

Gestes

mercredi 9 avril 2025 13:13



TP1_Geste
s

TRAVAUX PRATIQUES

Gestes à maîtriser à l'agrégation

Table des matières

1 Manipuler en chimie générale	2
1.1 Péléver et transvaser un volume précis	2
1.2 Préparation d'une solution	3
1.2.1 Préparation d'une solution à partir d'un solide	3
1.2.2 Préparation d'une solution par dilution	3
1.3 Préparer un titrage	4
2 Manipuler en chimie organique	5
2.1 Montage à reflux avec ampoule de coulisse	5
2.2 Filtration, essorage et lavage d'une substance	5
2.3 Extraction liquide-liquide	6
2.4 Mesure d'une température de fusion	6

Objectif de cette séance :

Le but de cette séance est de se familiariser sur les gestes importants que vous serez amenés à réaliser en travaux pratiques et surtout en leçons devant le jury. Lors des séances suivantes n'hésitez pas à demander à vos encadrant.e.s si vous avez un doute sur la bonne réalisation de ces gestes.

Pour cette séance il vous sera demandé de regarder en amont les différentes vidéos proposées dans l'énoncé.

1 Manipuler en chimie générale

1.1 Prélever et transvaser un volume précis

Références : On se basera sur la vidéo décrite par le site CultureSciences-Chimie : <https://www.youtube.com/watch?v=yMID9o1G01s>.

Avant de commencer, on réfléchira à :

- La nécessité d'être précis
- Le choix de la verrerie adaptée

Notes personnelles :

1.2 Préparation d'une solution

Références : On se basera sur la vidéo de Raphaël Blanau, professeur en classe CPGE au lycée Pierre de Fermat à Toulouse : <https://www.youtube.com/watch?v=gYkwsdZnVjE>.

Avant de commencer, on réfléchira à :

- La nécessité d'être précis
- Le choix de la verrerie adaptée

1.2.1 Préparation d'une solution à partir d'un solide

Notes personnelles :

1.2.2 Préparation d'une solution par dilution

Notes personnelles :

1.3 Préparer un titrage

Notes personnelles :

2 Manipuler en chimie organique

2.1 Montage à reflux avec ampoule de coulée

Références : On se basera sur la vidéo de Raphaël Blasau, professeur en classe CPGE au lycée Pierre de Fermat à Toulouse, que l'on pourra commencer à partir de 5 min 26 s : <https://www.youtube.com/watch?v=gRBC7RdY00I>.

Notes personnelles :

2.2 Filtration, essorage et lavage d'une solide

Références : On se basera sur la vidéo de Raphaël Blasau, professeur en classe CPGE au lycée Pierre de Fermat à Toulouse, que l'on pourra commencer à partir de 4 min 30 s : <https://youtu.be/23kvTikDca>.

Notes personnelles :

2.3 Extraction liquide-liquide

Références : On se basera sur la vidéo décrite par le site CultureSciences-Chimie : https://www.youtube.com/watch?v=r9yRj_0bfrE.

Notes personnelles :

2.4 Mesure d'une température de fusion

Références : On se basera sur la vidéo de Raphaël Blanau, professeur en classe CPGE au lycée Pierre de Fermat à Toulouse : <https://www.youtube.com/watch?v=p7g21Ms4FLk>.

Notes personnelles :

Dosage 1

30 August 2024 19:08



TP_1_titrag
es-2024-2

TP n° 1 : Titrages

TABLE DES MATIÈRES

1. Leçons, compétences associées	2
2. Les expériences	2
3. Protocoles	3
3. 1. Adaptations	3
4. Autour des expériences	12
4. 1. Le vocabulaire	12
4. 2. La chimie analytique	12
4. 3. Les dosages	14
4. 4. Les titrages	14
5. Techniques	15
5. 1. Potentiométrie	15
Les électrodes de référence	15
Les électrodes de mesure	15
5. 2. La pH-métrie	16
5. 3. La conductimétrie	16
5. 4. Les incertitudes en chimie	17
Démarche générale	17
Chiffres significatifs	17
Incertitude relative	17
Formule de propagation de l'incertitude	20
Incertitude étendue	21
6. Les questions plus ou moins difficiles sur les manipulations	21
6. 1. Dosage de l'acide aspartique	21
6. 2. Dosage de l'eau de javel par le diode	21
6. 3. Dosage potentiométrique du fer par le cérum	21
6. 4. Dosage des acides fumarique et maléique	22
7. Expériences similaires	22

1. LEÇONS, COMPÉTENCES ASSOCIÉES

- Titrages acide-base/Réaliser un titrage par pH-métrie ou avec un indicateur coloré (fale SPC1.)
- Réactions acido-basiques en solution aqueuse (1ère STI, Tale STI, 1ère ST2S)
- Oxydoréduction : titrages directs et indirects, Oxydoréduction : relation de Nernst (fale SPC1.)
- Suivi et modélisation de l'évolution d'un système chimique, Détermination d'une quantité de matière grâce à une transformation chimique
- 1ère SPC1. : Réaliser un dosage pH-métrique; Réaliser un dosage par changement de couleur; Réaliser un titrage par conductimétrie, la réaction support étant une réaction de précipitation.
- MPSI Réalisation de titrages successifs et simultanés. Réaliser un titrage d'un mélange de deux acides par suivi conductimétrique. Diagrammes potentiel-pH Mettre en œuvre une réaction de médiumation Réaliser des dosages par titrage. Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrique, conductimétrie, indicateurs colorés de fin de titrage
- Suivre et concevoir un protocole de titrage direct d'espèces colorées Estimer la valeur du volume à l'équivalence.
- Exploiter les incertitudes-types, obtenues par une évaluation de type A, pour comparer un dosage pH-métrique et un dosage avec indicateur coloré.
- Réaliser un dosage pH-métrique.
- Réaliser un dosage par changement de couleur.
- Capacités numériques : tracer une courbe de dosage pH-métrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un logiciel.
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées.
- Déterminer la concentration d'une solution inconnue en mettant en œuvre un protocole de titrage direct ou indirect : - avec changement de couleur; - potentiométrique.
- Tracer une courbe de titrage potentiométrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableau.
- Interpréter ou prévoir l'allure d'une courbe de titrage conductimétrique à partir de données, sans tenir compte de l'effet de la dilution.
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage conductimétrique
- Tracer une courbe de titrage conductimétrique et déterminer le volume à l'équivalence à l'aide d'un tableau.
- Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre à partir de mesures conductimétriques.
- Estimer une valeur approchée de pKa par analyse d'une courbe de titrage pH-métrique.
- Utiliser un diagramme de distribution des espèces pour exploiter une courbe de titrage impliquant un polyacide ou une polybase, établir un pH-mètre et mesurer un pH.
- Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

2. LES EXPÉRIENCES

Les protocoles sont donnés « tel quel » pour vous familiariser avec des ouvrages de référence. Une des parties de votre travail sera de les maîtriser voire les adapter à vos besoins en fonction des circonstances.

- Dosage de l'acide aspartique [5, p 239];
- Dosage de l'eau de javel par le diode,[12, p 132] [10, p 73]
- Dosage potentiométrique du fer par le césum; [4, p 131] [7, p 218] [9, p 259]
- Dosage des acides fumarique et maléique [9, p 3];

3. PROTOCOLES

3.1. Adaptations

- Il n'est pas nécessaire de préparer la solution de soude pour le dosage de l'acide aspartique.
- La solution de cérium est prête et il suffit d'en prendre 30 à 40 mL (de quoi faire un unique dosage).
- Pour l'érythrosine, ne faire que le titrage de la solution d'eau de Javel.

Dosage d'une solution d'acide aspartique (pH-métrie et conductimétrie) 3 F.18		
Capes : 3-14 (1) 34-38	Durée : Préparation 20 min Manipulation 30 min	Bibliographie : [36]
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - déterminer une solution étalon d'acide aspartique et interpréter un dosage acido-basique.	- Comparer deux méthodes de dosage. - Dosage - polyacides.	
Méthod	Réactifs	
3 A + :	NaOH _{aq} , 1 g, ■ acide D-aspartique HOOC(CH ₂) ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H, 0,2 g Eau jusqu'à 100 mL	
		bleu de bromophénol à 0,1 % (éthanol).
Principe		
La mise en solution d'un acide aspartique conduit à la formation d'un zwitterion. C'est le cas de l'acide aspartique, diacide amine, qui peut être écrit par la seule suivant la réaction :		
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\underset{\text{HCO}^-}{\text{C}}} \text{CO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOOC}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_3^+}{\underset{\text{CO}_2^-}{\text{CH}_2-\text{C}}} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)		
Mode opératoire		
Dans ce protocole le dosage est effectué directement sur des masses pesées avec précision.		
a) Préparation de 250 mL à environ 0,1 mol·L⁻¹ de soude et dilution à 100 mL		
Préparer en diluant 250 mL d'eau solution à environ 0,1 mol·L ⁻¹ de soude d'après la fiche 3 B.1.		
b) Préparation de l'échantillon d'acide aspartique à doser		
Pour la balance analytique peser exactement 0,139 g d'acide aspartique, et les dissoudre dans un bocal de 250 mL avec 100 mL d'eau distillée.		
c) Dosage de l'acide aspartique par colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie		
Diluer le pH-mètre, entre la cellule de conductivité et les électrodes de pH-mètre dans la solution à doser l'indicateur préparé en b), en présence de bleu de bromophénol, avec la soude diluée placée dans la burette.		

Compléments théoriques**Réactions de dosage**

L'acide aspartique possède 3 groupements acidobasiques :



En solution aqueuse, une fraction acide basique intense se produit en l'acide aspartique sous la forme d'un zwitterion, qui se compose plus que des cations d'hydrogène ionisés :

L'écriture des deux derniers pK_{a} de l'acide aspartique ne suffit pas pour que les acides correspondants soient dissociés séparément. Les cours de dosage ne pratiquent les deux réactions successives :

D'après la stoichiométrie de ces réactions, à la première équivalence, la quantité d'acide aspartique initialement présent est égale à la quantité d'acide hydroxyde ajouté. À la seconde équivalence, la quantité d'acide aspartique initialement présente est égale à la moitié de la quantité d'acide hydroxyde ajouté depuis le début du dosage.

Or, la 2^e acidité de l'acide aspartique est faible ($\text{pK}_{\text{a2}} = 10,0$). Une étude théorique similaire à celle effectuée dans la fiche 3 F.8 pour l'acide formique montre qu'il n'y a pas de sort de pH pour l'équivalence correspondant à la réaction (2) et qu'elle n'est donc pas détectable par pH-mètre.

En revanche, par conductimétrie, il n'y a pas de raison pour que ce second point de fin de dosage ne passe pas détecté. Un sondage par conductimétrie sur deux masses adaptées au dosage de l'acide aspartique n'est pas que cette manipulation va mettre en évidence.

Compléments pratiques

L'acide aspartique est assez peu soluble dans l'eau (1 g dans 222,2 mL d'eau à 20 °C), ce protocole propose donc d'effectuer le dosage sur des masses contrôlées et non à partir d'étagères de solution.

1. Dosage titré (447).

Comments column

Les deux dernières, qui en amont dépendent aussi des propriétés biologiques très importantes rencontrées dans la composition des principes. Les maladives comprennent un principe actif, NAL, ou un principe cytotoxique. Ces maladives sont une autre source de substance 14-N-CTBRL-CTD5. Ce système cytochrome, (NADH) flavine est une autre structure de substance 14-N-CTBRL-CTD5. Ce système de substance 14-N-CTBRL-CTD5 est déterminé par le caractère amphiphile de ce maladive, qui l'oppose à son homologue NAL, souvent nommée pHL.

Bien que leur consommation plie de 700 accides accidentiels, les pertes de temps, les empêches, des malades et des réparations, sont considérablement diminuées par le recouvrement des accidents de l'automobile en plastique, même si il y a plus de coûts au niveau de la production et du réapprovisionnement. Les deux facteurs n'ont pas pu empêcher la propagation à l'échelle mondiale de l'application de l'option pour une approche durable en matière d'accident, qui devient donc favorisée par l'interstitution [Lam, 200; Ley, 199; Phe, 199; Muñoz et al., 200].

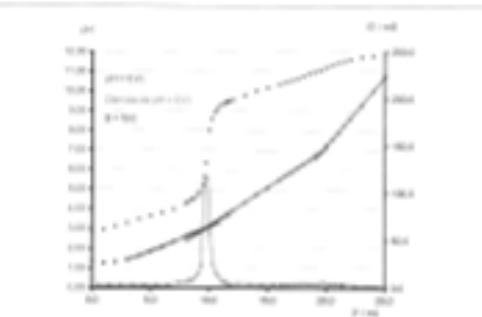


Fig. 37-19. Diagramme de C. H. de la Fracture aspergée par une solution à 5 % de NaOH .

$$\Delta C_{\text{ext}} = \frac{C_1 V_0 10^{-3} M_{\text{ext}}}{2} \quad \Delta C_{\text{ext}} = C_{\text{ext}} \left[\frac{M_{\text{L}}}{C_{\text{L}}} + \frac{M_{\text{R}}}{C_{\text{R}}} - \frac{M_{\text{ext}}}{m_{\text{ext}}} \right]$$

$m_{\text{ext}} = 0.1278 \pm 0.0002$ kg mass of the external mass.

$\text{Z}_{\text{crit}} = 1.96$, 1.99 or 1.99974, depending on the quality level required.

REFERENCES

La figura 1 E-10 muestra que la resistencia al tránsito de una batería es igual a la resistencia de la batería.

(page 240) also says he wants you to understand more about the characters than you

Lorsqu'on煮ait l'huile au poêle ou à la casserole dans l'eau, il est assez facile de se brûler. Le pH de la saumure avec pointe inductrice, pH6, est celui d'un composte acétoxylique. Le pH initial devrait donc être élevé à pH 7-11 dans l'eau. Il n'est pas nécessaire que le pH soit 7-11 pour empêcher l'écoulement.

entre deux à plus de 10 p.p.m. ($p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}_2} = 1$). La consigne de la figure 2 a été tenue 19 mois et, lorsque l'essai s'est terminé, le pH initial n'a pratiquement diminué à la moitié seulement. Il n'est donc pas possible de déterminer les valeurs de p_{H_2} , p_{CO_2} , de l'essai au moyen de la partie du graphique.

À part de la solution d'acide sulfurique utilisée dans les méthodes opératoires, que nous passerons ici, il y a également une solution de chlorure d'hydrogénium, de même concentration que celle de la solution d'hydrochlorure de sodium utilisée.

⁷ À propos de la forme amputée en orbite, l'équipe d'Erice Gobin et de Sébastien Pichot-Bonnet pour le design de matériaux pour combler la forme. <http://www.ericegobin.com>. Le design consiste en un matériau hydrogénogène à 100% de méthane. Les expérimentations sont effectuées dans une chambre à pression nulle. La partie hydrogénogène est remplie avec des gaz hydrogène et azote. Lorsqu'il y a décharge électrique, les deux gaz réagissent pour donner de l'énergie.

Préparation 1 Suivi critique de la décoloration de l'hypochlorite B**Chapitre 2** Méthodes spectroscopiques

Manipulation 7 Suivi critique de la décoloration de l'hypochlorite B		
Mise en œuvre :		1 h 30
Niveau :	★★★★★	Coût : € € €

Date	Thème	Techniques mises en œuvre
5	critique chimique, détermination de l'ordre d'une réaction, dégradations de l'ordre, catégories d'ordres	mesure colorimétrique, spectrométrie UV-visible

Objectif

- Déterminer la constante de vitesse et les ordres partiels de la réaction entre l'hypochlorite B et les ions hypochlorite.

Produits

Nom	Formule brute	Masse molaire	Symbole
hypochlorite B	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NaO}_2$	87,80	□
solution d'hypochlorite de sodium à 10 % ^a	NaClO	74,44	□ □
solution de chlorate de sodium à 0,05 mol.L ⁻¹	NaClO_3	-	-
solution d'iodure de potassium à 1 %	KI	-	-
solution d'acide chloroacétique à 0,05 mol.L ⁻¹	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	68,05	□ □

Matériel

- 3 flacons jaugeés 100 mL
- 1 pipette graduée 2 mL
- 2 pipettes jaugeées 5 mL
- 2 pipettes jaugeées 10 mL
- 2 pipettes graduées 10 mL
- 1 flacon 25 mL
- 1 bâtonnet 50 mL
- 1 bouteille 25 mL

- 1 pipette graduée 10 mL
- corne en plastique pour spectrophotomètre
- 1 horloge murale
- 1 agitateur magnétique
- support pour bâtonnets
- 1 chronomètre
- 1 épingle en fer

^a Expérience mise à jour, l'iodine est dans la forme de solution aqueuse contenue dans 100 g de solution.

130

Mode opératoire**a) Préparation de la solution d'hypochlorite B**

Introduire 35,0 mg (17 µmol) d'hypochlorite B dans une fiole jauge de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à trois quarts de jauge puis homogénéiser la solution. Diluer cette solution稀释 par un facteur 20 (5,0 mL de solution稀释 dans 95 mL d'eau distillée). Cette solution稀释 a une concentration $8,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ avec cent 81 par la suite. Examiner le spectre d'absorption de cette solution稀释 à 81 entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

b) Mesure de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale

Prélever 2,0 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jauge de 100 mL, puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'à trois quarts de jauge (dilution par un facteur 50). Prélever 50,0 mL de cette solution稀释 et les verser dans un bâton de 50 mL. Ajouter solution稀释 d'eau d'ordre d'iodure de potassium à 15 % ou casson² et 5,0 mL d'acide chloroacétique à 0,05 mol.L⁻¹. Mesurer la solution稀释 pour procéder au dosage par une solution稀释 de solution稀释 de sodium hypochlorite à $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Déterminer la concentration de la solution commerciale d'hypochlorite.

c) Suivi critique

Dans des bâtonnets de 50 mL, préparer les solutions suivantes:

Solution n°	1	2	3	4
Massicotat 100,0	1,0	8,8	8,0	10,0
Massicotat 100,0	17,0	15,0	12,8	10,0

Verser la solution 1 dans un bâton de 50 mL, puis ajouter rapidement 50,0 mL de la solution d'hypochlorite B et mesurer. Détecter la diminution des tâques de la première goutte d'hypochlorite B et mesurer le plus rapidement possible l'absorbance de la solution pour suivre l'évolution de l'absorbance au cours du temps (quand moins il attend).³ La mesure de l'absorbance se fait à longueur d'ouïe fixée, correspondant au maximum d'absorption de l'hypochlorite B (d'après le plan de partie ci). Faire de même pour les trois autres solutions.

- Cette solution a un fort pouvoir colorant ; éviter des gouttes et manipuler soigneusement.
- Ces solutions d'hypochlorite diluées sont conservées dans des récipients fermés pour éviter leur photodégradation incluant les rayons UV.
- Casson à iodure 10 %. Des expériences avec iodure de Ca, de Ba ou d'Ammonium, 20 %, peuvent également être utilisées. Les concentrations doivent pouvoir être en accord avec celles-ci.
- Il existe logiciel d'expérimentation. Il est possible de mesurer automatiquement l'absorbance d'une solution à intervalles de temps réguliers (en mL - tout comme ici).

132

A_{t}	$\text{A}_{\text{t}/10}$	A_0	$\text{A}_{\text{t}/10}$	A_t	$\text{A}_{\text{t}/10}$	A_0
298	0,152	191,5	0,129	193	0,098	193,4
298	0,168	291,5	0,129	212	0,099	213,8
298	0,148	291,5	0,147	252	0,064	213,8
298	0,188	291,5	0,185	252	0,096	213,8
298	0,128	291,5	0,098	272	0,093	273,6
298	0,123	291,5	0,092	292	0,098	293,8
314	0,117	301,5	0,081	312	0,024	313,8
334	0,131	331,5	0,079	332	0,021	313,8
354	0,106	351,5	0,074	352	0,019	313,8
374	0,101	371,5	0,069	372	0,017	313,8
384	0,097	381,5	0,064	392	0,016	313,8

Tableau 1 - Evolution de l'absorbance des solutions de 1 à 4 au cours du temps^a

Remarque : À partir d'un certain temps, on remarque que l'absorbance augmente et que les solutions deviennent légèrement jaunes. Cela est dû à la rétractation partielle des ions hypochlorite particulièrement dessous en solution.



Interprétation

a) Titrage des ions hypochlorite

La solution d'hypochlorite de sodium est titrée selon la méthode de Baumer consistant à faire réagir les ions hypochlorite ClO^- sur des ions iodure I^- en milieu acide puis en mesurer le titrage ainsi formé.

En présence d'iodure de potassium, les ions hypochlorite réagissent pour former du diiode et des ions chlorate solvatés :



Le titrage du diiode se fait ensuite par une solution de thiosulfate de sodium :



^a Les valeurs des temps 1 sont les valeurs corrigées tempo après l'ajout de l'éthythrosine B et la mesure de l'absorbance pris en compte.

À l'équivalence, il n'y a plus de diiode dans le bûcher (disparition de la coloration jaune bleu caractéristique) et :

$$n_{\text{ClO}_{(\text{aq})},\text{commercial}} = 2 n_{\text{I}_{(\text{aq})},\text{titrant}}$$

Or, la réaction d'oxydoréduction entre les ions hypochlorite et les ions iodure est quantitative. On a alors :

$$n_{\text{ClO}_{(\text{aq})},\text{commercial}} = 2 n_{\text{I}_{(\text{aq})},\text{titrant}} = 2 n_{\text{I}_{(\text{aq})}}$$

Soit, en notant V_{tit} le volume régularisé et V_0 le volume initial,

$$n_{\text{ClO}_{(\text{aq})},V_{\text{tit}}} = 2 n_{\text{I}_{(\text{aq})},V_0}$$

Ainsi, en tenant compte du facteur de dilution initial, la concentration en ions hypochlorite dans la solution de départ, $c_{\text{ClO}_{(\text{aq})},\text{titrant}}$ vaut :

$$c_{\text{ClO}_{(\text{aq})},\text{titrant}} = 50 \frac{n_{\text{ClO}_{(\text{aq})},V_{\text{tit}}}}{2 V_0}$$

Application numérique

$$c_{\text{ClO}_{(\text{aq})}} = 1,98 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration de la solution commerciale en hypochlorite de sodium est de 1,98 mol.L⁻¹ ce qui correspond bien à l'interval de concentration indiqué sur le flacon (10-15 % correspond à environ 1,6 - 2,2 mol.L⁻¹).

b) Solvi-cinétique

Loi de l'ajout de la solution d'hypochlorite de sodium à la solution d'éthythrosine B, il se produit une réaction d'addition-nucléophilie 2,6 de l'hypochlorite sur l'éthythrosine B pour former l'isomère correspondant (voir Figure 2 ci-dessous).

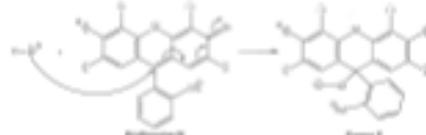


Figure 2 - Réaction des ions hypochlorite sur l'éthythrosine B

^a On peut utiliser de l'ampoule d'ammonium ou du bicarbonate pour mieux visualiser l'équivalence.

Élaborage d'une solution de sulfate de cuivre(II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, par une solution de sel de Mohr, $\text{PbI}_2/\text{PbRbI}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ potentiométrique, ICRI 1		
Durée	Préparation	10 min
	Mise en place	15 min
	Réalisation	[7] [8]
Principe	Objectif	Thème d'enseignement
Savoir :	Savoir :	- Dosage
- effectuer une pesée ;	- préparer une solution étalon ;	- Indication couleur
- effectuer un titrage.	- élaborer une solution titrante ;	- Potentiométrie
Matériel	Réactifs	
$\text{PbRbI}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution de Cu^{2+} solution 4 : $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ recellée par H_2SO_4 à 100 mL [■]	
Balance analytique	$\text{PbI}_2/\text{PbRbI}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sel de Mohr, ~0,3 g	
	H_2SO_4 solutives t : $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 100 mL	
	titration au sulfure de zinc (Zn) à 0,5 % (max)	
Procédé		
On prépare une solution à environ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sel de cuivre (IV). Sa concentration précise est mesurée indirectement par un titrage potentiométrique à l'aide d'une solution titrante de sel de Mohr. À titre d'exemple, on effectue un titrage par pesée. L'équation bilan de la réaction de titrage est :	$\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} + \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} = \text{Zn}^{2+}_{\text{aq}} + \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$	
Mode opératoire		
a) Préparation de la prise d'échantillon de sel de Mohr		
Calculer la quantité de sel de Mohr à peser pour avoir à l'aspiration un volume de solution titrante précis de 10 mL (entre 0,06 g et davantage).		
Puis, directement dans le bocal de dosage, à la balance analytique, s'ajoutent successivement cette quantité de sulfure étanché à l'humidité (ICRI 1 à 6) (0,01 g). Dissous dans 100 mL de solution à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide sulfurique.		
b) Préparation de 100 mL de solution à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfat de cuivre (II)...		
Cette solution doit être préparée à l'avance, voir Fiche 2 D.1 p. 111.		
c) Titrage des dosages		
Puis un titrage potentiométrique, on vérifie même l'évolution du potentiel dans une solution contenant les deux espèces (Zn et Cu) des couples $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, on choisit donc :		
- électrode de référence, électrode au calomel ; - électrode de mesure, électrode de plomb.		
d) Titrage de la solution de sel de cuivre (IV) à l'aide de la solution élaborée...		
titrer la prise d'échantillon préparée (b) par la solution de sulfure de cuivre (IV) préparée dans la boulle et suivant le titrage par potentiométrie, voir Fiche 2 B.4).		

①

Compléments théoriques

La Fiche 2 B.7, p. 113, comporte les informations nécessaires pour élaborer ce titrage. C'est un réagé direct dans pour lequel on écrit complément $F_{\text{Zn}} \cdot C_{\text{Zn}} = F_{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Cu}} / M_{\text{Cu}}$ ($M_{\text{Cu}} = F_{\text{Zn}} \cdot C_{\text{Zn}}$). On pourra utiliser un corollaire similaire à celui présenté en 3 B.2 pour améliorer ce titrage.

Compléments pratiques

La solution de sel de cuivre (IV) est préparée en milieu sulfurique. Le pH en proche de 1 donne il n'est pas difficile de régler l'acidité.

Cette manipulation peut parfaitement être réalisée en présence de l'indicateur amidon, sans toutefois prévoir de titrage. Le coulis de la farine pose un risque au bloc lorsque le potentiel atteint 1,00 V. Mais malgré de petites imprécisions, les taraux cuivres (IV) jouent sont en excès : l'addition des croûtes donne une couleur verte à la solution. On peut alors effectuer le titrage en présence de farine pour utiliser l'intervallo dans lequel les valeurs ajoutées doivent être plus faibles pour que le potentiomètre suive les flèches progressives (voir p. 456 pour des précisions particulières).

Compléments culturels

Le cuivre fait partie des bioéléments, ou « traceurs més » (c. Boulle de composte de propriétés si précises que leur absence à 100 °C entre longue brûture). Le premier cuivre, le cuivre, a été découvert en 1750 ans, le cuivre armé vers 1800 (Babylone, Hittite et El) avec l'âge du fer vraiment tardif qu'en 1670 °C.

L'usage de cuivre, tout en 1850 (Mécanique) sera d'abord pour le polissage des verres, céramiques, émaux, laitiers, & la fabrication de vêtements de grande qualité et surtout aux industries énergétiques (pompe à eau) en cuivre plié en association avec du titane) ou bien encore dans la fabrication d'armes (mousquetes à canon, fusils et chargeurs).

Le cuivre entre dans la composition de nombreux alliages, entre autres pour l'astronomie, ou pour la fabrication de piles microélectriques d'acier également utilisé à cause d'actions de déshydratation.

B

Mesures

Masse de $(\text{PbI}_2/\text{PbRbI}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ puriss (m₀, g) : 0,064 ± 0,001

Masse finale de $(\text{PbI}_2/\text{PbRbI}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$: 392,14

Volume d'apportant (V : 100 mL) : 10,8

Calculs

Titrage de la solution de sulfure de cuivre (IV)

Solv de la solution (1), $G_{\text{Zn}} = \frac{m_0}{M_{\text{Zn}}} \cdot \frac{2}{5}$

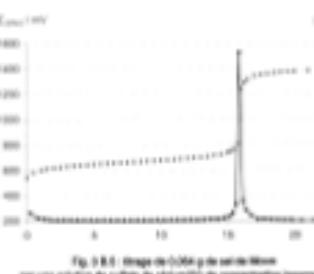
$$G_{\text{Zn}} = 0,0002 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta G_{\text{Zn}} = G_{\text{Zn}} \left[\frac{\Delta M_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right]$$

$$G_{\text{Zn}} = 0,0002 \text{ mol L}^{-1} \text{ car } G_{\text{Zn}} = (1,02 \times 0,02) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

¹ à l'avis de l'auteur : dans ce cas de l'absence de tableau de corrections pris en compte, on peut se fier à l'ordre de grandeur de ces paramètres.

² Solv de Zn, p. 109 à 110, section « Calculs et méthodes ».

Fig. 3.8.1 : Mesure de pK_a par voltammetrie à la surface de stannum(IV) de concentration inconnue.

100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000	3100	3200	3300	3400	3500	3600	3700	3800	3900	4000	4100	4200	4300	4400	4500	4600	4700	4800	4900	5000	5100	5200	5300	5400	5500	5600	5700	5800	5900	6000	6100	6200	6300	6400	6500	6600	6700	6800	6900	7000	7100	7200	7300	7400	7500	7600	7700	7800	7900	8000	8100	8200	8300	8400	8500	8600	8700	8800	8900	9000	9100	9200	9300	9400	9500	9600	9700	9800	9900	10000


On peut accélérer la solubilisation en utilisant le mélange avec des ultrasons. Pesez 20 mL de cette solution et l'introduisez dans un bûcher (100 mL). Tremez la solution d'acide à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ($C_{NaOH} = 1,03 \cdot 10^{-2}$ mol/L⁻¹). Suivez l'évolution du pH.

Testez l'acide équitable dans les mêmes conditions.

Résultats (ensoleillé)

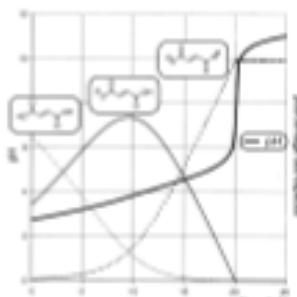


Figure 7.2 Courbe de titrage et diagramme de répartition (en soleil) des acides Fumaryl, Furam et Furif¹.

¹ Poids de l'acide solide: balance à 0,001 g. Viale de 100 mL à 0,08 mL; pipette jusqu'à 20 mL à 0,0005 mL. Dans le cas d'une perte de 12 mg, l'erreur relative sur la quantité de matrice introduite est: $\frac{12}{100} = \frac{0,012}{0,08} = 0,0015$ soit 0,3%.

En revanche, peser 20 mL d'une solution de 10 mg d'acide dans 200 mL d'eau conduit à l'erreur systémique suivante:

$$\frac{\Delta V}{V} = \sqrt{\frac{\Delta M}{M}} / \sqrt{\left(\frac{M}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2} = \sqrt{\frac{0,008}{100}} / \sqrt{\frac{100}{200} + \frac{0,008}{100}} = 0,009 \text{ soit } 0,9\%$$

- Pour la précision du titrage, il est préférable de peser 10 mg d'acide et de ne prélever qu'un échantillon de la solution plutôt que de peser 10,8 mg. Cette affirmation peut se vérifier avec un calcul d'erreur¹.

Acide furique (Figure 7.3)

- On ne sape pas l'origine exacte du pH_a, ce qui est interprété par des pK_a de valeur proche (valeurs théoriques: pK_{a1} = 3,02 et pK_{a2} = 4,98).
- Les valeurs des pH_a de l'acide furique ne se déduisent pas directement de la courbe du titrage. Il n'y a pas véritablement de point d'équivalence puisque la neutralisation des deux acides n'est pas distincte.
- On constate d'ailleurs que les courbes donnent les pourcentages des espèces Fumif⁺ et Furif²⁻ en se croisant pas pour la valeur V_{titr} = 5 mL. De même, à V_{titr} = 15 mL, on n'a pas [Fumif⁺] = [Furif²⁻], pour un tel volume, pH est donc différent du pH_a.



Figure 7.3 Courbe de titrage et diagramme de répartition des acides Fumif et Furif².

Acide malique (Figure 7.4)

- On sape pas deux sucs de pH distinct, ce qui signifie que les deux dégustations n'échangent nécessairement. On en déduit que les pH_a sont séparés d'environ 3 unités (valeurs théoriques: pH_{a1} = 1,02 et pH_{a2} = 6,26).
- Il est possible de séparer les deux vitesses équivalentes pour V_{titr} = 10 et 20 mL.
- Une couche expérimentale permet de déterminer pH_{a1}: c'est le pH à la 2^e dose équivalente (V_{titr} = 10 mL). En revanche, la titration indique que l'acide malique est neutralisé à 75 % pour V_{titr} = 8 mL, lors la valeur de pH_{a1} est délivrée; cela signifie qu'il n'existe pas de point d'équivalence tel que [Malif⁺] = [Malif²⁻]. pH_{a1} n'est donc pas la valeur du pH à la première équivalence².

Discussion

Les valeurs des pH_a de l'acide malique sont surprenantes : pH_{a1} est faible et pH_{a2} est élevée comparativement aux valeurs de l'acide malique, soit l'acide³ (voir Tableau 7.1).

Tableau 7.1 Comparaison des pH_a de trois acides

Nom	Structure	pH _{a1}	pH _{a2}
Acide malique		1,02	6,26
Acide furique		3,02	4,98
Acide malique		1,02	6,26

¹ On peut toutefois accéder à pH_a à partir de la courbe pH = f(V) par une méthode plus sophistiquée proposée dans l'ouvrage: Fouet R., Lefèvre C., Masson A., Mignani C., 2000. Chimie Physique Expérimentale. Hermès.

Ces valeurs peuvent s'interpréter en termes de stabilisation et désstabilisation : plus la base conjuguée est instable, plus la réaction de sa formation sera facile et donc plus le pK_a associé sera faible.

Composition	Interprétation
Pour tout diacide, $pK_{a1} < pK_{a2}$	La rétention est désstabilisée par rapport à la monobase, à cause de la répulsion électrostatique entre les deux fonctions carbonylées, ce qui rend plus difficile l'arrachement du deuxième proton.
$pK_{a1}(\text{BunH}_2/\text{BunH}^+)$ = $pK_{a1}(\text{BunH}_2/\text{Bun}^+)$ et $pK_{a2}(\text{BunH}_2/\text{BunH}^+)$ = $pK_{a2}(\text{BunH}_2/\text{Bun}^+)$	Le charge négative partiel par la fonction carbonylate du BunH ⁺ est délocalisé sur la double liaison C=C. BunH ⁺ est donc plus stabilisé que son homologue Bun ⁺ .
$pK_{a1}(\text{MalH}_2/\text{Mal}^+)$ = $pK_{a1}(\text{BunH}_2/\text{Bun}^+)$	MalH ⁺ est moins stable que seulement par la déstabilisation de la charge négative sur la double liaison C=C mais aussi par la formation d'une liaison H (Figure 1.5). MalH ⁺ est alors très instable que son homologue Bun ⁺ (Figure 1.5).
$pK_{a1}(\text{MalH}_2/\text{Mal}^+)$ = $pK_{a2}(\text{BunH}_2/\text{Bun}^+)$	Les deux fonctions carbonylate de Mal ²⁺ sont également proches du fait de la configuration Z de sa double liaison C=C (Figure 1.5). La répulsion électrostatique qui en découlle explique la désstabilisation de Mal ²⁺ par rapport à Bun ²⁺ (Figure 1.5) et donc la valeur élevée de $pK_{a2}(\text{BunH}_2/\text{Bun}^+)$.



