

- Si on n'a pas la molarité mais juste la densité : $\frac{\text{Densité (g/cm}^3 = \text{g/mL)} \times 10^3 (= \text{g/L})}{\text{Masse Molaire (g/mol)}} = \text{mol/L}$
Pour l'eau, $d=1000 \text{ g/L}$ et $M=18 \text{ g/mol}$ donc 50 mol/L
- Degré d'acidité : pour acide acétique (éthanoïque) c'est 8% donc 8g par 100mL de vinaigre (c'est une masse par volume) donc $D = 8 = CMV$ avec $M = 60,1 \text{ g/mol}$ et $V = 100\text{mL}$. La quantité de matière est $n = \frac{m}{M} = 0.133\text{mol}$. Donc la concentration molaire de l'acide $c = \frac{n}{V} = 1.33\text{mol/L}$. On dilue 20 fois (on ajoute 5mL vinaigre dans fiole 100mL) donc on divise C par 20 et on trouve alors $C = 0,067 \text{ mol/L}$.

Donc $C = \frac{DA[\%] \times 10}{M}$ pour un volume de 100mL

Si on a une pourcentage masse par masse (rare en France) : $C = \frac{[\%] \times d \times 10}{M}$ avec d la densité en g/mL

- Chlore Actif : 3,6% de CA (dans Javel) signifie que 100 mL de Javel libèrent 3,6 g de Cl_2 équivalent. La réaction de $\text{NaClO} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2$ permet de relier NaClO au chlore actif. Masse molaire de $\text{Cl}_2 = 71\text{g/mol}$ donc quantité libérée $n = \frac{3.6}{M} = 0.0507\text{mol}$ et cela égale à $n(\text{NaClO})$. Dans un volume $100\text{mL} = 0.1\text{L}$, la concentration molaire des ions hypochlorite ClO^- (équivalente à Cl_2) : $c = \frac{n}{V} = 0.507 \text{ mol/L}$

Donc $C = \frac{CA[\%] \times 10}{M}$ pour un volume de 100mL

- Obtenir une concentration massique : $C_m [\text{g/L}] = C \times M$ avec C la concentration molaire (mol/L) et M la masse molaire (g/mol). $C_m = \frac{m}{V} = \frac{n}{V}M = CM$

Electrolyse à but préparatif : Electrozingage

Titration par précipitation : Serum Phy ou titrage Cl avec nitrate d'argent (conductimétrie)

Déterminer K_a par spectro : BBT

Polarité : Coeff de partage

Méthode de Winkler

Le Maréchal, *La chimie expérimentale - Chimie générale*, Dunod (p. 77)

Qualité eau par dosage du O_2 dans H_2O : Doser par iodométrie le O_2 dissous dans H_2O

La concentration de l' O_2 est affectée par 2 choses :

- Plus l'eau est polluée, plus il y a organismes biologiques qui vont consommer O_2
- Plus l'eau est froide plus il y a O_2 (Loi de Henry)

1. Transformer la solution en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn(II) en Mn(III). Dans ce milieu on n'a pas de Mn^{2+} mais plutôt du $Mn(OH)_2$. Réaction lente (30min) avec l' O_2 qui donne $Mn(OH)_3$ et on a un précipité solide brun.
2. Transformer en milieu acide pour dissoudre les hydroxydes ($Mn(OH)_3$ formé et $Mn(OH)_2$ en excès) en Mn^{2+} et Mn^{3+} . Dans ce milieu l'oxygène ne peut pas oxyder Mn(II).
3. On ajoute du KI donc va réagir avec tout le Mn^{3+} pour former du Mn^{2+} et du I_2
4. Titrage du I_2 par thiosulfate. On ajoute un indicateur coloré (empois amidon) qui change (du bleu au transparent) quand I_2 se transforme en I^- .

Cet indicateur peut être du toluène (selon un livre) qui est solvant organique (ex : cyclohexane). Donc le I_2 formé par la réaction passe dans la phase organique → violet → facile à suivre. Ensuite, on ajoute le thiosulfate : le I_2 migre à nouveau en phase aqueuse où il est titré. Sert juste à visualiser le diiode.

