ\text{C} \rightarrow 110\text{ g / 100 g eau}$$

↓ augmentation énorme !

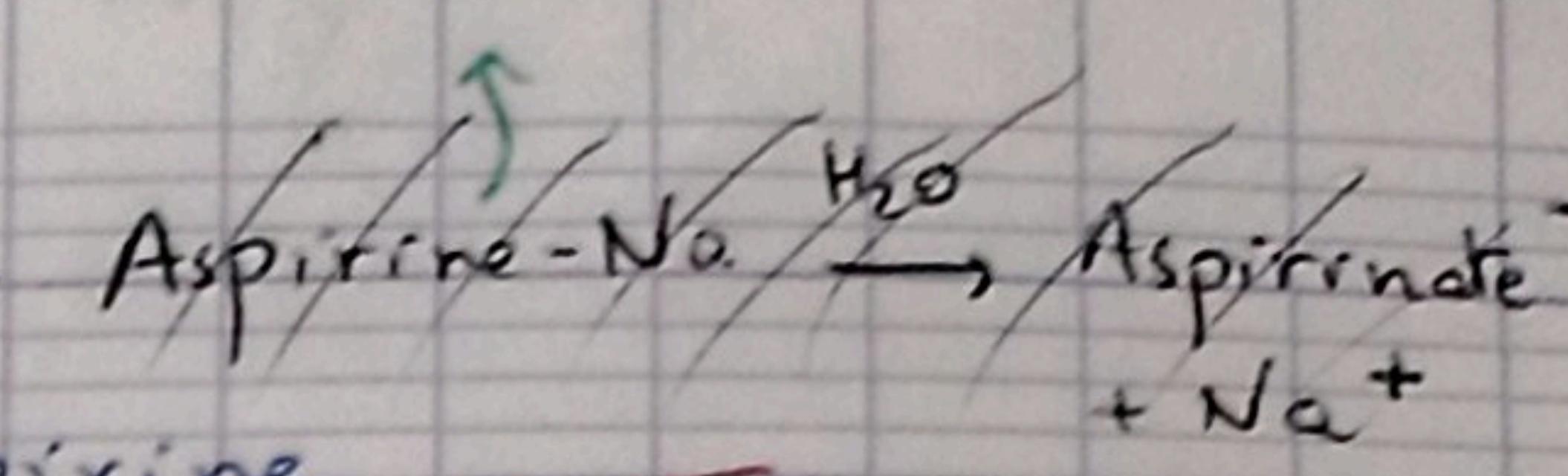
~ 15 mL eau

6g précipité
peu à 21°C

On
bain thermique

formé par l'aspirine (acide) + NaOH

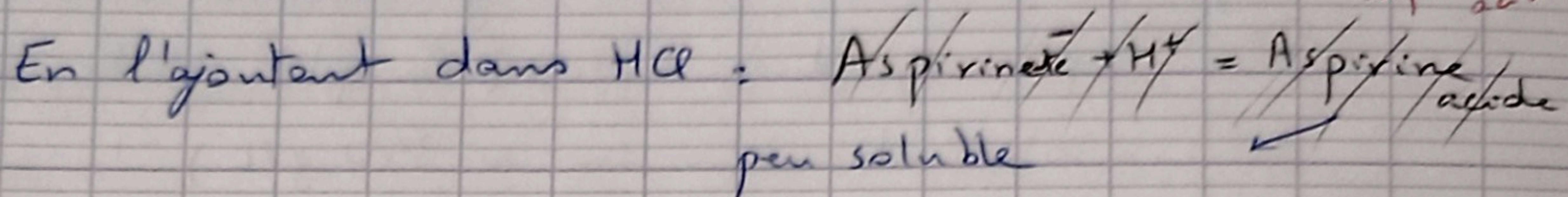
Le sol de l'acide



Faux
pas de Na
pas de soluté
pas de Na
pas de soluté
aspirine acide pris

acide faible

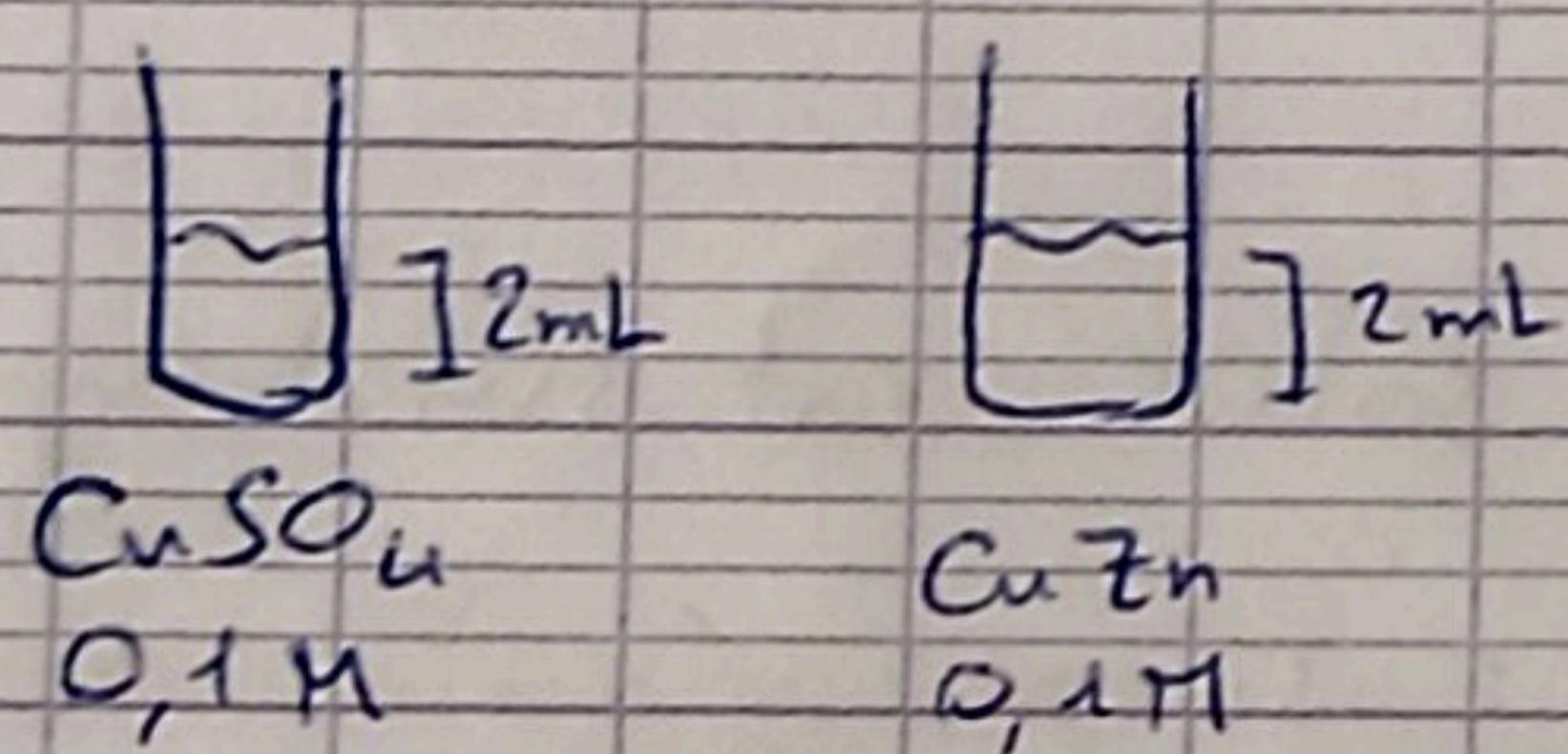
3) aspirine dissout dans l'eau = Aspirine-Na
donc la forme basique de l'aspirine
(aspirinate-) reste dans la solution.