Figure 1.5 Stabilisation et désstabilisation de deux formes biniques de l'acide malique.

1.2 LIASON HYDROGÈNE ET POINT DE FUSION

Le point de fusion d'un solide multivalent dépend des interactions attractives entre les molécules qu'il contient. Plus celles-ci sont fortes, plus le point de fusion est élevé. Un solide multivalent connaît il faut comparaison entre corps possédant la même nature mais pas les mêmes propriétés de l'acide but-2-enolique déjà étudié précédemment.

Téchnique expérimentale : mesure d'un point de fusion.

Produits chimiques : acide fumarique ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, $M = 106,1 \text{ g.mol}^{-1}$), acide malique ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5$, $M = 116,1 \text{ g.mol}^{-1}$).

Matériel : four, four.

Mode opératoire	Commentaires
Comparaison des points de fusion des deux diacides.	Prendre le point de fusion de l'acide malique (137-140 °C) près du four à four à température (208-300 °C).

Discussion

L'acide fumarique peut établir un grand nombre de liaisons H intermolecular en reliant les molécules les unes aux autres (Figure 1.6 (a)), ce qui n'est pas le cas de son isomère. Les liaisons H intermolecular formées par ce dernier ne participent pas en effet à la cohésion du cristal (Figure 1.6 (b)). Il n'est donc pas surprenant d'observer un point de fusion plus élevé pour l'acide malique que pour l'acide fumarique.

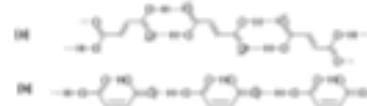


Figure 1.6 Comparaison des liaisons hydrogène stables (a) par l'acide malique et (b) par son isomère l'acide fumarique.

1.3 LIATIONS HYDROGÈNE ET CHROMATOGRAPHIE

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique d'analyse basée sur les différences d'interactions solvateuses/phases stationnaires et solvante, phase mobile¹. La comparaison des intégrations, sur la plaque, de différents composés de structures voisines permet de comprendre la nature de ces interactions. On s'intéresse ici aux intégrations de trois isomères du citronnéol (Figure 1.7).

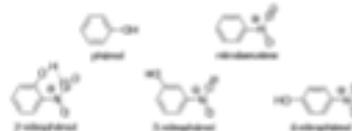


Figure 1.7 Molécules analysées par chromatographie.

1. La phase stationnaire permet de séparer les molécules par leurs propriétés d'adsorption. Ici, c'est un gel de silice dépourvu toute plaque de couche de solvate.
2. La phase mobile est ici un mélange de solvants qui servira pour capter le long de la phase stationnaire en séparant plus ou moins les molécules selon leur solvatation.

4. AUTOUR DES EXPÉRIENCES

4.1. Le vocabulaire

Le vocabulaire associé aux titrages est spécifique et peut laisser place à des confusions. Il faut être rigoureux sur les définitions utilisées, quitte à donner votre propre définition s'il n'y en pas de communément admise. De manière générale, pour toute précision de vocabulaire en chimie, il faut consulter le Golden book de l'IUPAC.¹

Dosage Détermination d'une quantité de matière (ou une grandeur associée, comme la concentration, molalité, etc) précise dans une échantillon donné.

Titrage Détermination de la quantité d'une substance A inconnue par l'ajout d'une quantité connue de substance B qui réagit avec A. Il doit y avoir un moyen de reconnaître le point de fin de titrage qui doit coïncider au mieux avec l'équivalence.

Point de fin de titrage Le point de fin de titrage correspond à une variation brusque d'une propriété physico-chimique.

Équivalence L'équivalence correspond au moment où les réactifs ont été introduits en quantité stochiométrique;

Titrage direct Titrage où la quantité de A est directement reliée à sa consommation par B :



Exemple : titrage du fer par le céram.

Titrage indirect On titre la quantité de C formée par réaction entre A et B



Exemple : Dosage du dioxygène par la méthode de Winkler

Titrage/dosage en retour On fait réagir A avec B en excès puis on titre la quantité de B n'ayant pas réagi pour en déduire la quantité de B ayant réagi avec A :



Exemple : Dosage en retour de la vitamine C par le diode.

4.2. La chimie analytique

Il ne faut pas croire que la chimie analytique se réduit à la phase de dosage/titrage. Elle englobe également la phase de préparation de l'échantillon, la mise au point de méthodes analytiques et bien évidemment, la réalisation et le traitement de l'expérience.

Si les dosages sont de plus en plus essentiels dans le contrôle qualité au quotidien, seules des méthodes robustes avec des opérateurs qualifiés et des vérifications régulières de la chaîne complète de mesure permettent de valider l'ensemble de la mesure. D'autant plus que les scandales sanitaires et risques de pollution sont encore légion : pollution de l'eau de Flint aux États-Unis en 2016² (Barack Obama ayant dû agir devant l'ampleur de la catastrophe), affaire du lait contaminé en Chine en 2008³, toxicité des coaches relevé par 60 millions de consommateurs en 2017, etc. La simple confiance ou non dans les autorités sanitaires pousser par exemple la Chine à faire fabriquer ses vaccins par Sanofi pour s'assurer de leur qualité.

Un exemple un peu plus parlant pour montrer les problèmes associés aux dosages et titrages est donné figure 1.[8, p 96]

1. <http://goldbook.iupac.org/>

2. https://fr.wikipedia.org/wiki/Crise_sanitaire_de_Flint

3. https://fr.wikipedia.org/wiki/Scandale_du_lait_fraîcheur_GM_en_2008

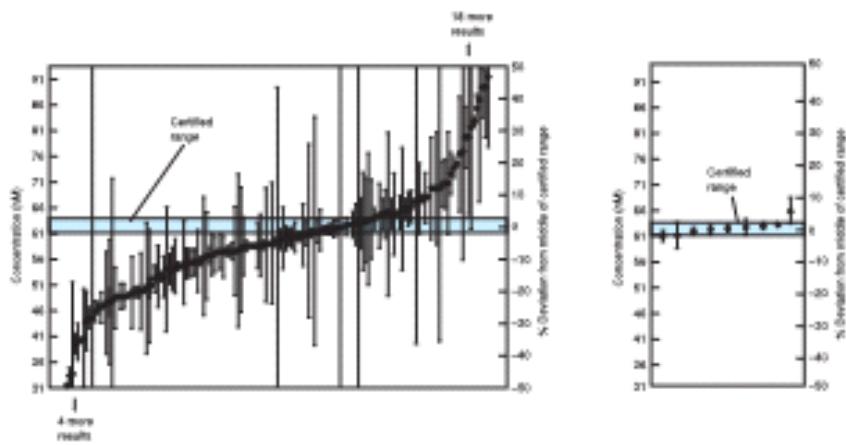


FIGURE 1 – Résultats du dosage du plomb dans de l'eau de rivière. La zone bleutée correspond à la valeur certifiée par une autorité de référence. À gauche, les résultats de 181 laboratoires privés munis de procédures de gestion de la qualité. À droite, les résultats fournis par 9 laboratoires de métrologie nationaux.

Parmi les différents résultats des laboratoires privés, 22 laboratoires donnent des résultats avec plus de 50 % d'erreur. Une proportion encore plus grande donne un résultat qui ne contient pas l'intervalle certifié. À l'inverse, tous les laboratoires nationaux donnent un résultat qui recoupe l'intervalle attendu. De même, les incertitudes associées aux résultats sont très variables pour les laboratoires privés et bien plus faibles pour les laboratoires nationaux. Cela montre que seul des contrôles à l'aveugle rigoureux et périodiques avec des échantillons « inconnus » permet de vérifier la fiabilité des résultats donnés par la personne faisant les analyses.

4.3. Les dosages

Les dosages englobent toutes les manières de remonter à la quantité de matière ou dérivé. Ils sont physico-chimiques et peuvent donc aussi bien être faits par étalement que titrage ou tout autre méthode destructive (titrages, ...) ou non destructive (spectrophotométrie, conductimétrie, etc). Les titrages ne sont donc qu'une sous-catégorie des dosages.

En général, il faut limiter le plus possible les effets de matrice qui correspondent à toutes les interférences possibles sur la mesure liée à la nature complexe de l'échantillon analysé (espèces parasites qui peuvent altérer ou modifier la réponse donnée par la méthode de dosage). Pour cela, il est parfois nécessaire de procéder à des étapes de purification qui sont elles-même sources d'erreur. La chimie analytique vise très souvent à éliminer tous les effets de matrice pour rendre la mesure plus fiable, sélective et rapide. Les gains peuvent être considérables. Pour un même test sanguin, en une vingtaine d'années :

- Le volume nécessaire a été divisé par 35;
- Le temps d'analyse a été divisé par 15;
- Le nombre d'étapes nécessaire a été divisé par 58.

4.4. Les titrages

Les titrages font intervenir explicitement une réaction chimique. Cependant, il doit y avoir une propriété mesurable qui doit être quantifiable pour remonter à la grandeur recherchée. De plus, pour qu'un titrage soit exploitable, il faut que :

- La réaction soit cinétiquement rapide;
- La réaction soit quantitative (il est rare qu'elle soit totale et cela n'a rien à voir avec le fait que $K \gg 1$ ou non);
- Le point de fin de titrage doit être facilement détectable;

Le type de réaction impliquée (acide-base, précipitation, oxydo-réduction, complexation, ...) est totalement découpé de la méthode de détection (spectrophotométrique, pH-métrique, conductimétrique, potentiométrie, gravimétrie, etc).

De plus, un des enjeux principaux est que le point de fin de titrage (*end-point* en anglais) coïncide le plus possible avec l'équivalence. (voir la partie 4.1.) La différence entre les deux est appelée erreur de titrage (*titration error* en anglais). Il faut veiller à minimiser cette erreur pour que le titrage soit valide. Il faut savoir que l'erreur de titrage est non nulle dans les cas suivants (c'est à dire quasiment tout le temps) :

- En dosage d'oxydo-réduction si le dosage n'est pas de stochiométrie 1 : 1 alors le point de pente maximale n'est PAS égal à l'équivalence;
- En dosage acide-base si la courbe n'est pas symétrique (autre que dosage d'un acide fort par une base forte) le point de pente maximale n'est PAS égal à l'équivalence.[3][11][6]
- Idem, la méthode de Gran est auto-cohérente [13]
- En dosage par précipitation, le point anguleux n'est pas égal à l'équivalence.[2][3]

Pour la partie (très) calculatoire sur la démonstration de certains de ces résultats, je vous renvoie aux références correspondantes. Il ne faut pas pour autant s'alarmer : le fait qu'il y ait une erreur non nulle ne veut pas dire que celle-ci est importante devant les autres sources d'incertitudes.

5. TECHNIQUES

Le livre d'Anne-Sophie Bernard[1] est à mon avis le premier livre vers lequel vous devez vous tourner : il est concis mais relativement complet pour expliquer les différentes méthodes utilisées aussi bien en chimie générale qu'en chimie organique.

De manière générale, lors des branchements, il est préférable de faire tourner l'électrode/la cellule plutôt que le câble pour visser l'un sur l'autre.

5.1. Potentiométrie

[1, p 51][12, p 16][4, p 104] La potentiométrie consiste à mesurer une différence de potentiel entre deux solutions. Pour pouvoir mesurer cette différence de potentiel, le circuit électrique utilisé doit être fermé (il faut donc faire tremper les deux électrodes dans la solution). Si vos mesures semblent aberrantes, il est possible que cela vienne d'un câble défectueux, il faut alors penser à les changer pour tester cette éventualité.

La différence de potentiel mesurée peut être relative ou absolue. Dans le cadre de l'agrégation de physique, c'est souvent une différence de potentiel « absolue » qui est mesurée. Il faut donc utiliser une électrode de référence qui sert à définir une échelle de potentiel avec son potentiel fixe.

Les électrodes de référence

[5, p65][10, p 210] L'électrode de référence est en général séparé du milieu de mesure par un fritté. Les deux électrodes les plus couramment utilisées sont l'électrode au calomel saturé et l'électrode d'argent.

- Ces deux types d'électrodes font intervenir des ions chlorures, il faut donc absolument les protéger si vous utilisez des solutions avec des ions Ag^+ .
- On ne fait jamais passer de courant dans une électrode de référence (sauf cas exceptionnels pour des opérations de maintenance). Donc attention à ne pas faire d'électrolyse impliquant directement une électrode de référence.
- Pour une électrode au calomel saturé, il faut ... saturer l'électrode. Il faut donc toujours commencer par vérifier si l'électrode est saturée. Sinon, il faut ajouter du KCl solide jusqu'à saturation. S'il n'y a plus assez de liquide, il faut veiller à compléter avec une solution saturée (sinon il faudra mettre beaucoup de solide et le trou n'étant pas grand, c'est fastidieux). Pour le remplissage, comme en général on en met partout, il faut mettre un papier en dessous pour récupérer plus facilement le solide. De même, il faut remplir le capuchon de l'ECS avec une solution saturée de KCl (en mettant de l'eau distillée, on désature l'électrode).
- Pour une électrode Ag/AgCl, il ne faut PAS saturer l'électrode. En effet, si la concentration en ions chlorure est trop élevée, il y a redissolution du précipité. Il faut donc remplir avec une solution non saturée (en général à 3 mol · L⁻¹).
- Il arrive fréquemment qu'il y ait une bulle d'air sous l'électrode (lorsque l'électrode n'a pas été stockée à la verticale), il faut alors taper sur l'électrode (avec son doigt et pas un objet dur!) pour la chasser.

Les électrodes de mesure

- L'électrode de platine : elle est reconnaissable à :
 - son fil relativement fin (1 mm de diamètre ou moins généralement) plus ou moins toroïd;
 - son aspect métallique gris pas très brillant;
 - les lettres « Pt » qui peuvent apparaître sur le corps de l'électrode ou le capuchon.Elle est inerte, permet de réduire les surtensions associées au couple de l'eau et est généralement une électrode de troisième espèce.
- L'électrode d'argent : elle est reconnaissable à :
 - Son fil relativement épais (2-3 mm de diamètre);

- Son aspect noirâtre (si recouverte de chlorure d'argent ou d'oxyde) ou au contraire très brillant si elle a été polie;
 - les lettres « Ag » qui peuvent apparaître sur le corps de l'électrode ou le capuchon.
- Elle est en général utilisée comme électrode de première espèce dans le couple Ag/Ag⁺ ou de seconde espèce dans le couple Ag/AgCl;
- l'électrode de cuivre : facilement reconnaissable à son aspect métallique rouge;
 - l'électrode de verre (cf pH-métrie);
 - les électrodes spécifiques (iode, fluor, etc);

5.2. La pH-métrie

[1, p 59] [12, p 18] [5, p 64, 68] [10, p 213] Pour la pH-métrie, il faut avant tout savoir que c'est une méthode potentiométrique. La différence de potentiel étant reliée à la concentration en espèce dans le milieu extérieur. La relation entre potentiel mesuré et concentration en ion est la forme :

$$U = a + b \text{pH} \quad (3)$$

- Il faut systématiquement calibrer l'électrode de verre car les valeurs de a et b sont très sensibles à l'état de surface de l'électrode. Pour cela, il faut étoffer le pH-mètre avec les solutions tampons correspondant à la gamme de pH étudiée. Comme il y a deux inconnues, il faut utiliser au minimum ... deux tampons pour étoffer la solution. En règle générale, il faut veiller à faire en sorte que le tampon utilisé corresponde à celui pour lequel l'appareil est prévu (par exemple un tampon NIST si l'appareil connaît les valeurs de ces tampons).
- Il faut également respecter la température (troisième paramètre) car l'appareil de mesure connaît la valeur du pH des solutions tampon en fonction de la température et en tient compte pour l'étoffage.
- Lors de l'étoffage, il ne faut pas oublier de bien faire tremper électrode de verre et électrode de référence dans la solution tampon. De même, devant un jury, il est nécessaire d'utiliser un support et de ne surtout pas tremper ses électrodes en les tenant à la main.
- Pour nettoyer l'électrode de verre, il faut la rincer à l'eau distillée puis l'essuyer au papier Joseph en tapotant et sans la frotter (pour éviter tout phénomène de triboélectricité qui viendrait perturber la mesure).
- Lors de la mesure, il faut veiller à rapprocher les points lors de l'équivalence pour que le titrage soit précis – sauf si vous utilisez la méthode de Gran.

5.3. La conductimétrie

[1, p 65] [14] [4, p 85] La conductimétrie est en fait une mesure d'impédance. La mesure se fait en courant alternatif pour éviter de polariser les électrodes, c'est à dire atteindre un état où le système se comporte comme un condensateur par accumulation d'ions chargés à proximité des électrodes. Comme c'est une mesure d'impédance, la fréquence joue un rôle important sur la valeur mesurée.[14] Attention, ce qui est immergé dans la solution est une cellule et pas une électrode. Pour rappel, c'est généralement la loi de Kohlrausch qui est utilisée :

$$G = k\sigma = k \sum_i c_i \lambda_i^2 \quad (4)$$

- où k est la constante de cellule et dépend de la géométrie de la cellule, c_i est la concentration et λ_i^2
- Il ne faut jamais toucher les plaques car elles sont en platine platiné et en les touchant, on peut altérer leur état de surface.
 - L'école « française » recommande de ne jamais agiter lors d'une mesure de conductimétrie car les lignes de convections pourraient être différentes et fausser la mesure. Comme vous passez l'agrégation franco-française, il faudra donc ne pas agiter lors de la prise de mesure.
 - Attention à veiller à étoffer le conductimètre seulement si cela à une réelle utilité (utilisation de la valeur et pas détection d'une rupture de pente).

- De même, il se peut que lors d'une mesure en continu, l'appareil change de calibre automatiquement, comme cela s'accompagne d'un changement de fréquence de mesure, il peut y avoir une discontinuité des mesures lors du changement de calibre. (Il est possible de forcer la gamme utilisée pour éviter ce genre de problèmes)
- En général, il est préférable de corriger des effets de dilution pour avoir de belles portions de droites lors de l'analyse. (Si le volume initial est de 20 mL et le volume équivalent aussi, la dilution correspond à un facteur deux et est nettement visible). Pour cela, il faut se ramener au volume initial. Le facteur correctif à utiliser est $\frac{V + V_0}{V_0}$ qui est plus grand que 1 (la dilution ayant tendance à diminuer la concentration). Du coup, cela implique de connaître le volume initial, ce qui n'est pas toujours le cas si vous avez dû rajouter de l'eau pour que la cellule soit immergée. Il faut alors savoir quel volume d'eau a été ajouté (avec une burette, une pipette, au trait de graduation en fonction de la précision raisonnable souhaitée).
- Lors de la prise de point, il est possible d'espacez régulièrement vos point et il faut veiller à faire en sorte d'avoir suffisamment de point pour chaque portion de droite.

5.4. Les incertitudes en chimie

[1, p 19]

Démarche générale

L'obtention d'une mesure précise avec une incertitude fiable n'est pas hors de portée. Il faut procéder avec méthode et pas à pas (figure 2). Dans les cas les plus courants, quelques minutes doivent suffire pour fournir la grandeur et l'incertitude associée. Dans certains cas, certaines étapes peuvent cependant être un peu plus techniques.

Il faut commencer par évaluer l'incertitude de type A et/ou de type B pour aboutir ensuite à une incertitude-type composée a . Ensuite, il faut multiplier l'incertitude par un coefficient k supérieur à 1 pour avoir une estimation réaliste et fiable de l'incertitude. Il est alors possible de présenter le résultat final sous forme d'un intervalle avec un niveau de confiance associé.

Chiffres significatifs

Dans les cas les plus courants, il est préférable de ne garder qu'un seul chiffre significatif en raison des sources d'incertitude inconnues ou négligées. Si le premier chiffre significatif est un 1, il est alors conseillé de garder le deuxième chiffre significatif car l'erreur d'arrondi est alors non négligeable. Il est tout de même possible de garder deux chiffres significatifs si l'étude d'incertitude est poussée.

Le nombre de chiffres significatifs à garder sur la valeur du mesurande est lié à l'incertitude. On ne donne les chiffres significatifs que jusqu'au premier chiffre non nul de l'incertitude. En effet, au-delà, les chiffres significatifs sur le mesurande ne sont plus .. significatifs.

*

Pour les calculs intermédiaires de l'incertitude, on garde toujours plus de nombres significatifs, l'arrondi ne doit avoir lieu qu'à la dernière étape du calcul.

Incertitude relative

Il est également courant d'exprimer l'incertitude sous forme d'incertitude relative u'_x :

$$u'_x = \frac{s_x}{|x|} \quad (3)$$

L'utilisation des incertitudes relatives est courante car de nombreux calculs d'incertitude font intervenir l'incertitude relative plutôt que l'incertitude absolue. De plus, à partir des incertitudes relative, il est facile de voir l'importance des incertitudes.

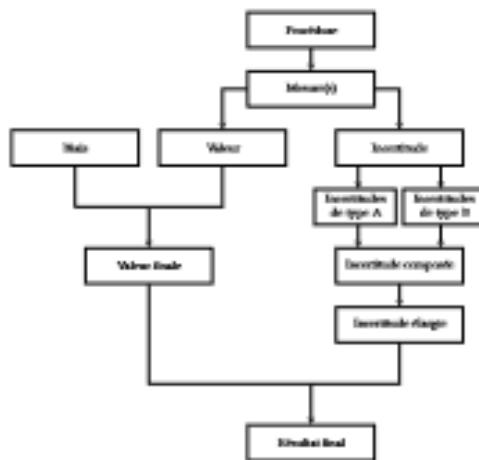


FIGURE 2 – Procédure générale pour aboutir à une mesure avec l'incertitude associée. Chacune de ces étapes est décrite en détail dans la partie correspondante. Pour la valeur, la seule correction est celle du biais pour arriver à la valeur finale. Pour l'incertitude, il faut prendre en compte toutes les sources d'incertitude, les composer puis procéder à un élargissement pour avoir une estimation réaliste de l'incertitude.

Évaluation d'une incertitude de type B La plupart du temps, une mesure statistique complète demande une étude trop longue pour pouvoir être menée de A à Z. Il faut alors utiliser des données fournies par un organisme tiers (le fabricant du matériel, une office national de métrologie, etc.). L'essentiel de la difficulté est alors de remonter de l'expression de l'incertitude U_i donnée par le fabricant à l'incertitude-type u_i associée.⁴ Comme en général $U_i = k_i u_i$ avec $k_i > 1$, il faut en déduire k_i . Mais la valeur de k_i dépend aussi du niveau de confiance fourni et de la distribution supposée pour la grandeur. Le mieux est de lire la notice de l'instrument concerné ou les explications fournies par la personne fournisant l'incertitude afin de savoir exactement la distribution, le facteur d'élargissement utilisé ainsi que le niveau de confiance.

- Le fabricant fournit une indication :
- Il donne l'incertitude-type.

$$u_{i,B} = U_i \quad (6)$$

- Il donne l'incertitude sous la forme $\pm U_i$. La loi est supposée rectangulaire avec un niveau de confiance égal à 100 % et on a alors⁵:

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

Exemples : Pipette jaugée, burette graduée.

- Il donne une incertitude sans dire que c'est une incertitude-type. La loi est supposée rectangulaire avec un niveau de confiance égal à 100 %:⁶

$$u_{i,B} = \frac{U_i}{2\sqrt{3}} \quad (8)$$

4. Pour simplifier, on prend la notation u_i pour l'incertitude-type. Mais celle-ci n'est pas forcément égale à un écart-type issu d'une mesure statistique.

5. On a supposé que U_i correspond à la demi-largeur de la distribution rectangulaire.

6. On a supposé que U_i correspond à la largeur de la distribution rectangulaire.

Exemples : résolution d'un instrument, graduation d'un instrument analogique (cadran, réglet).

- Le fabricant ne fournit pas d'indication mais on connaît les valeurs extrêmes mesurables z^+ et z^- . L'incertitude U_i est maximale et vaut $U_i = z^+ - z^-$ et la valeur moyenne est $z = \frac{z^+ + z^-}{2}$:
- On suppose une distribution rectangulaire :

$$u_{i,R} = \frac{U_i}{2\sqrt{3}} \quad (9)$$

C'est le cas le plus défavorable, ce choix est le plus souvent effectué pour ne pas sous-estimer l'incertitude.

- On suppose la distribution triangulaire :

$$u_{i,R} = \frac{U_i}{2\sqrt{6}} \quad (10)$$

- On suppose la distribution gaussienne et que l'on a le niveau de confiance $P_{z,\sigma}$ d'avoir une mesure entre $z \pm U_i/2$, alors $u_{i,R} = \frac{U_i}{k_i}$:

$P_{z,\sigma}$	k_i
50,00	1,36
68,27	2
95,45	4
99,73	6

TABLEAU 1 – Quelques valeurs de k_i permettant d'avoir l'incertitude-type en fonction du niveau de confiance $P_{z,\sigma}$ associé, $u_i = \frac{U_i}{k_i}$

Évaluation d'une incertitude de type A Lorsque c'est possible, avoir une étude statistique plutôt qu'une unique mesure permet de réduire de manière significative l'incertitude. En plus de la diminution de l'incertitude, un ensemble de mesure permet de prendre simultanément en compte des effets qui sont autrement difficiles à estimer. L'intérêt des méthodes statistiques est d'autant plus élevé que le nombre de mesure est grand.⁷

Écart-type, variance Suite à l'ensemble des mesures z_1, \dots, z_n , il faut calculer la valeur moyenne \bar{z} ainsi que l'écart-type de la moyenne $\sigma_{i,A}$.

La moyenne est :

$$\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i \quad (11)$$

L'écart-type sans biais (*standard deviation* en anglais) est égal à :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (12)$$

⚠ Le dénominateur est égal à $n - 1$. Il faut faire attention car il existe également l'écart-type quadratique $\sigma_{n,A}$ pour lequel le dénominateur est égal à n . Il faut ici retenir qu'il est impossible de calculer une incertitude de type A fiable à partir d'une unique mesure. Le dénominateur est donc bien $n - 1$ et pas n . On a aussi $\sigma_{n-1} > \sigma_n$ mais la différence est d'autant plus faible que n est grand.

⁷. La découverte du boson de Higgs a nécessité l'analyse de données provenant de 10^{34} collisions.

L'incertitude-type à retenir est l'écart-type de la moyenne :

$$u_{z,A} = \frac{\sigma_A}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

L'équation 13 indique que l'incertitude-type tend vers 0 lorsque n augmente et qu'elle diminue comme la racine carrée de n . Il faut donc 4 fois plus de mesures pour diviser par deux l'incertitude sur la valeur de la moyenne. En pratique, à partir d'une cinquantaine de mesures, l'analyse statistique commence à être robuste. En dessous, l'incertitude sur l'incertitude-type est relativement élevée.³

Il est ainsi possible d'avoir une estimation rapide de l'incertitude sur l'incertitude-type de type A. C'est ce qui va justifier la multiplication de l'incertitude par un facteur k supérieur à 1 pour être sûre d'avoir une incertitude fiable.

Formule de propagation de l'incertitude

Après avoir obtenu les incertitudes de type A et B, il faut en déduire l'incertitude finale sur la grandeur z mesurée. Dans le cas d'une grandeur dont on connaît les sources d'incertitude, il faut ajouter les différentes incertitudes-types de type A ou B pour toutes les sources d'incertitude :

$$u_z = \sqrt{\sum_i u_{z,B}^2 + \sum_i u_{z,A}^2} \quad (14)$$

L'équation 14 ne différencie pas les incertitudes-types de type A ou B. Elles sont toutes considérées sur un pied d'égalité.

Cependant, il est aussi courant que z se déduise indirectement à partir d'autres grandeurs mesurées. La grandeur z est alors une fonction de différentes variables considérées indépendantes x_1, \dots, x_n :

$$z = f(x_1, \dots, x_n)$$

Il faut alors propager les incertitudes sur les x_i pour obtenir celle sur z . Si z est une fonction de l'ensemble des variables x_i . Si les incertitudes-types sur les différentes variables u_i sont connues, alors l'incertitude finale sur z est égale à :

$$u_z = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x_1} u_1\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_k} u_k\right)^2} \quad (15)$$

Cas particulier d'un quotient simple De même, si z est un quotient de la forme :

$$z = \frac{x_1 \times \dots \times x_k}{x_0 \times \dots \times x_n} \quad (16)$$

alors :

$$\frac{\partial z}{\partial x_i} = \pm \frac{z}{x_i} \quad (17)$$

et donc, on peut en déduire que :

$$\frac{u_z}{|z|} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{u_i}{x_i}\right)^2} \leq \sum_{i=1}^k \left|\frac{u_i}{x_i}\right| \quad (18)$$

L'utilisation de l'écart-type relatif permet de simplifier l'expression de l'incertitude et de faciliter le calcul.

³ Les incertitudes de type B peuvent donc être au moins autant voire plus précises que celles de type A. Le plus gros risque avec les incertitudes B est d'oublier un des facteurs responsables de l'incertitude.

Incertitude élargie

Comme déjà évoqué, l'incertitude sur l'incertitude dans le cas d'une évaluation de type A peut être très importante. Il est donc nécessaire de multiplier l'incertitude-type s par un coefficient k pour avoir une incertitude en adéquation avec le niveau de confiance exigé. Le plus couramment, c'est le test- t ou test de Student qui est utilisé. La valeur du coefficient k dépend du nombre de degrés de liberté v .

Lorsque l'évaluation finale de l'incertitude fait intervenir un facteur d'élargissement, il faut alors le donner de manière explicite et expliquer la manière dont il a été obtenu. En particulier la distribution utilisée. S'il est courant d'utiliser la distribution de Student, il existe d'autres distributions pour calculer le facteur d'élargissement.

*

Dans le doute ou sans la connaissance du nombre de degrés de liberté, la convention est d'utiliser un facteur $k = 2$ pour élargir l'incertitude-type.

6. LES QUESTIONS PLUS OU MOINS DIFFICILES SUR LES MANIPULATIONS

6.1. Dosage de l'acide aspartique

- Comment marche une électrode au calomel saturé ? Quel est son potentiel ?
- Quelles sont les méthodes utilisables pour déterminer le point de fin de titrage ? Sont-elles toujours adaptées (pour les deux équivalences) ?
- Quelle est l'incertitude sur la concentration en acide aspartique ?
- Faut-il protéger l'électrode de verre, l'ECS ?
- Comment marche un pH-mètre ? Quel grandeur physique est mesurée par l'instrument ?
- Quelle est l'allure attendue pour la conductance, pour le pH ?
- Comment expliquer quelle est la méthode de détection du point de fin de titrage à privilégier ?
- Quelle verrerie a été utilisée ?
- Quelle est la réaction support du titrage ?
- Quelles sont les valeurs simples attendues pour certains points de la courbe ?
- La courbe de pH est-elle symétrique ?
- La méthode des tangentes est-elle rigoureuse ?

6.2. Dosage de l'eau de javel par le diiode

- Que veut dire XX % ?
- Pourquoi faut-il doser l'eau de javel ?
- D'où vient la couleur légèrement jaunâtre de la solution d'eau de javel ?
- Quand faut-il ajouter de l'empois d'amidon ? Pourquoi ?
- D'où vient la couleur en présence d'empois d'amidon ?
- Quel est l'intérêt de l'acide acétique ?
- Quel type de titrage est effectué ?
- Pourquoi stocker l'eau de javel à l'obscurité et dans une bouteille opaque ?

6.3. Dosage potentiométrique du fer par le cérium

- Peut-on faire le dosage du cérium par le fer ?
- Le cérium est-il très toxique ?
- Pourquoi le milieu est-il acidifié ?
- Quelle est la valeur du potentiel à l'équivalence ? à la double équivalence ?
- Un dosage potentiométrique est-il toujours possible pour des couples rédox ?
- Qu'est-ce que le sel de Mohr ? Quel est son intérêt ?

- Le cérium IV est-il stable en solution aqueuse ?

6.4. Dosage des acides fumarique et maléique

- Quelles sont les différences notables entre lesacidités desacidesfumariquesetmaléiques?
- Quelle est l'origine microscopique de cette différence?
- Quelle propriété simple autre qu'un titrage permet de différencier les deux espèces?
- Quelles sont les espèces acido-basiques présentes dans les différentes gammes de pH?
- Quelle est la/les réactions de titrage?
- Est-il possible de faire le titrage autrement que par pH-métrie?
- Quelles sont les noms en nomenclature officielle desacidesmaléiquesetfumariques?

7. EXPÉRIENCES SIMILAIRES

Les manipulations marquées d'un \ddagger sont des manipulations qui demandent un bon niveau théorique.

- Dosage de l'acide aspartique
 - Dosage de la glycine [7, p 204];
 - Dosage du carbonate de sodium dans une lessive [5, p 283];
 - Dosage de l'acide acétique dans un vinaigre [5, p 259];
- Dosage de l'eau de javel par le diode
 - Dosage d'un acide fort par iodométrie [4, p 351];
 - Étalonnage d'une solution de thiosulfate de sodium par une solution d'iodate de potassium [4, p 127];
- Dosage desacidesfumariqueetmaléique
 -
- Dosage potentiométrique du fer par le cérium
 - Étalonnage d'une solution de permanganate de potassium par une solution de sel de Mohr [4, p 121];
 - Vérification de la stoechiométrie de l'oxalate de fer(III) [4, p 300];
 - Vérification de la stoechiométrie de l'ion diammine argent [4, p 308];
 - Justification de la méthode de Mohr Pour le titrage des ions chlorure \ddagger [4, p 330];
 - Titrage d'un mélange d'halogénures [4, p 353];
 - Titrage des ions chlorures dans le sérum physiologique [4, p 404]
 - Titrage des ions chlorures dans une eau minérale [4, p 419]

RÉFÉRENCES

- [1] Anne-Sophie BERNARD et al. *Techniques expérimentales en chimie*. French. OCLC : 946586729. 2014. ISBN : 978-2-10-071230-4.
- [2] R. C. BOWERS, Laura. HILL et J. A. GOLDMAN. « An Interpretation of the End Point Error in the Potentiometric Titration of Bromide and Chloride Mixtures with Silver Nitrate ». In : *Analytical Chemistry* 33.2 (1961), p. 190-194. ISSN : 0003-2700. DOI : 10.1021/ac60170a008. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ac60170a008> (visité le 08/11/2013).
- [3] James N. BUTLER. « Calculating titration errors ». In : *Journal of Chemical Education* 40.2 (1963), p. 66. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed040p66. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ed040p66> (visité le 08/11/2013).
- [4] Danielle CACHAU-HERREILLAT. *Des expériences de la famille Réf-Or : réussir, expliquer et commencer SI manipulations de chimie : fiche pratiques*. French. OCLC : 801648396. Bruxelles : De Boeck, 2011. ISBN : 978-2-8041-6333-4.