5. Connaître I_2 nous donne la quantité de $Mn(OH)_3$ formé donc la quantité de O_2 qui se trouve dans l'eau. On trouve équation qui lie $[O_2]$ à la concentration thiosulfate / V équiv / V initial

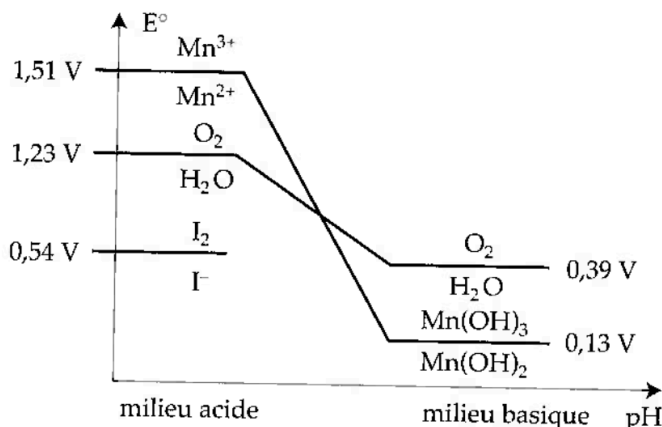
Attention on utilise réactif $MnCl_2$ hydraté ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) donc faut ajouter $4H_2O$ dans le calcul de la masse molaire. Et $n(Mn^{2+}) = \text{masse} / M \text{ total}$

Attention il faut diluer le thiosulfate (là c'était 100 fois pour avoir 0.01 mol/L)

On trouve $n(O_2)$ donc on déduit $[O_2]$ puis par $M=32\text{g/mol} \rightarrow [O_2] \times M = \text{concentration massique} \times 1000 \text{ mg/L}$

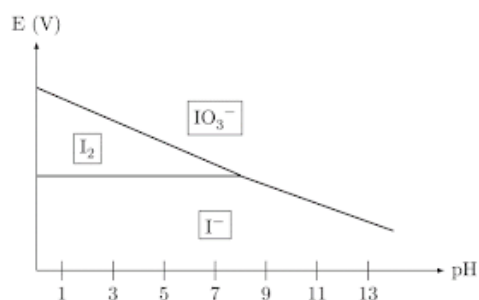
Pour la solubilité g/kg eau : 1L d'eau = 1kg eau donc mg/L (calculé) équivaut à mg/kg eau et on compare avec le tableau de la température.

Pour la solubilité / mmol.L⁻¹ : c'est donc la concentration molaire qu'on multiplie par 1000 pour avoir mmol



Mn(III) / Mn(II)	1,51V à pH=0 et 0,13V à pH=14
O_2/H_2O	1,23V à pH=0 et 0,39V à pH=14
I_2/I^-	0,54V à pH=0

I_2 n'existe pas en milieu basique car se dismute en ion iodure I^- (-I donc réduction) et en iodate IO_3^- (+V donc oxydation)



Dosage conductimétrique par étalonnage d'un sérum physiologique

Livre scolaire Physique-Chimie T^{le}, éd. Hatier (p. 60)

1 Caractéristiques d'un sérum physiologique

Un sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$). On supposera que ce sont les seuls ions qu'elle contient. Sa concentration en masse doit être $C_m = 9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données

Conductivités molaires ioniques

- $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

Protocole Principe du dosage par étalonnage conductimétrique

- Mesurer la conductivité σ de chaque solution étalon fournie à l'aide d'un conductimètre relié à une cellule de conductimétrie.
Entre chaque mesure, rincer la cellule à l'eau distillée et la sécher.
- Tracer σ en fonction de la concentration des solutions étalons.
Tracer la droite modèle, également appelée **droite d'étalonnage**.
- Mesurer la conductivité de la solution dosée puis déterminer sa concentration à l'aide de la droite d'étalonnage.



Matériel et produits

- Fiole jaugée de 100 mL
- Bêchers de 100 mL
- Pipettes jaugées de 5, 10, 20 et 25 mL
- Papier millimétré ou ordinateur avec tableur-grapheur
- Conductimètre étalonné
- Solutions étalons de chlorure de sodium de concentrations entre $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Pissette d'eau distillée
- Papier filtre

Loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i^0 C_i$

Avec λ la conductivité molaire ionique limites (à dilution infinie)

Dans le cas du NaCl (ici), $[\text{Na}] = [\text{Cl}] = c_0$ donc

$$\sigma = (\lambda_{\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0) c_0$$

Cela revient à une relation linéaire entre la conductivité σ et la concentration c de NaCl

$$\sigma = kc$$

Attention La loi de Kohlrausch est valable uniquement à faible concentration ($<10^{-2} \text{ mol/L}$), car elle suppose que les ions ne s'influencent pas mutuellement.

Dans ce cas (la solution est **très diluée**), le facteur $k = \lambda_{\text{NaCl}}^0$

Attention En pratique le sérum physiologique a une concentration $\approx 9 \text{ g/L} = 0,154 \text{ mol/L}$ donc pas du tout dilué. Alors $k \neq \lambda_{\text{NaCl}}^0$. C'est pour cela qu'on mesure pour plusieurs concentrations pour trouver la pente k .