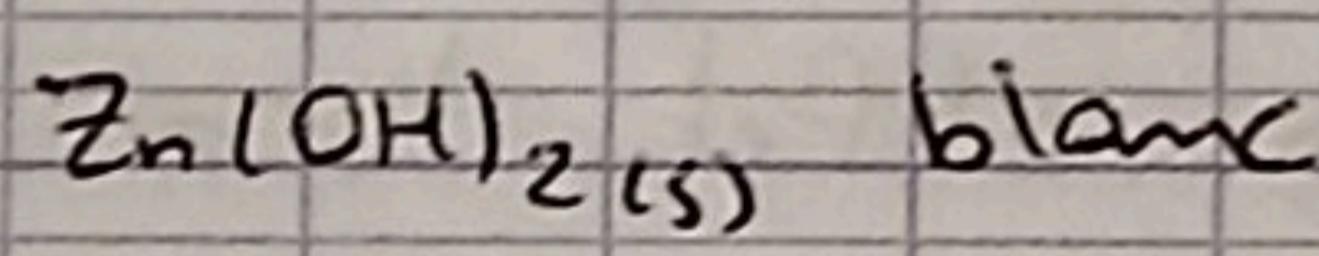
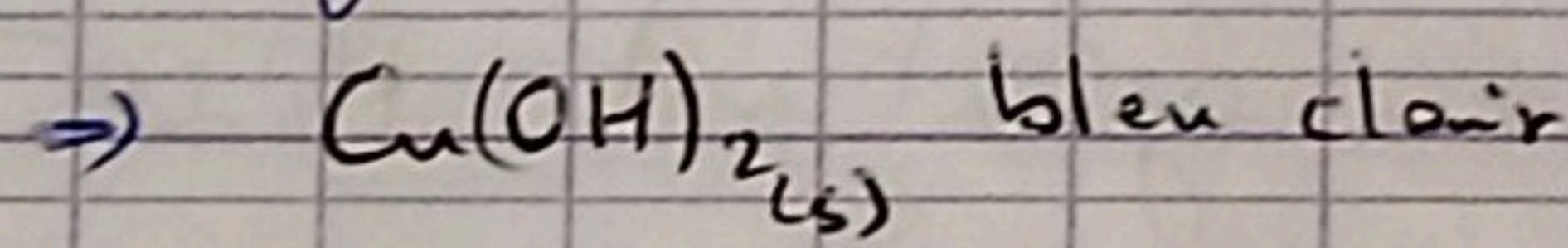
∴ si l'acide faible (comme aspirine) a dissolution en milieu neutre et en milieu acide il y a réformation de l'acide → précipité

→ effet du pH ou effet d'ion H⁺

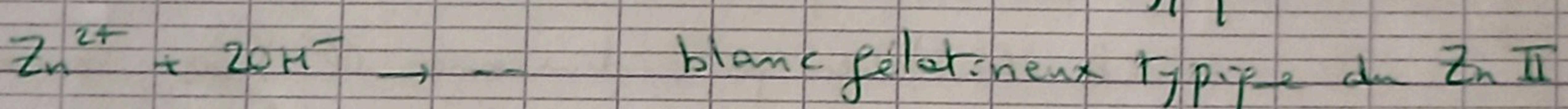
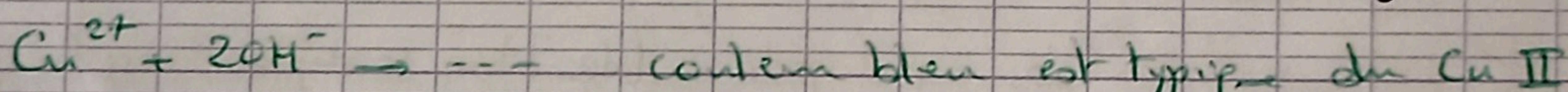
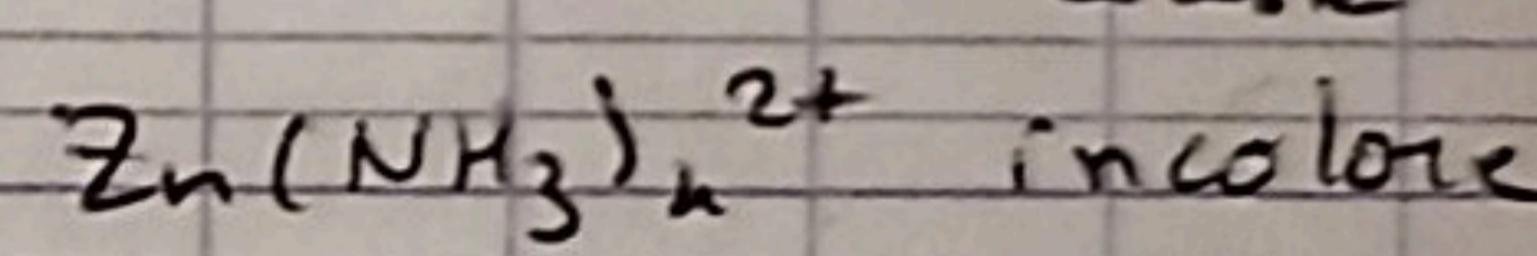
4)



et on ajoute goutte soude 1M dans les 2

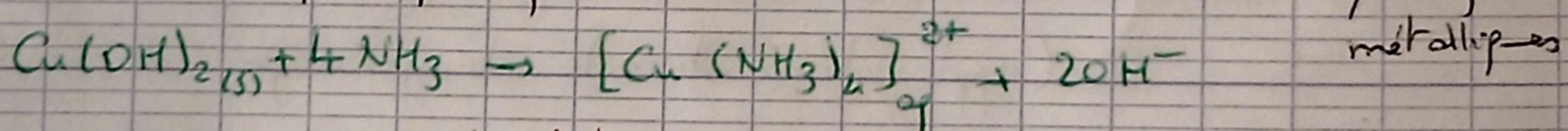


puis ajouté gouttes ammoniac 1M $\Rightarrow \text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ bleu céleste

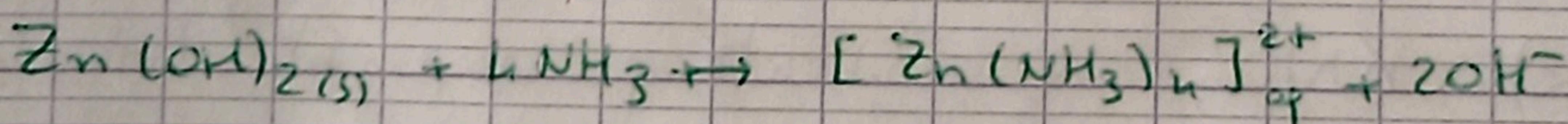


on a 2 hydroxydes pas solubles d'où les précipités

Les ions métalliques précipitent avec les bases en formant hydroxydes



complexe tétra ammine cuivre II soluble



complexe tétra ammine zinc II soluble

c'est plus le cas des métaux de transition et peu de alcalino-terreux
les alcalins ne forment pas de précipité (NaOH, KOH -- sont soluble)

l'ammoniac = ligand capable de former des complexes solubles avec certains ions métalliques

5) 1 cristal diiode + 99 ml cyclohexane \Rightarrow
dissolution + solut^e rose (I_2)

Mais dans eau pas de dissolution \Rightarrow on ajoute KI
et il y a dissolution + solut^e brun-jaune (I_3^-)

cyclohexane est apolaire $\rightarrow I_2$ Le semblable dissout
 \rightarrow London (VanderWaals)

Le semblable dissout

KI dissout dans eau: $KI \rightarrow K^+ + I^-$

plus I_2 nég^t pour former triiodure $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$

c'est ionique \Rightarrow soluble dans l'eau

$H_2O \delta^+ \dots I_3^-$

attract^o électrostatique ion-dipôle

molécules eau liées entre elles par liaison H \Rightarrow pour dissoudre I_2

il faut casser liaison $H_2O \dots H_2O$

ans interaction eau- I_2 est faible pour consommer cette part d'interact^o
VanderWaals

covalente = 200-400 KJ/mol O-H

liaison H 10-40 ...

ion-ion (couloir) = 100-300 - Na⁺-Cl⁻

dip-dip (Keeson) 5-25 -

ion-dipôle (ici) = 50-200 - Na⁺-H₂O

dip-induit (Debye) 2-10 -

London 0,1-10 -

I_2 -cyclohex-

solut ionique $K^+ MnO_4^-$

\Rightarrow solvant organique apolaire

6) permanganate potassium dans toluène \rightarrow insoluble

Ajouter eau = permanganate violet se dissout ds phase aqueuse nitrante

Plus ajouter chlorure ou bromure de tétra butyl ammonium

($NBu_4^+ Cl^-$ ou Br^-) et la phase orga (toluène) devient violette!