- [5] Danielle CACHAU-HERRILLAT et Marc LAPIETTE. Des expériences de la famille acide-base. French. Bruxelles : De Boeck, 2009. ISBN : 978-2-8041-1891-4.
- [6] Yves CORTEL. « Courbe de dosage acide-basique et méthode des tangentes ». In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 85.734 (I) (1991), p. 767-782. DOI : 2248. URL : http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=2248.
- [7] Florence DAUMARD, Pascal GARNIER et Solange SALZARD. Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées. French. Paris : Hermann, 2002. ISBN : 978-2-7056-6373-5.
- [8] Daniel C HARRIS. Quantitative chemical analysis. English. OCLC : 90120326. New York, N.Y : Freeman, 2010. ISBN : 978-1-4292-1815-3.
- [9] Jean-François LE MARÉCHAL, Romain BARBI et Bénédicte NOWAK-LÉCLERCQ. Chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. French. OCLC : 276989904. Paris : Dunod, 2006. ISBN : 978-2-10-048461-4 978-2-10-051377-2.
- [10] Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LÉCLERCQ. La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques. French. Paris : Dunod, 2004. ISBN : 978-2-10-048461-4.
- [11] Carlo MACCA et G. Giorgio BOMBI. « Symmetry properties of potentiometric titration curves ». In : *Journal of Chemical Education* 60.12 (1983), p. 1026. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed060p1026. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ed060p1026> (visité le 08/11/2013).
- [12] Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. 49 expériences illustrées de chimie générale et organique la chimie, une science expérimentale. French. Bruxelles : De Boeck, 2012. ISBN : 978-2-8041-7154-4.
- [13] Lowell M. SCHWARTZ. « Uncertainty of a titration equivalence point : A graphical method using spreadsheets to predict values and detect systematic errors ». In : *Journal of Chemical Education* 69.11 (nov. 1992), p. 879. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed069p879. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ed069p879> (visité le 08/11/2013).
- [14] Thomas ZABILION. « Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie ». In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 104.926 (2010), p. 777-795. URL : http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=20750.

Dosage 2

mercredi 9 avril 2025 13:15



TP_dosage_
2

TRAVAUX PRATIQUES DE GENE DOSAGE 2

Toutes les manipulations de ce fascicule peuvent être associées à la **LCS Chimie analytique** quantitative et fiabilité (lycée) et aux capacités expérimentales :

- Estimer la valeur du volume à l'équivalence
- Réaliser un dosage par changement de couleur
- Déterminer la concentration d'une solution inconnue en mettant en œuvre un protocole de titrage direct ou indirect

PROTOCOLES :

A- DOSAGE DE LA VITAMINE C D'UN JUS DE CITRON

B- DOSAGE DU DIOXYGENE DANS L'EAU

C- TITRAGE DES IONS CHLORURE DANS LE SERUM PHYSIOLOGIQUE

D- DETERMINATION DE LA DURETE D'UNE EAU

A. DOSAGE DE LA VITAMINE C D'UN JUS DE CITRON (DOSAGE INDIRECT)

Référence : F. Daumarie, Florilège de chimie pratique, page 213, ISBN 2 7056 6373 8

Technique : Dosage en titrage

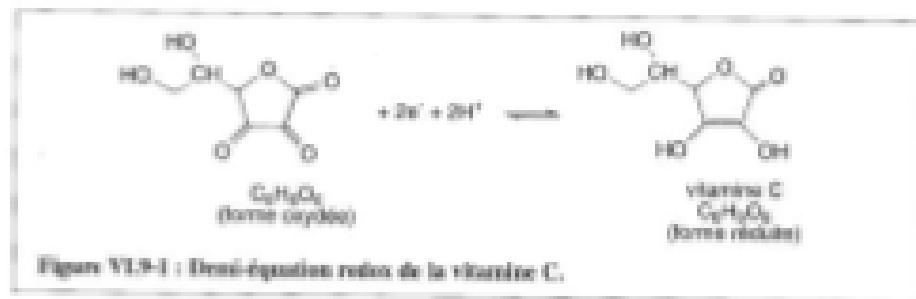
Caractérisations : Quantité de matière

Durée : 45 mn (dont 30 mn d'attente)

Leçons associées (2021) : LC5 Oxydants et réducteurs ; LC14 Molécules d'intérêt biologique

Capacités expérimentales associées :

- Mettre en œuvre un dosage par titrage pour déterminer la teneur en vitamine C d'un aliment.
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées.
- Mettre en œuvre une réaction redox pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.



Temps de manipulation : 15 min + 30 min d'attente

Matériel :

- 1 jusdile gradué (50 ml).
- 2 pipettes jaugees 5 +10 ml.
- 1 agitateur magnétique + barreau
- 4 bêcheux 100 ml.
- 1 verlaineur 125 ml.
- 1 morceau de gaze
- 1 entonnoir à solide
- 1 presse-citron
- 1 cuillère

Produits :

- 1 citron
- I₂ dans H₂O (sol. aqueuse à 5,0 10⁻³ mol L⁻¹)
- Na₂S₂O₃ (sol. aqueuse à 1,0 10⁻³ mol L⁻¹)
- serpette d'avorton ou bâtonnets
- eau permatte

VI.9.1 Objectif

Déterminer, par une méthode potentiométrique, la quantité de vitamine C contenue dans un jus de citron pressé.

Le dosage est indirect, car la réaction de la vitamine C avec le diiode est lente (on attend 30 min). Cette expérience complète avantageusement le dosage des oxydants contenus dans un jus de citron (cf. § VI.2) et s'inscrit dans le cadre de dosages de produits d'usage courant.

VI.9.2 Manipulation

VI.9.2.1 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

a) Jus de citron

Presser un citron et filtrer le jus dans l'érableur sur le morceau de gaze placé dans l'entonnoir. Prélever 10,0 ml. avec la pipette et les placer dans le bêcher. Le jus de citron est prêt à être dosé.

b) Solution de diiode dans KI à $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

Dissoudre 127,5 mg de I₂ ($5,0 \cdot 10^{-4}$ mol) et 834,0 mg de KI ($3,0 \cdot 10^{-3}$ mol) dans une fiole de 100 mL avec de l'eau permanganée. Le rapport des concentrations vaut alors :

$$\frac{[KI]}{[I_2]} = 10$$

L'incertitude sur la concentration du diiode est égale à $0,03 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Soit :

$$[I_2] = (5,00 + 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

c) Solution de $Na_2S_2O_3$ à $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

Peser 0,0790 g de thiosulfate de sodium dans une fiole jusqu'à 100 mL et compléter avec de l'eau permanganée.

Remarque : KI n'intervient pas dans le dosage mais sert à solubiliser I₂ dans l'eau (sous forme I₃⁻).

VI.9.2 DOSAGE DE LA VITAMINE C PAR UN EXCÈS DE DIODE

Ajouter exactement 10,0 mL de solution de diiode à $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ($5,0 \cdot 10^{-4}$ mol) dans le bêcher contenant les 10,0 mL de jus de citron. Laisser 30 min sous agitation.

Remarque 1 : La quantité initiale de diiode introduite est $n_0 = D_2 / V_0$, soit $5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 5,00 \cdot 10^{-5}$ mol.

Remarque 2 : Plus le temps de mise en contact entre I₂ et la vitamine C est long, plus on est sûr que toute la vitamine C a réagi.

VI.9.2.1 DOSAGE DE L'EXCÈS DE DIODE PAR LE THIOSULFATE

Remplir la burette de solution de thiosulfate de sodium $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Effectuer le dosage en versant des petits volumes de thiosulfate (fig. VI.9-2) jusqu'à ce que la solution passe du brun au jaune (0,50 mL par 0,50 mL).

Ajouter alors l'indicateur coloré (empois d'amidon – 3 gouttes ou thiodrine – 2 mL) et verser, goutte à goutte, le thiosulfate jusqu'à ce que la coloration bleue disparaîsse. Noter le volume équivalent V_e obtenu ($V_e = 5\text{mL}$).

VI.9.3 Discussion

VI.9.3.1 PRINCIPE DU DOSAGE EN RETOUR

La vitamine C est un réducteur qui réagit brutalement avec le diiode introduit. Il faut attendre donc 30 min avant de débuter le dosage. Le diiode étant introduit en excès, on peut supposer que l'on a une réaction quasi totale (déplacement d'équilibre par excès de réactif) qui transforme la vitamine C en sa forme oxydée (fig. VI.9-1).

On dose le diiode n'ayant pas réagi par le thiosulfate de sodium. Connaissons la quantité de diiode initiale (n_0) et la quantité de diiode n'ayant pas réagi (n_{rest}), on en déduit par différence la quantité de diiode ayant réagi avec la vitamine C ($n_{\text{réag}} = n_0 - n_{\text{rest}}$). Cette technique est appelée communément dosage en retour ou indirect.



Figure VI.9-2 : Montage expérimental du dosage de l'excès de diiode par le thiosulfate.

Remarque : On peut parfaitement appliquer ce protocole au dosage de la vitamine C contenue dans un cachez de 1000 mg. Pour cela, dissoudre 1 cachez dans une fiole jusqu'à 100 ml. et compléter avec de l'eau permutée. Diluer 10 fois la solution en prélevant 10,00 ml. à la pipette jaugeée, en les transvasant dans une fiole jusqu'à 100 ml. et en complétant avec de l'eau permutée. La solution de vitamine C est prête ($C_{vitC} = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et le protocole peut être repris au § VI.9.2.2.

VI.9.2 ÉTUDE DE LA COURBE DE DOSAGE DE L'EXCÈS DE DIODE PAR LE THIOSULFATE

La première réaction quantitative qui a lieu est celle du glucose avec le diiode :



La deuxième réaction quantitative (réaction de dosage) est celle de l'excès de diiode avec le thiosulfate :



Lors du dosage, on obtient l'équivalence pour $V_e = 5,0 \text{ ml}$. On a :

$$\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{I_{\text{exc}}} \approx 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Or :

$$[Na_2S_2O_3] = (5,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité I_2 n'ayant pas réagi avec la vitamine C est :

$$n_{I_{\text{exc}}} = (1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n_{I_{\text{exc}}}}{n_{I_{\text{exc}}}} &= \frac{\Delta C_{Na_2S_2O_3}}{C_{Na_2S_2O_3}} + \frac{\Delta V_e}{V_e} = 6,77 \cdot 10^{-3} + \frac{0,09}{5,00} = 0,023 \\ \Rightarrow \Delta n_{I_{\text{exc}}} &= 0,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

La quantité de vitamine C se déduit automatiquement :

$$\begin{aligned} n_{\text{eq}} &= n_0 - n_{\text{rest}} = 5 \cdot 10^{-3} - 1,26 \cdot 10^{-3} \\ &= (3,74 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

On calcule l'incertitude sur le résultat :

$$\frac{\Delta[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]} = \frac{\Delta n_{\text{rest}}}{n_{\text{rest}}} + \frac{0,02}{10,00} = 0,02 \Rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = (3,74 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

VI.8.3.3 DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES RÉACTIONS DE DOSAGE



$$K_1 = \frac{[\text{I}^-]^2 [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] [\text{H}^+]^2}{[\text{I}_2] [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}$$

On écrit la relation de Nernst relative à chaque couple redox :

$$E_1 = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \quad \text{pour } \text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$$

$$E_2 = E_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6}^\theta + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]} \quad \text{pour } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$$

d'où :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = (0,54 - 0,13) + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{K_1}$$

À l'équilibre : $E_1 - E_2 = 0 \Rightarrow \log K_1 = 13,89 \Rightarrow K_1 = 7,9 \cdot 10^{13}$
Autre méthode :

$$\Delta_f G^\theta = -nF\Delta E^\theta = -79130 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_f G^\theta}{RT}\right) = 7,4 \cdot 10^{13}$$



On écrit la relation de Nernst relative à chaque couple redox :

$$E_3 = E_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}^\theta + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \quad \text{pour } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$

$$E_4 = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\theta + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

$$\Delta E = E_4 - E_3 = E_{\text{I}_3^+/\text{I}^-}^{\circ} - E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}^-]^1 [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{I}_3^+]}$$

À l'équilibre :

$$\log K_3 = \frac{2(0,54 - 0,08)}{0,059} \Rightarrow K_3 = 3,9 \cdot 10^{13}$$

Autre méthode :

$$\Delta_f G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -88\ 780 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K_3 = \exp\left(\frac{-\Delta_f G^\circ}{RT}\right) = 3,6 \cdot 10^{13}$$

VI.9.3.4 BESOINS EN VITAMINE C

Les besoins journaliers sont de l'ordre de 75,0 mg, soit $4,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/V}$.

Un citron donne environ 20 mL de jus. Il contient en moyenne $3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de vitamine C. Si l'apport en vitamine C ne provenait que du jus de citron, il faudrait en boire 114 mL, soit environ 6 citrons/j.

La carence en vitamine C donne lieu à des maladies comme le scorbut dont les symptômes sont, notamment, le déchaussement des dents, la perte des cheveux et une grande fatigue.

VI.9.4 Données relatives à l'expérience¹²

Produit	M (g.mol ⁻¹)	Couple redox	E ^o (V) à 25 °C
Vitamine C forme réduite	176	I ₃ ⁺	0,54
Dioxyde	254	S ₂ O ₈ ²⁻ /S ₂ O ₄ ²⁻	0,080
Na ₂ S ₂ O ₃	258	C ₆ H ₅ O ₂ /C ₆ H ₆ O ₂ ⁻	0,13

$$\Delta_f G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$$

n = nombre d'électrons de la demi-équation redox

F = constante de Faraday (96 500 C.mol⁻¹)

¹² Pichot de Ghelle, Tournay, De Boeck.

Questions auxquelles il faut savoir répondre :

- 1) Quelle est la définition de dosage en retour ?
- 2) Quelle est la fonction de KI ?
- 3) A quoi sert l'empois d'amidon ?
- 4) Donner l'équation de dosage.
- 5) Calculer la concentration de la vitamine C.

B. DOSAGE DU DIOXYGÈNE DANS L'EAU : MÉTHODE DE WINKLER

Référence : JFLM, La chimie expérimentale 1. Chimie générale, page 77, ISBN 2 10 048461 3

Technique : Dosage par iodométrie

Durée : 1h30

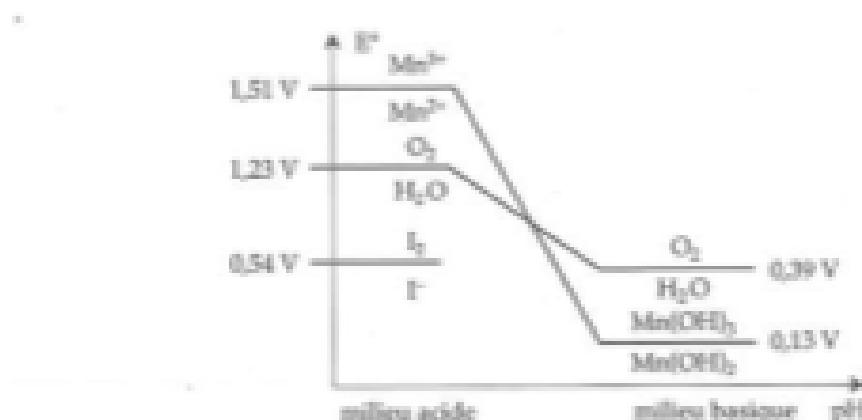
Leçons associées (2021) : LC4 Acides et bases

Capacité expérimentale associée :

- Mettre en œuvre une réaction redox pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse

Il s'agit de doser par iodométrie le dioxygène dissous dans l'eau. À l'équilibre, sa solubilité dépend de la pression partielle en dioxygène au-dessus de la solution (loi de Henry) ainsi que de la température. Dans les eaux des rivières, les eaux usées, ... le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau ; l'équilibre de Henry n'est pas établi et le dioxygène est en concentration inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution.

5.4.1 Dosage de O_2 dans l'eau du robinet¹²



On se propose de doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet. Les potentiels redox des couples mis en jeu sont :



Matériel et produits : grand cristallisoir ou cuvette, verre de 250 mL, et son bouchon, pipette de 50 mL, burette, agitation magnétique, spatule, acésit à une balance, empêles de pesée, papier pH, pastilles de soude, chlorure de manganèse (solide), solution d'acide sulfurique 9 mol.L⁻¹, iodure de potassium (solide), solution de thiosulfate de sodium (0,010 mol.L⁻¹), thiophène.

Mode opératoire

- On se met au-dessus d'une cuvette ou d'un grand cristallisoir. On remplit à ras bord un verre de 250 mL de l'eau à analyser. On introduit un barreau magnétique.
- 1^{re} étape : On ajoute ~ 200 mg de soude et 2 g de chlorure de manganèse (solide).
- On bouche rapidement sans empêcher d'air.
- On agite pendant 30 minutes.
- Un solide brun précipite.
- 2^e étape : On ouvre l'érable et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique 9 mol.L⁻¹ jusqu'à pH < 7.

Signification

- C'est une expérience qui dépend toujours.

- Il faut se mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn(II) en Mn(III). (voir les potentiels des couples en fonction du pH). À ce pH, c'est l'hydroxyde Mn(OH)₃ qui est dans le milieu et non plus l'ion Mn³⁺.



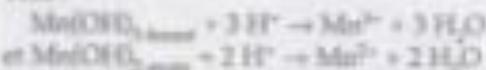
- Si on laisse de l'air, celui-ci sera petit à petit dissous et on aura pour le dosage une valeur par excès.

- Les concentrations sont faibles, la cinétique est lente.

- C'est Mn(OH)₃ formé par la réaction : $4\text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn(OH)}_3$

- Il faut faire vite pour ne pas laisser le temps à du dioxygène de l'air de se dissoudre ce qui freinerait le dosage.

- A pH < 7, les hydroxydes se redissolvent :



- On se met à pH < 7 pour pouvoir oxyder l'I⁻ à l'étape suivante. À ce pH, le dioxygène qui se dissout n'oxydera plus Mn(II), à cause du potentiel du couple en milieu acide.

- 3^e étape : Ajouter 3 g de KI. Agiter. La coloration brune doit disparaître complètement.

• Pipettez exactement $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de cette solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_{\text{thio}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$, en présence de thiocarbonate. Soit V_e le volume à l'équivalence.

- Il faut que tout Mn(III) soit réduit par un excès de I⁻ suivant l'équation :



• On dose le diiode formé par le thiocarbonate ; il s'en est formé d'autant plus qu'il y avait beaucoup de dioxygène dissous initialement.



Les équations chimiques intervenant lors de ce dosage sont nombreuses. En se limitant aux équations redox, on a (on symbolise par Mn(II) toutes les espèces de manganèse au degré d'oxydation 2) :

- Équation 1 : $4\text{Mn}(\text{II}) + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}(\text{III}) + 2\text{H}_2\text{O}$,
- Équation 2 : $4\text{Mn}(\text{III}) + 4\text{I}^- \rightarrow 4\text{Mn}(\text{II}) + 2\text{I}_2$,
- Équation 3 : $2\text{I}_2 + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 4\text{I}^- + 2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

CALCULS

On peut effectuer un calcul de proche en proche en utilisant toutes les équations redox ; on calcule la quantité de I₂ dosé, puis celle de Mn(III) impliquée et enfin celle de O₂ dissous.

- Quantité de I₂ dosé = $n_{\text{I}_2} = V_e \times C_{\text{thio}}/2$ (à cause de la stoechiométrie de l'équation 3)
- Quantité de Mn(III) formé = $n_{\text{Mn(III)}} = n_{\text{I}_2} \times 2$ (à cause de la stoechiométrie de l'équation 2)
- Quantité de O₂ initialement présent $n_{\text{O}_2} = n_{\text{Mn(III)}}/4$ (à cause de la stoechiométrie de l'équation 1)

La concentration du dioxygène initial dans l'eau est donc :

$$[\text{O}_2] = n_{\text{O}_2}/V_0 = n_{\text{Mn(III)}}/4V_0 = 2n_{\text{I}_2}/4V_0 = n_{\text{I}_2}/2V_0 = V_e \times C_{\text{thio}}/4V_0.$$

$$[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \times V_e \text{ (avec } V_e \text{ en mL)}$$

COMMENTAIRES

Il s'agit d'une expérience riche en détails qui sont autant de difficultés. Il faut être capable de répondre aux questions suivantes sans regarder ce qui précéde :

- Écrire les différentes réactions intervenant au cours de la première étape.
- Justifier l'addition de soude au cours du dosage.

13. En ajoutant membre à membre les 3 équations chimiques 1, 2 et 3 du dosage, on trouve l'équation chimique fictive (fictive car au moment où on ajoute le thiocarbonate, il n'y a plus de tout de dioxygène) :



Une mole de dioxygène correspond donc à 4 moles de thiocarbonate.

On retrouve donc : $[\text{O}_2] = V_e \times C_{\text{thio}}/4V_0$.

- Pourquoi doit-on attendre 30 minutes avant de passer à la deuxième étape ?
- Après passage en milieu acide, sous quelle forme se trouve Mn(III) ?
- Écrire l'équation entre le manganèse(III) et l'ion iodure.
- A-t-on besoin d'être à l'abri du dioxygène de l'air pour la troisième étape ? Pourquoi ?
- Calculer la concentration en dioxygène dissous dans l'échantillon testé.
- À quel volume de gaz, mesuré dans les conditions normales T et P, cela correspond-il ?
- Quelle masse minimale de chlorure de manganèse (II) doit-on utiliser pour que ce dosage soit possible ?
- Comment qualifier l'eau dosée d'après le tableau présenté ci-dessous ?

5.4.2 Tableau de la qualité d'une eau¹⁴

Numerotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Bien usage	Eau potable, industrie alimentaire, abreuage des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Naviguation, refroidissement
Caractéristiques principales				
Conductivité /mS.cm ⁻¹ à 20 °C	< 600	600 à 750	750 à 1 500	1 500 à 3 000
Température	< 20 °C	20 à 22 °C	22 à 25 °C	> 25 °C
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 8,5
O ₂ dissous /mg.L ⁻¹	> 7	5 à 7	3 à 5	
DCO /mg.L ⁻¹	< 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
DBOS /mg.L ⁻¹	< 3	3 à 5	5 à 10	10 à 25
N /mg.L ⁻¹	< 1	1 à 2	2 à 3	> 3

DCO = demande chimique en O₂ ; c'est-à-dire que les substances chimiques dissoutes ou en suspension sont susceptibles de consommer comme dioxygène.

DBOS = demande biochimique en O₂ en 5 jours ; c'est-à-dire que les micro-organismes présents dans l'eau sont susceptibles de consommer en 5 jours.

N = élément chimique azote présent dans l'eau.

La concentration du dioxygène dans l'eau est donnée dans le tableau ci-après à différentes températures.

14. D'après J.-L. Vigne, C. Andrié et P. Kupala, *Dossiers sur les principaux produits chimiques, médicaments et matériaux*, 7^e éd., 1997-98, CRPC, ENS de Cachan, p. 56.

C. TITRAGE DES IONS CHLORURE DANS LE SERUM PHYSIOLOGIQUE

Référence : Danielle Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille Acide-base, 3ème édition, page 234, ISBN : 9782804118914

Technique : Colorimétrie, méthode Charpentier-Volhard (indicateur coloré)

Durée : 30 min

Leçons associées : LC13 Molécules d'intérêt biologique

Capacités expérimentales associées :

- Réaliser un titrage avec changement de couleur
- Déceler la présence d'un ion, choisir un témoin pertinent pour effectuer une analyse qualitative
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées.

Modifications éventuelles à apporter au protocole :

• Afin d'utiliser des solutions de AgNO_3 moins concentrées on peut diluer le sérum physiologique d'un facteur 10. On perd cependant en précision en ajoutant cette étape de dilution et il faut adapter les quantités des indicateurs de fin de titrage.

Afin de mieux comprendre les différentes étapes du titrage on peut préparer des tubes à essais comme suit (tous les volumes peuvent être ajoutés à la pipette pasteur) :

N° du tube	Mélange à réaliser	Observations
1	1 mL de solution de fer (III) 5 mL d'acide nitrique Quelques gouttes de la solution de KSCN	
2	1 mL de sérum physiologique Quelques gouttes de la solution de AgNO_3	
3	1 mL de sérum physiologique 1 mL de la solution de AgNO_3 Quelques gouttes de la solution de KSCN (l'argent est en excès) Quelques gouttes de la solution de solution de fer (III) 1 mL d'acide nitrique	
4	1 mL de sérum physiologique 1 mL de la solution de AgNO_3 1 mL de la solution de KSCN (l'argent est consommé par les deux réactions de précipitation) Quelques gouttes de la solution de solution de fer (III) 1 mL d'acide nitrique	

On réalisera le protocole ci-dessous, en ne faisant que la partie colorimétrique.

S.F.B.	Dosage des ions chlorure (méthode de Chaudronnier-Volhardt et conductimétrie)		
CAPES S.S-15-Da-27-28	Durée : Préparation : 30 min. Manipulation : 30 min.	Bibliographie : (M2) (M3) (M4) (M18) (T) (Z)	
Prérequis	Objectifs Réaliser un dosage : - colorimétrique en visuel - conductimétrique.		Thème d'enseignement Dosage des ions chlorure indicateurs coloris conductimétrie.
Matière	Réactifs 3 A : eau de 250 mL (AgNO ₃), eau de 150 mL (KSCN), pipette jusqu'à 20 mL		
Principe On utilise la méthode due à Chaudronnier-Volhardt basée sur un dosage en visuel. La solution d'eau chlorure à doser est additionnée d'une quantité connue et excédentaire de solution titrée de nitrate d'argent. L'excès d'eau argente ne va pas être dosé, en milieu acide aérique, par une solution de thiocyanate de potassium en présence de solution d'eau chlorure ammoniacal comme indique le fil de réaction. Parallèlement on réalise un dosage conductimétrique.			
$\text{Ag}^{+}_{\text{sol}} + \text{Cl}^{-}_{\text{sol}} = \text{AgCl}_{\text{sol}}$ $\text{Ag}^{+}_{\text{sol}} + \text{SCN}^{-}_{\text{sol}} = \text{AgSCN}_{\text{sol}}$			
Méthode <ol style="list-style-type: none"> Préparation de 100 mL de solution à 0,02 mol·L⁻¹ de nitrate d'argent 			
Poser à la balance analytique environ exactement 1,76 g de cristaux d'argent, AgNO ₃ , dans une cuve à fond plat jusqu'à 100 mL, dissoudre, puis compléter la cuve jusqu'au trait de rouge avec de l'eau distillée. Remuer, homogénéiser, puis tamiser.			
<ol style="list-style-type: none"> Préparation de 100 mL de solution à 0,05 mol·L⁻¹ de thiocyanate de potassium 			
Poser à la balance analytique environ exactement 0,30 g de thiocyanate de potassium, KSCN. Préparer la solution de la même façon que celle du nitrate d'argent.			
<ol style="list-style-type: none"> Dosage de la solution d'eau chlorure par la méthode Chaudronnier-Volhardt 			
Prélever 10 mL de la solution de sel physiologique (pipette jusqu'à la marquage) et les transférer dans un bocal ; ajouter 20 mL de solution à 0,10 mol·L ⁻¹ de nitrate d'argent (pipette jusqu'à la ligne visuellement pour assurer le prélèvement de chlorure d'argent). Ajouter 2 mL de solution d'eau de fer(III) puis 20 mL (approximativement) de solution d'eau chlorure. Doser cette perte d'eau par la solution de KSCN placée dans la tasse. Le dosage est terminé quand une coloration rouge-orange persiste dans la solution après agitation (ajuster si la couleur disparaît après quelques secondes).			
<ol style="list-style-type: none"> Dosage de la solution d'eau chlorure par conductimétrie 			
Prélever 10 mL de la solution de sel physiologique (pipette jusqu'à la marquage) et les transférer dans un bocal. Ajouter 90 mL d'eau distillée (approximativement). Doser par la solution de AgNO ₃ . Dès lors on mesure la conductivité de la solution après chaque addition de 1 mL de solution titrante.			

**Compléments théoriques****Méthode de Cremers-Fischer**

Il s'agit d'un dénudage en milieu très peu acide. Les réactions en présence donnent lieu aux équations suivantes :



L'introduction du nitrate d'argent dans la solution d'eau chlorée provoque la précipitation immédiate de chlorure d'argent. De même l'introduction de thiocyanate de potassium dans une solution d'eau argente provoque la précipitation de thiocyanate d'argent.

Les deux principes mis en œuvre sont exactement les mêmes coefficients stochiométriques : on peut donc composer directement les équations de perte pour prouver que le thiocyanate d'argent est moins stable que le chlorure d'argent. Il y a donc un risque de voir le principe de chlorure se prévaloir au profit du thiocyanate. C'est la raison pour laquelle il faut agir rapidement la solution : ce provoque ainsi l'aggrégation du produit de chlorure d'argent, ce qui facilite sa séparation.

On peut aussi utiliser le nitrate, à condition, pour le laisser réagir tout de suite avec le dénudage. La séparation du thiocyanate des autres de temps protégé fait que l'on ne peut plus voir le principe de chlorure d'argent de la solution en finition de séparation comme un dénuage apparaît.

Il faut néanmoins comprendre les équilibres D et D⁺, qui nous allons utiliser pour expliquer pourquoi ce dénudage est possible.

On dépose un échantillon 20 mL de solution à 0,1 mol L⁻¹ d'argent, soit 2,0 mmol, et 10 mL de solution thiocyanique (solution à 0,15 mol L⁻¹ de NaCl) soit 1,5 mmol d'eau chlorée.

Le résultat d'argent, soit 0,5 mmol, se trouve dans un prétrempage d'eau chlorée et la précipitation se produit dès que la quantité d'eau SCN⁻ dans la solution est telle que le produit de stabilité soit atteint.

Lorsque la précipitation apparaît, il est généralement admis que la concentration du complexe, C_{SCN}, soit égale à 10⁻⁷ mol L⁻¹, cela se produisant dès que la constante de formation, β, est atteinte.

Soient par ailleurs : C_{Ag}, C_{SCN} et C_{Na} les concentrations respectives des ions argent, thiocyanate et Na⁺ dans la solution.

On peut écrire : C_{SCN} = C_{Na}/C_{Ag} d'une part et C_{SCN} = C_{SCN} / βC_{Ag} d'autre part.

On note également, soit 0,5 mmol dans un volume de solution total de ~ 30 mL, soit donc à la concentration de 10⁻³ mol L⁻¹. De même, on calcule C_{Ag} = 1,2 10⁻² mol L⁻¹ dans ~ 30 mL de solution lorsque AgSCN précipite, il faut : C_{SCN} = 10⁻⁷ / 10² = 1,2 10⁻⁹ mol L⁻¹.

Surpasser la concentration de [Fe²⁺(SCN)]⁺ apparaît, soit C_{SCN} < C_{SCN} / βC_{Ag} = 10⁻⁷ / 10² (1,2 10⁻⁹) soit 5 10⁻⁹ mol L⁻¹. C'est donc bien AgSCN qui précipite alors que le complexe ne se forme. Les ions Fe²⁺ se combinent à dénudage avec les ions thiocyanate qui forment les ions argent sous ce quatrième état.

On peut alors calculer les concentrations restantes en ions argent, C'_{Ag}, et d'Alors, C'_{Ag} lorsque la séparation est possible : la constante K_{sp} doit toujours être égale à 10^{-10,7} et C_{SCN} soit alors égale à 1 10⁻⁷ mol L⁻¹. Or si C'_{Ag} = 10⁻⁷ / 5 10⁻⁹ = 2,0 10⁻² dans C'_{SCN} = 10⁻⁷ / 2,0 10⁻² = 5 10⁻⁶ mol L⁻¹.

Ce dosage en sucre peut être schématisé de la façon suivante :

$n_{Ag} = F_{Ag} \cdot C_{Ag}$	
$n_{Cl} = F_{Cl} \cdot C_{Cl}$	$n_{NO_3^-} = F_{NO_3^-} \cdot C_{NO_3^-}$

La quantité d'argent apportée est égale à la somme des quantités de chlorure et de thiocyanate apportées.

D'où :

$$C_{Ag} = (F_{Ag} \cdot C_{Ag} + F_{NO_3^-} \cdot C_{NO_3^-}) / F_{Cl}$$

Dosage par conductimétrie

Le dosage de l'argent par les ions chlorure a été mis au point par GAY-LUSSAC en 1802 pour la vérification du rôle des minéraux. La seule façon d'opérer était alors d'arrêter le fil de dosage en laissant reposer la solution de liquide à voir si une goutte supplémentaire de chlorure provoquait une précipitation (il en résultait la solution). Puis de laisser à nouveau reposer et recommencer...

La conductimétrie nous permet de déterminer le point équivalent du dosage sans avoir à gâcher la file de précipitation...

La conductivité de la solution est : $\sigma = EC/A^2n$ avec $|A| = 1$ pour tous les ions.

ion	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
A^2 (cm ² mol ⁻²)	5,01	7,63	6,19	7,14

Avant l'équivalence du dosage, les ions Ag^+ sont concentrés au fil et à manque de leur agent. Ils n'ont donc aucune incidence sur la conductivité de la solution. Les ions Cl^- sont concentrés au fil et à manque de l'introduction de la solution de nitrate d'argent. Ils sont remplacés par les ions NO_3^- , de conductivité égale sensiblement égale, cela n'a donc aucune incidence sur la conductivité de la solution : elle est à peu près constante jusqu'à ce qu'il équivaut.

Après le point équivalent, les concentrations en ions Ag^+ et NO_3^- augmentent, la conductivité de la solution augmente donc aussi.

Le volume équivalent correspond à l'intersection des deux droites représentatives de $\sigma = f(F)$.

Compléments pratiques

En guise d'introduction, on peut mettre en évidence la présence d'ions chlorure dans le sucre physiologique : on présente d'abord argent, appariement d'un précipité blanc qui recouvre à la fois les deux l'expression consacrée. Ce précipité est soluble par addition d'une solution aqueuse (concentration, 2 à 3 mmol⁻¹) d'ammonium ou de chlorure de sodium (cf. Tableau 1, 1B, p. 30 et 3C, 12).

Comme on dispose toujours en ville de tristes pratiques de rétine d'argent par le 99,9 % mais plutôt de sucre d'argent recristallisé, la solution fabriquée au paragraphe 1 du mode opératoire ne peut constituer un état primaire. Il convient donc de la doser. Comment ?¹

De même, le thiocyanate (ou malguayane) de potassium est délicieusement. Selon Mathieu, [23], il peut décomposition par la chaleur et l'on ne pourra donc pas le déchirer à l'échelle. Il convient donc de l'étudier avec la solution de rétine d'argent préalablement dosée.

Lorsque l'on ajoute une goutte de solution titrante dans le bocal de dosage, la coloration rouge sang apparaît immédiatement au niveau de la goutte mais disparaît sous l'effet de l'agitation. Il faut donc entendre que cette coloration permanente. La couleur n'est de toute pas aussi intense que la coloration rouge sang obtenue lorsque seuls les ions SCN^- et Fe^{2+} sont en présence : obtenu par la présence des principaux blancs (AgCl et AgSCN), elle semble plutôt orange.