Titration par précipitation d'un sérum physiologique

On peut titrer les ions chlorure par nitrate d'argent. Il se forme donc le précipité blanc de AgCl(s) .

- On peut faire un suivi conductimétrique (conductivité baisse car Cl^- consommé puis augmente quand il y a excès de Ag^+)
- Ou suivi potentiométrique par électrode d'argent.
- Ou indicateur coloré (**méthode de Mohr**) en ajoutant un peu de chromate de potassium K_2CrO_4 . Avant l'équivalence : Cl^- précipite $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$ (blanc). Après l'équivalence : $\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (rouge brique).

Réaction de Cannizzaro (2e TP Poste 6)

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

1. Montage à reflux
 2. Extraction phase aqueuse / organique par ampoule à décanter
 3. Séchage phase organique par filtre papier et Büchner
 4. Évaporer solvant de la phase organique par évaporateur rotatif
 5. T fusion à l'aide d'un banc Kofler
 6. Evaluer la pureté d'un produit par CCM
 7. Mesurer un indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre.
- “Si solide donc essorage par Büchner et pas filtrage” puis cristallisation puis réessorage puis étuve

Titration d'un vinaigre blanc (2e TP Poste 6)

Cachau, *Des expériences de la famille acide-base*, de Boeck (p. 259)

1. Dilution
2. Titration colorimétrique + Titration conductimétrique en même temps
3. Titration pH-métrique

Mutarotation de Glucose

Brénon-Audat, *Chimie inorganique et générale - 70 expériences*, Dunod (p. 163)

1. Préparer solution tampon + Dilution
2. Pouvoir rotatoire par polarimètre de Laurent (à temps différents car plus on attend plus il se forme les anomères et plus on se rapproche de l'état d'équilibre). en tout = 30min de mesures (pour accélérer la réaction on peut chauffer, mais refroidir à T de base pour mesurer dans le polarimètre car le pouvoir rotatoire change avec T)
3. On trace $\ln(\alpha - \alpha_{\infty}) = f(t)$ tq α_{∞} le pouvoir rotatoire de la solution quand il a cessé d'évoluer (équilibre atteint)

Le calcul complet et les courbes (les résultats) sont dans le livre

Fabriquer Solution Tampon

Cachau, *Des expériences de la famille acide-base*, de Boeck (p. 72)

On prend de l'acide éthanoïque de $pK_a = 4.78$ puis il y a 2 méthodes :

1. Neutraliser par une base jusqu'à demi-équivalence en ajoutant gouttes par burette. Mesurer pH afin d'obtenir $pH = pK_a$.
2. Ajouter la base conjuguée (éthanoate de sodium) mais en équimolarité (par ex: 20mL acide 0.1M + 20mL sel base 0.1M). Par pH-mètre on trouve $pH = 4.85$ (donc il y a un peu plus de base selon la formule de Henderson). Par $pH = pK_a + \log \frac{x}{1-x}$ on trouve x et donc pouvoir tampon $\beta = 2.3Cx(1-x)$. Le maximum du pouvoir tampon est à $x = 0.5$.

On teste la solution tampon en vérifiant les 2 propriétés :

1. Par burette on ajoute gouttes NaOH peu concentré et on étudie variation pH avec $x = \frac{V_{\text{verse}}}{V_{\text{equiv}}}$ ou en fonction de la quantité de base ajoutée.
2. Diluer la solution 20 fois et on mesure pH.

Diagramme E-pH Argent

Martinand Lurin, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique* (p. 175)

1. Fiole 100mL : 10mL $AgNO_3$ 0.1M + 10mL acide éthanoïque 0.1M + eau distillée (donc $[Ag^+] = 0.01M$)
2. Prendre 10mL de cette solution A et la mettre dans fiole 100mL et ajouter eau (donc $[Ag^+] = 0.001M$)
3. Montage titration avec solution A dans bécher et NaOH 1M dans burette.
4. On mesure potentiel et pH par électrode Ag (pour Volt) + électrode de Verre (pour pH) + 1 référence Ag/AgCl avec un T (pour 2 mesures). Dans la garde (protection) de l'électrode Ag, ajouter KNO_3 saturée.