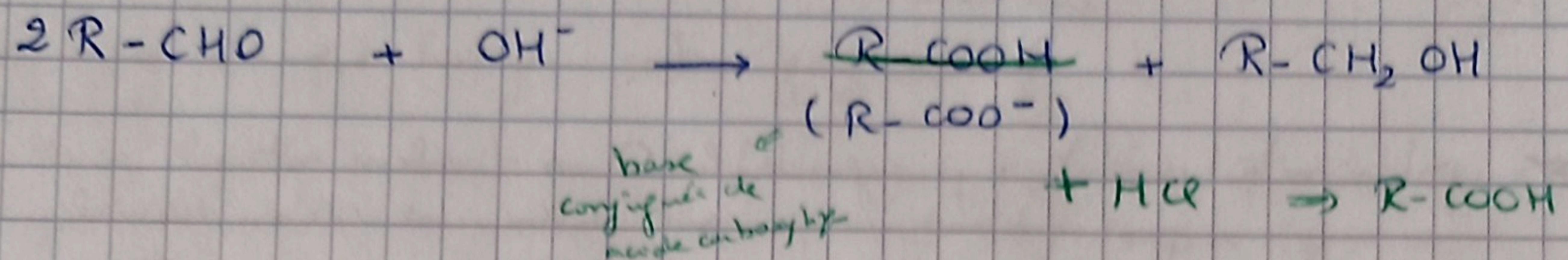
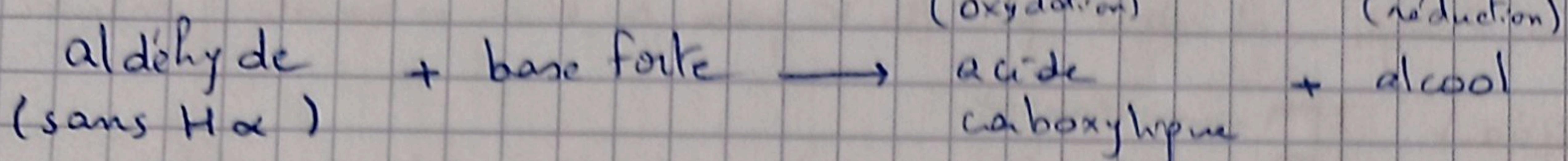
cation organique et lipophile (soluble ds solvant orga)

et \rightarrow il est $> 0 \rightarrow$ s'associe à l'anion MnO_4^-

\hookrightarrow appeler "agent de transfert de phase" car transporte un ion
d'un solvant à l'autre

Cannizzaro

Blanchard, Chimie organique expérimentale, éd. Hermann (p. 301)



- 20 min
- 1) en lampe dans bain glace, 50 mL, + agitateur + 10g potasse
- 2) laisser être à Tamb.
- 1h30
- 3) Verser ds ballon ^{bicat} + chauffe ballon
- 4) Ajouter 10 mL benzaldéhyde (0,1 mole) + réfrigérateur → 1h30
- 5) Après arrêt chauffage, verser 10-20 mL eau
- 30
- 6) Refroidir et extraire 1 x 30 mL d'éther diéthylique
(ajouter 30 mL dans ampoule à décantat)
- 7) Phase orga à sécher par agitation sur MgSO_4 anhydre et filtre Buchner
- 8) évaporer la sol-filtré (p' éther diéthylique) par évaporation rotatif

Dans phase aqueuse = acide benzoïque Ph-COO^-

phase organique = alcool benzylique $\text{Ph-CH}_2\text{OH}$
(+ traces benzaldéhyde Ph-CHO)

9) Phase aqueuse ds enlampe 100 mL refroidie ds bain de glace
+ acidifier par HCl concentré → P° exotherm.

A pH=6 (papier indicateur), solide blanc, on repose puis filtre ces

→ Rendement cristaux blancs sur vase filtré → On les rince à eau puis on les laisse sécher
 $\Rightarrow T_{\text{fusion}}$

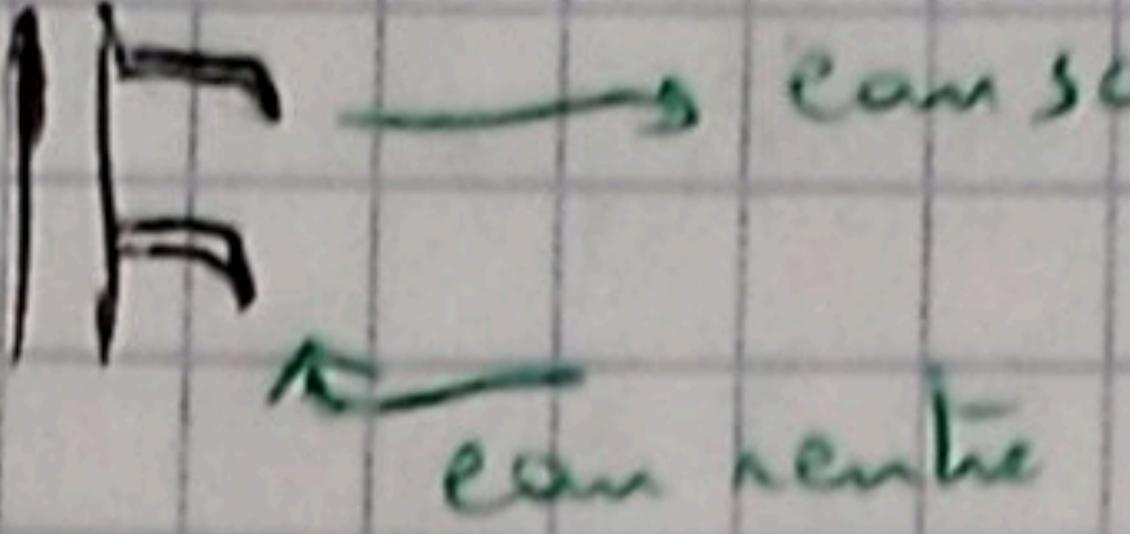
[10) Purifier les cristaux par recristallisation ds eau chaude]

$T_{\text{fusion}} = 122^\circ\text{C}$ spectre IR = $\bar{\nu}(\text{C=O}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$

⇒ Rendement après recristallisation $\Rightarrow T_{\text{fusion}} \text{ après cristall.}$