¹ A. Table d'une solution continue des ions chlorure en quantité parfaitement connue : solution 1,010 mmol⁻¹ de chlorure d'argent dans de l'eau de prélèvement, par exemple.

Nous avons vu que le précipité de chlorure d'argent est susceptibile de se redissoudre au profit du complexe ; on agite pour l'agglomérer et éviter sa redissolution, mais il convient d'effectuer le dosage rapidement et de faire répétitive pour vérifier que les résultats sont reproductibles.

D'autre part, nous avons vu, fiche 3 D.6, p. 155, que l'ion $[Fe^{3+}(SCN)]^{2-}$ peut donner lieu à une réaction d'oxydo-réduction intense. Cela explique la décoloration qui intervient après la fin du dosage si l'on attend quelques minutes ; cela fait donc une deuxième raison pour effectuer rapidement ce dosage, en s'arrêtant dès que la coloration persiste.

Compilations culturelles

Selon Mathieu [21] les dosages par précipitation, tels que les pratiquait GAY-LUSSAC nécessitaient que « le précipité formé se dépose bien, que la liquide surmontant soit clair, afin de pouvoir constater qu'elle se douse plus de précipité par addition de la solution réagissante. Sinon, il faut trouver un moyen indicateur... ». Le procédé restait rigoureux mais nécessitait une grande habileté de la part de l'expérimentateur. D'où la recherche d'un indicateur de fin de réaction : Laval, 1853, utilisait dans ce but le précipité jaune obtenu à partir du phosphate de sodium.

Puis MÜLLER, en 1856, mettait en point la méthode qui porte son nom, et que nous employons encore aujourd'hui : l'addition de chlorure de potassium à la solution de chlorure permet de mettre en évidence la fin de la réaction puisque le chlorure d'argent ne précipite que lorsque le chlorure a fini de précipiter. Mais cette méthode suppose que l'on soit en milieu neutre : Ag_2CrO_4 est soluble en milieu acide (hâ à la condensation $2HCrO_4^{-} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$, à pH = 6,5) et à chaud.

Et c'est encore ainsi que, depuis CHARPENTIER, 1871, par addition de sel ferrique, dans le dosage de l'argent par la thiocyanate on obtient la coloration rouge du sulfocyanure ferrique quand la précipitation argentique est terminée. Notons au passage que l'auteur écrit $CyAg$ pour $AgSCN$.

Enfin, c'est en 1874 que VOLHARD met en point la méthode que nous avons mise en œuvre dans cette manipulation : il a l'idée de précipiter les ions chlorure par l'ajout d'une solution de nitrate d'argent et ensuite puis d'utiliser la méthode de CHARPENTIER pour doser un excès par une solution de thiocyanate de potassium. L'étalement de la solution de thiocyanate que nous avons réalisé au préalable procède donc de la « méthode de CHARPENTIER ».

Résumé

Dosage colorimétrique

Étalement de la solution de thiocyanate

Nous avons utilisé une solution de nitrate d'argent de titre connu (Norme II) :

Concentration de la solution de $AgNO_3$ $(0,100 \pm 0,005)$ mol L^{-1}

Nous avons dilué la solution de thiocyanate à l'aide de la solution de nitrate d'argent.

Volume de solution de $AgNO_3$ $(10,00 \pm 0,02)$ mL

Volume moyen (KSCN) $(19,7 \pm 0,1)$ mL

Concentration de la solution de KSCN $(0,051 \pm 0,001)$ mol L^{-1}

Dosage de sérum physiologique

Volume de sérum physiologique $(10,0 \pm 0,00)$ mL

Volume de solution de $AgNO_3$ $(20,0 \pm 0,00)$ mL

Concentration de la solution de $AgNO_3$ $(0,100 \pm 0,005)$ mol L^{-1}

Concentration de la solution de KSCN $(0,051 \pm 0,001)$ mol L^{-1}

Volume moyen (KSCN) $(8,9 \pm 0,1)$ mL

D'où la concentration du sérum physiologique :

$$C_0 = (P_{Ag} \cdot C_{Ag} - P_{KSCN} \cdot C_{KSCN}) / V_0 \quad \Delta C_0 = C_0 \left[\frac{\Delta P_{Ag}}{C_{Ag}} + \frac{\Delta P_{KSCN}}{V_0} + \frac{\Delta P_{KSCN}}{C_{KSCN}} + \frac{\Delta V_0}{C_0} \right]$$

$$C_{\text{Cl}} = (0,16 \pm 0,01) \text{ mol L}^{-1}$$

La masse molaire de NaCl étant de $58,447 \text{ g mol}^{-1}$, le titre massique est $t = M \cdot C_{\text{Cl}}$, soit
 $t_{\text{NaCl}} = (9,0 \pm 0,7) \text{ g L}^{-1}$ pour une concentration affichée de $9,0 \text{ g L}^{-1}$.

Questions auxquelles il faut savoir répondre :

- 1) Donner l'équation de dosage.
- 2) À quoi est dû le changement de couleur ?
- 3) Pourquoi faut-il se placer en milieu acide ?
- 4) Calculer la concentration en ion chlorure et déterminer les incertitudes de la mesure.

D- DETERMINATION DE LA DURETE D'UNE EAU

Référence : IFLM, La chimie expérimentale 1. Chimie générale, page 44, ISBN 2 10 048461 3
D. Cachan-Henequen, Des expériences de la famille acide-base, page 254, ISBN 978-2-8041-1891-4

Technique : Dosage par complexation avec le NET

Durée : 45 min

Capacité expérimentale associée :

- Déceler la présence d'un ion, choisir un témoin pertinent pour effectuer une analyse qualitative.

Compléments théoriques

L'acide dihydrogénocarbonique (acide) est utilisé depuis les débuts de la complexométrie pour déterminer la dureté de l'eau. On appelle *dureté d'une eau* la quantité d'ions calcium et magnésium qu'elle contient. En pratique, une eau minérale contient non seulement des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , mais aussi Na^+ , K^+ , voire Fe^{2+} et les anions qui assureront sa neutralité électrique, essentiellement, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

La dureté est rapportée aux seuls ions calcium et s'exprime en *degré hydrotitrimétrique* (ou *degrés hydrotitrimétrique*, TH), en France : $1^\circ \text{TH} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3 (en incluant la concentration des ions calcium, porteur de charges, présents dans l'eau analysée). Le dosage consiste à une concentration C exprimée en mol L^{-1} , et la masse molaire M_{CaCO_3} étant de 100 g mol^{-1} .

$$1^\circ \text{ TH} = CM_{\text{CaCO}_3} \cdot 1000/10 \text{ soit } 1^\circ \text{ TH} = 10^3 C \text{ mg L}^{-1}$$

On détermine la dureté temporaire liée à la présence d'ions hydrogénocarbonaté, qui disparaît par évaporation de l'eau : l'évaporation transforme les ions hydrogénocarbonaté en ions carbonaté, qui préparent sous forme de carbonate de calcium ($\text{p}K_1 = 8,4$ en cas de magnésium, $\text{p}K_2 = 4,4$). Le dosage effectué sur de l'eau qui n'a pas été portée à l'ébullition permet la détermination de la dureté sans cette précision, donc parfois dureté totale.

Le dosage effectué sur une eau portée à l'ébullition conduit à la dureté permanente, celle qui ne disparaît pas par précipitation à l'ébullition, et qui est liée à la présence d'ions chlorure, sulfaté, vinaigre (à l'état de traces ?...). La dureté temporaire est déterminée par différence entre dureté totale et dureté permanente. Liée à la présence d'ions hydrogénocarbonaté, elle peut être déterminée par un dosage acido-basique classique, d'où son expression en TAC, titre acido-basique.

Plage de valeurs du titre hydrotitrimétrique (TH) :

TH ($^\circ$)	0 à 7	7 à 15	15 à 30	30 à 40	> 40
Eau	très douce	douce	plutôt dure	dure	très dure

Page Wikipédia : Dureté de l'eau

Il s'agit d'un dosage complexométrique par EDTA entre pH 9 et 10 (tampon ammoniaqué) : on dose simultanément ces deux ions. Puis, on effectue un deuxième dosage en milieu plus basique (pH 12 à 13). À ce pH, les ions magnésium sont précipités sous forme $Mg(OH)_2$ et on dose seulement les ions calcium. Les deux fins de titrages sont visualisées par le changement de couleur d'un indicateur : le noir Eriochrome T (NET). À partir des deux volumes équivalents, on remonte à la concentration des deux ions en question.

Matériel et produits : pipette de 50 mL, érlen de 150 mL, papier pH, tubes à essais, eau minérale riche en calcium et en magnésium (ex. Badouï, Côteaux...), acide nitrique 3 mol.L⁻¹, solution d'ammoniaque 7 mol.L⁻¹, noir Eryochrome T, solution d'EDTA diluée 0,05 mol.L⁻¹, solution de soude à 3 mol.L⁻¹.

Mode opératoire	Signification
* Comme pour le dosage des ions chlore, on utilise de l'eau de Badouï décarbonatée (en milieu acide nitrique) : ne pas mettre trop d'acide nitrique.	* Il faut éviter la formation précoce de carbonates de calcium peu solubles. C'est pourquoi on utilise avec l'acide nitrique ce gâteau pur. Il faut veiller à ne pas excéder un trop grand excès d'acide nitrique car le dosage reste bas en milieu basique.
* Dosage calcium + magnésium Pipette粗ralement 50 mL d'eau de Badouï décarbonatée. On l'introduit dans un érlen de 150 mL. On ajoute une solution d'ammoniaque 7 mol.L ⁻¹ jusqu'à pH 10.	* Une partie de l'ammonium (NH ₄ ⁺) est transformé en ions ammonium (NH ₄ ⁺) et l'autre reste sous forme ammoniaque (NH ₃). On a donc obtenu un milieu tampon. L'EDTA que l'on va ajouter va libérer des ions H ⁺ et va donc abaissé le pH qui doit rester supérieur à 9.
* Ajouter un peu de noir Eriochrome T (NET). Il faut que la coloration soit assez soutenue, mais que la lumière puisse encore traverser la solution.	* Le NET est un ligand très能力强 qui complexe la plupart des ions métalliques sous forme bidentée que l'EDTA.
* Doser par la solution d'EDTA 0,05 mol.L ⁻¹ . Le volume équivalent est conservé au changement de couleur qui n'est pas très fréquent. On a préparé deux tubes à essais de comparaison, l'un qui donne la couleur au début du dosage, et l'autre qui donne la coloration bien après l'équivalence (avec d'EDTA), soit V1 le volume ; V1 est de l'ordre de 8 mL.	* La concentration en EDTA est donnée à cause de la quantité de matières à doser que l'on peut dériver grâce à l'information portée sur l'étiquette.
* Dosage calcium seul : Sur un mélange échambré de 50 mL de cette eau de Badouï décarbonatée, on ajoute de la soude 3 mol.L ⁻¹ jusqu'à pH 13 environ. On ajoute encore du NET et l'on dose par	* À pH 13, les ions Mg ²⁺ sont principalement sous forme $Mg(OH)_2$. Seuls les ions Ca ²⁺ sont alors dosés. On peut obtenir prélever la quantité de matières à doser grâce aux informations de l'étiquette.

EDTA comme chelatant, soit V2 le volume équivalent ; V2 de l'ordre de 4 ml.

Les équations mises en jeu lors de ce dosage sont :



EXPLICATION DES RÉSULTATS

La somme des concentrations est donnée par le premier dosage :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 0,01 \times V1 / 50$$

La concentration en ions calcium est donnée par le second dosage :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \times V2 / 50$$

On en tire aisément la concentration de chaque ion.

COMPLÉMENTS

- * L'EDTA possède 4acidités. On le note alors YH_2^{2-} . Le réactif que l'on achète est une solution de $\text{YH}_2^{2-} + 2\text{Na}^+$. Les 4 pK_a de HY_2^- sont tels que, à pH 10, on peut considérer qu'il est sous la forme $\text{Y}^{\text{4-}}$. Cette forme est le ligand effectif⁹.
- * Les concentrations en ions sodium et potassium se dosent par spectrophotométrie de flamme ; il faut donc disposer d'un appareillage un peu plus sophistiqué que celui couramment employé dans le cadre de ces TP.
- * Pendant toute l'addition d'EDTA, les ions calcium et magnésium non complexés par le NET sont complexes par l'EDTA. À l'approche du volume équivalent, l'EDTA déplace les complexes $\text{Ca}^{2+} - \text{NET}$ et $\text{Mg}^{2+} - \text{NET}$. Il apparaît donc la coloration du NET ibm. Ce changement est peu perceptible et il est bon de se préparer un échantillon des deux titulaires dans des tubes à essais pour savoir où on en est précisément.

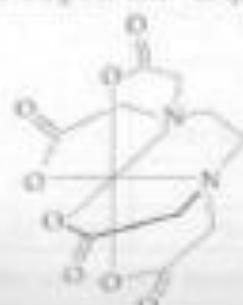
- 8 En fait, une partie importante se trouve sous la forme $\text{YH}^{\text{3-}}$ en équilibre avec la forme totalement déprotonnée $\text{Y}^{\text{4-}}$. Cette dernière est utilisée pour la formation du complexe CaY^{2-} et qui déplace l'équilibre $\text{YH}^{\text{3-}} \rightleftharpoons \text{Y}^{\text{4-}} + \text{H}^+$.

EDTA - Ethylenediamine Tetraacétique -

$(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO})_2$, soit YH_2^{2-} .

Le ligand $\text{Y}^{\text{4-}}$ est :

$(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO})_4$. C'est un ligand bidentate, c'est-à-dire qui se lie par 2 de ses atomes au cation complexé. Ces 2 atomes sont les 2 N (par les doublets libres) et les 4 O⁻ (par les chargés). Voir ci-contre la structure géométrique d'un complexe de l'EDTA.



3.3 EXEMPLES DE COMPOSITION D'EAUX MINÉRALES

Le tableau ci-après donne la composition (ue sur l'étiquette, en mg.L⁻¹) de quelques eaux minérales d'origines française et étrangère.

Eau	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	pH	SiO ₂ ⁺⁺
Auxerrois de Népi ^a	84	27	26	44	459	18	36	1,4	8		5,68	579
Arlésien ^a	165	36	8	2,5	369	14	220		<1			
Baudoin ^a	190	85	150	10	1303	40	40	1		35	6	1297
Centrale ^a	486	84	9,1	3,2	403	8,6	1187					2125
Crystalline ^a	70,6	2,1	4,4	1,6	200,0	8,0	15,3		1,0			
de Nozanne C. ^a	63	10,2	1,4	0,4	173,2	<1			2			240
Dialine ^a	162	115	131	14	1400	24	15			130		
Evian ^a	79	24	5	1	357	4,5	10		3,8	13,5	7,2	309
Figeac ^a	36,5	10,9	38,6	2,2	0		41,2	0,34	8	39	7,4	295
Gélypar ^a	555	110	14		403		1479					2583
Minerve ^a	73	36	579	44	1636	24	30				6,34	1783
Martinique ^a	7	3,9	9,7	1,1	56	5,9	3		8			
Natral ^a	38	6	28	32	213	18	4	1	8	67	8,5	518
Pariet ^a	147	3	9		369	22	33		18			
Quilnac ^a	252	100	255	52,2	1762	36,0	157,6	3,6				
Rouzataine ^a	71,6	2,2	10,5	1,8	198,5	18,5	19,5		2,0			
Sangemini ^a	327,6	16,41	17,2	3,75	1030	16,50	97,6	0,26	0,67		6,73	905
S.Benedetto ^a	44	25	7,4	1	262	2,1	8,5	0,001	5,2	16,2	7,7	233
S.Pilgrim ^a	208	55,9	43,6	2,7	219,6	78,3	349,2	0,32	0,45	9,0	7,7	1109
St Kast ^a	124	1,6	9	0,96		22	17		6,3		7,5	
St Yorre ^a	90	11	1709	132	4569	322	174	9				4478
Thalassa ^a	108	14	3	<1	350	9	13		12		7,4	342
Valvert ^a	67,6	2	1,9	0,2	204		18					201
Vaudran ^a	230	66	83	8	280		620					
Vichy Célestins ^a	10	1172	60	2999	235	138	6					
Viel ^a	202	36	3,8		402		206	0,28				
Violaine ^a	89	15	6	4	220		85					

^a données déposées. ^{**} les val. sont prises pour l'année vers 1987.

Certaines marques (en particulier les eaux italiennes) fournissent des informations supplémentaires. Par exemple, l'étiquette de la S.Péligrino précise en sus : conductibilité = 1 306 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, N < 0,1 mg.L $^{-1}$, NO $_3^-$ < 0,03 mg.L $^{-1}$, P < 0,1 mg.L $^{-1}$, Sr = 2,7, H $_2$ BO $_3$ = 1,2, Br $^-$ = 0,38, Li = 0,20.

Certaines eaux subissent un ajout de CO $_2$ pour les rendre plus pétillantes ; afin que l'eau soit gazeuse, cet ajout doit être effectué sous pression et donc, il ne peut s'agir de CO $_2$ naturellement présent à pression atmosphérique.

Eau de Quèzac annonce la présence d'ions carbonate, ce qui n'est pas possible puisque c'est une eau gazeuse, pétillante, donc contenant du CO $_2$ au-delà de la saturation. On ne peut avoir en même temps CO $_2$ et l'ion CO $^{3-}$ (ils réagissent l'un sur l'autre pour donner HCO $_3^-$; l'eau cesserait de pétiller). Il faut se méfier de la façon dont les informations chimiques sont portées sur ces étiquettes ; leurs auteurs ne sont pas tenus à la façon de présenter qui est celle de l'enseignement actuel de la chimie.

Questions auxquelles il faut savoir répondre :

- 1) Qu'est ce que la dureté d'une eau ?
- 2) Donner les équations des 2 dosages.
- 3) À quoi sert le NET ?
- 4) Pourquoi le premier dosage doit se faire à pH = 10 ?
- 5) Pourquoi le second dosage se fait à pH = 13 ?
- 6) Calculer les concentrations en ions calcium et magnésium ainsi que la dureté de l'eau étudiée.

Complexe logiciel

mercredi 9 avril 2025 13:15



TP_13_crist
allo_inorg...

École Normale Supérieure de Lyon
Préparation à l'Agrégation de Physique

Année 2024-2025
Fegeron Thibault

TRAVAUX PRATIQUES Synthèses inorganiques , cristallographie, logiciels

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux thèmes suivants :

- LC 18 Solides cristallins (CPGE)
- LC 6 Chimie analytique quantitative et titration (Lycée)
- LC 4 Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)
- LC 21 Solubilité (CPGE)
- LC 22 Diagramme potentiel-pH (CPGE)

Expériences

Seule l'expérience LA ou LB sera réalisée.

I- SYNTHÈSE DE COMPLEXES

LA Synthèse du sulfat de tétracannanacuivre (II) hydraté $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$

LB Équilibres entre deux complexes de cobalt (Foxot p 292)

II- HYDROMETALLURGIE DU ZINC (BUP 770 p 79)

III- UTILISATION DE LOGICIELS

III.A - Cristallographie

III.B - Dosages : utilisation de dérivesqueux et Chimipas

III.C - Tracé d'un diagramme potentiel-pH

III.D - Traitement d'incertitudes : Utilisation du logiciel GUM-MC

Protocoles

1A. Synthèse du sulfat de tétraamminecobre (II) hydraté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sur phase aqueuse, addition d'une solution d'ammoniac sur une solution de sulfat de cuivre dissous à la formation d'un complexe : l'ion tétraamminecobre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Il précipite en présence des ions sulfatate SO_4^{2-} et peut ensuite être isolé par filtration.

Capacités expérimentales associées :

Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire un espèce-châtaigne sulfatée dissoute dans l'eau.

Comparer la solubilité d'une espèce sulfatée dans différents solvants (perte ou non séchage).
Garder ou non une partie du protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'absorption par spectroscopie UV-vis.

Protocole expérimental :

1. Dans un récipient, dissoudre 2,0 g de sulfat de cuivre perchloraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau distillée.

2. Ajouter ensuite, sous la fritte et en agitant, 25 mL d'une solution d'ammoniac à approximativement 2 mol L^{-1} , jusqu'à disparition totale du précipité d'hydroxyde de cuivre (II) formé au début de l'addition d'ammoniac.

3. Refroidir la solution dans un bain eau-glace, puis ajouter 15 mL d'éthanol à 96% : un précipité se forme immédiatement.

4. Laisser refroidir le mélange dans un bain eau-glace.

5. Lorsque les cristaux sont formés, filtrer le mélange sur un filtre (fuchsite) puis laver les cristaux à l'éthanol pur à l'aide d'ethyleps. A partir du solide synthétisé, une solution, couleur bleu-vert, de complexe tétraamminecobre (II) à la concentration $C = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ est préparée par dissolution du solide dans la solution d'ammoniac à 2 mol L^{-1} . On trace le spectre d'absorption du complexe :

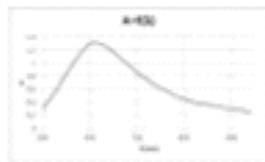


Figure 1 : Spectre de complexe tétraamminecobre (II).

Quelques :

1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

2. Calculer les quantités de molécules des réactifs introduits. Construire un tableau d'avancement.

5

Quel est le solvatif limitant ?

3. Expliquer, puis calculer le coûtement de cette synthèse.

4. Quel est le rôle de l'alcool d'éthanol ? Pourquoi utilise-t-on un bain eau-glace ?

5. Quels sont les avantages d'une filtration de choc pour préparer rapidement par rapport à une filtration simple ?

6. Décrire le protocole expérimental permettant de préparer une solution aqueuse homogène à partir d'un solide préalablement synthétisé.

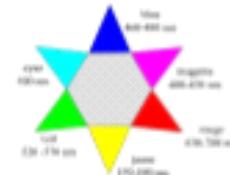
7. Décrire le protocole expérimental permettant de tracer le spectre ci-dessous.

8. La couleur du complexe-sulfate est-elle cohérente avec l'allure du spectre d'absorption ?

Données :

• Masse moléculaire g mol^{-1} : $\text{H}_2\text{O} = 18,0$; $\text{Mg(OH)}_2 = 54,0$; $\text{Mg(OH)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 222,2$; $\text{MgSO}_4 = 146,0$

• Coefficients d'extinction :



Remarques : De peut utiliser ce complexe pour l'analyse de la teneur en citrate d'une eau (http://www.jeulin.fr/Document/public/JEUL/PC/BOC/19/PC_19.pdf). Vous pouvez donc aller plus loin que ce qui est fait sur l'expérience classe 11 et demander de faire une gamme-tâche également très complète.

II.8 Équilibres entre deux complexes de cobalt

Un million d'heures le long-métal peuvent entraîner sous deux formes : un complexe hydraté de géométrie octaédrique $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (vert) et un complexe hexaéthylène $[Co(Ph_3)_6]^{2+}$ (bleu) qui sont en équilibre en solution. Les deux complexes ont des couleurs différentes (respectivement bleue et rouge en solution) ce qui permet d'identifier facilement la forme présente dans l'eau.

La réaction de déshydratation est exothermique ($\Delta H^\circ = -92.7 \text{ kJ/mol}^2$) elle est favorisée à température élevée et se déroule au changement de couleur de la solution en fonction de la température.



Capacités expérimentales associées :

Mettre en œuvre une démarche expérimentale mettant en jeu des effets thermiques d'une transformation chimique.

Prérequis :

Attention : le chlorure de cobalt est un CMII : prendre les mesures de sécurité expérimentales associées (gants, lunettes).

- Dans un récipient de 100 mL introduire :

- 30 mL d'eau
- 40 mL d'acétone
- 1,19 g de chlorure de cobalt hexahydraté

- Répartir cette solution dans 2 tubes à essai. Plonger un tube dans la glace, un autre dans un bain marqué d'eau chaude à environ 60 °C (attention à ne pas chauffer trop pour éviter des projections d'acétone chaud). Laisser le deuxième à température ambiante.

- Comparer les couleurs des trois solutions.

Informations : On peut enregistrer une réaction IR-VIS des trois solutions entre 400 et 600 nm pour être un peu plus quantitative. Il faut alors prélever suffisamment rapidement pour éviter un effet des variations à température ambiante lors de la mesure.

Un traitement quantitatif est proposé dans le RPP suivant :

J. Pless, B. Gauthier, A. Dassine, Y. Blanquet, L. Pélissé et S. Béchard-Roussel, "Thermodynamique des complexes de cobalt(II)" Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, t.11, n° 999, p.1221-1232, dec 2017.

Quelques questions :

1. Jusqu'à quel point l'enthalpie de réaction de la réaction de déshydratation décrit-elle l'évolution de la couleur le long-métal en fonction de la température ?

2. À quelle transition est due la couleur des solutions ?

3. Expliquer alors la différence de couleurs entre les deux complexes en solution.

II. Hydrométaux du zinc

L'oxide se place aujourd'hui au troisième rang des minéraux non ferreux. Malgré son ancien, le minerai de zinc a longtemps contribué à la fabrication d'alliages de bronze et de laiton, avant d'être employé pour ses propriétés protectrices, puis ensuite dans la réalisation de batteries, peintures et matières plastiques. Avec le développement de l'autoroute, il a été utilisé après guerre pour la galvanisation des extrémités. Aujourd'hui, l'hydrométaux du zinc continue à favoriser l'augmentation de la consommation en zinc (transport, infrastructure, bâtiment, équipement industriel), grandement apprécié pour ses propriétés chimiques, notamment son caractère fortement réducteur.

Le zinc est extrait sous forme de sulfure (ZnS), il subit ensuite une étape de griffage pour isoler le métal fondue (ZnO). Dans la grande majorité des cas (90 %) le zinc pur est obtenu par hydrométaux à partir du minerai oxydé. Ce sont ces étapes qui vont être réalisées dans la suite.

Pour des compléments beaucoup plus précis sur les procédés industriels, et des informations de culture générale je vous conseille de regarder l'hémisphère (version mise à jour du RPP donc est bien à l'heure actuelle) <https://open.hemisphère.fr/mci/> (site très utile pour toute donnée industrielle), ainsi que le document de l'ingénieur MG270 v2.

Par rapport au RPP, le protocole est légèrement modifié pour faciliter certains aspects et pour des raisons de sécurité.

Capacités expérimentales associées :

Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire effectivement des ions d'un mélange par précipitation.

Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique solide dissoute dans l'eau.

Capacité expérimentale : mettre en œuvre un protocole pour étudier l'influence du pH et de la température sur la solubilité d'une espèce chimique.

Illustrer un processus de recyclage, de recyclage, de séparation en plusieurs étapes.

Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiels-pH.

Réaliser une élution et activer la partie des électrolyses.

Identifier les produits formés lors d'un passage forcé d'un courant dans un électrolyseur. Relier la force, l'intensité du courant et les quantités de matière de produit formé.

B.1 Extraction acide

Nous allons ainsi réaliser la liaison d'un « zirconium » de calcium dans le fer (les zirconium contenant peu de fer sont plus solubles et ne réagissent pas avec l'acide et sont solubles dans l'eau). La solubilité des oxydes étant faibles et très rapidement lente dans les remplissements (sauf pour les sels de sulfure et de phosphate).

La calamine va être rencontrée en ajoutant à un récipient de 250 mL :

ZnO, 7 H₂O : 1 g

Fe₂O₃, 6 H₂O : 1 g (remplace l'oxyde de fer trop peu soluble dans ces conditions)

CaSO₄, 2 H₂O : 1 g (peut être remplacé par CaO dans la solubilité de l'oxyde de calvane n'est pas soluble)

Sable de fontainebleau : 200 mg (optionnel)

On ajoute environ 20 mL de H₂O₂ à 2 mol/L. L'oxydation est agitée. Le manganate est alors filtré sur papier filtre. La silice (ici sous forme de sable), ainsi que le les hydroxydes insolubles sont éliminés. La solution à la couleur bleue-vert principalement due aux ions de Cu²⁺.

II.2 Préparation du fer

Test caractéristique

La présence, dans la solution, des ions fer (III) peut être mise en évidence, à l'aide d'un thiocyanate (la réaction d'un complexe rouge). Pour cela prélever environ 0,5 mL de la solution et les mettre dans un tube un peu. Ajouter alors quelques gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium.

Préparation du fer

A la solution obtenue après lavation, on ajoute environ 100 mL d'eau puis 1,75 g de sulfat d'ammonium, agiter jusqu'à dissolution.

En mesurant le pH, ajoutant de la soude concentrée jusqu'à pH = 4,5 – 5. (Industriellement, l'augmentation du pH est réalisée par ajout de calcaire, c'est possible de la faire ici par ajout de ZnO (ou moins 2 g) mais on ajoute alors des insolubles à une solution déjà difficile à filtrer). Dans tous les cas il ne faut pas dépasser un pH de 5 pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc. Si au-delà de l'acide sulfurique à 1 mol/L, pour maintenir le pH à la forme calcaire, un précipité noir-rouge de zincite (Zn₂[Fe²⁺]₃(OH)₄[SO₄]₂) apparaît.

Sur filtre, recouvrir le papier filtre avec la no-couche de cétille (épaisseur 4-5 mm), transer la solution en passant sur un entonnoir d'eau. Filtrer alors la suspension préalable. Le filtre est débordé, prévoir par ajout de petites volumes d'eau jusqu'à filtrer si besoin. Après filtration, la janteuse est éliminée, la solution obtenu est mise. Prélever environ 0,5 mL de la solution et les mettre dans un tube un peu. Ajouter alors quelques gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium. Comparer alors la couleur avec le tube précédent et conclure sur l'efficacité de la précipitation du fer.

II.3 Décoloration : élimination du cuivre

Test caractéristique

→ La présence des ions Cu²⁺, caractérisée par la couleur bleue de la solution, peut également être mise en évidence, dans un tube à essai, à l'aide d'acide HCl . Sur un prélevement de quelques mL de solution, verser quelques gouttes d'une solution de KI. La réaction suivante se lit bien :



La présence de Cu est caractérisée par l'apparition de la couleur brune du diiode (qui est prélevé dans un deuxième tube une coloration bleue) et la formation d'un précipité blanc d'halure de cuivre (I). Celui qui est prélevé du diiode et des ions Cu²⁺, apparaît vert-jaune.

→ Si ce pour mettre en évidence la présence des ions Cu²⁺, on peut aussi ajouter, au prélevement de solution, quelques gouttes de solution concentrée de Na₂O₂. Il se forment immédiatement un précipité blanc de Cu(OH)₂ et un complexe bleu, caractéristique des ions Cu²⁺ (cf. manipulation II.1).

Décoloration

Après élimation des ions fer (III), ajouter environ 0,2 g de zinc en poudre. Après quelques secondes d'agitation, filtrez. La coloration bleue de la solution disparaît. Les tests précédents montrent l'absence des ions Cu²⁺.

II.4 Electrolyse : atténuation du zinc par

Avant électrolyse, la présence, dans la solution, des ions Zn²⁺ peut être mise en évidence, sur sa prélevement dans un tube à essai, en ajoutant une solution diluée de NaOH. Il se forme un précipité de Zn(OH)₂, blanc, soluble, par formation d'un complexe, dans un excès de NaOH. L'électrolyse de la solution purifiée est réalisée sous une cathode en aluminium et une anode en plomb selon le schéma représenté sur la Figure 2. Prend la cathode avant l'électrolyse. On choisit un courant de fonctionnement de environ 200 mA.



Figure 2 : Schéma type de la solution de Zn²⁺.

On observe un dégagement gazeux à l'anode (d'hydrogène) et le dépôt de zinc à la cathode. Ce dernier est difficilement visible en cours d'électrolyse. Il faut plusieurs dizaines de minutes pour constater visuellement la formation de ce dépôt. Après électrolyse, qui peut atteindre la quantité de zinc déposé pour durer plusieurs heures, rincer l'électrode à l'eau puis l'assécher. Après séchage rapide dans une frite, le zinc formé peut être pesé.

Eq : À quoi électrolyser, la solution peut-être recyclée en début d'expérience pour dissoudre la caline. En ajout de solution d'acide sulfurique, 2 mol/L, sans perdre nécessaire pour obtenir une solution de dissolution possédant un pH de départ adapté (0,5 à 1).

Questions

1. Rédiger le diagramme II-pH, expliquer l'utilité de ce mettre en milieu acide pour la dissolution de la caline.

2. Rédiger le diagramme II-pH expliquer pourquoi on ne place le pH = 4,5 pour la précipitation du fer.

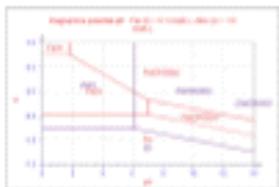
3. Quel complexe se forme lors du test caractéristique du fer.

4. Que se passe-t-il lors de la décoloration ?

5. Calculer le rendement total d'extraction du zinc.

Bon à savoir

Diagramme E-pH superposé du Zinc et du Fer



$$E_{Zn^{2+}/Zn}^{\text{std}} = 0,34 \text{ V vs. ENR} ; E_{Fe^{2+}/Fe}^{\text{std}} = -0,76 \text{ V vs. ENR}$$

$M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g/mol}$

III- UTILISATION DE LOGICIELS

III.A - Cristallographie

Étude cristalline à l'aide du logiciel ChimeSoft.

Capsule expérimentale associée :

Utiliser ce logiciel pour visualiser des molécules et déterminer des paramètres géométriques.

III.A.1 - Limites

- Le modèle du cristal parfait est un modèle... en réalité, il existe de nombreux types de défauts (1D, 2D, 3D) qui viennent rompre la périodicité du cristal.
- De plus, la modélisation en classe préparatoire repose sur le modèle des sphères dures... en pratique, il y a un mélange des différents types de liaisons qui peut rendre difficile la définition d'un réseau atomique. Cela peut compliquer les différentes corrélations entre structure microscopique et observation macroscopiques.

Un cristal parfait correspond à un assemblage parfaitement ordonné d'une maille qui peut avoir différentes formes mais est toujours basé sur un objet à faces parallelogadiédriques.

Il existe au total 7 mailles dans l'espace, et 4 types de réseaux. L'ensemble des possibilités correspond à ce que l'on appelle les réseaux de Bravais, qui sont au nombre de 14.

III.A.2 - Protocole

Etude de la maille FCC

La maille FCC correspond à un empilage de sphères dans lequel il y a trois types d'emplacements de places.

Maille

- Donner ChimeSoft échelle dans > Simulation > Cristallographie >
- Écriture, cliquer sur > Collection > pair [00] Réseaux de Bravais > Modèle cristallographique centré
- Choisir 1 translation selon x, y etc.
- Observez les liaisons entre atomes et en déduire une relation entre le passepartout de maille ($a = b = c$) et le moyen de distance ($\sqrt{2} = 4r$).

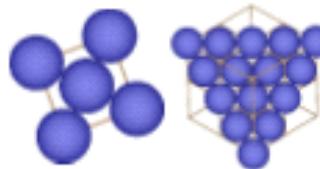


Figure 3 : À gauche, rangement des atomes dans une maille fondamentale. À droite, plan d'emplacement.

- Réfléchir cette relation en allant dans « Simulation > Simulation étendue ». Dans l'onglet « Résultat », il y a la valeur de a et dans l'onglet « Matériel » la valeur du rayon correspondant.