Attention : il faut ajouter goutte par goutte et au max on utilisera 2-3 mL NaOH

(Pour éviter la dilution de Ag^+ car on veut $[Ag^+]=cste$ (pour tracer E-pH, on fixe C_{tra})

5. Tracer $E=f(pH)$. Il y a précipité blanc à $pH=8.2$

6. Refaire avec la solution B mais **il faut diluer le NaOH 10 fois**. Il y a précipité blanc à $pH=9.3$

Attention : Il faut calibrer le pHmètre

Avant précipitation ($pH < 8$) : $E = E^o + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Ag^+]}{C^o} = Cste$ car $[Ag^+]=cste$. A certain pH :

$Ag^+ + OH^- = AgOH_{(s)}$ donc $[Ag^+]$ chute brutalement donc E aussi chute.

$Ks = [Ag^+][OH^-]$ donc $pH_{précipitation} = 14 + \log Ks - \log [Ag^+]$ donc si $[Ag^+]$ plus faible (solution B) donc il faut plus de OH^- donc un pH plus élevé (d'où 9.3 au lieu de 8.2)

- On choisit acide éthanoïque pour acidité le milieu et pas acide halogénohydrique HX car il formera un précipité AgX avec les ions Ag^+ en solution
- Par le trait vertical du diagramme E-pH : on détermine Ks pour la précipitation $Ag(OH)_{(s)}$. Le pKs contient $[Ag^+]$ (qui est connu) et pOH (qu'on obtient par mesure pH à l'intersection du diagramme)
- Pour avoir le trait horizontal : on doit avoir Ag^+ et $Ag_{(s)}$ d'où l'utilisation du $AgNO_3$ et de l'électrode Ag

Facteurs influençant la Solubilité

Porteu de Buchère, *L'épreuve orale du CAPES de chimie*, Dunod (p. 266)

1. **Effet d'ion commun** : Eau + NaCl solide jusqu'à ce que ça dissout plus (solubilité dans eau = 350g/L). On filtre par (erlen + entonnoir + coton) et on obtient solution liquide saturée en Na^+ et Cl^- ($[Cl^-]=[Na^+]$ est de l'ordre 6 mol/L à 20°C). On ajoute HCl concentré et on trouve précipité blanc (alors que NaCl est très soluble !). Application directe du principe de Le Châtelier (solubilité diminue si on ajoute un ion commun).
2. **Effet de la température** : Bécher (ou tube à essai) avec très peu eau + KNO_3 . C'est endothermique. Chauffer par agitateur magnétique (ou bain thermostaté + bécher thermostaté) + thermocouple. Augmenter T favorise la dissolution. A 0°C c'est 13g/100g eau, 25°C c'est 38g/100g eau et à 60°C c'est 110g/100g eau.
3. **Effet de pH et complexation et polarité** : tube à essai contenant $CuSO_4$ et un autre $ZnSO_4$. On ajoute gouttes NaOH 1M et on a 2 hydroxydes qui se précipitent $Cu(OH)_2$ bleu clair et $Zn(OH)_2$ blanc. On ajoute NH_3 et Le précipité se redissout parce que le métal forme un complexe soluble avec NH_3 . Dans un 3e tube contenant $CuSO_4$ (solution eau solvant polaire + sel ionique $Cu+SO_4^-$ donc dissout bien) on ajoute beaucoup d'acétone (solvant moins polaire que l'eau) ce qui diminue la polarité globale de la solution donc la solubilité des sels ioniques baisse fortement et on a des cristaux $CuSO_4$ qui se forment.
4. **Effet polarité** : diiode + qq mL cyclohexane = dissolution et solution rose (I_2). Le semblable (apolaire ici) dissout le semblable (par VanDerWaals London). Dans eau ça dissout pas donc on ajoute KI ($K+I^-$) et là dissolution et solution brun-jaune (I_3^-). Car I_2 réagit avec I^- donne triiodure qui est ionique donc soluble dans l'eau (interaction ion-dipôle). On peut aller plus loin et avoir 2 phases et faire extraction liquide-liquide .. etc.

Pile Daniell

1. $ZnSO_4$ 50mL + lame Zn / $CuSO_4$ 50mL + lame Cu : chacun dans lécher 150mL + Pont Salin
2. Même concentrations : $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$ et $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$ donc $\Delta E = 1.1V$
3. Influence de la dilution : On varie une des 2 []
4. Influence complexation : un nouveau bécher (sous hotte) + 50mL $CuSO_4$ + 10mL ammoniac à 4 mol/L
5. Influence précipitation : un nouveau bécher + 50mL $CuSO_4$ + NaOH à 0.1 mol/L jusqu'à $pH=8-9$
6. Entre les 2 lames, ajouter une R (variable) et un ampèremètre + électrode référence dans chaque 1/2 pile. On mesure i, V_{Cu}, V_{Zn} à des R allant de 0 à 500Ω. Quand pile débite : $U = E_{Cu} - E_{Zn} = fem - Ri$