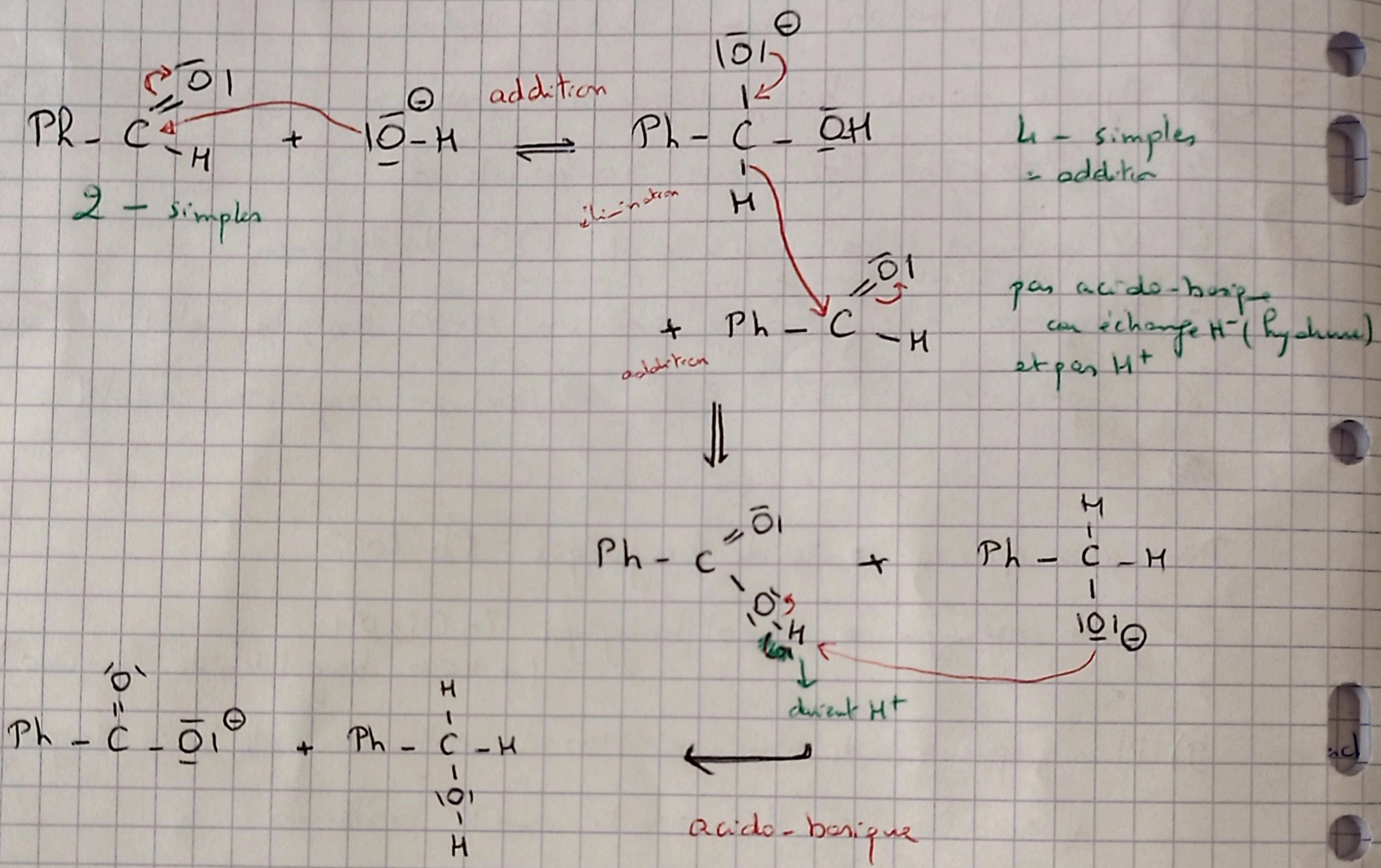
11). spectre IR orga (alcool) : $\bar{\nu}(\text{O-H}) = 3300 \text{ cm}^{-1}$
 $\bar{\nu}(\text{C-O}) = 1030 \text{ cm}^{-1}$

12) CCM orga pour voir que benzaldéhyde ayant pas réagi
en phase aqueuse

- bouchon en verre si: veine nouée
- pince 2 doigts + élévation pour chauffer ballon car si on lève au dessus T baisse
- réfrigérant 

* polarimètre Lamant : je repars le 0 \Rightarrow volume entrée
puis qd l'air va bien avec chiffre \rightarrow volume décimale

30 ← 0 ← 28, ...
= 0,5



- pour benzaldehyde on avait pas [] mais densité et M

$$\frac{d = 1,04 \text{ g/cm}^3 = 1,04 \text{ g/mL} = 1040 \text{ g/L}}{M = 106 \text{ g/mol}} \approx 10 \text{ mol/L}$$

cas : $\frac{d = 1000 \text{ g/L}}{M = 18 \text{ g/mol}} = 50 \text{ M}$

Lei on veut 0,1 mole
= on prend 10 mL

- laisser sol. ap. refroidir p's ajouter diéthyle éther 101 → pour créer la phase orga
 (si on l'ajoute et c'chaud, il s'évapore...) → $d=0,7$ = il est en haut
- on remplit ampoule à décaire, on ferme par bouchon et on agite
 et on oblige à choper faire pour sortir gaz 101
 
 en extractant lip-lip, vont mieux laisser peu d'oxygène ds œufs que l'inverse
 car à chaque fois on répète lavage de l'eau en ajoutant 101 (phase orga)
 et on récupère orga pure
- à la fin on peut avoir qq œufs ds orga car on va sécher la solution par sel.
- pour mesurer pH on prend banc veine et on coupe dans sol. et on met qq gouttes sur morceau papier indicateur (sur mouchoir)
 p's on rince banc à veine par H_2O

Cachau A/B p259

Titrage du vinaigre

calomel ou AgCl/Ag

- pH mét. :
 - soit 2 électrodes : 1 en verre et l'autre référence
 - soit 1 électrode combinée

Les électrodes mesurent ΔV grâce aux ions H_3O^+ et nous donnent pH

- conductimétrie :
 - 2 ~~electrodes~~ (1 cellule conductimétrique)
1 travail et l'autre référence

Elles mesurent R de la solution en imposant V et les ions font courant.

L'inverse de R est conductance G.

En prenant en compte S, L des électrodes \rightarrow conductivité σ

- On n'utilise pas spectrophotométrie par ~~UV~~ cette solut° n'absorbe pas dans visible et spectrophotométrie fonctionne en UV-visible

En ~~UV~~ générale on étalonne plusieurs solut° à [] ≠ pour avoir comme A en fait [] avant de faire la spectrophotométrie.

Puis après on mesure A de notre solut° et on trouve [] selon cette droite d'étalonnage.

~~sans que~~ On doit donc aussi chercher une droite qui couvre un intervalle contenant la [] cherchée donc pour solut° coloré on fait avec solut° + coloré et - coloré que [] cherchée sans que là le vinaigre est transparent

- Attention vérifier bulle d'air en bas de la burette

- Attention si ds bâches on a Ag^+ et on utilise $AgCl/Ag$ comme électrode il faut ajouter protection au bout de l'électrode et remplir cette protection par KCl

- Il faut ~~calibrer~~ le pH mét. / On trempe les 2 électrodes ds ~~p~~ solut° tampon de pH 7. Puis soit solut° tampon pH 10 soit h selon si on travaille en base ou acide
la note Vep est en base = pH 10 tampon

- pas besoin de calibrer le conductimètre ici car on fait pas une mesure de σ donc aucun  ils sont tous au m Vég

- par Dottéquin on voit que Vég sera à 25 mL donc on dilue

NaOH 4 fois pour avoir Vég à 10 mL mais ça marche pas en réalité donc je vérifie mon réactif 

- pour identifier [acide citrique] pour la rentrer dans Dottéquin

on a degré acidité ~~8%~~ 8% \Rightarrow $C = \frac{M_a \times V_a}{60,2 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ L}} = D \approx \frac{8 \text{ g}}{\text{(par litrage)}} = 8 \text{ g de fonction}$
et on a dilué 20 fois
(5 mL dans fiole 100 mL)

$$\Rightarrow C = 0,067 \text{ mol/L}$$

~~T. telle vaut ne pas~~ Par dottéquin on trouve que pas Vég donc soit on ~~prend 10 mL~~ augmente [] NaOH à 0,5 mol/L

surt je ~~prends~~ prends 10 mL de l'espèce à titrer au lieu de 100 mL

Vol (mL)	σ (mS/cm)	pH
0	0,519	3,07
0,85	0,498	3,11
1,6	0,485	3,15
2,5	0,473	3,19
3,9	0,462	3,25
5,1	0,458	3,30
5,8	0,457	3,33
6,8	0,453	3,37
8,5	0,467	3,43
9,5	0,475	3,46
10	0,479	3,48
11,2	0,490	3,51