Sur planchet

- Pour visualiser les emplacements d'atomes, tracer 2 mailles dans toutes les directions (paramètres solo x, y et z).
- Touver puis cliquer sur « Options > en haut à droite ».
- Choisir $x + y + z = 2 \rightarrow$ tracer et valider. Cela permet de voir un plan complet (n pas 1).
- Il est aussi possible de choisir « Filtrer > pour tracer ce plan et ceux qui sont au dessus, l'option « Colorier pour $x + y + z = 1$ et $x + y + z = 0$ permet de mieux distinguer les différents types de plan. On peut alors voir que l'atome violet est néanmoins à moins des atomes bleus.

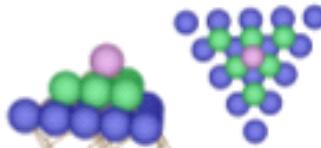


Figure 4 : Les trois types de plans de l'empilement hexagonal de type HCP. à droite, le motif des carbones a été réduit à 75 %.

With Afin de mieux visualiser l'emplacement des atomes nous pouvons réduire la taille des atomes représentants : clic droit en dehors de la maille > Affichage > Rayon représentatif à 5 % et enlever le contour de la maille > clic droit > Affichage > Contour de la maille > non représenter.

Géométrie, compacité, masse volumique

- Pour voir la cocondensée, il est possible de faire sur clic droit sur un atome au centre des atomes représentants « Volants de l'atome ».
- Dans la fenêtre qui apparaît, il est alors possible de cacher tous les atomes plus proches vers soi (99,7 %) et d'étoffer tous les autres (Figure 5).

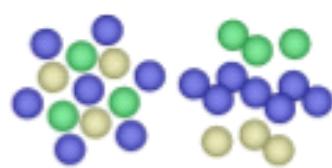


Figure 5 : Géolocalisation d'un atome dans la maille CPC. On peut voir tout sur les grappes de 3 atomes au centre et sur d'autre il y a plus ou moins trois de 50% de leur taille et à l'aire.

- Pour la compacité, il est possible de calculer la valeur théorique et la comparer à la valeur donnée par le logiciel [Simulation, Simulation étendue > Compacité].

11

- Il est maintenant possible d'avoir une structure réelle (Simulation > Collection > 02_Cubeque face-centré > Fer [param])
- Sur cette structure, on peut calculer la masse volumique théorique et la comparer à la masse volumique du cristal réel (je garde, noter la valeur de la compacité qui n'est pas égale à la valeur théorique).
- Il est possible d'avoir une structure où non compacte : Ouvrir le « modèle carbonisé » pour voir que la compacité n'est à la rigueur de 49 %.

Sites octa et tétraédrique

- Revenir à la maille réelle et cocher « Affichage des sites tétraédriques ».
- Faire un clic droit : Sites > Mettre un site tétraédrique puis Sites > Trouver et activer les différentes options pour caractériser le site.

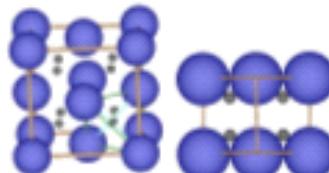


Figure 6 : Représentation d'un site tétraédrique et projection dans le plan de la grande diagonale de celle ($\alpha + \beta = 12$), le rayon des sphères à 50% de leur taille et donc en dehors de la maille. Affichage > Rayon représentatif à 75 %.

- Il est alors possible de retrouver la taille d'un site tétraédrique avec la condition correspondante : $\frac{r_0}{4} = r_T + r'$
- La même opération pour les sites octaédriques permet de trouver : $2 \cdot (r_B + r') = r$

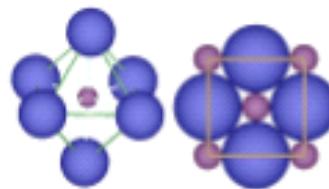


Figure 7 : Représentation d'un site octaédrique et projection dans le plan d'une face ($\alpha = 8$, $\beta = 12$).

- Il est alors possible de regarder où peut se mettre un atome-de-carbone dans la réseaux pour faire de la forme (base d'un acide).

Autres types de mailles

Il est possible de regarder la maille du fer à pour laquelle les sites tétraédriques et octaédriques sont déformés.

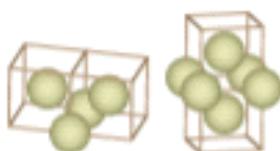


Figure 8 : Deux modèles de mailles cristallines de fer.

On peut également prendre des structures plus complexes (carbone, alliage, cristal ionique) pour voir les mailles et structures.

Une autre possibilité est de marquer les positions d'insertion d'un atome de carbone pour faire un alliage (acier). Composer le fer à [carbone neutre] et le fer à [carbone positif], regarder une maille hexagonale qui correspond à un empilement compact avec seulement deux types de places (le graphite n'est pas dans mais est une structure non compacte).

B1.4.2 Disponibilité du logiciel

Le logiciel Chem3D est gratuit et disponible ici :

<https://www.cambridge.org/core/services/AutoLaunch/83a9a>

Cependant, il est possible de l'installer que sur des versions antérieures à windows 10. Siens la version installée peut se copier directement sur son ordinateur quelque soit le système, une version installée se trouve sur la partie des études.

B1.5 Usages : utilisation de dosimètres

Le logiciel <http://www.acidsoft.com/Chem3DPro/> dosimètre est gratuit et multiplateforme.

Capacités expérimentales associées :

Utiliser un diagramme de distribution des espèces pour exploiter une courbe de titrage impliquant un polyacide ou un polybase.

Savoir et connaître un protocole de titrage basé d'espèces colorées.

Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.

B1.5.1 Protocole

- Ouvrir le logiciel ;
- Dans l'éditeur, changer le volume pour 100 mL, cliquer sur recherche une espèce (par identifier ou synonyme) = "amorphe" cliquer sur actif amorphe introduire 0.113 g.

Attention, le logiciel travaille en concentration, donc si vous changez le volume, il faut faire ce qui précise et recommencer car la concentration n'aura pas changé.

- Pesser à l'urette, changer le volume initial pour 20 mL ;
- Ajouter de la soude (par formule brute = NaOH) dire que la soude sera à 0.1 mol.L⁻¹ ;
- Valider et passer au recouvrement, ici il faut faire attention à ne pas trop prendre d'espèce (0.17 par exemple) ;
- Valider et passer aux constantes de réaction. Il est alors possible d'avoir quelques valeurs thermodynamiques intéressantes :
- Valider et lancer les calculs ;
- Choisir les courbes à tracer ;
- Définir la granulé et abcisse : choisir le volume V ;
- Ajouter une granulé en solutante : pH jusqu'à lire les points ;
- Ajouter une granulé en carbonaté : concentration proton et toutes les espèces dérivées de l'acide aquatique, pour un exploit, choisir l'échelle droite +
- Il est ensuite possible de faire un rapport en pdf pour obtenir le résultat suivant.

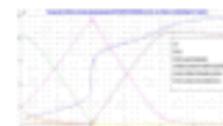


Figure 9 : Titrage d'une solution d'amorphe par une solution de soude. Malheureusement, le titrage d'une solution de chlorure de sodium à 0.1 M par une solution de nitrate d'argent 0.05 M mal fait car il n'est pas assez précis et prédictif (pdf tiré de EC5).

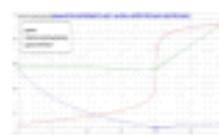


Figure 10 : Titration d'amorphe dans un titrimateur, montrant la tension d'oxygène dissous dans l'eau et la tension d'oxygène dans l'eau.

B1.5.2 Chimplot

Chimplot peut également être utilisé pour simuler des titrages. Il faut aller dans Simulation > Chimie des réactions > Titrage.

III.C Tracé d'un diagramme potentiel-pH

Capacité expérimentale associée :
Mettre en œuvre des réactions d'oxyde-réduction et s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

III.C.1 Chaque fois

Toujours avec... Chimplot, il faut aller dans :

- Simulation > Génère des solutions > Potentiel-pH ;
- Simulation Potentielle > Accéder au système réaction > Fer > Prendre une concentration atmosphérique veillée > Ajouter le système > Valider > Touche



Figure 11 : Deux diagrammes potentiels pour une même concentration de titrage urinaire.

Il est possible de déplacer les légendes en mode vecteuriel, choisir la convention de tracé ou la police dans « Options de calcul », avoir l'édition des données dans « Résultats » et avoir le diagramme avant ou après clémation. De même, on peut superposer différents diagrammes potentiel-pH pour les comparer entre eux. Il est également possible d'inclure certaines formules thermodynamiques dans l'onglet Simulation étudiée.

III.D Traitement d'incertitudes : Utilisation du logiciel GUM-MC

Capacité expérimentale associée :
Exploiter les incertitudes-types

Pratique

Vous pouvez trouver le logiciel sur [https://open-source.lalnouvelles.academie.fr/ressources/logiciels/](https://open-source.lalnouvelle.academie.fr/ressources/logiciels/)

Le logiciel vous permet de combiner des incertitudes de type B [sur des mesures uniques] ou de type A [sur des mesures répétées].

L'utilisation du logiciel est assez intuitive, il suffit de suivre les étapes par étape, par étape.

Après avoir exprimé l'expression de la valeur calculée vous aurez à donner les incertitudes sur les grandeurs d'entrée.

Par exemple, considérons une relation de titrage simple :

$$C_{titr} = C_1 \times \frac{V_0}{V_{titr}}$$

On considère que la solution titrante est une solution commerciale à 1,0 mol/L et que sa concentration est connue sans incertitude. La valeur de fin de titrage est obtenue en faisant 5 titres de titrage, on obtient les valeurs résumées dans le tableau ci-dessous. Pour le volume prélevé $V_{titr} = 10,0 \text{ mL}$, on considère une distribution triangulaire avec intervalle type de 0,1 mL.

titre	V_{titr} (mL)
1	9,5
2	9,6
3	9,4
4	9,6
5	9,6

La force du logiciel est dans l'étape suivante, en effet on peut alors visualiser la contribution des différentes sources d'incertitudes (Figure 12) ce qui nous permet de libérer de l'optimisation éventuelle du protocole.



Figure 12 : Visualisation de la contribution d'un affilanteur incertain sur le résultat.
Dans l'intervalle de confiance vous pouvez visualiser le résultat principal en fonction des différents taux de confiance.

Spectroscopie

mercredi 9 avril 2025 13:16



spectro1

TPs de chimie générale : Spectroscopie UV-visible, couleurs et catalyse

Table des matières

Avant-Propos	3
1 Dosage d'une substance chimique colorée en solution, étude du Dakin®	4
2 Etude cinétique par UV-visible- oxydation d'un chromophore : l'erythrosine B	8
3 Observation et caractérisation d'un catalyseur	10
4 Observation de la catalyse de la décomposition de l'eau oxygénée	14
5 Mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de saccharose	16
6 Compléments	177

Avant-Propos

L'objectif principal de ce TP est de maîtriser la technique de spectroscopie UV-visible et de connaître les principales applications de cette technique en sciences. La plupart des applications ont pour base commune la loi de Beer-Lambert. Cette dernière permet de relier l'absorbance à la concentration des espèces présentes en solution selon l'équation :

$$A(\lambda) = \sum_i c_i^l \epsilon_i l$$

avec :

i l'indice sur toutes les espèces chimiques en solution. En pratique, la plupart (dont le solvant) n'absorberont pas et donc leur ϵ correspondant sera nul.

c_i le coefficient d'extinction molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Il dépend de l'espèce considérée et de la longueur d'onde.

l la longueur de la cuve utilisée pour la mesure, en cm.

c_i la concentration molaire de l'espèce i, en mol.L^{-1} .

Notez que les unités doivent être cohérentes, notamment entre les cm et les m. Attention aux erreurs.

Applications :

- Caractérisations d'une espèce : détermination de son spectre d'absorption et mesure de son coefficient d'extinction molaire.
- Influence de ces propriétés physicochimique à la structure de la molécule (formule chimique, état de protonation) et à son environnement de solvatation.
- Dosage d'un colorant dans une solution par droite d'étalement.
- Utilisateur comme indicateur coloré dans protocoles de titration.
- Cinétique : détermination d'un ordre partiel de réaction impliquant un changement de spectre UV-visible.

1 Dosage d'une substance chimique colorée en solution, étude du Dakin®

1.1 Introduction et objectifs

La manipulation est extraite du D. Cochon-Hemillat. Des expériences de la famille Réduox. 2^e Ed. De Boek. 2011, pp 393-399. L'expérience y est très bien expliquée.

Elle présente plusieurs intérêts : d'une part, par son application sur un produit du quotidien, trouvable dans n'importe quelle pharmacie, d'un principe de titrage d'un composant d'un mélange par réalisation de droites étoiles.

D'autre part, par la nature un peu particulière des transitions électroniques à l'origine de l'absorption, très différentes des colorants organiques et composés de coordination étudiés ci-après.

Enfin, car elle permet d'aborder les notions des gammes de concentrations de soluté et d'absorbance mesurables par spectroscopie UV-visible.

Capacités expérimentales mobilisées : Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'étalonnage par spectrophotométrie, réaliser une gamme étoile par dilution, Mettre en œuvre un protocole expérimental pour identifier et doser par étalonnage un colorant

1.2 Quelques mots sur le Dakin



La liqueur de Dakin (aussi appelée eau de Dakin) est une solution possédant des propriétés antiseptiques découverte lors de la première guerre mondiale par le chimiste britannique Henry Dakin et le chirurgien français Alexis Carrel, dans le cadre de ses travaux sur le traitement et l'asepsie des plaies de guerre.

Elle est de fait toujours utilisée pour le lavage et la désinfection des plaies ouvertes de la peau et des muqueuses, et présente sur d'autres désinfectants (Bétadine par exemple) l'avantage de ne pas laisser de sensation d'irritation.

La couleur de la solution est rose, cependant, à la différence de l'éosine, elle ne laisse pas de coloration après application sur la peau.

L'eau de Dakin est composée à base d'hypochlorite de sodium (NaClO), en solution aqueuse, à 0,5 % de chlore actif (il s'agit donc tout simplement d'eau de Javel diluée) qui procure donc à cette solution l'essentiel de ses propriétés antiseptiques.

Le permanganate de potassium (KMnO_4) sert à stabiliser la solution ; il faut cependant la conserver à l'abri de la lumière pour ralentir sa décomposition, cette dernière étant rapide : l'eau de Dakin n'est plus active environ 7 jours après ouverture du flacon.

L'étiquette d'un flacon d'eau de Dakin acheté dans le commerce indique que la masse de permanganate de potassium ajouté est de l'ordre de 0,01 g/l..

On se propose de vérifier la concentration de l'eau de Dakin en procédant à un dosage colorimétrique par étalonnage (Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique en comparant une grandeur physique caractéristique de la solution, ici l'absorbance, à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalon ; la détermination de la concentration se fait alors par la lecture

sur le graphe de la courbe d'étalonnage.

Travaux pratiques de spectroscopie		Etalonnage du titrage KMnO4		Titration d'un titrant	
Objectif	Méthode	Matériel	Procédure	Résultat	Notes
Dosage par spectrophotométrie d'une solution	Dosage par spectrophotométrie d'une solution	Titre du titrant : - Donner un produit utilisable dans la spectroscopie.	- Dosage - Spectrophotométrie - Concentration	Donnée au spectrophotomètre : - Valeur de l'absorbance à 520 nm - Valeur de l'absorbance à 420 nm - Valeur de l'absorbance à 350 nm - Valeur de l'absorbance à 250 nm - Valeur de l'absorbance à 200 nm	Titrage du titrant : - Titrage du titrant avec KMnO4 et fer sulfuret de fer (FeSO4) - KMnO4, permanganate de potassium, solution à 1.5 10 ⁻² mol.L ⁻¹ (0.011 g.L ⁻¹)
		Procédure		Résultat	
La solution du titrant contient 0.011 g.L ⁻¹ soit 1.5 10 ⁻² mol.L ⁻¹ d'acide permanganate, cette concentration est trop faible pour que l'on puisse mesurer un titre colorimétrique. On effectue donc le titrage par spectrophotométrie.					
		Notes			
		a) Préparation d'une solution à 1.5 10 ⁻² mol.L ⁻¹ de permanganate de potassium			
		Titration sous conditions normales à 1.5 10 ⁻² mol.L ⁻¹ de permanganate de potassium et le dosage à l'aide d'une solution de sulfite ferrique (FeSO4) (0.011 g.L ⁻¹)			
		b) Préparation de la gamme de solutions de concentrations connues			
		Titration par dilution de la solution titrée, diverses dilutions de KMnO4, de concentrations connues. Mesures d'absorbances en fonction de la longueur d'onde, 4000 - 600 nm et vérification par un règle d'absorption à 520 nm (longueur de longueur d'onde) utilisée pour cette titre titre titration de l'acide titrant. Si une gamme d'absorbances de spectre au plateau de spectrophotomètre sera en fait celle d'un extrait d'un titre de titrage à longueur d'onde correspondante p. ex. 520 nm (absorbance permanganate p. ex. 0.5).			
		c) Mesure d'absorbances en fonction de la longueur d'onde, 4000 - 600 nm et vérification par un règle d'absorption à 520 nm (longueur de longueur d'onde) utilisée pour cette titre titre titration de l'acide titrant. Si une gamme d'absorbances de spectre au plateau de spectrophotomètre sera en fait celle d'un extrait d'un titre de titrage à longueur d'onde correspondante p. ex. 520 nm (absorbance permanganate p. ex. 0.5).			

1.3 Questions à résoudre

Points théoriques

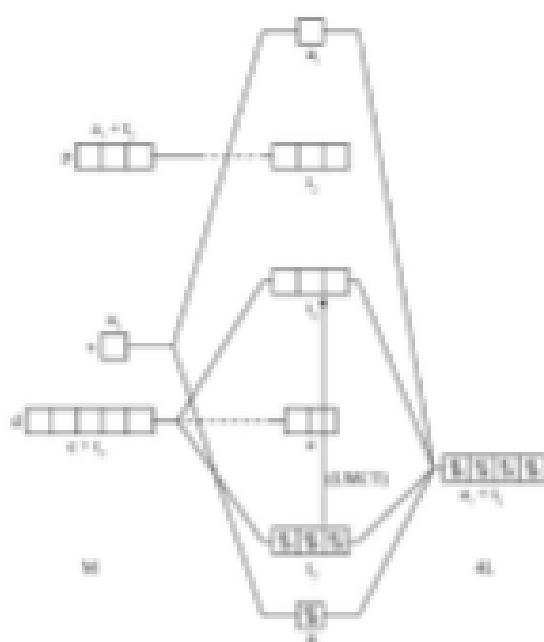
1/ quelles sont les conditions à remplir pour pouvoir réaliser un dosage par étalonnage d'une solution colorée. **Réaction totale ($r \geq 0.95$), rapide et unique**

2/ Pourquoi est-il généralement préférable de travailler pour une mesure spectroscopique avec des solutions de concentration molaire inférieure à 10^{-2} mol.L⁻¹? **éviter la saturation du spectrophotomètre, domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert applicable jusqu'à des absorbances telles que $A \leq 1$**

3/ Après avoir cherché la structure chimique et le diagramme orbitalaire de KMnO₄, expliquer l'origine des transitions responsables de l'absorption visiblement intense dans la visible des solutions contenant KMnO₄.

KMnO₄, structure tétraédrique d'où l'éclatement des orbitales t₂ et e.

Transition de type transfert de charge ligand to métal (Ligand to Metal Charge Transfer LMCT)

Molecular orbital diagram of MnO_4^- 

8 électrons des ligands O^{2-} et aucun électron du métal car tout ion Mn^{2+}

Structure électronique : $\text{Mn} : [Ar]3d^54s^2$ donc $\text{Mn}^{2+} : [Ar]3d^5$

Réultats expérimentaux

1/ Avec l'échelle de teinte, estimer le coefficient d'absorption molaire du permanganate de potassium.

Il faut préparer solution mère + solution filtre et enregistrer le spectre UV-visible d'une des solutions, chercher A_{max} puis tracer $A = f(C)$, fonction linéaire dont la pente vaut ϵ_f^1

On doit trouver une valeur proche de $\epsilon_{\text{permanganate}}^{A_{\text{max}} \text{ rosse}} = 2,50 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

2/ En déduire la concentration de la solution de Dakin en ions permanganate, et exprimer l'écart par rapport à la composition attendue.

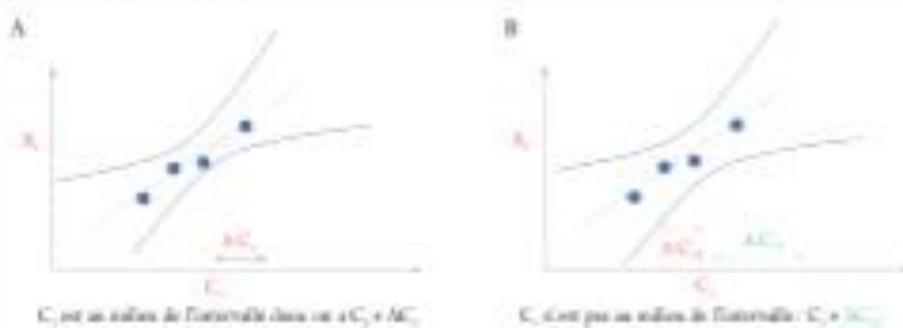
On fait une mesure de l'absorbance pour la solution de Dakin, on rajoute le point sur la droite d'étalonnage pour en déduire la concentration en ions permanganate par lecture graphique. On doit ensuite convertir cette concentration molaire en concentration massique pour la comparer à la valeur sur la bouteille

3/ Identifier les sources d'incertitude (type B), et donner une valeur pour cette dernière.

Tiré du livre de Jonathan Piard, Chimie générale expérimentale - Tout pour réussir les TP aux concours, De Boeck, 2018.

La pente p est déterminée par régression linéaire ce qui permet d'avoir accès à une incertitude sur celle-ci ainsi que l'intervalle de préiction. Connaissons ce dernier, la pente et la valeur de A_0 , il est alors possible d'obtenir une valeur de C_0 connue A_0/p et une valeur de ΔC_0 . Deux cas peuvent alors se présenter : 1. C_0 est située au milieu de l'intervalle de préiction (fig. 15.1A) ou 2. C_0 est située hors limites de l'intervalle de préiction (fig. 15.1B). Dans le premier cas, l'incertitude de part et d'autre de C_0 est identique et l'on peut écrire que $C_0 \pm \Delta C_0$. En revanche, dans le second cas, l'incertitude pour les valeurs supérieures à C_0 (ΔC_{0+}) est plus grande que pour les valeurs inférieures (ΔC_{0-}) ou vice-versa. Dans ce cas, il est préférable de prendre l'incertitude la plus grande pour encadrer C_0 et $C_0 \pm \Delta C_{0+}$ dans le cas de la fig. 15.1B.

FIG. 15.1 Incertitudes sur une concentration déterminée par un dosage par titrage dans le cas où C_0 est (A) au milieu de l'intervalle ou (B) ne l'est pas.



Détail sur l'intervalle de confiance à la fin du document un annexe

2 Etude cinétique par UV-visible oxydation d'un chromophore : l'érythrosine B

2.1 Introduction et objectifs

La manipulation est extraite de E. Martinand-Lurin et R. Gréber. Quarante expériences illustrées de chimie générale et organique : La chimie, une science expérimentale. Du agrég. De Boeck, 2012 p131.

Objectifs :

Déterminer la constante de vitesse d'une réaction.

Déterminer les différents ordres partiels d'une réaction, par des variations de conditions initiales

Capacités expérimentales mobilisées : Réaliser le suivi cinétique d'une transformation chimique et l'exploiter pour déterminer l'ordre de réaction, Déterminer l'influence d'une concentration sur la vitesse d'une réaction chimique, Établir une loi de vitesse à partir du suivi cinétique d'une grandeur physique, évaluer une incertitude type.

Remarques :

Cette manipulation est assez longue, mais peut-être facilement intégrée à vos leçons.

Son intérêt réside tout autant dans l'utilisation particulière qu'elle fait du spectromètre d'absorption UV-vis, utilisé ici en mode cinétique, tout à fait pertinente dans un montage type « spectroscopie », que dans les notions cinétiques abordées.

On utilisera préférentiellement de l'eau de Javel concentrée (0,6% en chlore actif)

La référence est très complète, ne pas hésiter à la lire attentivement.

2.2 Quelques mots sur l'érythrosine



Ce colorant, aussi rencontré sous la dénomination Red n°3, est un chromophore et fluorophore utilisé pour des applications diverses allant de l'imagerie biologique à la photocatalyse. On le rencontre fréquemment dans l'industrie agroalimentaire sous le nom de colorant E127, malgré une interdiction partielle au début des années 1970 pour suspicion de génotoxicité. Des études complémentaires ont montré que le mécanisme d'action responsables de cette toxicité était principalement dû à son interaction avec la lumière du soleil, il est donc désormais uniquement interdit dans des applications cosmétiques.

Mode opératoire**a) Préparation de la solution d'tryptophane B**

Invoquer 15,0 mg (17 µmol) d'tryptophane B dans une fiole jusqu'à 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'à trait de jauge puis homogénéiser la solution.¹ Diluer cette solution entre par un facteur 20 (5,0 mL de solution稀释 dans 95 mL d'eau distillée). Cette solution filtre de concentration $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ sera notée S₁ par la suite. Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution filtre S₁ entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

b) Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale²

Pocher 1,0 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jusqu'à 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'à trait de jauge (dilution par un facteur 10). Prelever 10,0 mL de cette solution filtre et les verser dans un bûcher de 50 mL. Ajouter ensuite 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 15 % en masse³ et 5,0 mL d'acide éthanoïque à 5,0 mol.L⁻¹. Homogénéiser la solution puis procéder au dosage par une solution de chloratine de sodium à $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Déterminer la concentration de la solution commerciale d'hypochlorite.

c) Suivi cinétique

Dans des bûchers de 50 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4
Vhypochlorite (mL)	3,0	3,0	8,0	10,0
Vchloratine (mL)	17,0	15,0	12,0	10,0

Verser la solution 1 dans un bûcher de 50 mL, puis ajouter rapidement 10,0 mL de la solution d'tryptophane B et mesurer. Débrancher le chronomètre dès l'instant de la première goutte d'tryptophane B et mesurer le plus rapidement possible l'absorbance de la solution puis noter l'évolution de l'absorbance au cours du temps (peut-être environ 4 minutes).⁴ La mesure de l'absorbance se fait à longueur d'onde fixe, correspondant au maximum d'absorption de l'tryptophane B (d'après la partie a). Faire de même pour les trois autres solutions.

2.3 Questions à résoudre

1/ Pourquoi le titre de l'eau de Javel varie-t-il au cours du temps ?

Décomposition lente de l'eau de Javel au cours du temps par réaction sous forme de ClO⁻ et O₂(g) (voir le diagramme E-pH en annexe à la fin du document)

2/ Donner les caractéristiques spectroscopiques d'absorption de l'tryptophane (λ_{max} et c)

3/ Expliquer pourquoi l'absorbance varie au cours du dosage

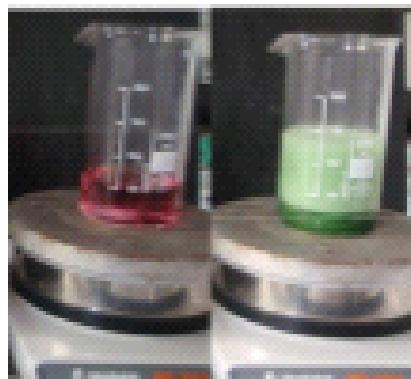
4/ Remonter à l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'tryptophane et déterminer la valeur de la constante apparente.

5/ A partir de ces données, déterminer alors l'ordre partiel des ions hypochlorite et la constante cinétique de cette réaction.

Voir la manig dans le Martindand-Luria (ex P.I.)

3 Observation et caractérisation d'un catalyseur

3.1 Introduction et objectifs



La manipulation s'appuie sur la référence JFLM p 279. Au besoin, elle est également disponible dans le Bordas Galilée 2011 p 277.

Elle met en jeu un catalyseur au cobalt, dont le degré d'oxydation, et donc la structure électronique évolue au cours de la réaction : initialement Co(II), il devient Co(III) dans le complexe de tartrate siège de la réaction redox, au cours de laquelle il retrouve Co(II). Le cobalt joue donc à la fois le rôle de médiateur redox pour la réaction, et d'indicateur de fin de réaction (le retour à la couleur rose indiquant que Co(III) n'est plus disponible pour ré-ingérer le cycle catalytique).

<https://www.bourse-chimiecollin.fr/IMG/pdf/Catalyse.pdf>

ATTENTION : sur ces photos, on voit que la réaction peut s'embalier avec une forte effervescence qui pourrait faire déborder le contenu du bêcher. **Rajouter systématiquement un cristallisoir sous le bêcher chauffé ! ou réaliser un montage à reflux + piège à gaz.**

Objectifs :

Mettre en évidence la régénération du catalyseur en fin de réaction.

Mettre en évidence qu'un catalyseur accélère une réaction.

Acquérir le spectre UV-vis d'une espèce instable.

Relier structure électronique et/ou géométrie d'un complexe à sa couleur.

Copier/coller expérimentales mobilisées : Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur, démontrer le catalyseur et expliquer son rôle dans une réaction, mettre en œuvre des transformations moléculaires par des réactions d'oxydo-réduction.

Remarques :

On trouve facilement sur le web des vidéos de cette expérience réalisée dans des conditions "peu sécuritaires" avec risque d'emballement de la réaction et de débordement de la masse lors de la catalyse (voir photo ci-dessous). On préférera réaliser l'expérience avec un montage en ballon + piège à CO₂, en sortie avec deux flacons bouteur de Durand contenant de l'eau de chaux, pour mettre en évidence le dégagement de CO₂ (l'eau de chaux se trouble). Si on tient toutefois à réaliser l'expérience en bêcher ou tube à essai (notamment si on veut réaliser la température), **TOUJOURS bien placer un grand cristallisoir dessous** (voir photo ci-dessous).



<https://www.dailymotion.com/video/xos27b>

- Il est possible de faire l'étude cinétique de cette réaction en mesurant le volume de CO₂ produit avec une égromette en sortie (voir même référence, pages suivantes). Voir la technique dans cette vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=KNIJAHAP9nR&t=chmrt+SylvieBera>
- Il est possible de conserver l'intermédiaire de la réaction grâce à la **température** et d'en acquérir le spectre UV-vis. Ceci permet de comparer à la fois les longueurs d'onde et intensités des bandes d'absorption des complexes de Co(II) présents à l'origine/fin de réaction et du complexe de Co(III) ainsi caractérisé, afin de permettre une discussion sur la nature des changements spectraux observés (degré d'oxydation du métal, géométrie du complexe etc).

19.3 CATALYSE : RÉACTION D'OXYDATION DU TARTRATE PAR L'EAU OXYGÉNÉE

1 2 3 4

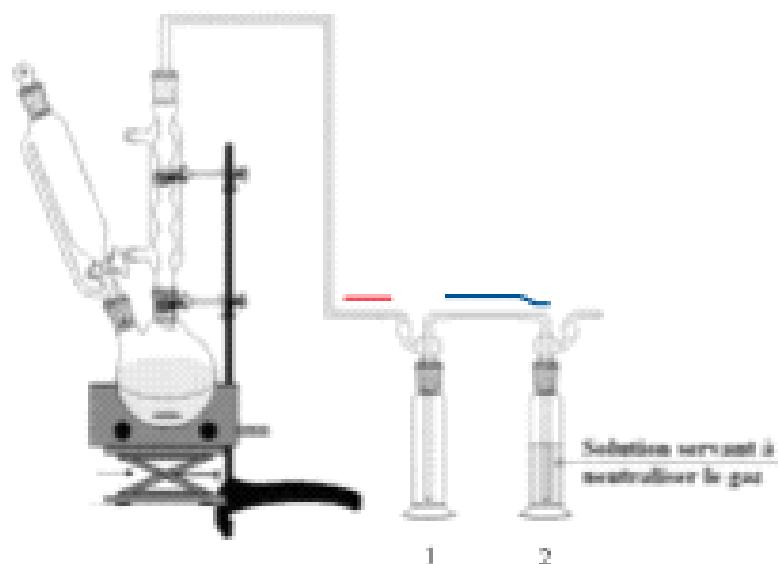
Cette oxydation sera de l'intérêt pour étudier pour leur catalyse par Co²⁺. Le rôle du cobalt est double : catalyseur et réactif participant au réactif et co-produit métal II(II) (cas peu courant) ou métal III(III) (cas courant) en fin de réaction. Cet effet conjoint est dépendant de la catalyse oxydante utilisée. Cette réaction sera étudiée en comparaison avec celle d'un catalyseur.

qui atteignent vers les ultraviolets, elle passe de rouge à noir. Alternativement un bleu-vert bleuté qui atteint vers l'orange, elle rendra une réaction de réaction.

Ces phénomènes montrent le concept de « temps » pour entièrement consommé.
Méthode et protocole : quantité de 100 mL, concentration d'1 M, au moins, soluté de 20 mL, soit soit de 10 mL, pour éviter la réaction, dissolution dans 20 mL d'eau, puis pour préparer l'oxygène, addition de H₂O₂, 2 moles/l, soit à 20 volumes, soit de l'agent oxydant, gélules hypochlorite.

Méthode expérimentale	Signification	Méthode expérimentale	Signification
<ul style="list-style-type: none"> • Dissu de catalyseur au préalable Surfice catalytique non consommée de 1000 mL. Dans un grand flacon à cylindre, dissoudre dans 20 mL d'eau, 1 g de sol de tartrate dans un préalablement préparé et à diluer dans de l'eau. • Ajouter 10 mL d'eau oxygénée dissoute à 1000 mL de l'eau. 	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseur pour l'oxydation : il faut prendre un catalyseur pour éviter que le réactif ne réagit directement avec la peroxidase. • On dissu de l'oxydant pour que la réaction soit entière pour optimiser. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ajouter 10 mL de catalyseur à la fin pour la réaction : il est facile pour un catalyseur que la réaction soit terminée et pour la réaction soit terminée sans réaction. 	<ul style="list-style-type: none"> • La réaction peut être terminée lorsque la réaction est terminée et pour la réaction soit terminée.
<ul style="list-style-type: none"> • Verser tout à la fois dans flacon de 1000 mL préalablement dissous dans une grande quantité d'eau dans un réactif. La réaction doit être terminée dans un réactif sans aucun déplacement (il n'y a pas de réaction dans le réactif). 	<ul style="list-style-type: none"> • C'est le processus de réaction qui il est de passer tout : il est facile pour un catalyseur que la réaction soit terminée et pour la réaction soit terminée sans réaction. • Les débuts de réaction sur le catalyseur sont très faibles, mais il est difficile de prouver la réaction sans. Cela prendra du temps en raison que le catalyseur nécessaire pour la réaction dans le réactif est très faible. 	<ul style="list-style-type: none"> • Lorsque le réactif est dans le catalyseur, que le catalyseur dissous dans l'eau dans le réactif. • On peut laisser le réactif dans le catalyseur pour que l'eau dans le réactif soit dissous dans le catalyseur. La réaction catalysée et terminée dans le catalyseur. 	<ul style="list-style-type: none"> • La réaction peut être terminée lorsque la réaction est terminée et pour la réaction soit terminée. • C'est également très facile à faire pour la réaction dans le catalyseur.
			<ul style="list-style-type: none"> • Cela montre que le catalyseur est dans le catalyseur pour la réaction dans le catalyseur.