Kofler Ne pas utiliser des fûts

Si $T > T_K$ = il y a eau car on fournit + chauffe pour chauffer eau

$T < T_K$ = il y a impureté

- il faut allumer beaucoup avant, et pas souvent car ça s'arrête

- il faut calibrer

- il faut bayer la poudre en diagonale

- il faut pas revenir en arrière

~~le fait~~

- pour essuyer on utilise coton + éthanol

Pile Daniell

Cachau RedOx p. 217

Tester influence dilution / complexation / précipitation sur la pile

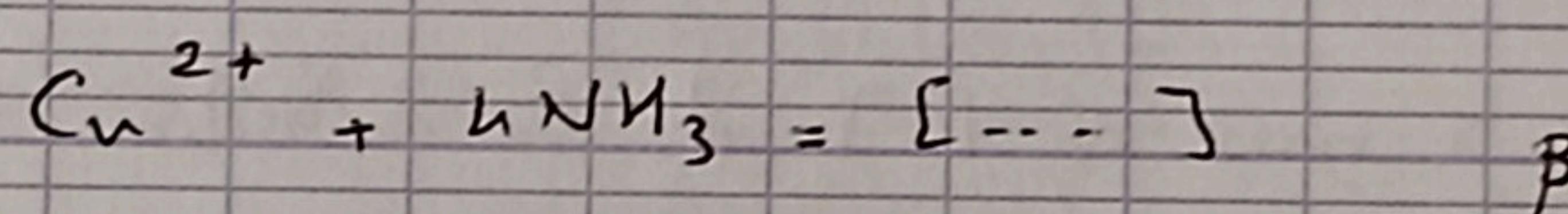
- sulfate Zn \uparrow ds bêcher 150 mL + lame Zn
sulfate Cu \downarrow ds bêcher 150 mL + lame Cu
+ pont satin 50 mL

les 2 solut^o ont m [] , $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0,34V$
 $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76V \rightarrow \Delta E = 1,1V$

1) varier [] d'une des 2 solut^o par dilution (p. 193 - p. 196)

sous hôte \leftarrow 2) ds nouveau bêcher = 50 mL Cu^{2+} + 10 mL ammoniac à 6M

$$\text{on aura } [Cu(NH_3)_6]^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \beta = \frac{[Cu(NH_3)_6]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 6 \times 10^{-2}$$



EI 5 mmol 40 0

EF ε 20 5

$$\text{par } V = 60 \text{ mL } \text{et } E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = -0,38V \rightarrow E_{Cu} = -0,013V$$

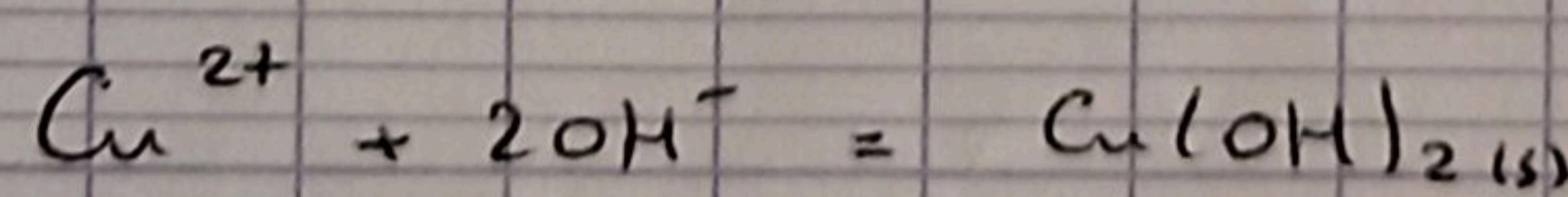
$$\therefore \Delta E = E_{Cu} - E_{Zn} = 0,75V$$

(p. 31)

3) ds nouveau bêcher = 50 mL Cu^{2+} + NaOH $\xrightarrow{0,2 \text{ M}}$ jusqu'à pH = 8-9

on aura précipitation $Cu(OH)_{2(s)}$ de $pK_s = 18,2$ ($K_s = 6 \times 10^{-18}$)

$$\text{Si } pH = 8 \Rightarrow pOH = 6 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-6} \text{ mol/L} = \text{ds 50 mL, } [OH^-] = 5 \times 10^{-8} \text{ mol}$$



EI 5 mmol

EF ε 5×10^{-5} 5 $\therefore [Cu^{2+}] = 6 \times 10^{-7} \text{ M}$
(par K_s)

$$\text{donc } E_{Cu} \text{ devient } 0,15 \rightarrow \Delta E = 0,81$$

ii) Entre les 2 lames, ajouter R et \textcircled{A}

+ électrode calomel ^{sature (ECS)} ds chaque $\frac{1}{2}$ pile

Mesure i , V_{Cu} et V_{Zn} à des R allant de 0 à 500Ω

Tracer $i = f(V_{\text{Zn}})$, $-i = f(V_{\text{Cu}})$, $V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}} = f(i)$

qd pile débitée : $E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = U = \text{fem pile} - r_i$

les électrodes de réf (ECS) ont $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$

$$E_{\text{Zn}} = \Delta E_{\text{Zn}} - E_{\text{ECS}}$$

↓

potentiel relatif par rapport à ECS

$$E_{\text{Cu}} = \Delta E_{\text{Cu}} + E_{\text{ECS}}$$

Observations

- par papier de verre enlever oxydation lame
- attacher lame par pince crocodile
- sans pont salin $\rightarrow 0 \text{ V}$, avec pont salin $\rightarrow 1,03 \text{ V}$
puis sa diminue ... ! il y a R du pont salin et en plus la pile débitée un peu ...
- on a mis $m []$ ds les 2 bêches = on doit avoir $1,1 \text{ V}$
- le vol. ne compte pas ici (mettre n'importe quel vol.) car ds Neurst
c'est que $[]$ qui compte
- en chgt $[]$, Neurst change $\therefore \Delta E$ change
- pour mesurer potentiel 1 pile, on branche voltmètre entre lame et
électrode réf. ds le m bêche n'importe quelle électrode réf +
adaptateur q-donne cable banane vers \textcircled{V}
- lame cuivre est rouge, lame Zn est grise, solut° Zn transparent, Saint° Cu bien
cristallisé
- pour complexation, ammoniacal qd sous froid !
- on n'utilise pas électrode calomel car contient mercure mais AgCl

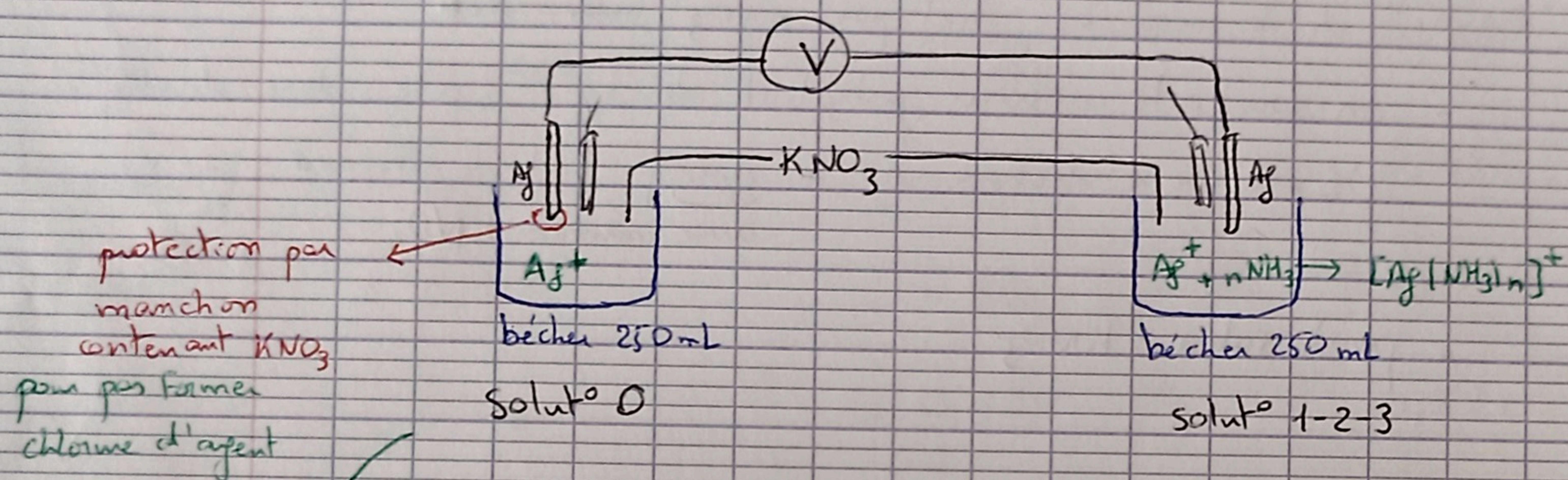
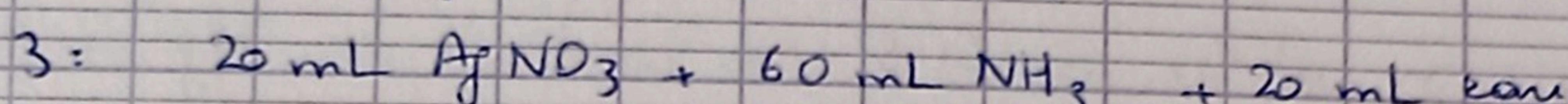
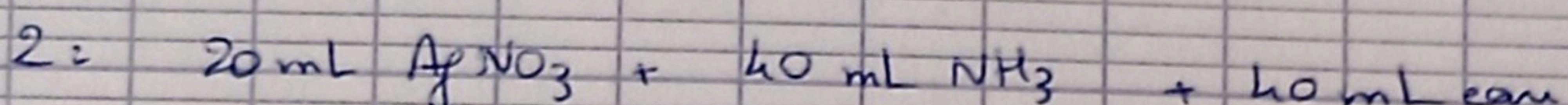
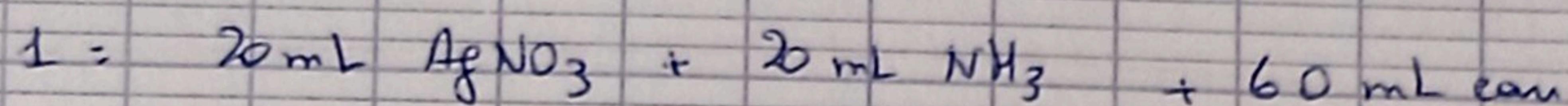
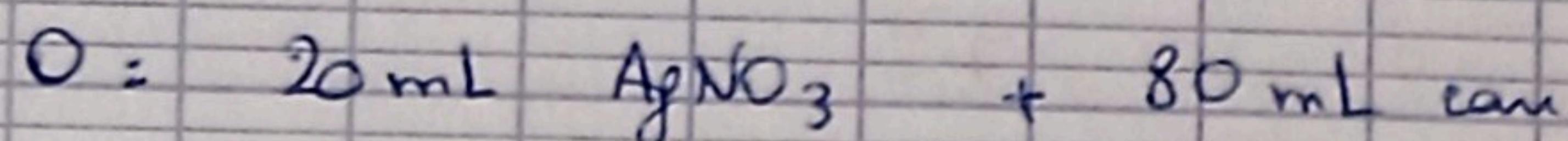
OxydoRéduction