Schéma du montage reflux + piège CO_2 (gauche) et détail du sens de branchement des flacons laveur



Ordre de branchement des flacons :

Fiole 1 : fiole "poubelle" servira à accueillir potentiellement du malaxage réactionnel du ballon en cas d'emballement de la réaction ou de l'eau de chaux de la fiole 2 en cas de dépression.

Fiole 2 : celle dans laquelle balle le gaz qu'on souhaite mettre en évidence.

La fiole 1 est branchée côté ballon par le fil rouge au niveau du bâton, et côté fiole 2 par la tige en verre (en cas de dépression, le liquide du flacon laveur peut remonter via le tuyau bleu dans la fiole de garde, en aucun cas, il ne pourra revenir dans le montage via le tuyau rouge). La fiole 2 est branchée à la fiole 1 par le fil bleu avec la tige en verre qui bruge directement dans l'eau de chaux.

3.2 Questions à résoudre

1) Pourquoi le protocole mentionne-t-il qu'il « est important de montrer qu'il ne se passe rien » (Note : en l'absence du sel de cobalt) ? mais que si il ne fait pas en déduire que la réaction est **impossible** si (toujours en l'absence de ces sels).

La réaction est très lente donc on dirait qu'il "ne se passe rien". Si la réaction était "réversible", cela supposerait qu'elle n'est pas "possible" thermodynamiquement (donc avec une constante d'équilibre très faible) mais ce n'est pas le cas, c'est simplement que la cinétique est lente donc à l'échelle d'observation de l'expérimentateur, on dirait qu'il ne se "passe rien". Bilan de la réaction : $5 \text{ H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{ H}^+(\text{aq}) \rightarrow 5 \text{ H}_2\text{O(l)} + 4 \text{ CO}_2(\text{g})$

Données des potentiels standard des couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}$ et $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{Co}^{2+}$:

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}) = 1,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{Co}^{2+}) = -0,49 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$ donc la réaction est thermodynamiquement favorisée ($K^\circ(T) > 1$).

2) Quelle est la réaction chimique à l'origine du trouble de l'eau de chaux en présence de dioxyde de carbone ?

$\text{Ca(OH)}_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(l)}$ on forme du carbonate de calcium solide qui forme un précipité à l'origine du trouble observé.

3) Quelle est la configuration électronique de l'ion cobalt aux degrés d'oxydation II et III ?

$Z=27$ donc $\text{Co} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ donc $\text{Co}^{2+} : [\text{Ar}] 4s^0 3d^7$ et $\text{Co}^{3+} : [\text{Ar}] 4s^0 3d^6$

4) A quoi est dû le changement de couleur observé lors de l'étape de catalyse ? justifier.

Au cours de la catalyse, on a changement du degré d'oxydation du cobalt et de la nature des ligands dans le sphère de coordination.

Complex rose : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (aq)

Complex vert intermédiairement formé lors de la catalyse : $[\text{Co}(\text{OOCCCH(OH)CH(OH)COO})_6]^{2-}$ (aq)

Formule ionique : $\text{OOCCCH(OH)CH(OH)COO}^{\cdot-}$ ligand bidenté



5) Quel est le réactif limitant de la réaction ? qu'aurait-on observé dans le cas contraire.

$2 \text{H}_2\text{O}_2$ (aq) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^{\cdot-}$ (aq) $\rightarrow 2 \text{H}^+$ (aq) + $2 \text{H}_2\text{O}_2$ (l) + 2CO_2 (g) *Bilan de la réaction mise en jeu*

Calcul des quantités de matière initialement introduites :

$$\text{H}_2\text{O}_2 : n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C.V - 2 + 10 + 10^4 = 2,10^4 \text{ mol}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^{\cdot-} : n_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^{\cdot-}) = \text{mol} = 1,210,10 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)/2 = 4,10^3 \text{ mol} < 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ donc le réactif limitant est H_2O_2

4 Observation de la catalyse de la décomposition de l'eau oxygénée

La manipulation s'appuie sur la référence V. Prevost et B. Richoux. Physique chimie TS. 540.73 PREV. Nathan, 2012 p 263. Le but de cette expérience, très qualitative, est de mettre en évidence l'effet de différents catalyseurs sur une réaction chimique, normalement lente dans des conditions standard de température et de pression. Elle permet notamment d'illustrer les trois grands types de catalyses que sont la catalyse homogène, hétérogène et la biocatalyse.

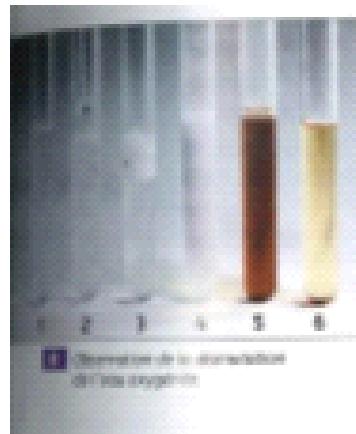
Objectifs :

Mettre en évidence la catalyse.

Illustrer les différents types de catalyse.

Identifier les mécanismes à l'origine des mécanismes catalytiques.

Capacités expérimentales mobilisées : Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur; Mettre en œuvre des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction; Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.



Expérience

- Préparer cinq tubes à essais remplis à moitié d'eau oxygénée à 10% volumétrique. Les numérotent. Le tube à essais n° 1 sera le tube témoin.
- Ajouter dans le tube à essai n° 1 :
 - n° 2, une goutte de plâtre;
 - n° 3, une cuillère de soupe de fer III (Fe^{3+}) (environ 1 mL de concentration $0,20 \text{ mol L}^{-1}$);
 - n° 4, une poignée de gouttes de chlorure de manganèse solide;
 - n° 5, quelques millilitres de solution de chlorure de fer III (Fe^{3+}) (environ 1 mL de concentration $0,20 \text{ mol L}^{-1}$).
- Préparer un sixième tube à essais rempli à moitié d'eau et du même volume de solution de chlorure de fer III que le tube à essai n° 5.



Questions à répondre :

1/ Rappeler l'équation globale de la réaction de décomposition de H_2O_2 . Quel est la nature du dégagement gazoïde observé, et comment le caractériser ?

$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ caractérisation avec le test de flamme du dioxygène
<https://www.youtube.com/watch?v=-Q5-4383gjE&t=0s&channel=SciencePhysique&list=PLX46Lwzg>

2/ Quel type de biomolécule présente dans le sujet participe à la catalyse ? Des enzymes (catalyseurs biologiques) ?

3/ Dans le cas de MnO_2 en considérant le couple redox $\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}$ et le diagramme de Pourbaix du manganèse, proposer un mécanisme catalytique pour la réaction de décomposition considérée.



Mécanisme avec les ions Fe^{2+} :

1^{er} étape : Fe^{2+} oxyde H_2O_2 réducteur ; le catalyseur est consommé

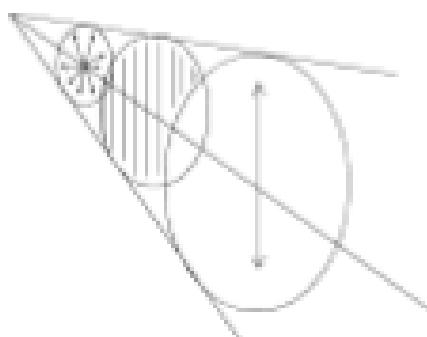


2^{ème étape} : Fe^{3+} réduit H_2O_2 oxydant ; le catalyseur est régénéré $2 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) = 2 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



Conclusion : Le catalyseur remplace une réaction lente par deux réactions rapides.

5 Mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de saccharose



Aucun support sur cette manipe, très simple à mettre en œuvre et purement illustrative des utilisations analytiques possibles d'une manipe de polarimétrie à savoir :

- 1/ la détermination du pouvoir rotatoire spécifique d'un composé chimique par analyse (régression linéaire) des pouvoirs rotatoires de solutions de concentrations croissantes de ce composé
- 2/ la détermination de la concentration (inconnue) d'une solution de ce composé par lecture graphique à partir de la droite d'étalement ainsi réalisée.

Objectifs :

Apprendre à utiliser le polarimètre de Laurent

- réaliser une droite étalon de solutions aqueuses de saccharose à 50, 100, 150, 200 g/L et déduire le pouvoir rotatoire du saccharose.
- utiliser cette droite pour déterminer la concentration d'un sirop de sucre.

Capacité expérimentale mobilisés : réaliser une gamme étalon par dilution, Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'étalonnage par polarimétrie, , évaluer une incertitude type.

Questions :

- 1/ Déterminer le pouvoir rotatoire du saccharose, et l'exprimer dans l'unité appropriée.
- 2/ Estimer l'incertitude de type B associée à ces mesures (on considérera la solution à 150g/L).
- 3/ Déterminer la concentration de la solution inconnue en saccharose.

6 Compléments

6.1 Réaliser un spectre UV-vis

Pour réaliser un spectre UV-vis il faut procéder en un certain nombre d'étapes :

Choix de la cuve : En effet, il existe plusieurs possibilités. Il y a des cuves en plastique, jetables ou lavables, qui ne sont pas chères mais qui ne permettent pas de travailler dans l'UV car elles absorbent. Il est également possible d'utiliser des cuves en verre. Celles-ci ont les mêmes caractéristiques optiques que les cuves en plastique mais sont résistantes à plus de solvant organiques. Enfin, pour travailler dans le domaine UV ($<400\text{nm}$), il est possible d'utiliser des cuves en quartz, plus chères mais transparentes sur ces longueurs d'onde.

Faire le blanc : Avant d'effectuer votre mesure, il faut "faire un blanc". Il s'agit de préparer une cuve avec tout ce qui pourrait légèrement interférer sur le spectre. De manière générale, il s'agit du solvant, d'éventuels solutions tampons de pH. Ce blanc permet également (et principalement) d'éliminer les débuts liés à la cuve. C'est pourquoi il faut garder la même cuve pour le blanc et la mesure. Attention lors des manipulations des cuves, fragiles et coûteuses. Celles-ci présentent généralement deux faces striées et deux faces planes. Le faisceau lumineux doit passer par les faces planes et donc celles-ci doivent rester propres (on peut essuyer les faces au papier Joseph). Il faut alors attacher les cuves par les faces striées.

La mesure : Selon les logiciels et les appareils différents réglages et modes sont possibles.

L'utilisateur est invité à lire les notices en question. Dans tous les cas, la mesure doit s'effectuer dans le noir (casque nimbau).

L'exploitation : Il est très important de tirer parti du spectre d'absorption UV-vis enregistré. Il est possible de se tenir à un simple aspect qualitatif. Cependant, les juroys apprécieront toujours une bonne exploitation avec des grandeurs (maxima d'absorption, décalages, évolution temporelle, coefficient d'extinction molaire...). Selon les logiciels, l'exploitation peut se faire directement. Une autre option est d'exporter les données pour ensuite utiliser un logiciel de traitement type Excel ou Règressi.

6.2 Démonstration de la loi de Beer-Lambert

NB : Le but de ce paragraphe n'est pas de vous faire apprendre la démonstration par cœur, mais plutôt de vous expliquer les hypothèses qui sous-tendent la loi de Beer-Lambert et de vous faire comprendre son origine.

6.2.1 Cas à une molécule absorbante

On considère un cylindre de longueur l et de surface S . On note x l'axe du cylindre. On le suppose rempli d'une solution homogène contenant une seule espèce active optiquement. On note M cette espèce, N le nombre de molécule par unité de volume. On suppose que cette espèce ne participe électroniquement que grâce à une seule transition électronique. Cela implique notamment que cette espèce ne forme pas d'oligomères aux propriétés optiques différentes. On note la réaction d'excitation : $M \rightarrow M^* - k$

On suppose que cette réaction suit une cinétique d'ordre 1 et on appelle k la constante de réaction associée.

Le cylindre est traversé par une lumière de fréquence ν . Son intensité vient I_0 pour $x=0$ et est ensuite notée I ou $I(x)$. La densité volumique d'énergie du faisceau est notée p .

Etude cinétique de la réaction :

La réaction d'excitation est du premier ordre donc on peut écrire :
 $v = -\frac{dN}{dt} = \frac{dN^*}{dt} = kN$

Dans un volume élémentaire de la couche et sur une unité de temps donné, le nombre dn de molécules passant de l'état fondamental à l'état excité peut être exprimé par :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dN^* dx}{dt}$$

Soit, d'après l'équation 1

$$dn = -kNSdx$$

Etude énergétique :

Chaque excitation est associée à un photon possédant une énergie propre hv. Ainsi l'énergie totale absorbée au faisceau lumineux incident notée I sur la longueur dx par les dn molécules y chargées d'évit peut s'exprimer correspond à l'équation soit :

$$dI = hvdn = -hvdkNSdx$$

On peut exprimer l'énergie traversant une section du cylindre pendant une unité de temps dt comme étant égale à Idt.
 En considérant que la lumière se propage à une vitesse c, cette énergie sera répartie dans un cylindre de longueur cdt, et donc de volume Scdt. On a plutôt défini la notion de densité d'énergie ρ qu'on peut donc exprimer comme le quotient de l'énergie contenue dans ce cylindre sur le volume du cylindre, soit :

$$\rho = \frac{I}{Sc}$$

On peut éliminer la surface S de l'expression en combinant les deux dernières équations, ce qui nous conduit à

$$\frac{dI}{I} = -\frac{hvkNSdx}{\rho c}$$

Et si on intègre cette expression sur les domaines (l_0, l) et $(0, l)$ pour l et x respectivement on obtient :

$$\ln \frac{l}{l_0} = -\frac{hvkN}{\rho c} l$$

Soit en log décimal :

$$\log \frac{I_1}{I_0} = -\frac{\hbar v k N}{\ln(10) \rho c} l$$

Soit en définissant l'absorbance A comme étant égale à $A = \log \frac{I_1}{I_0}$:

$$A = \frac{\hbar v k N}{\ln(10) \rho c} l = \frac{\hbar v k N_0}{\ln(10) \rho c} [M] l$$

Dans cette expression, on remarque que dans le quotient $\frac{\hbar v k N_0}{\ln(10) \rho c}$, seul le terme k est une variable dépendant de la molécule étudiée à une longueur d'onde donnée. Pour une molécule donnée, ce quotient peut donc être ré-exprimé sous la forme ϵ_{λ_0} , coefficient d'extinction molaire de la molécule à la longueur d'onde considérée.

On retrouve alors l'expression :

$$A = \epsilon_{\lambda_0} \cdot [M] l$$

6.2.2 Cas à plusieurs molécules absorbantes ou plusieurs transitions

Ces deux cas se traitent de la même manière. Il suffit d'ajouter l'hypothèse que les molécules ne se perturbent pas entre elles ou que les transitions n'influent pas les unes sur les autres. Il est alors possible d'écrire plusieurs réactions d'excitation telle que celle considérée précédemment. Ces réactions étant indépendantes, les bilans de molécule et d'énergie effectués vont simplement s'additionner. C'est l'origine de l'additivité de la loi de Beer-Lambert.

ANNEXE : Le polarimètre de Laurent

A1 Description générale d'un polarimètre

Le polarimètre de Laurent est un cas particulier de polarimètre. Le principe commun à tout polarimètre est qu'il permet la mesure de la concentration d'une solution optiquement active de pouvoir rotatoire connue, ou alternativement la mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de concentration connue, par la mesure de l'angle de rotation du plan de polarisation d'une lumière incidente polarisée après avoir traversé une longueur l de l'échantillon analysé.

A2 Principe de la mesure

Le pouvoir rotatoire d'une solution dépendant fortement à la fois de la longueur d'onde considérée et, plus marginalement, de la température à laquelle l'analyse est effectuée, on utilise une source lumineuse monochromatique (correspondant généralement à la α râte D du sodium, soit un $\lambda = 589 \text{ nm}$) et on utilise un dispositif thermosurveillé (réfrigérant à eau).

La lumière passe à travers un polariseur. En sortie, l'analyseur est orienté de manière à obtenir l'extinction (angle de 90° par rapport à l'angle de polarisation incident, polarisante croisée).

En plaçant un tube contenant la solution à analyser entre le polariseur et l'analyseur, on obtient en sortie de l'échantillon un plan de polarisation ayant tourné d'un angle α . L'analyseur n'est donc plus à 90° par rapport à l'angle de polarisation, et on observe donc un éclairage. Une rotation de l'analyseur permet de rétablir l'obscurité, l'angle de rotation alors appliqué correspond à l'angle de rotation subi par la lumière incidente dans l'échantillon traversé.

À partir de cet angle mesuré, l'application de la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha]_D^T \cdot l \cdot C$$

avec l longueur de cuve contenant la solution (en dm), C est la concentration en espèce optiquement active, $[\alpha]_D^T$ pouvoir rotatoire spécifique du composé contenu dans la solution, généralement tabulé à 20°C sur la râte D du sodium. Attention, l'unité conventionnelle du pouvoir rotatoire est en ${}^{\circ}\text{dm}^3\text{.g}^{-1}\text{.cm}^2$ ou ${}^{\circ}\text{dm}^3\text{.g}^{-1}\text{.mL}$.

On en déduit alors la concentration $C_t = \alpha / ([\alpha]_D^T l)$ avec α mesuré au polarimètre, $[\alpha]_D^T$ tabulée, l en dm.

A3 Limites de la méthode

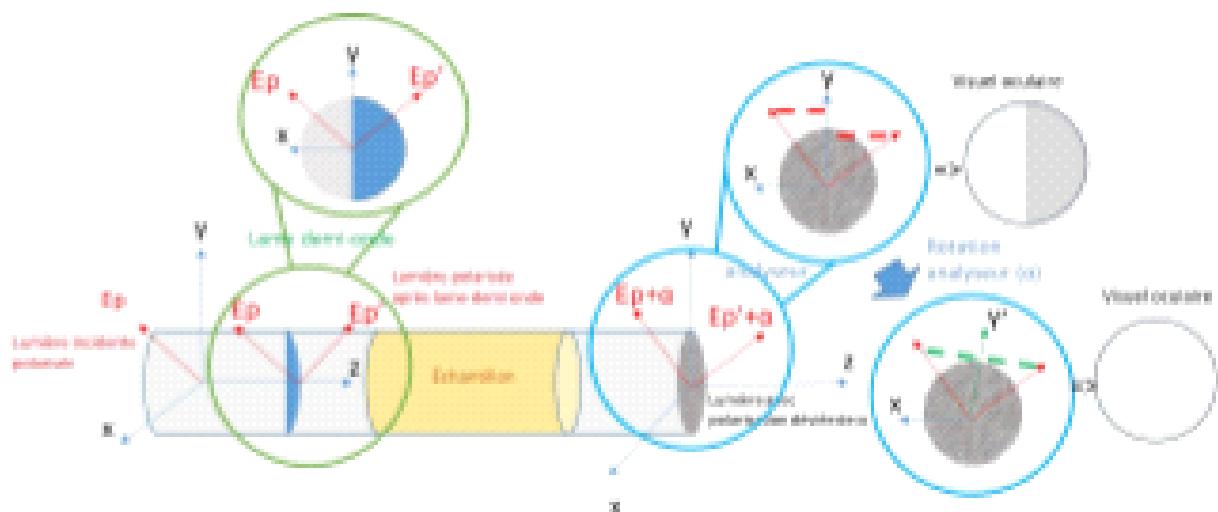
Cette méthode est toutefois soumise à une imprécision assez importante, en particulier lorsqu'on considère des petits angles de rotation. La mesure de l'angle donnant l'extinction est en effet sujette à de grosses incertitudes. La limite de la zone d'extinction (c'est-à-dire la zone pour laquelle l'analyseur se situe à un angle de 90° par rapport à l'angle de polarisation de la lumière transmise par l'échantillon) est floue, l'intensité lumineuse transmise n'augmentant que

graduellement à mesure que l'on s'éloigne de cette zone (en relation avec la loi de Malus). En l'absence de référence extérieure, il est difficile de déterminer rigoureusement, pendant la mesure, quel angle produit la pénombre maximale (c'est-à-dire l'angle pour lequel l'analyseur est placé à exactement 90° de l'analyseur).

En pratique, l'incertitude sur la mesure est donc de ± 1 à 2° , ce qui pose évidemment problème lorsque l'angle de rotation du plan de polarisation induit par l'échantillon est du même ordre de grandeur !

Le polarimètre de Laurent contourne la difficulté de manière astucieuse.

A4 Fonctionnement du polarimètre de Laurent



Il sera ici expliqué en configuration « d'équi-luminosité », c'est-à-dire que l'objectif sera de faire en sorte d'avoir, dans les deux sections de l'oculaire, une lumière aussi intense. Il est possible aussi de se placer, en utilisant des angles polariseur/lane quart d'onde doubles, un mode « d'équi-pénombre » : le principe est globalement similaire, la démonstration un peu moins visuelle.

Son principe de base repose sur le positionnement en amont de l'échantillon d'une lame $\frac{\lambda}{2}$ onde occupant une moitié de la section du faisceau lumineux incident. La lame $\frac{\lambda}{2}$ onde, dont le fonctionnement est très bien expliqué en ligne (https://fr.wikipedia.org/wiki/Lame_%C3%A0_retard) possède la propriété de faire basculer la polarisation d'une lumière orientée d'un certain degré par rapport à l'axe optique de la lame (y) symétriquement par rapport à ce dernier. Dans la configuration d'équi-luminosité, on choisit d'orienter le plan de polarisation incident (Ip) avec un angle de 45° , et on donc obtient une rotation de 90° (Ip') après passage de la lame.

Toutefois, comme cette dernière n'intercepte que la moitié du faisceau, on obtient deux demi-faisceaux polarisés à 90° l'un par rapport à l'autre.

On oriente alors l'analyseur de manière à ce que ces deux faisceaux produisent un éclatage identique à sa sortie. Dans cette configuration, cela servira à orienter son axe selon la bissectrice de l'angle formé par les deux polarisations (la polarisation incidente et celle ayant basculé suite au passage au travers la lame). Et donc, globalement, suivant l'axe optique de la lame demi-onde placée en amont. On a alors procédé alors au zéro (la luminosité de chaque côté de

L'objectif est égale, on ne voit plus de ligne de démarcation).

Après ajout de l'échantillon dans la courbe, les deux polarisations tournent du même angle α (celui-là même que l'on cherche à déterminer pour obtenir le pouvoir rotatoire). L'alignement de l'analyseur n'est donc plus selon la bissectrice de l'angle formé, mais décalé de α degrés par rapport à cette dernière. Il suffit donc de faire tourner l'analyseur de ce même angle α (x_0 devient y') pour rétablir l'équivalence, et donc voir de nouveau disparaître la ligne de démarcation obtenue suite au positionnement de l'échantillon. La loi de Biot est ensuite applicable de la même façon que détaillé en A1.

On estime alors que l'erreur sur la mesure d'angle est inférieure à $0,1^\circ$.

Intervalle de prédition et de confiance :

Lors d'une régression linéaire, on peut avoir un moyen de juger si le traitement traîne l'intervalle de prédition ou l'intervalle de confiance. Les paramètres d'une régression linéaire sont eux-mêmes des variables aléatoires et se trouvent pour conséquent entachés d'une incertitude. La combinaison de celles-ci se traduit, pour une régression, par un intervalle de prédition (ou prédition) dont la représentation graphique est constituée de deux branches d'hyperboles.

L'intervalle de confiance informe sur la largeur de confiance de la valeur d'une grandeur à partir de plusieurs mesures et donc sur la valeur vraie théorique de la variable (ou expérimentalement sur la moyenne). Ce type d'intervalle donne donc une étendue de valeurs autour desquelles la « vraie » valeur est théoriquement située. Cet intervalle contient avec un niveau de confiance de X % (souvent 95 %) la vraie valeur. Mathématiquement, cela dépend de l'ajustement de la droite et pas de la variabilité de y (incertitude sur les y).

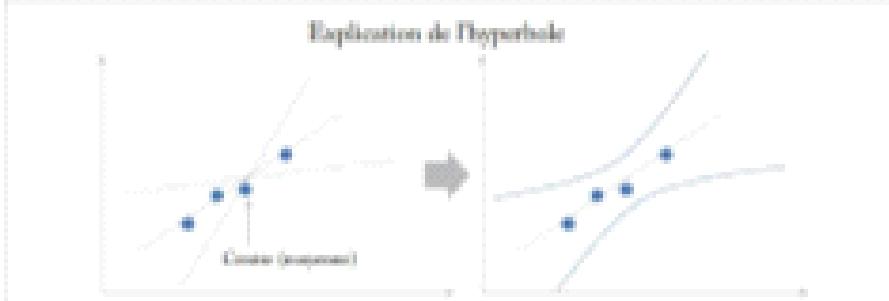
L'intervalle de prédition ou de préiction informe sur les prévisions (prédictions) de la variable et donc sur une étendue de valeurs autour desquelles une valeur supplémentaire (réalisation supplémentaire) de la grandeur est attendue. Cet intervalle contient avec un niveau de confiance de X % (souvent 95 %), la prochaine valeur de la grandeur. Mathématiquement, à l'ajustement de la droite vient s'ajouter la variabilité de y (incertitude sur les y).

En résumé, l'intervalle de confiance fournit une série de valeurs possibles pour la réponse moyenne (prédition de la valeur moyenne) alors que l'intervalle de prédition fournit une série de valeurs possibles pour une réponse unique (prédition d'une nouvelle valeur individuelle).

L'intervalle de prévision (ou préiction) est toujours plus large que l'intervalle de confiance du fait de l'incertitude supplémentaire sur la valeur individuelle.

L'intervalle entre les branches hautes et basses de l'intervalle de confiance ou de prédition est le plus faible au centre, car l'ajustement de la droite est paramétré afin qu'il y ait la meilleure précision ou niveau de la moyenne (centré). En effet, l'incertitude est d'autant plus petite que l'on s'appuie de la moyenne, donc il est normal qu'avec extrémités l'imprécision soit grande et que celle-ci diminue au milieu d'où la forme d'hyperbole (fig. 13.8).

Fig. 10.8 | Explication de la forme d'hyperbole pour les bandes de prédition et confiance.



Dans le cas d'une régression linéaire en chimie, ce qui nous intéresse est avant tout la bande de prédition (prévision d'une valeur future) notamment parce qu'elle tient compte de la variabilité de y .

Des exemples de bandes de prédition et confiance sont donnés en fig. 10.9 ($P = 95\%$ dans les deux cas) :

Fig. 10.9 | Intervalles de confiance et prédition.

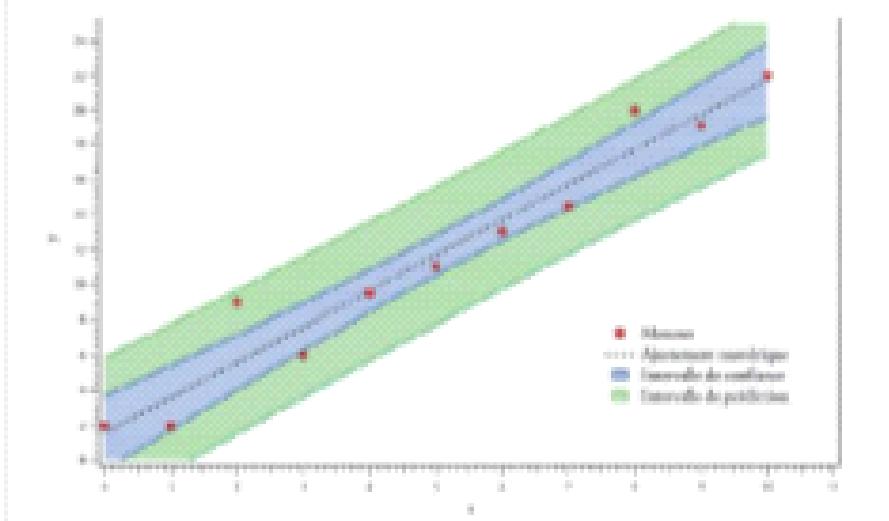
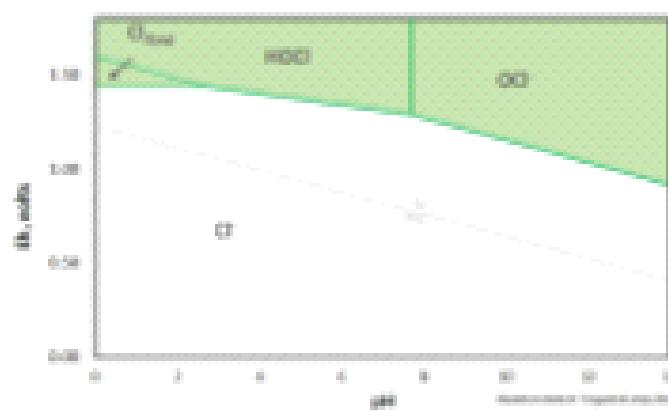


Diagramme de Pourbaix chlore superposé avec le diagramme de H₂O (diagramme E-pH).
(Pourbaix + water)



Électrochimie 1

mercredi 9 avril 2025 13:17



TP_electroc
himie_agr...

TP Electrochimie : E-pH, stabilité et piles

Léo Corne // leo.corne@ens-lyon.fr

Décembre 2023

TABLE DES MATIÈRES

1. Diagramme $E = f(\text{pH})$ du fer	2
1.1. Protocole [1, p 184]	2
1.2. Questions	2
2. Stabilité du cuivre(II)	8
2.1. Protocole [1, p 269]	8
2.2. Questions	8
3. Pile Daniell	14
3.1. Protocole [2, p243]	14
3.2. Questions	16
4. Pile à hydromère	21
4.1. Protocole [3]	21
4.2. Questions	24

LEÇONS POSSIBLES

- Oxydants et réducteurs (Lycée)
- Évolution spontanée d'un système chimique et équilibre chimique (Lycée)
- Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- Oxydo-réduction (CPGE)
- Diagrammes potentiel-pH (CPGE)
- Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. (CPGE)
- Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
- Chimie analytique quantitative et fiabilité (CPGE)

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES

- Capacité numérique : tracer et exploiter une courbe d'étalonnage à l'aide d'un tableur
- Estimer la valeur du volume à l'équivalence.
- Mettre en œuvre des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction.
- Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
- Réaliser expérimentalement et interpréter des électrolyses, dont celle de l'eau.
- À partir d'expériences ou de données expérimentales, identifier un transfert d'électrons entre des espèces chimiques et en déduire la réaction d'oxydo-réduction modélisant la transformation.

- Identifier les produits formés lors du passage forcé d'un courant dans un électrolyseur. Relier la durée, l'intensité du courant et les quantités de matière de produits formés
- Citer un exemple d'application industrielle des diagrammes potentiel-pH
- Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.
- Comprendre le fonctionnement d'une pile à combustible
- Réaliser une pile et mesurer la tension pour identifier l'anode et la cathode, l'oxydant et le réducteur
- Exploiter les principales caractéristiques des piles
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles
- Déterminer une quantité d'électricité

1. DIAGRAMME $E = f(\text{pH})$ DU FER

1. 1. Protocole [1, p 184]

Suivre le protocole du Porteu de Buchères (premier protocole fourni), le second protocole est celui du Cachau Herbillat[4, p 232].

1. 2. Questions

- Qu'est-ce que c'est le sel de Mohr? Quelle est sa formule chimique?
- Pourquoi les solutions de fer (III) sont-elles toujours préparées en milieu acide?
- Les solutions de fer (II) sont-elles stables?
- Qu'est-ce que la rouille? Comment se forme-t-elle?
- Quel potentiel pourraît-on s'attendre en présence de la couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$? Expliquer la différence avec la valeur obtenue.
- Quelles sont les parties principales d'une électrode de verre combinée?
- Comment peut-on prévoir les pH auxquels on observe la variation de pente dans le diagramme?
- Pourquoi les différents segments du tracé expérimental ne se raccordent pas par des points anguleux comme le tracé théorique suivant?
- Que valent les pentes sur le diagramme, correspondent-elles aux pentes attendues?
- Est-ce que le diagramme indique toutes les espèces en présence?

5.2.4 Influence du pH et de la complexation sur le potentiel du couple fer (III)/fer (II)

Durée de l'expérience : expérience A : de 30' à 45' ; expérience B : 5'

Réactifs : Exp A :

- chlorure de fer (III) (FeCl_3) à 10^{-3} mol · L⁻¹
- sel de Mohr à 10^{-3} mol · L⁻¹
- soude à 1 mol · L⁻¹ (et à 10^{-1} mol · L⁻¹)

Dangers et sécurité : soude à 1 mol · L⁻¹ (Corrosif), solutions de fer (II) et fer (III) acidifiées (en général par H_2SO_4 à 1 mol · L⁻¹), fluorure de sodium à l'état solide (Toxique) : porter des gants et des lunettes et éviter le rejet dans l'environnement. Cyclohexane (Noeuf, Facilement inflammable et Dangereux pour l'environnement) : utiliser sous hotte.

Matériel : Exp A :

- 1 électrode de platine, 1 électrode ECS,
- 1 électrode de verre de préférence combinée,
- 1 millivoltmètre, 1 pH-mètre, 1 agitateur magnétique,
- 2 pipettes graduées de 10 mL, pipettes Pasteur,
- 1 éprouvette graduée de 30 mL.

Mode opératoire :

A. Tracé du diagramme potentiel-pH du couple Fe (III)/Fe (II)

Dans un bêcher, mélanger 10 mL de FeCl_3 à 0,1 mol · L⁻¹ et 10 mL de sel de Mohr à 0,1 mol · L⁻¹. Ajouter environ 80 mL d'eau.

Plonger dans la solution une électrode de verre combinée (voir remarque) pour la mesure du pH et les électrodes de platine et de référence ECS pour la mesure de la différence de potentiel. Agiter.

Additionaler goutte à goutte, à l'aide d'une pipette Pasteur munie d'une poire, une solution de soude à 1 mol · L⁻¹ et noter simultanément la valeur du pH et de ΔE jusqu'à pH 2,5 environ, en attendant suffisamment longtemps la stabilisation de la mesure. Poursuivre les mesures, en additionnant, toujours goutte à goutte, une solution de soude à 0,1 mol · L⁻¹ jusqu'à pH 10 environ. Observer la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, visible entre pH 2 et pH 3 puis l'apparition d'une couleur verte due à $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à pH plus élevé.

Tracer $E_{\text{pH}} = \Delta E_{\text{potentiel}} + E_{\text{ref}}$ en fonction du pH ($E_{\text{ref}} = 0,244$ V).

B. Influence de la complexation et réactivité

Ajouter quelques gouttes de KI à 10^{-3} mol · L⁻¹ dans un premier tube à essais contenant environ 2 mL de chlorure de fer (III) à 10^{-3} mol · L⁻¹ et 2 mL d'eau distillée et dans un deuxième tube à essais contenant environ 2 mL de chlorure de fer (III) à 10^{-3} mol · L⁻¹ et 2 mL de fluorure de sodium à 10^{-3} mol · L⁻¹. Bouillir et agiter. Ajouter alors quelques mL de cyclohexane afin d'assurer la dissolution éventuellement formé. La coloration rose du diode s'est observée que dans le premier tube à essais.