Etude du complexe diammine argent I $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Trouver stochio. et K_d par fém pile

Fosset p239

1) 4 fèdes 100 mL



$$\text{cste dissociation: } K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^n}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+]}.$$

$$E_0 = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag électrode}) + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_i}{[\text{Ag}^+]_0} = \phi_{\text{Ag}^+_i} - \phi_{\text{sol}}$$

- Faire mesure à vide pour électrode-solution par électrode référence (pas de courant par V à impédance \gg)

- En reliant point solin on égalise le potentiel des 2 phases aquueuses ($\phi_{\text{sol}} = \phi_s$) des 2 1/2 pile et $\Delta E_i = \phi_{\text{Ag}^+_i} - \phi_{\text{Ag}^+_0}$
 $\Rightarrow m E^\circ = 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_i}{[\text{Ag}^+]_0}$

$\star \approx \text{NH}_3 \text{ en excès} \approx [\text{Ag}^+]_i \ll [\text{Ag}^+]_0$ car $[\text{Ag}^+]_i \ll [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$
 on suppose $[\text{NH}_3]_i \approx [\text{NH}_3]_{i0}$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+_i \approx [\text{Ag}^+]_0$

$$\therefore [\text{Ag}^+]_i = K_d \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+]}{[\text{NH}_3]_i} \approx K_d \frac{[\text{Ag}^+]_0}{[\text{NH}_3]_{i0}}$$

$$\text{donc } \Delta E_i = 0,06 \log K_d - 0,06 \log [NH_3]_{10}^n \\ = -0,06 pK_d - n 0,06 \log [NH_3]_{10}$$

on trace $\Delta E_i = f(\log [NH_3]_{10})$ et on trouve n et pK_d

En théorie : $n=2$, $pK_d = 7,2$

- on utilise pas ECS car content du Mg donc AgCl dans le manchon met pas KNO_3 mais ~~KCl~~
- on souhaite mesurer potentiel des chape à pile donc des chape à pile on α électrode $Ag + AgCl$ p- se sit de référence + (✓) avec manchon KNO_3
- pont salin : KNO_3

Pile
Daniell

sans R

	$Cu\text{ (V)}$	$Zn\text{ (V)}$	ΔV	$I\text{ (mA)}$
	0,083	- 0,936	1,025	0,735
10 Ω	0,076	- 0,919		0,754
30 Ω	0,075	- 0,906		0,735
50 Ω	0,075	- 0,914		0,731
70 Ω	0,074	- 0,917		0,723
90 Ω	0,074	- 0,918		0,713
100 Ω	0,081	- 0,918		0,698
200 Ω	0,080	- 0,918		0,655
300 Ω	0,08	- 0,920		0,616
400 Ω	0,08	- 0,920		0,580
500 Ω	0,08	- 0,922		0,536

Complexe
 $\left[Ag\left(NH_3\right)_2\right]^+$

$$0 = 0,43\text{ V}$$

$$1 = 0,09\text{ uV}$$

$$2 = 0,061\text{ V}$$

$$3 = 0,042\text{ V}$$

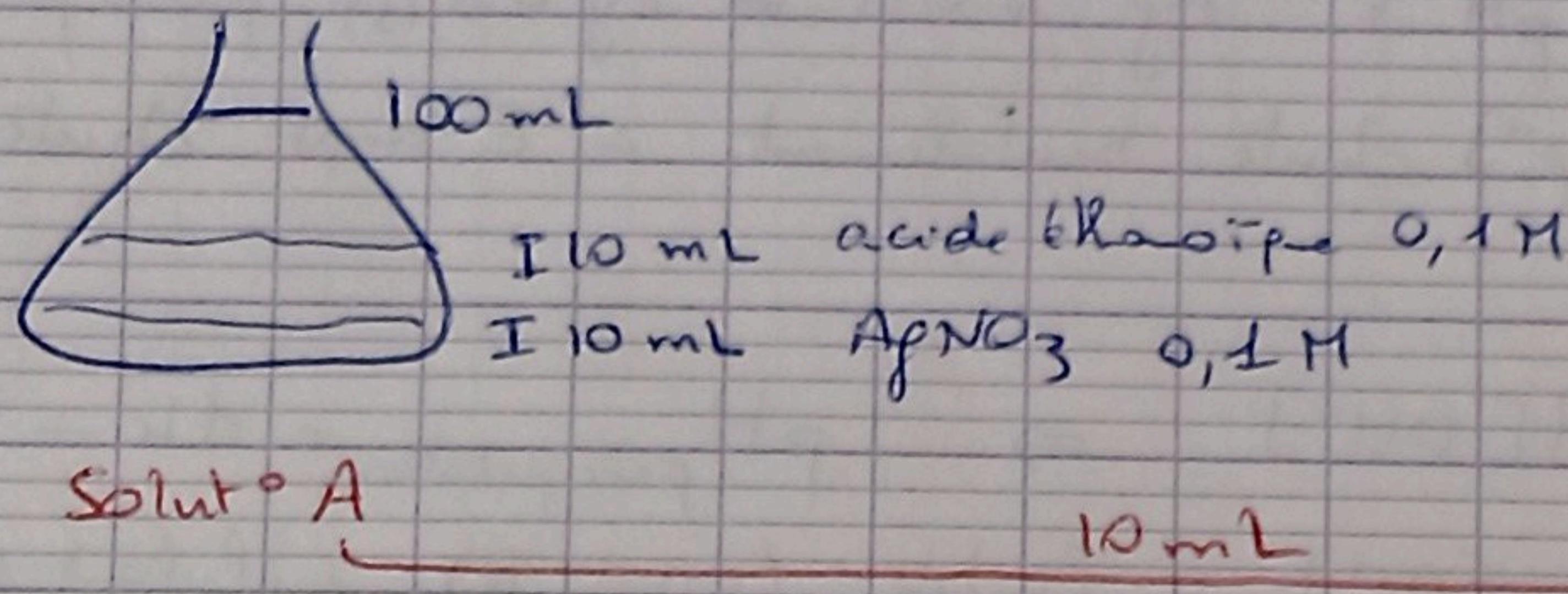
) en reliant
les 2
électrodes Ag

$$\sqrt{Ag^{ce}/Ag^{cl}} = + 0,187\text{ V} \quad \leftarrow \text{en reliant les 2 électrodes de Ag}$$