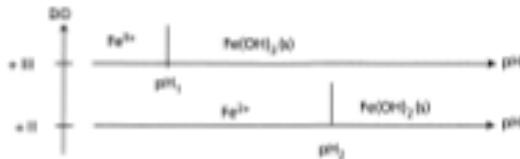
Remarques concernant l'expérience

* Les solutions de sel de Mohr et surtout de chlorure de fer (III) sont préparées en milieu acide suffisant pour éviter la formation des hydroxydes. La variation du pH peut donc être faible au départ, la soude servant à neutraliser l'acide. Une quantité assez importante de soude peut être nécessaire. Le pH peut ensuite augmenter de façon plus brusque. Il faut veiller à diminuer les quantités de soude ajoutées en conséquence, d'où l'ajout de soude moins concentrée en milieu d'expérience.

* Si l'on ne dispose pas d'électrode de verre combinée, on peut bien sûr employer une électrode de verre simple associée à une électrode de référence. L'emploi ici d'une électrode combinée est simplement plus pratique pour des questions de place dans le bêcher !

A. Tracé du diagramme E-pH

On étudie l'évolution du potentiel du couple Fer (III)/Fer (II) en fonction du pH. Les espèces du fer mises en jeu à ces deux degrés d'oxydation en fonction du pH sont représentées ci-après :



• pH_1 représente le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$. Pour une concentration initiale en ions Fe^{3+} de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (conditions de l'expérience) et en négligeant la variation du volume lié à l'ajout de soude, on peut écrire que la précipitation débute lorsque $[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3$ atteint la valeur du produit de solubilité K_{sp} de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, c'est-à-dire lorsque $[\text{HO}^-]$ est telle que :

$$[\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[\text{Fe}^{3+}]}}$$

or qui implique $\text{pH}_1 = 2,3$ avec $K_{sp} = 10^{-31}$.

• De la même façon, on peut calculer le pH, $\text{pH}_2 = 7,5$, de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ avec $K_{sp} = 10^{-15}$.

• On s'attend donc à observer trois portions de droites $E = f(\text{pH})$ dont les expressions théoriques sont données ci-dessous :

– Pour $\text{pH} \leq 2,3$: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$(1) E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

– Pour $2,3 \leq \text{pH} \leq 7,5$: $\text{Fe}(\text{OH})_3(s) + e^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

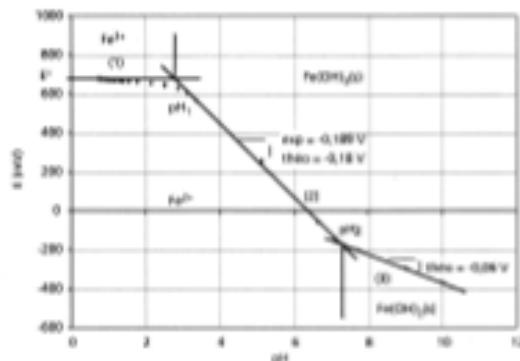
$$(2) E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = a - 0,18 \text{pH} \quad \text{avec } a = \text{constante}$$

– Pour $\text{pH} \geq 7,5$: $\text{Fe}(\text{OH})_2(s) + e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(s) + \text{H}_2\text{O}$

$$(3) E = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log [\text{H}^+] = b - 0,06 \text{pH} \quad \text{avec } b = \text{constante}$$

Résultats et discussion

Une expérience a conduit au tracé suivant :



• Les points expérimentaux obtenus sont conformes à l'allure générale du diagramme potentiel – pH attendu. On constate néanmoins une légère diminution du potentiel avec le pH alors que la précipitation de l'hydroxyde de fer (III) n'a commencé ce qui conduit aussi à l'absence de rupture de pente nette au début de la précipitation à pH.

Cette observation expérimentale est due au caractère acide des ions Fe^{3+} en solution aqueuse, en effet complexé sous forme d'hexasolvocomplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et à leur réaction sur les ions hydroxyde selon :



L'existence de ces complexes intermédiaires (dont la formation peut être visuellement observée par l'intensification de la couleur brune de la solution au cours des premiers ajouts de soude) a pour effet d'abaisser progressivement la valeur du potentiel jusqu'à la précipitation.

• La valeur initiale de potentiel mesurée ici à 0,68 V correspond bien à la valeur théorique attendue pour le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu acide sulfurique. On trouve dans les tables $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$ mais la complexation des ions Fe^{3+} par les ions sulfure a pour effet d'abaisser la valeur de ce potentiel standard.

Precipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Le pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, obtenu à l'intersection des segments (1) et (2), est mesuré ici à $\text{pH}_1 = 2,7$ ce qui correspond sensiblement à la valeur calculée dans la partie principale.

La pente du segment (2) relative à la frontière entre $\text{Fe(OH)}_3(s)$ et Fe^{2+} vaut en théorie $-0,18 \text{ V}$ (voir principe) et mesure ici environ $-0,19 \text{ V}$. L'accord est donc satisfaisant. Ce résultat est en général retrouvé avec une bonne reproductibilité.

► Précipitation de Fe(OH)_3 .

Une deuxième rupture de pente est observée pour un pH de l'ordre de 7,5 en accord avec la valeur attendue pour pH_f . La pente du segment (3) relative à la frontière entre $\text{Fe(OH)}_3(s)$ et $\text{Fe(OH)}_2(s)$ qui suit, conduit par contre à une valeur en général peu reproductible, raison pour laquelle la valeur expérimentale obtenue ici n'a pas été reportée sur le graphe. Le potentiel mesuré se stabilise en effet difficilement du fait de l'équilibre hétérogène mis en jeu entre les deux hydroxydes solides.

* Voir les applications liées à ce diagramme fiche n° 3 chap. 10.

3.3.6 Influence du pH sur le potentiel d'Electrode du couple fer(II) / fer(III), diagramme $E = f(pH)$		
Date	Préparation Manipulation	28 min 14 min
		Bibliographie : [1] [11] [19] [27] [31] [36]
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir :	- Déterminer le potentiel apparent d'une électrode en fonction du pH.	- Diagramme $E = f(pH)$; - Origine d'oxydation de l'élément fer.
Matière	Réactifs	
électrode de 250 mL (ferreux bouteille) pHmetre, 1 cuillère à soupe, EDS 2 et plaque cuve centrifuge verte - EDS et Pt - Ag/AgCl agrégat magnétique, fourneau à essorer filtre à papier (NaOH 5 et 2M), 1 filtre à essoreuse (NaOH 5 et 2M), 23 mL cuve à essoreuse.	Fe ²⁺ (NH ₄) ₂ SO ₄ 6 H ₂ O, sol de NaOH 5, solution à 0,1 mol/L, 20 mL Fe ³⁺ (NH ₄) ₂ SO ₄ 12 MOL, alum (ferrique ammonium), solution à 0,1 mol/L, 20 mL NaOH, solution à environ 5 et 2 mol L ⁻¹ , 50 mL H ₂ O, 1 à 1 mol L ⁻¹ , ~20 mL ■ Solutions tampon du pH : 2,0 et 4,0, 50 mL	
Principe		
On se propose de tracer le diagramme $E = f(pH)$ relatif à l'électrode fer, ou au moins une réplique au système $Fe^{2+}_{\text{aq}} / Fe^{3+}_{\text{aq}}$ et aux espèces précipitées, $Fe(OH)_{n-}$ et $Fe(OH)_m$.		
Méthode opératoire		
Dans un flûtier de 250 mL de forme horizontale, contenue 20 mL de solution de sol de NaOH et 20 mL de solution d'alum (ferrique ammonium), ajouter jusqu'à fin réaction avec un mélange hydrogénogène d'acide (ferreux) et fer(III). Placer les électrodes. Vérifier à leur immobilité commune.		
Assujettir le cathode à l'unité de la solution d'acide sulfurique si nécessaire ¹ (mélange quatre cuves pH = 1). Ajouter la solution d'hydroxyde de sodium (coupole...ajouter alors d'espaces progressivement et rapidement le pH de la solution jusqu'à pH = 12. Reculer progressivement les volumes prévus par le pH et le potentiel au cours de l'addition du sodium. Observer l'apparition du principe d'hydroxyde de fer(III) puis de celle de fer(II). Noter au cathode et le pH pour lequel il est permanent.		
Trouver la courbe correspondante $E = f(pH)$ et démontrer le système $E = f(pH)$ démontre les différences données en prenant la partie de la droite représentative et la nature des espèces précipitées.		
Effectuer les tests qualitatifs (voir Fiche 3.3.7, 1d) nécessaires en évidence :		
- le pouvoir oxydant du fer (II) via à vis des ions iodure, en solution tamponnée à pH = 2 ;		
- le pouvoir oxydant des ions Fe^{3+} via à vis des ions Fe^{2+} , en solution tamponnée à pH = 2.		
Déterminer le pH où il y a inversion du sens de la réaction.		

1. avec les cuvettes préalablement préparées et la collecte de trois ou quatre couples de vases de pH pour ce travail.

2. voir annexe

3. Les solutions doivent préparer en utilisant un tampon, le pH est un paramètre intéressant pour ce travail.

①

Compléments théoriques

Les hydroxydes de fer(II) et de fer(III) précipitent dans des conditions de pH voisines : l'étalissement du diagramme $E = f(pH)$ permet de déterminer une valeur approchée du produit de stabilité de ces hydroxydes. L'établissement du diagramme est détaillé dans la fiche 3.3.6, p. 24.

Compléments pratiques

Ajouter l'acide sulfurique très lentement à l'aide d'un flacon compte-gouttes. Si l'on ajoute trop d'acide, le pH ne diminuera pas nécessairement ! Par contre la soude devra réagir avec cet excès d'acide et l'on a un impression que le pH ne vient pas baisser ! On va alors venir d'agresser la « dose » de soude et... on « rate » les premiers points... Il est parfaitement possible de faire le volume de soude ajusté : mais le pH atteint sera inférieur.

Compléments culturels

Le fer est un métal durci et rustique : de ce fait, il est travaillé depuis l'Antiquité. Ses propriétés métalliques dépendent beaucoup du degré de purité du métal. Les auteurs présentent des propriétés très différentes car on voit des alliages soit avec le carbone soit avec des éléments tels que chrome, manganèse etc. Ces propriétés sont très nettement modifiées par des traitements thermiques.

Le fer est sujet à une corrosion importante, et qui explique qu'il n'utilise pas d'objets en fer, alors que l'on retrouve des objets en or, argent, cuivre ou bronze.

Les minéraux de fer sont essentiellement des oxydes, magnétite, Fe_3O_4 , limonite, Fe_2O_3 mais aussi des sulfures, chalcocrite, $CuFeS_2$, ou étainite Fe_3 qui cristallise soit sous forme de monocristalle, si le pH de milieu est élevé en acide, soit sous forme de pyrite (plus fréquent), qui cristallise en petites plaques. Après « grilage » pour les sulfures les oxydes sont stabilisés par le carbone à température élevée. Le métal se trouve en carbure, son point de fusion est abaissé, et on peut faire le métal sous forme de **fonte liquide**.

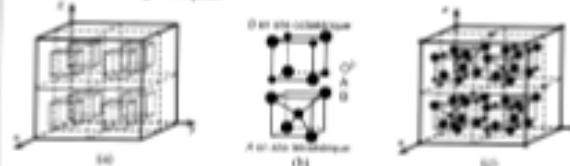


Fig. 3.3.6a : représentation de la structure spirale inversée de la magnetite, Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$).

En fait schématiser la distribution des ions et de leur environnement. La maille est divisée en huit « petits cubes » d'arête $a/2$ à l'intérieur desquels on dispose huit cubes d'arête $a/4$, en alternance, les cubes bleus correspondent aux atomes en site tétraédrique (A = Fe^{2+}) et les cubes rouges aux atomes en site octaédrique (B = Fe^{3+} et Fe^{2+}).

En (b), disposition relative de A, B et O²⁻ aux sommets des cubes d'arête $a/4$.

En (c), orientation complète (graphe d'espèce Fe_3O_4 ms, selon la représentation usuelle, Fe_3O_4).

Les voltages de T ont été obtenus en utilisant une électrode combinée, $E_{\text{cell}} = +0,232 \text{ V}$. Elles ont été corrigées à l'aide d'une équation de Nernst.

Tab. 3 (d) : Variation du potentiel d'une solution équimolaire en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH de cette solution.

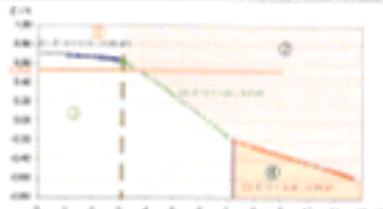


Fig. 3.3.6 : évolution du potentiel en fonction du pH d'une solution diluée en acide sulfurique.

卷之三

Répondez à la question 10 en utilisant les résultats obtenus avec le trace représenté par la figure (fig. 1.3a p. 41), en posant un accent particulière sur les interfases.

- $E = 0.8 - V = 0.72 - 0.02 \text{ pH}$
 celle-ci démontre la limite d'existence entre les espèces Fe^{2+} en idiomère (II) et Fe^{3+} en idiomère (III). Elle décrit une instabilité du pH. La déstabilisation légère est due à la présence de complexes $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ en $\text{Fe}(\text{OH})_3^{+}$, dont nous n'avons pas fait compte dans l'établissement de l'équation ci-dessus.
 D'autre part cette dernière devrait se placer à $E = V = 0.71$ (potentiel de référence tablé du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) si les deux dernières équations décrivent bien l'environnement des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Cette dernière estimation est effectuée en milieu sulfurique : le potentiel de E dans un milieu contenant 0,2 mol/L d'acide sulfurique est tablé à -0.68 V [24], p. 198.

（原书第15章，译者注）

Cette équation correspond à la fonction d'extinction entre les espèces chlorophylles (PC100), colorimétrique ($D = D_0 \cdot e^{-\frac{PC100}{D_0}}$) (équation 1). L'évaluation de cette droite sur $D = Y = 1,1 \pm 0,18$ permet une estimation de la PC100 qui est élevée à 18 mg.L⁻¹, et l'ordonnée à l'origine dépend du concentration C_0 . En intégrant des volumes rigoureux de solutions à 0,1 mol.L⁻¹, la concentration de tout est de 0,1 mol.L⁻¹. L'équation de solution concentrée d'hydrogénate de sodium vérifie la concentration des espèces et la force constante y a long de la maturation. L'assortiment correspond très exactement entre les expressions calculées et expérimentales.

$$\geq 13.6 \pm 0.42 \pm 0.009 \text{ g}$$

Cette droite correspond à la limite d'existence entre les espèces solubles Fe(OH)_6^{2-} , silicate SiO_4^{4-} et Al(OH)_4^- . L'équation de cette droite est : $\text{Masse de silicate}/(\text{Masse de silicate} + \text{Masse d'alumine}) = 0,5$. La droite qui sépare les deux espèces est déterminée par l'équation suivante : $\text{Masse de silicate}/(\text{Masse de silicate} + \text{Masse d'alumine}) = 0,333$. Les deux équations sont équivalentes car elles sont toutes deux égales à $1/3$.

¹ In previous analyses just referring to global trends in account year 1, the same

Une de ces périodes le deuxième il faut enlever toutes l'option prédictive dans chaque document tout au long du programme et ajouter des droits d'accès variables pour donner les options d'émission de F_{t+1} , ..., et F_{t+1811} , d'une part en F_{t+1} , ..., et F_{t+1811} , d'autre part. Cela nous permet de délivrer les vidéos des produits de synthèse des deux périodes, F_{t+1811} , ..., et F_{t+1811} , en utilisant les valeurs du prix d'admission des documents 1, ..., et $t+1811$, et de faire une partie de la période 2.

The department has also developed a new system for tracking and reporting on the progress of its work.

En la actualidad, el desarrollo de las tecnologías de información y comunicación (TIC) ha transformado la forma en que se realizan las transacciones financieras.

$\mu_{\text{Hg}} = 3.1 \pm 0.0 \pm 0.0$; $\text{Fe}(\text{III})_{\text{Hg}} = \text{Fe}^{3+}_{\text{Hg}} = 5.10 \pm 0.0$

$K_1 = 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{L}^2\text{HO}^-$ et $K_2 = 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{L}^2\text{H}_2^+$ sont la valeur, dans les conditions de concentration expérimentales, $K_1 = 2,3 \times 10^{12}$ alors que la valeur théorique est égale à $10^{12,5}$. Ainsi nous pouvons voir :

1. $\text{m} \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{J} = 10^{11} \text{ m}^2/\text{J}$ — ≈ 100 —

$\mu_{\text{H}_2} = 12.00 \text{ mJ/m}^2$, $\mu_{\text{O}_2} = 10.00 \text{ mJ/m}^2$, $\mu_{\text{N}_2} = 11.00 \text{ mJ/m}^2$

$K_1 = [D^2]/[DD_2] = 1.16 \times 10^{-3}$ est la valeur, dans les conditions de concentration expérimentales, de $K_1 = 1.4 \times 10^{-3}$ alors que la valeur théorique est égale à 10^{-11} , mesurée à température ambiante.

de la force critique importante et variable en cours d'expérimentation.

the 16th century were largely free from efforts of subversion.

Where do the differences in tree condition go now? In all

¹ Cet argument est assez courant dans l'analyse de la question de l'interprétation des fréquences de l'individu et de l'ensemble. Voir E. S. Fréchet, *Sur la théorie mathématique de la probabilité*, Paris, 1913, p. 421, où nous trouvons le profil d'interprétation de la fréquence.

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} + \text{e}^- & \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} \\ \text{I}^{-}_{\text{aq}} + 2\text{e}^- & \rightarrow 2\text{I}^{-}_{\text{aq}} \end{aligned}$$

Il apprend à échapper à l'angoisse et à la peur de l'humiliation. Il réussit à faire face à l'opposition de la culture en cours de maternostrophe. "Nous ne voulons pas être dépossédés de nos racines, nous voulons être libres".

2. STABILITÉ DU CUIVRE(I)

2.1. Protocole [1, p 269]

Suivre le protocole du Porteau de Buchères, le protocole du Girard [4, p 34] est donné en complément.

2.2. Questions

- Quel est la nomenclature traditionnelle de l'oxyde de cuivre (I) ? Et de l'oxyde de cuivre (II) ?
- Pourquoi la cuprite est-elle instable dans l'acide sulfurique ?
- Écrire la réaction de dismutation en milieu acide et la réaction des ions Cu^{2+} avec les ions iodure.
- Pourquoi vaut-il mieux faire intervenir l'ion triiodure plutôt que le diiode dans les équations de réaction ?
- À priori, la réaction entre les ions cuivre (II) et les ions iodure est thermodynamiquement défavorisée (voir le données). En quoi l'existence de l'iode de cuivre (I), très insoluble, rend-elle la réaction possible ?
- Écrire la réaction du diiode (ou en toute rigueur d'ion triiodure) avec le thiosulfate de sodium.
- Pourquoi Cu^+ est absent dans le diagramme potentiel-pH ?
- En milieu chlorure concentré l'ion cuivre (I) est stabilisé par formation de différents complexes (CuCl_2^- et CuCl_4^{2-} en particulier) ayant par conséquence la diminution du potentiel du couple Cu^+/ Cu et l'augmentation du potentiel du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ de telle sorte que la dismutation n'est plus favorable. La solution en présence de complexes chlorés prend une teinte jaune caractéristique. Le cuivre métallique, au contraire, ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique. Sur la base de ces informations expliquer les observations faites pendant la caractérisation du cuivre métallique.

7.2.3 Dismutation de l'oxyde de cuivre (I) et dosage des ions cuivre (II)

Durée de l'expérience : < 25'

- Réactifs :
- oxyde de cuivre (I) solide (oxyde cuivreux, Cu_2O)
 - acide sulfurique (H_2SO_4) à 1 mol · L⁻¹
 - acide chlorhydrique concentré (HCl) à environ 35 %
 - éthanate de sodium solide (NaCH_3COO)
 - iodure de potassium solide (KI)
 - Thiocyanate d'ammonium solide (NH_4SCN)
 - thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à 0,100 mol · L⁻¹
 - empois d'amidon ou indicateur d'iode

- Dangers et sécurité : oxyde de cuivre (I) (Toxique), acide sulfurique à 1 mol · L⁻¹ (Irritant) : porter des gants et des lunettes. Acide chlorhydrique concentré (Corrosif) : travailler sous hotte lors de son utilisation.

- Matériel :
- 1 agitateur magnétique chauffant, 1 bûche
 - 1 estouffoir sur porte entonnoir, papier-filtre
 - 1 éprouvette de 10 mL, 1 erlenmeyer de 250 mL, papier pH

Mode opéraoire :

Dismutation :

Placer dans un bêcher environ 0,2 g (mais pesé de façon précise) d'oxyde de cuivre (I). Recouvrir de 10 mL environ d'acide sulfurique à 1 mol · L⁻¹ et agiter tout en chauffant légèrement pendant 10 minutes environ. L'oxyde de cuivre (I) se dismutant, la solution bleuté du fait de l'apparition d'ions Cu^{2+} en solution alors que le cuivre solide formé reste en suspension dans la solution.

Filtrer la solution en récupérant le filtrat dans l'erlenmeyer de 250 mL. Rincer le bêcher et le filtre avec au minimum 50 mL d'eau distillée de façon à éliminer au mieux les traces bleues sur le filtre. Conserver l'ensemble pour la suite.

Dosage des ions cuivre (II) formés :

Sur le filtrat, ajouter environ 2,8 g d'éthanate de sodium. Homogénéiser et vérifier à l'aide d'un papier pH que le pH est en gros compris entre 4 et 5. Ajouter un peu d'éthanate de sodium si le pH est trop acide. Ajouter alors environ 2 g d'iodure de potassium et 1 g de thiocyanate d'ammonium. On observe la formation d'un précipité dû à CuI et la solution devient brune en raison de la formation de diiode (ou de l'ion triiodure). Ajouter environ 100 mL d'eau et titrer par la solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mol · L⁻¹. Ajouter un peu d'empois d'amidon (ou indicateur d'iode) peu avant l'équivalence (lorsque la teinte brune s'estompe).

et noter la valeur du volume d'épuration correspondant à la disparition de la teinte brune violine alors obtenue (la solution a alors un aspect bleu rose fauve en raison de la présence de CuIS).

Caractérisation du cuivre métallique :

Mettre un bout de papier-filtre avec la partie rouge insoluble restant à l'issue de la dismutation dans un tube à essais. Dans un autre tube, placer quelques grains, rouges aussi, d'oxyde de cuivre (I). Sous la forme, ajouter 1 à 2 mL d'acide chlorhydrique concentré dans chacun des deux tubes. On observe une couleur jaune dans le tube contenant l'oxyde de cuivre (I) alors que, si tout le Cu_2O a bien été transformé en cuivre, la solution du premier tube reste incolore et les grains de cuivre rouges non-dissous sur le filtre.

Remarques concernant l'expérimentation :

- Pour effectuer le dosage des ions Cu^{2+} sans prévoir de la dismutation, utilisez 10 mL de sulfure de cuivre à 0,1 mol · L⁻¹ → 50 mL d'eau à la place du filtre et procéder au même protocole en supprimant l'ajout d'éthanate de sodium.
- L'ajout d'éthanate de sodium pour ajuster le pH aux alentours de 4 - 5 permet d'effectuer le dosage du diiode par les ions thiosulfate dans de bonnes conditions puisqu'en milieu très acide les ions thiosulfate se dissolvent lentement.

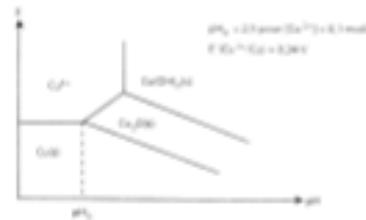
• Le thiocyanate d'ammonium permet de libérer le diiode adsorbé sur le précipité d'iode de cuivre (I). Cela n'est pas toujours facile!

- Il est important de s'assurer l'absence d'amidon qu'en fin du dosage par les ions thiosulfate, c'est-à-dire lorsque l'ajout n'a pas pris de diiode (ou sans thiosulfate) en solution, pour éviter la formation irréversible d'un précipité noir. Il vaut mieux cependant ici l'ajouter plus tard, car le vinrage, ou absence d'emploi d'amidon, en particulièrement difficile à observer.

Principe :

- Dismutation de l'oxyde de cuivre (I) en milieu acide

D'après le diagramme potentiel-pH du cuivre dont l'allure est donnée ci-après, l'oxyde de cuivre (I) se dissoute en milieu acide, c'est-à-dire pour un pH < pH_e



Lorsqu'on fait réagir de l'oxyde de cuivre (I) solide sur l'acide sulfurique, on forme, selon cette dissimilation dont l'équation est donnée ci-dessous, des ions cuivre (II) (qui passent en solution aqueuse en lui douant sa couleur bleue caractéristique) et du cuivre solide (qui reste insoluble).



> Dosage des ions Cu^{2+} formés

Les ions Cu^{2+} formés réagissent sur l'excès d'ions iodure ajouté selon :



ou en toute rigueur en présence d'un excès d'ions I⁻ : $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI(s)} + \text{I}_3^-$. La réaction est mise en évidence par la précipitation de l'iode de cuivre (II) et par l'apparition de la couleur brune due au diiode congéleé en milles iodure.

Le diiode formé (ou en toute rigueur d'ion I_3^-) est alors classiquement titré par le thiosulfate de sodium selon :



> Caractérisation du cuivre métallique

Le cuivre métallique formé à l'issue de la dissimilation est récupéré sur le filtre à la même couleur rouge que l'oxyde de cuivre (I) initialement utilisé. Ils migrent par ailleurs de la même façon sur l'acide nitrique concentré. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode de caractérisation qui permette de les distinguer.

Le cuivre (II) est à la fois oxydant dans le couple Cu²⁺/Cu avec $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,52 \text{ V}$ et réducteur dans le couple Cu²⁺/Cu⁺ avec $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ V}$. En solution aqueuse, Cu²⁺ ne peut donc pas exister puisqu'il se dissout spontanément en Cu⁺ et en Cu⁰ (d'où son absence sur le diagramme potentiel-pH présenté plus haut et la dissimilation de Cu₂O précédemment présentée).

En milieu chlorure concentré (HCl 1*c*), l'ion cuivre (II) est cependant stabilisé par formation de différents complexes (CuCl_2 et CuCl_4^{2-} en particulier). La formation de ces complexes entraîne la diminution du potentiel du couple Cu²⁺/Cu et l'augmentation du potentiel du couple Cu²⁺/Cu⁺ de telle sorte que $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu complexe}} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu complexe}}$: la dissimilation n'est plus favorable.

Lorsqu'on ajoute l'acide chlorhydrique concentré à l'oxyde de cuivre (I), ce dernier s'y dissout (sans dissimilation) et il y a formation des complexes-chlorés du cuivre (II). La solution prend une teinte jaune caractéristique. Le cuivre métallique, au contraire, ne migre pas sur l'acide chlorhydrique.

L'absence de couleur jaune lors de l'ajout d'acide chlorhydrique au solide restant à l'issue de la dissimilation permet donc de s'assurer de la disparition de l'oxyde de cuivre (I) et de sa transformation en cuivre métallique.

Résultat du dosage

Une expérience a par exemple conduit à un volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence égal à $V_n = 13,9 \text{ mL}$, pour une masse d'oxyde de cuivre (I) pesée égale à $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,206 \text{ g}$.

D'après les équations (1), (2) et (3) données dans la partie principe, on a :

$$-\text{équation (1)} \Rightarrow (\text{Cu}^{2+})_{\text{formé}} = n_{\text{Cu}_2\text{O}}$$

$$-\text{équation (2)} \Rightarrow (\text{Cu}^{2+})_{\text{formé}} = 2(n_{\text{i}})$$

$$-\text{équation (3)} \Rightarrow (n_{\text{i}})_{\text{titré}} = 2(n_{\text{i}})$$

On en déduit :

$$(n_{\text{Cu}_2\text{O}}) = (n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{formé}} = (n_{\text{i}})_{\text{titré}} = C_{\text{i}} V_n \text{ V}_n = 0,100 \times 13,9 \times 10^{-3}$$

$$(n_{\text{Cu}_2\text{O}}) = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ce qui correspond à une masse de Cu₂O dissoute égale à :

$$(m_{\text{Cu}_2\text{O}})_{\text{dissoute}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \times M_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \times 143 = 0,199 \text{ g}$$

au lieu des 0,206 g initialement pesés. Le rendement de la dissimilation est donc de :

$$\frac{0,199}{0,206} \times 100 = 96,6 \%$$

Il faut cependant noter que le rendement expérimentalement obtenu est parfois supérieur à 100 %, ce qui indique une masse de cuivre (II) passée en solution à l'issue de la dissimilation supérieure à celle que l'on prévoit d'après l'équation de dissimilation. Cette observation est liée à l'*« ige »* du Cu₂O employé, ce dernier ayant en effet tendance à s'oxyder au cours du temps en CuO à l'air et donc à libérer plus de cuivre (II) que prévu.

1.5 Synthèse et analyse de l'oxyde de cuivre(I) : Cu₂O

Objectifs

- Synthétiser l'oxyde de cuivre(I) Cu₂O (cuprite).
- Etudier les produits obtenus après sa dissolution en milieu acide par gravimétrie et dosage réduits et vérifier le pourcentage massique en cuivre.

Réactifs

Sulfate de cuivre(II) pentahydrate
 Sulfite de sodium
 Chlorure de sodium
 Baux de sodium
 Propanone (acétone)
 Solution d'acide sulfurique C = 1,5 mol.L⁻¹
 Ethanol à 96°
 Solution d'acide éthanoïque (acétique) C = 2 mol.L⁻¹
 Solution d'ammoniaque concentrée
 Iodure de potassium
 Solution titrée de thiosulfate de sodium C = 0,200 mol.L⁻¹
 Thiosulfate de potassium
 Iodes ou empôts d'airain

Sécurité

CAS	Nom	Formule	Risque	M.I. g/mol ⁻¹
7758-98-6	Sulfate de cuivre(II) pentahydrate	CuSO ₄ . 5 H ₂ O	Attention H 302+315-315-410 P 268-273-302+302- 305+351+338-308+311	249,89
7757-43-7	Sulfite de sodium	Na ₂ SO ₃	Attention EUH401 P 304+340-233-301+312	129,04
7645-14-5	Chlorure de sodium	NaCl		58,44
1303-95-4	Baux de sodium	NaAlO ₂ . 18H ₂ O	Danger H 360+P370+P371 P 383+313	381,38

CAS	Nom	Formule	Risque	M.I. g/mol ⁻¹
67-64-1	Acétone	H ₃ C-CO-CH ₃	Danger H 225-319-330 EUH086 P 210-233-305+301+330	58,08
7664-83-8	Acide sulfurique 1,5 mol.L ⁻¹	H ₂ SO ₄	Attention H 215-318 P 260-365+351+338	98,07
64-17-5	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Danger H 225 P 210-243-280	46,07
64-19-7	Acide éthanoïque 2 mol.L ⁻¹	CH ₃ COOH	Attention H 315-318 P 280-365+351+338	68,05
1338-21-8	Ammoniaque 38 % (>10 mol.L ⁻¹)	NH ₃	Danger H 335-314-480 P 301+338+331-280- 305+351+338-319-201- 213	17,83
7691-11-6	Iodure de potassium	KI		196,08
19182-17-7	Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃ . 5 H ₂ O		240,18
333-20-0	Thiosulfate de potassium	KSCN	Attention H 302+312+332-412 P 281-273-382+352- 304+343-330+311	97,18
9905-25-6	Iodes ou empôts d'airain	indicateur de diiode pour iodimétrie		

Matiériel

Bûchers de 50 mL (2) et de 400 mL
 Erlenmeyer de 100 mL
 Eprouvette de 50 mL
 Dispositif de filtration sous vide
 Entonnoir filtrant de porosité 4 (2)
 Plaque chauffante
 Burette de 25 mL
 Balance de précision

Mode opératoire [1]

1. Synthèse

- Dans un bêcher de 50 mL, préparer une solution (1) de cuivre(II) par dissolution de 2,5 g de CuSO₄ · 5 H₂O (10⁻² mol) dans 25 mL d'eau.
- Dans un emmêleur de 100 mL, préparer une solution (2) d'ions sulfite et chlorure par dissolution de 5 g de NaCl (0,6 · 10⁻² mol) et 3 g de Na₂SO₃ (2,4 · 10⁻² mol) dans 50 mL d'eau. Armer la solution à ébullition.
- Verser la solution (1) dans la solution (2). Un précipité verdâtre apparaît puis disparaît rapidement. On obtient alors une solution pratiquement incolore d'ions complexe de cuivre(II). Laisser refroidir cette solution. Q1



- Dans un bêcher de 400 mL, préparer et porter à ébullition une solution tampon obtenue par dissolution de 10 g de borax de sodium Na₂B₄O₇ · 10 H₂O dans 200 mL d'eau.



- Verser, par petites fractions, la solution d'ions cuivre(II) dans la solution de borax. Un précipité jaune finement divisé de cuprite Cu₂O apparaît. Q2



- Continuer l'ébullition pendant 30 min environ en ajoutant régulièrement à l'aide d'une baguette de verre. Le précipité devient alors rouge brûlé par suite du processus de desulfuration des particules et prend un aspect cristallin. [2]
- Laisser alors décanter puis filtrer sous vide sur un entonnoir filtré de porosité à préalablement torréfié. Laver le précipité à froid puis rincer avec un petit volume d'eau froide.
- Sécher à l'étau à 100 °C pendant 30 min environ. Laisser refroidir au dessiccateur et peser le produit brut obtenu.

2. Analyse chimique

2.1. Dissimilation de la cuprite et détermination de la masse de cuivre

- Poser précisément environ m₁ = 0,3 g de l'oxyde de cuivre(II) brut obtenu précédemment, dans un entonnoir filtré de porosité 4 mic et préalablement torréfié.
- Insérer cet entonnoir filtré sur un système d'aspiration sous vide. Humez le contenu de l'entonnoir filtré.
- Dans un emmêleur de 50 mL, faire bouillir environ 20 mL de solution d'acide sulfurique dilué C = 1,5 mol·L⁻¹. En verser environ la moitié sur l'oxyde de cuivre(II). Laisser au contact quelques instants puis aspirer très doucement. Répéter l'opération avec les 10 mL d'acide restant. Observer le changement d'aspect du solide. Q3
- Laver le résidu de cuivre métallique avec environ 25 mL d'eau chaude (garder cette eau de rinçage avec le filtre). Laver ensuite à l'éthanol à 60° (ne pas utiliser l'aspiration), ne pas joindre cet éthanol de lavage au filtre précédent. Q4

- Laisser le filtre revenir à température ambiante puis le conserver pour le dosage ultérieur des ions cuivre(II).

Sécher l'entonnoir filtré à l'étau pendant 30 min. Le laisser refroidir dans un dessicateur puis le peser sur la balance de précision. On note m₂ la masse de cuivre obtenue.