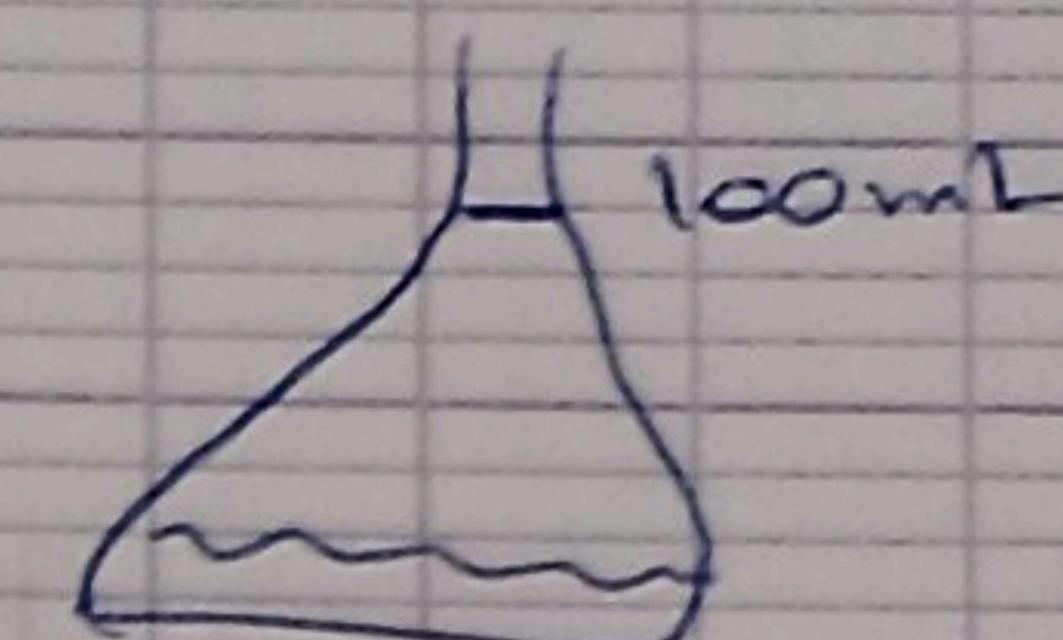
Exp
9.175

Diagramme E-pH de l'agent

done
 $[Ag^+] = 0,05\text{M}$
 $[CH_3COOK] = 0,1\text{M}$
 (divisé par 10)

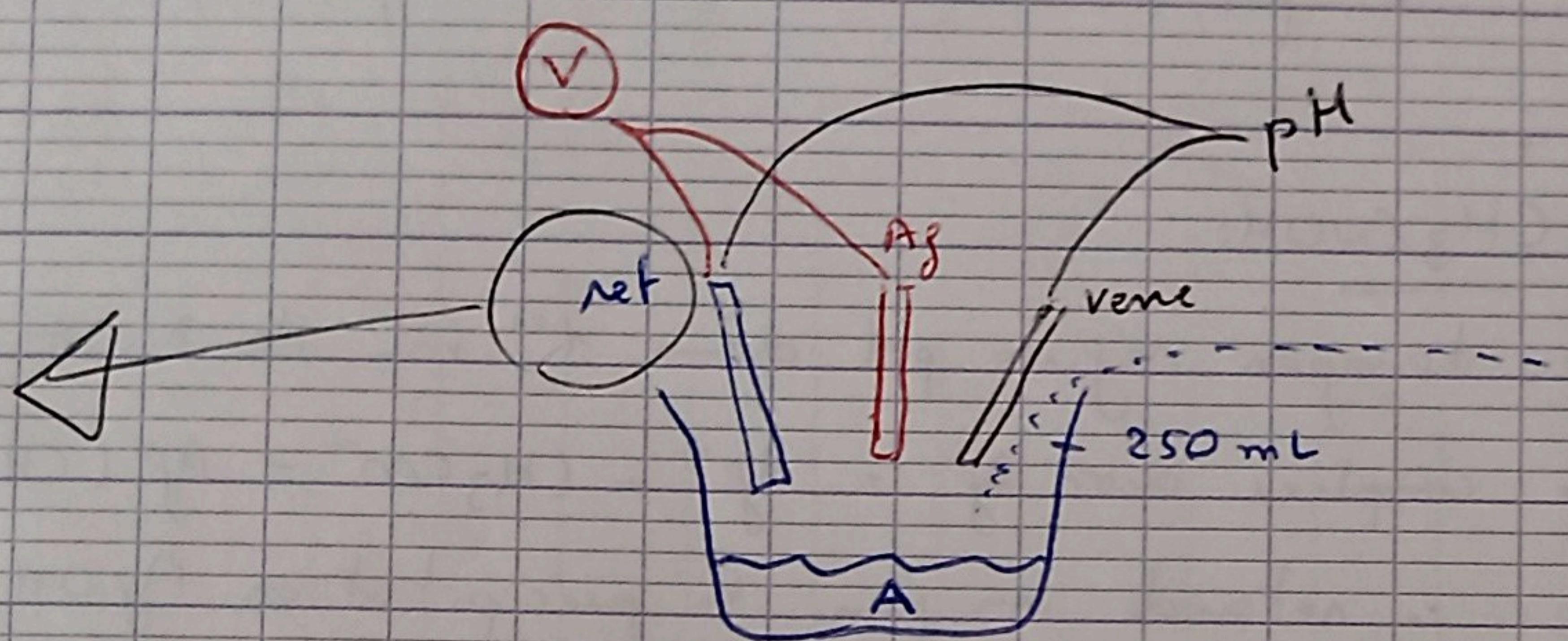


10x moins concentré que A



Solut° B

$[Ag^+] = [---] = 0,001\text{M}$



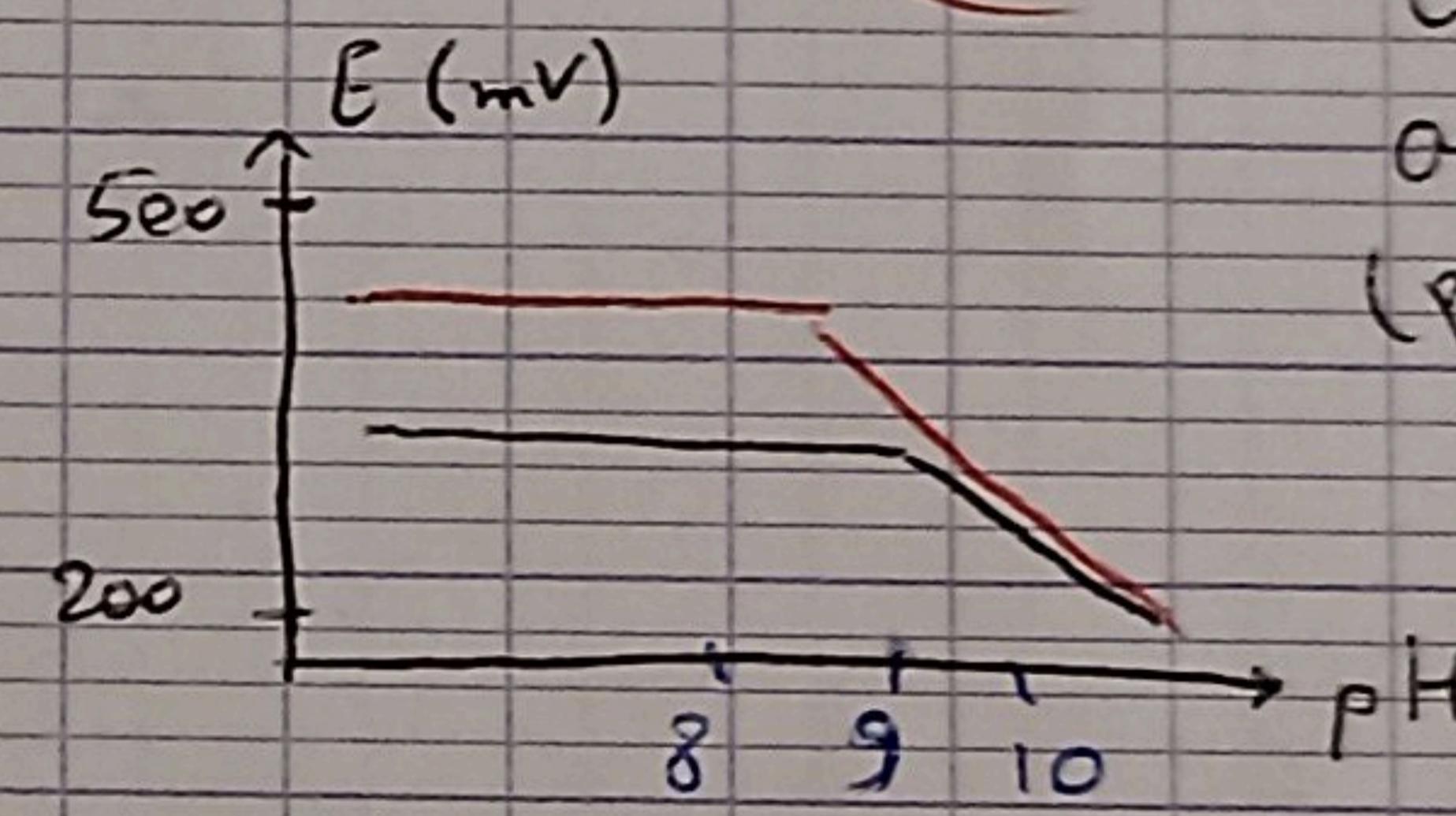
burette contenant
 NaOH 25 mL
 1,0 M

goutte à goutte
 jusqu'à 3 mL

pour éviter la réaction de Ag^+
 avec CH_3COO^-
 car on peut faire $E - pH$
 pour faire $E - pH$
 avec $[Ag^+] = 0,001\text{M}$
 (par rapport à Ag^+)
 extérieur
 et $[Ag^+]$ intérieur

tracer $E = f(pH)$

Refaire avec B

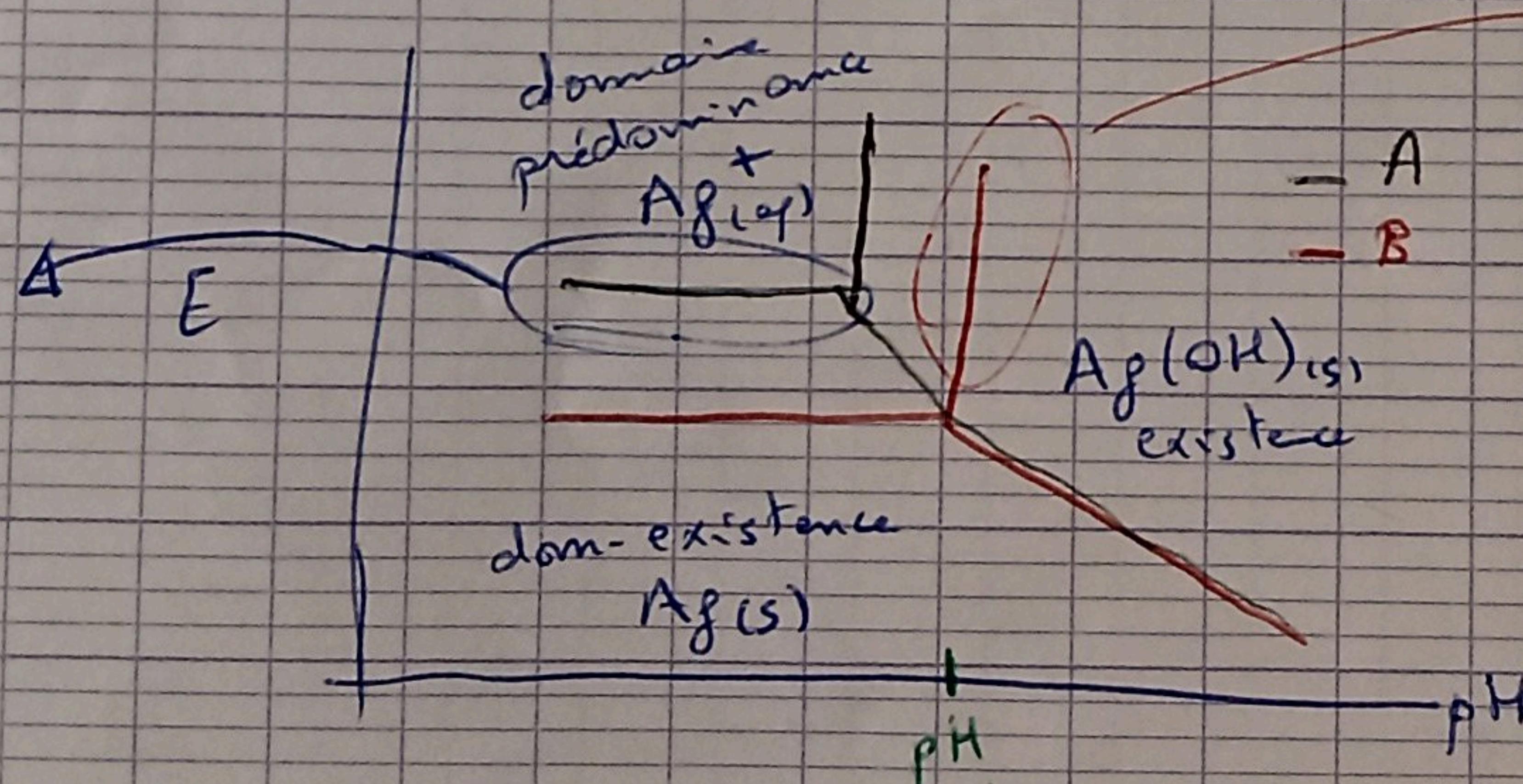


dans le goudron
 il faut ajouter
 solut° saturé de
 nitrate au milieu
 et ajouter KNO_3
 et la protection
 des avantages
 si on ajoute KCl

on observe précipité blanc à
 partir $pH = 8,2$ (solut° A) et $pH = 9,3$ (solut° B)

* on a choisi acide éthanoïque pour acidifier - bien, si
 on a choisi acide halogénohydrine HX il formera précipité AgX
 avec les ions Ag^+ en solution. Non

pour envir.
 cette date
 on doit avoir
 Ag^+ et $Ag(s)$
 alors
 d'où $AgNO_3$
 et l'électrode Ag



parce qu'on a K_s
 pour précipitation $Ag(OH)_{2s}$
 pK_s contient $[Ag^+]$ comme
 et pOH q' on obtient par pH
 d'intersection

* Ne pas oublier de calibre pH

Explication

avant précipitation ($\text{pH} < 8$) : $E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{c_0}$
(E constant car $[\text{Ag}^+] = \text{constante}$)

a) certain pH = $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- = \text{AgOH}_{(s)}$ précipité
= $[\text{Ag}^+]$ chute brutalement $\Rightarrow E$ aussi chute

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH}_{\text{précipitation}} = 14 + \log K_s - \log [\text{Ag}^+]$$

alors si $[\text{Ag}^+]$ + faible (solvent B) + p fort (+) de OH^-

et pH (+) élevé (d'où 9,3 pour B et 8,2 pour A)

rôle CH_3COOK :

- tampon régule pH dans 1er mL de NaOH ajouté
- complexe avec Ag = $\text{Ag}^+ + (\text{CH}_3\text{COO})^- = \text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_{(\text{sp})}$
 - retarde un peu la précipitation AgOH
 - pH précipitation légèrement + haut que si AgNO_3 seul