2.2. Dosage des ions cuivre(II)

- Ajuster le pH du filtre vers 4-5 : ajouter, goutte-à-goutte sous la hotte, une solution d'ammoniaque concentrée jusqu'à ce que la solution prenne la couleur bleu foncé due au complexe [Cu(NH₃)₄]²⁺. Rétablir une coloration bleu-violet par addition d'acide éthanoïque C = 2 mol·L⁻¹.
- Ajouter environ 2 g de KI et dissoudre en agitant ; observer le milieu réactionnel Q5 et tirer le diode libéré (ou plié) (en filtre) Q6 avec une solution de thiosulfate de sodium C = 0,200 mol·L⁻¹.
- Lorsque la couleur du diode s'atténue, ajouter un peu d'indicateur de diode pur envers 2 g de KSCN.
- Continuer le dosage jusqu'à obtention d'une suspension blanche (précipité résiduel d'iode de cuivre(I)). Noter V_m(S₂O₃²⁻).

Données à 25 °C [3] [4]

$$E^\circ(SO_3^{2-}/SO_4^{2-}) = -0,93\text{ V à pH} = 14$$

$$\log([CuCl_3]^{2-}) = 5,3$$

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,17\text{ V}$$

$$pK_a(CuSCN_{(s)}) = 12,7$$

$$E^\circ(I^-/I) = 0,54\text{ V}$$

$$pK_a(H_2BO_3/H_3BO_3) = 9,2$$

$$E^\circ(S_2O_3^{2-}/S_2O_4^{2-}) = 0,68\text{ V}$$

$$pK_a(H_2S_2O_3/H_3S_2O_3) = 9,2$$

Résultats et exploitation

- En milieu acide, le cuivre(II) est instable et se dissout selon la réaction :



Le cuivre solide récupéré dans le filtre est séché et pesé (m₃).

- Les équations de réaction correspondant au dosage des ions Cu²⁺ sont :



On peut déduire de ce dosage la masse m₂ de cuivre correspondant aux ions Cu²⁺ dosés.

$$m_2 = n(Cu^{2+}) \cdot M_{Cu}$$

$$\text{Or d'après (1) et (2)} \quad n(Cu^{2+}) = n(S_2O_3^{2-}) = O(S_2O_3^{2-}) = V_m(S_2O_3^{2-}) \cdot C(S_2O_3^{2-})$$

$$n_2 = O(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-}) \cdot M_{Cu}$$

- Une expérience a donné les résultats suivants :

masse de cuivre analysée m₁ = 0,3001 g

$m_0 = 0,1200 \text{ g}$
 $V_{\text{aq}}[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 10,55 \text{ mL} \quad \text{avec} \quad C[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$
 $D_{\text{cu}} = m_0 = 0,1341 \text{ g}$
 $m_0 - m_1$ est en accord avec l'équation de la réaction de dissolution pour laquelle $n(\text{Cu}_{\text{diss}}) = n(\text{Cu}^{2+})$.

- On peut déduire de ces masses la teneur pondérale en cuivre %Cu) de l'échantillon analysé.
 $\%(\text{Cu}) = 100 \times \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} = 86,6$ pour l'expérience réalisée.
- Cette teneur est en bon accord avec la valeur obtenue :
 $\%(\text{Cu})_{\text{obtenue}} = 100 \times \frac{2M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu},0}} = 88,0$

Ces différents résultats prouvent que le produit obtenu est bien la cuprite de formule brute Cu₂O. La masse obtenue lors de la synthèse est de 0,701 g (4,90 · 10⁻³ mol) soit un rendement de 98 %.

Remarque

Le dosage des ions cuivre(II) est aussi réalisé lors de l'analyse de l'oxalate de cuivre(II). (Exp. 9.1) Voir les ressources associées.

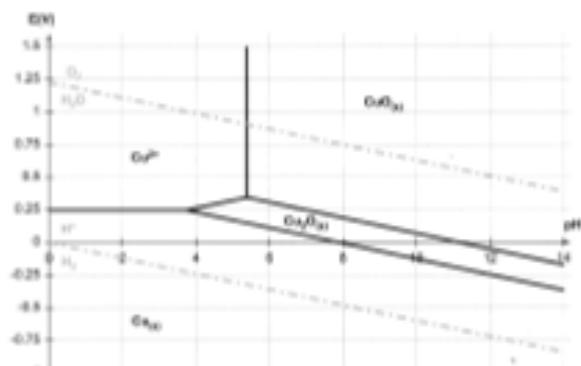
Questions

- Q1. Quel rôle jouent les ions chlorure et les ions sulfite ?
- Q2. Pourquoi précipite-t-on la cuprite dans une solution basique ?
- Q3. Pourquoi la cuprite est-elle instable dans l'acide sulfurique ?
- Q4. Pourquoi ne pas utiliser l'azotone ?
- Q5. A priori, la réaction entre les ions cuivre(II) et les ions iodure est thermodynamiquement défavorisée (voir les données thermodynamiques). En quoi l'absence de foudre de cuivre(II), très insoluble, rend-elle la réaction possible ? On pourra calculer le potentiel standard du nouveau couple intervenant.
- Q6. Pourquoi vaut-il mieux faire intervenir l'ion triiodure plutôt que le diiode dans les équations de réaction ?

Éléments de réponse aux questions

- R1. Les ions sulfite réduisent le cuivre(II) en cuivre(I) et les ions chlorure stabilisent le cuivre(I) par formation de complexe.
- R2. Cf. le diagramme potentiel-pH Fig. 1.
- R3. Idem R2.

Fig. 1 Diagramme potentiel-pH du cuivre tracé pour une concentration totale en cuivre dissous de 10⁻³ mol.L⁻¹



R4. Parce qu'on aurait une réaction parasite qui correspond à l'oxidation de l'azotone. L'étude critique de cette réaction est réalisée dans cet ouvrage (Exp. 3.8).

R5. Le couple à considérer n'est plus Cu²⁺/Cu⁺, mais Cu²⁺/CuI₂, dont le potentiel standard vaut 0,16 + 0,06 · 11,95 = 0,88 V. La réduction de l'ion cuivre(II) en iodure de cuivre(I) est thermodynamiquement favorable.

R6. En présence d'un excès d'ions iodure, le diiode se complexe presque quantitativement en ions triiodure selon la réaction d'équation :



Bibliographie

- (1) W. G. PALMER, Experimental inorganic chemistry, University Press Cambridge, 1970, p 127.
- (2) P. PASCAU, Nouveau traité de chimie minérale Tome IV, Masson et Cie, 1957, p. 217 et 221.
- (3) M. BOURGEOIS, F. BUSVOR, Usuel de chimie générale et minérale, Dunod, 1996.
- (4) J. TORREAU, Tables de chimie, De Boeck Supérieur, 1991.

3. PILE DANIELL

3.1. Protocole [2, p243]

Suivre le protocole suivant tiré du Cachau Hurellat (protocole fourni). Précision : laisser tremper les frittés de séparation dans la solution de pont saline afin de les imbiber.

Une pile qui débite

- Préparer 100 mL de solution à 0,1 M de CuSO_4 et ZnSO_4 en utilisant la solution à KNO_3 1 M comme solvant
- Pour la pile circulaire, remplir avec environ 25 mL de solution à 0,1 M de ZnSO_4 le bêcher qui contient la lame de zinc
- Pour la pile circulaire, remplir avec précisément 25,0 mL de solution à 0,1 M de CuSO_4 le verre poreux qui contiendra l'électrode de cuivre
- En maintenant le circuit ouvert, relier les électrodes à une résistance de 10 Ω . Cette résistance permet de mesurer le courant débité. Relier les bornes de cette résistance à un EXAO afin de mesurer la tension à ces bornes au cours du temps
- Lancer une acquisition de 1h, fermer le circuit et passer aux expériences suivantes en attendant
- Ouvrir le circuit avant la fin de l'acquisition sur Latis Pro afin d'éviter que la pile ne débite sans que le courant soit mesuré
- Prélèver 10,0 mL de la solution de cuivre et les verser dans un erlenmeyer de 50 mL. Ajouter 15g de KI. La solution doit se foncer fortement, un précipité de CuI apparaîtra puis redisparaîtra (formation de CuI_2^-)
- Titrer alors le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 M
- Vérifier que la quantité d'ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ consommée est bien compatible avec la charge passée dans le circuit

Vérification de la loi de Nernst

- A partir des solutions de CuSO_4 et ZnSO_4 à 0,1 M préparer des solutions à 0,01 et 0,001 M pour chacun des métaux. On utilisera toujours la solution KNO_3 1 M comme solvant
- A l'aide d'un multimètre mesure la différence de potentiel entre la demi-pile de cuivre et celle de zinc pour les concentrations suivantes :

$[\text{Cu}^{2+}] (\text{mol/L})$	0.1	0.1	0.1	0.01	0.001
$[\text{Zn}^{2+}] (\text{mol/L})$	0.001	0.01	0.1	0.1	0.1

Mesure d'une résistance interne
Effectuer le montage suivant avec des solutions à 0,1 M :

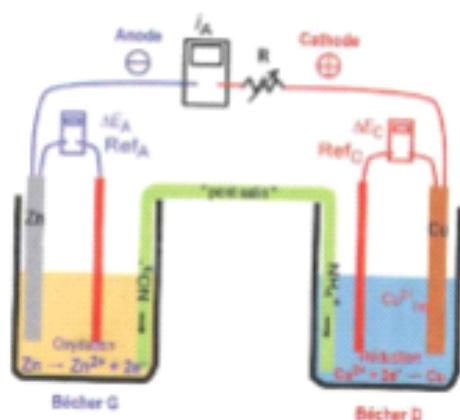


FIGURE 1

- Faire varier le courant à l'aide de la résistance variable et tracer $e = f(i)$ (e : tension de la pile)
- En déduire la valeur de la résistance interne de la pile
- Faire de même en mettant deux et/ou trois ponts salins entre les bêchers

Remarque 1 :

En faisant varier la résistance de décharge, on fait varier le courant et on mesure le potentiel de chacune des solutions. Autrement dit, on trace des portions de courbe intensité-potentiel pour notre système. Le fait de considérer que seule la variation de tension est due seulement à la résistance interne est une approximation, en pratique au vu des valeurs de résistances et des cinétiques de transfert de charge pour les deux systèmes cela est justifiée.

Remarque 2 :

La résistance interne de ce système est particulièrement importante en raison du pont salin qui n'est pas optimal pour le passage des charges (on trouve environ 5000-1000 Ω). Si vous mesurez celui de la pile circulaire (une fois qu'elle a débité) vous trouvez une valeur bien plus faible, c'est d'ailleurs pour ça qu'on utilise ce système pour avoir des courants importants.

3.2. Questions

- Proposer une méthode pour déterminer la concentration inconnue d'une solution de Cu^{2+} à partir de la deuxième manipulation ?
- Peut-on parler de capteur électrochimique dans ce cas ?
- Commenter l'évolution des potentiels de chaque demi-pile en fonction du courant. Pourquoi mesure-t-on ainsi la résistance interne ?
- Quelle est la fonction des ponts ioniques ?
- Est-ce que la nature de l'anion dans les solutions d'ions métalliques est importante ?
- Et la concentration des solutions ioniques ?
- Faut-il tenir compte de la température ?

Détermination de la constante d'interaction de la pôle

Conseil : $\mu_{\text{pole}} - \mu_{\text{pole}}^* = \mu$ et ν le coefficient représentatif de la fonction $E_{\text{int}} - E_{\text{int}}^* = \nu \mu$ est une droite de pente ν et d'ordonnée à l'origine $\mu_{\text{pole}} - \mu_{\text{pole}}^*$.

Équipements pratiques

Les schémas de la page 106 sont modifiés de la façon suivante :

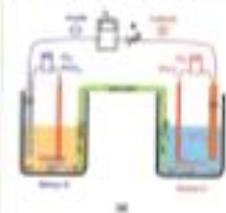
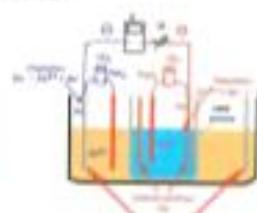


Fig. 3 D.8a : montage pour l'étude de la constante d'interaction des électrodes de la pôle.

A1 : deux piles séparées et piles pôle



A2 : pile commerciale

Comptoirs culturels

On la pôle (VOLTA à sa 1789 jusqu'à la pôle DANIEL en 1861, plusieurs modifications ont été effectuées (CHATELAIN, 1861, VOLTAIRE, vers 1812). Notamment que ce système d'autoctionneur de dépolarisateur passeait sur l'essence, alors qu'à l'époque de l'essence dans les bacs, car il appelle « précurseur » (BROUARD, en 1818, parmi d'autres) ce phénomène va dépasser les deux compétences pour être considérée sous-potentielle. Daniel, ainsi, en 1861, le donne le nom qui sera le conservé, bien que lui soit tout normal. Elle associe le précurseur précurseur de courant thermique de caractéristiques constantes et permet l'effacement et le déroulement de l'effigie.

Mesures**Rapport des concentrations**

La force électromotrice observée pour différents raports $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}]$ figurant dans le tableau 3 D.9a est consigné à la figure 3 D.9b.

Cette figure montre que la fonction $v_{\text{pole}} - v_{\text{pole}}^*$ ($\nu \mu_{\text{pole}}$) est une droite de pente 0,05 V, en parfaite corrélation avec le facteur 0,05 V / 10³ de la relation de Nernst. L'ordonnée à l'origine, 1,05 V correspond à la valeur calculée à partir des valeurs des potentiels de référence des couples $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(1,07 \text{ V})$.

Tab. 3 D.9a : rapport de potentiel observé pour différentes valeurs du rapport $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}]$.

$[\text{Cu}^{2+}]$	0	1	2	3	4
$\mu_{\text{pole}} - \mu_{\text{pole}}^*$	0,00	0,0	1	2	4
$\log \mu_{\text{pole}} - \log \mu_{\text{pole}}^*$	0	1	2	3	4
$\mu_{\text{pole}} / \text{V}$	1,05	1,06	1,06	1,06	1,06

Fig. 3 D.9b : variation de la force électromotrice de la pôle en fonction de $\log \mu_{\text{pole}}$.**influence de la complexation et de la précipitation**

La valeur de la force électromotrice de la pôle trouvée à 13 °C avec ajout de solution d'acide de l'hydroxyde de sodium en 1,07 V pour des solutions à 0,1 mol/L d'ions Cu²⁺ et Zn²⁺.

La valeur de la force électromotrice trouvée, $v_{\text{pole}} = 0,95 \text{ V}$ pour une valeur calculée de 0,97 V.

La valeur de la force électromotrice trouvée, $v_{\text{pole}} = 0,05 \text{ V}$ pour une valeur calculée de 0,07 V.

Ces valeurs expérimentales sont donc en très bon accord avec les valeurs calculées en appliquant la relation de Nernst ; la complexation et la précipitation des ions peuvent nécessairement déclencher de la force électromotrice de la pôle Daniell.



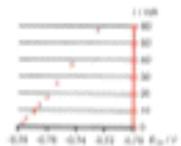
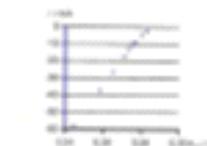
Fig. 3 D.9c : mesure des forces électromotrices après complexation (gauche) et précipitation (droite).

**Réactions aux électrodes et mesure de la résistance interne**

Tous valeurs relevées figurent dans le tableau 3 D.9b. Elles permettent de tracer les courbes des figures 3 D.9c, d et e.

Tab. 3 D.8b : valeurs des potentiels de l'anode et de la cathode et des intensités correspondantes.

i / A	0	10	20	40	60	80	100	200	400
$\eta_{\text{Zn}}^{\circ} / \text{V}$	0,76	3,12	2,63	1,75	1,25	1,00	0,80*	0,48	0,20
$\Delta\eta_{\text{Zn}}^{\circ} / \text{V}$	-0,905	-0,384	-0,264	-0,201	-0,168	-0,138	-0,111	-0,075	-0,048
E_{Zn} / V	-0,726	-0,743	-0,753	-0,765	-0,776	-0,786	-0,794	-0,797	-0,799
$\Delta E_{\text{Zn}}^{\circ} / \text{V}$	0,084	0,018	0,009	0,003	0,000	0,000	0,049	0,042	0,033
E_{Cu} / V	0,245	0,259	0,265	0,271	0,274	0,276	0,277	0,281	0,283
$\eta_{\text{Cu}}^{\circ} / \text{V}$	-0,78	-3,72	-2,83	-1,75	-1,21	-1,00	-0,87	-0,48	-0,20
$\Delta\eta_{\text{Cu}}^{\circ} / \text{V}$	0,970	1,002	1,012	1,021	1,028	1,036	1,044	1,058	1,066

Fig. 3 D.8b : $\eta_{\text{Zn}}^{\circ} = f(i)$ pour l'électrode de zinc.Fig. 3 D.8b : $\eta_{\text{Cu}}^{\circ} = f(i)$ pour l'électrode de cuivre.

On retrouve, pour $i = 0$, des valeurs assez proches de celles des potentiels de référence des couples : -0,76 V pour Zn^{2+}/Zn et 0,34 V pour Cu^{2+}/Cu .

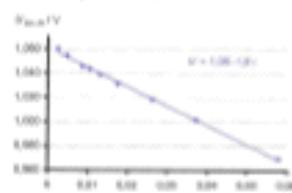


Fig. 3 D.8b : variation des termes de la pile et détermination de sa résistance intérieure.

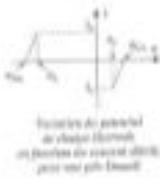
La variation de $\eta_{\text{Zn,Cu}}$ en fonction de i est bien une fonction affine : le pente correspond à la résistance intérieure de la pile, 1,612 ohm qui correspond à une valeur connue pour une telle pile (1100). L'ordonnée à l'origine est égale à sa force électromotrice, 1,00 V, valeur très proche de la valeur calculée.

COMMANDEMENTS

• Il faut insister sur l'origine réactionnelle et que le pôle négatif est effectivement sous tension, ce qui rend approximativement les courants voltamétriques sous tension directe.

• Les courants dépendent du potentiel, alors qu'il n'en est pas nécessaire au Zn/Zn²⁺, ce sont par exemple les capacités d'oxydation de certains éléments qui sont responsables de variations des courants électrochimiques dans chaque élément, qui se trouve dans la solution directe pôle.

On peut alors déduire le potentiel de disjonction théorique pour que l'oxydation soit équilibrée par le pôle disjoncteur (Zn/Zn²⁺) et le pôle de Zn²⁺/Zn, soit lorsque l'oxydation passe par le pôle disjoncteur, ou au contraire lorsque l'oxydation passe par le pôle qui provoque toute la réduction de l'oxydant, ou vice versa. On a donc $E_{\text{disj}} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$. Comme le fond de la pile contient Zn^{2+} , il y a 1 V, la tensionnée théorique est donc $E = 1/2(1,357 - 0,7) = 0,328 \text{ V}$.

**34.1.1.2 Asymétrie de la pile et nécessité du pôle négatif**

On admettra néanmoins que le déplacement des ions et des électrons au sein de la pile dissolue peuvent être négligés. De ce fait, on admettra que la chargeabilité des deux éléments, ce qui est également nécessaire lorsque ces deux éléments sont mis en contact.

La pile dissolue vient d'être associée à la base de zinc, à gauche, lorsque dans la solution au niveau de zinc et la base de zinc, à droite, lorsque dans la solution de sulfat de zinc.

Le potentiel théorique de disjonction théorique des deux éléments est de la pile dissolue qui a lieu au niveau de la pile $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \rightarrow \text{Zn} + \text{Zn}^{2+}$ soit $-0,7 \text{ V}$ contre 0 V pour la pile $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^2+$ et 0 V pour la pile Zn^{2+}/Zn .

Le potentiel théorique de disjonction théorique des deux éléments est de la pile dissolue qui a lieu au niveau de la pile $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^2+$ soit 0 V contre $-0,7 \text{ V}$ pour la pile Zn^{2+}/Zn .

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer cette chargeabilité théorique relative aux deux éléments. Elles sont toutes basées sur l'application de la loi de Faraday dans le cas des piles dissolues dans des solutions de concentration différente. On appelle pile de concentration une pile constituée de deux disjoncteurs de sulfat zincique dans deux concentrations de chlorure de zinc différentes.



La pile Daniell théorique, le fond de zinc dissous¹; 2 électrodes sont formées par le fond de zinc pour chaque élément dissous qui se transforment en ion Zn^{2+} .

Ces électrodes sont placées le long de la ligne de contact et sont au fond à environ 1 mm de Cu^{2+} qui solubilise sur l'électrode, sur charge pour que les électrodes échangent le déplacement des éléments dissous par dissolution dans la solution.

Notre pile Daniell théorique possède une concentration pour l'oxydation de la pile qui consiste qu'il y a un croisement de cultures dans le fond de zinc et un croisement d'oxydation dans le fond de cuivre.

Cela ne peut pas faire sans le pôle négatif pour la régénération d'oxydation et de culture pour empêcher un déplacement du charge².

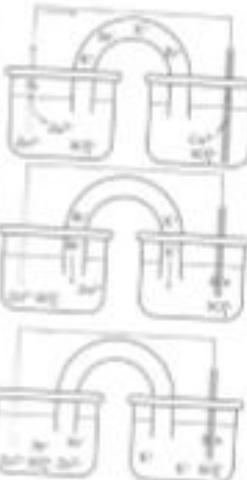
Donc on voit, la nécessité théorique du pôle négatif de la pile est réalisée.

Le pôle négatif démontre toujours deux fois plus d'oxydation que la moitié de la pile contre-charge lorsque nous utilisons deux disjoncteurs qui ont une certaine concentration de culture, mais aussi concentration de zinc.

Le pôle négatif permet également la dissolution du Cu^{2+} , Zn^{2+} et SO_4^{2-} , ce qui est très difficile à faire.

1. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ et $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

2. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ et $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

**34.1.2 Pile de concentration**

Le potentiel d'une disjonction théorique de culture plongé dans une solution de culture de culture de concentration Zn^{2+} transposé par son oxydation et un pôle dissous obtenu par l'oxydation de Zinc : $\text{E} = 0^\circ \text{C} + 0,057 \text{ V}/\text{M}$. Cependant ce potentiel est inversé de la disjonction et lors Cu^{2+} dans fond de zinc avec des potentiels différents des deux disjoncteurs dans des cultures de concentration différentes. On appelle pile de concentration une pile constituée de deux disjoncteurs de sulfat zinzique dans deux concentrations de chlorure de zinc différentes.

Il ne faut pas oublier les échanges de la pile pour éviter les échanges entre les deux cultures par la base de zinc. La disjonction entre deux disjoncteurs possède qui elles ont une concentration $\text{Zn}^{2+} = \text{Cu}^{2+} = 1 \text{ M}$.

Il est intéressant de voir si l'oxydation de zinc dans la pile de concentration possède une meilleure efficacité que celle de la pile dissolue.

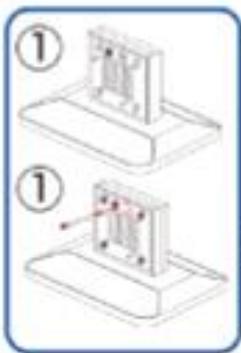
4. PILE À HYDROGÈNE

Sources : L.J. Hendricks, JCE, 1982, 59, p. 586 et La chimie expérimentale : Tome 1, Chimie générale – CAPES et Agrégation de sciences physiques [3].

4.1. Protocole [3]

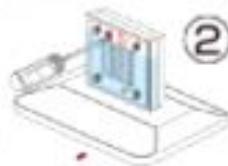
L'assemblage est référé au modèle Horizon Solar Hydrogen Education Kit (PCJ)-16.

Préparation de l'électrolyseur et production d'hydrogène grâce à l'énergie solaire

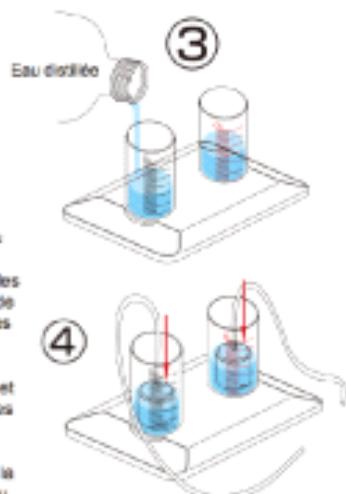


1. Insérer la pile à combustible « réversible », les prises électriques vers le haut, dans le réceptacle du socle qu'il lui est réservé. A l'aide de la pince de briseaux, couper deux longueurs de 4 cm dans le tube de caoutchouc transparent fourni avec le set. Insérer un petit bouchon de plastique noir à l'extrémité de l'un des tubes et le petit bouchon rouge à l'autre des extrémités de l'autre petit tube. Brancher le petit tube noir du bouchon rouge sur l'embout supérieur de la pile à combustible « réversible » du côté oxygène, O₂, donc du côté de la prise électrique rouge. Brancher le tube noir du petit bouchon noir sur l'embout supérieur de la pile à combustible « réversible » du côté hydrogène, H₂, donc côté de la prise noire.

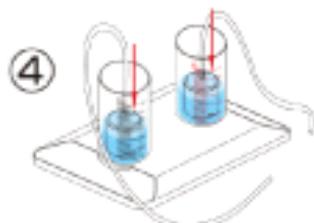
2. Remplir la seringue d'eau distillée. Retirer le petit bouchon rouge du tube côté oxygène, O₂, et injecter l'eau distillée à l'aide de la seringue, jusqu'à ce que l'eau pénètre à la partie de l'embout intérieur. Remettre le petit bouchon rouge et attendre environ 3 minutes afin que la membrane de la pile à combustible soit bien humectée.



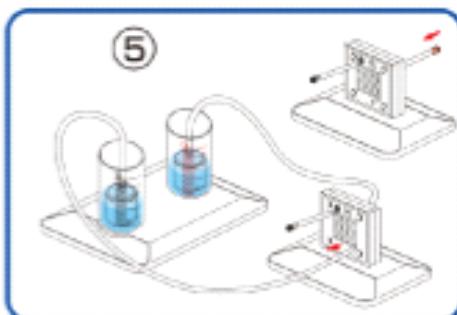
3. Placer les cylindres réservoirs dans le récipient circulaire de leur socle, puis les fixer en les tournant délicatement dans le sens des aiguilles d'une montre. Les remplir d'eau distillée jusqu'à la graduation « 0 ».



4. Placer les cloches de verre dans les cylindres réservoirs en les pressant délicatement vers le bas pour les insérer dans le joint circulaire à la base des cylindres. Vérifier que les petits interstices à la base des cloches internes soient libres. Couper le nez du tuyau caoutchouc transparent en deux longueurs égales, soit environ 20 cm. Brancher une extrémité des grands tuyaux sur l'embout au sommet des cloches de verre. S'assurer qu'il ne reste pas d'air à l'intérieur des cloches de verre.

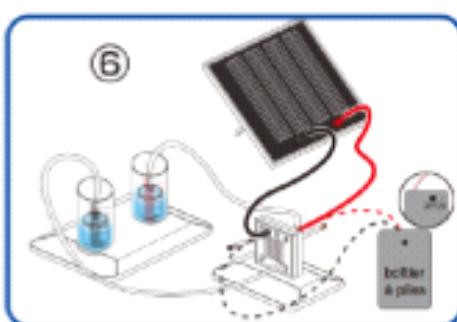


5. Brancher l'autre extrémité du tuyau partant du sommet de la cloche réservoir d'hydrogène (graduations noires du réservoir) sur l'embout inférieur de la pile à combustible « réversible » du côté hydrogène, H₂, prise noire. Brancher le tuyau partant du sommet de la cloche du réservoir d'oxygène (graduations rouges du réservoir) sur l'embout inférieur de la pile à combustible, côté oxygène, O₂, prise rouge.

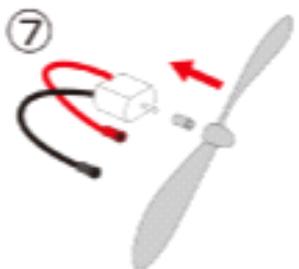


6. Lorsque des bulles d'hydrogène s'échappent de la base du cylindre réservoir pour remonter vers la surface de l'eau, le réservoir de H₂ est plein. Débrancher alors les câbles électriques de la pile à combustible « réversible ».

Note : si le soleil fait défaut, vous pouvez utiliser le boîtier de batteries pour alimenter la pile à combustible « réversible » et procéder à l'électrolyse.



Utilisation de la pile à combustible « réversible » pour alimenter le moteur électrique ventilateur



7. Insérer le petit cylindre adaptateur de couleur blanche sur l'axe du moteur électrique. Placer ensuite le cône d'hélice sur cet adaptateur.

8. Brancher les câbles électriques du moteur dans les prises de la pile à combustible comme indiqué sur l'illustration. Le moteur se met en marche et commence à consommer l'hydrogène contenu dans le réservoir. Il peut s'avérer nécessaire de donner une impulsion à l'aide d'un doigt sur l'hélice pour faire démarrer le moteur.



Utilisation du panneau solaire photovoltaïque pour alimenter le moteur électrique ventilateur

9. Brancher le moteur électrique ventilateur au panneau solaire photovoltaïque à l'aide des câbles électriques selon l'illustration. Si le panneau solaire photovoltaïque se trouve en plein soleil, le moteur se mettra en marche. Il peut s'avérer nécessaire de donner une impulsion à l'aide d'un doigt sur l'hélice pour démarrer le moteur.

Rajouter un ampèremètre pour effectuer un rendement faradique, en mesurant la durée de l'électrolyse (en s'assurant d'un courant constant).

Remarque : Faire preuve de bon sens lors de l'assemblage des éléments contenus dans ce set. Les erreurs de montage peuvent entraîner des pannes ou la destruction de certains composants.

4.2. Questions

- Qu'est-ce que c'est une pile à combustible ?
- Écrire la réaction à l'anode, la réaction à la cathode et la réaction globale.
- Quel est le rapport entre le volume de H₂ et le volume de O₂ produit ?
- Pourquoi le volume d'oxygène qu'on observe est généralement inférieur à celui prévu ?
- Qu'est-ce que le rendement de Faraday ? Montrer que le volume de H₂ attendu est $V = \frac{RTIAf}{2PF}$

RÉFÉRENCES

- [1] Portes-de Buchère, E. *L'épreuve orale du CAPES de chimie se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés*; Dunod : Paris, 2012.
- [2] Cachau-Hermeillat, D. *Des expériences de la famille R&D-Ox : réussir, exploiter et commenter 83 manipulations de chimie : fiche pratiques*; De Boeck : Bruxelles, 2011.
- [3] Le Marchal, J. B.; Nowak-Leclerc, B. *La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques*; Dunod : 2004.
- [4] Girard, E.; Girard, J. *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre*; De Boeck : Louvain-la-Neuve, 2015.

Électrochimie 2

mercredi 9 avril 2025 13:18



electro2

Travaux pratiques

Courbes intensité-potentiel & applications aux électrolyses

Séances du lundi 8 et du mercredi 10 janvier 2024

Recommandations.

- Il est fortement conseillé de préparer en amont chaque expérience pour pouvoir les mener entièrement et traiter les résultats expérimentaux pendant la séance.
- Chaque binôme ou trimôme traitera obligatoirement les manipulations de la partie 1, c'est-à-dire *Acquisition des courbes intensité-potentiel des couples de l'eau* et *Acquisition de courbes intensité-potentiel du couple hexacyanoferrate (II)/(I) de potassium en régime stationnaire* ainsi qu'une des manipulations de partie 2 parmi *Synthèse de l'eau de Javel par électrolyse* et *Électrodisposition du cuivre par électrolyse*. Une phase d'échanges permettra ensuite de dresser un bilan de chaque manipulation.

Réflets de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique, les courbes intensité-potentiel, aussi appelées courbes $i - E$ ou courbes $j - E$, sont des outils clés pour comprendre, interpréter ou prédire les phénomènes mis en jeu dans la plupart des applications électrochimiques, à l'image des électrolyses.

OBJECTIFS

- Acquérir expérimentalement des courbes intensité-potentiel en régime stationnaire pour un système électrochimique donné à l'aide d'un montage à trois électrodes ;
- Extraire des données thermodynamiques – potentiels standard – et cinétiques – surtensions – du tracé expérimental de courbes intensité-potentiel ;
- Mettre en œuvre un montage d'électrolyse, en s'appuyant sur un tracé préalable de courbes intensité-potentiel, et en évaluer l'efficacité.

PARTIE 1 - Acquisition des courbes intensité-potentiel en régime stationnaire

A. Acquisition des courbes intensité-potentiel des couples de l'eau

Objectifs de la manipulation.

- Acquérir expérimentalement des courbes intensité-potentiel des couples de l'eau à l'aide d'un montage à trois électrodes ;
- Illustrer qualitativement et quantitativement l'effet du pH et du matériau d'électrode sur la thermodynamique et sur la cinétique électrochimiques.

Références.

- Cachau-Herreillat, D. (2011). *Des expériences de la famille Réid-Ox. Réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie* (pp. 248-255). De Boeck ;
- Porteu-de-Buchère, F. (2012). *L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'après-expérimental et à l'épreuve sur dossier* (pp. 196-201). Dunod.

Durée de l'expérience. 1 heure

Le protocole proposé est inspiré de *Des expériences de la famille Réid-Ox. Réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie* de D. CACHAU-HERREILLAT.

1. Produits chimiques et matériel

- ▷ solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ solution d'hydroxyde de sodium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ électrodes de platine et de carbone vitreux de surface contrôlée ;
- ▷ une électrode de platine de surface non contrôlée ;
- ▷ une électrode au calomel saturée (ECS) ;
- ▷ deux multimètres ;
- ▷ une alimentation stabilisée ;
- ▷ un agitateur magnétique non chauffant avec barreau aimanté ;
- ▷ un potentiostat à balayage linéaire manuel ;
- ▷ une centrale d'acquisition SYSAM® ;
- ▷ un poste informatique.

2. Mode opératoire

Introduire une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou une solution d'hydroxyde de sodium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un bûcher de forme basse. Introduire, au sein de la solution sous agitation magnétique, une électrode de platine ou de carbone vitreux de surface contrôlée, une électrode au calomel saturée (ECS) et une électrode de platine sous forme de fil respectivement en tant qu'électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et contre électrode (CE).

Acquisition manuelle. À l'aide d'une alimentation stabilisée, d'une résistance de l'ordre de 10Ω , d'un voltmètre et d'un ampèremètre, mettre en œuvre un montage à trois électrodes permettant de relever la tension $E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}}$ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence d'une part ainsi que le courant i circulant de l'électrode de travail à contre électrode d'autre part. En modifiant manuellement la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode, relever systématiquement la tension $E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}}$ ainsi que le courant i pour accéder à la branche anodique de la courbe intensité-potentiel. Procéder de même pour la branche anodique, après avoir inversé les pôles de l'alimentation stabilisée.

Acquisition à l'aide d'un potentiostat à balayage linéaire. À l'aide du potentiostat à balayage linéaire manuel, d'un voltmètre et d'une carte d'acquisition SYSAM®, mettre en œuvre un montage à trois électrodes permettant de relever au cours du temps la tension $E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}}$ entre l'électrode de travail et l'électrode de référence d'une part ainsi que, de manière indirecte, le courant i circulant de l'électrode de travail à contre électrode d'autre part. Procéder à une acquisition temporelle sur LarchPro® de la tension $E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}}$ et du courant i en balayant linéairement la tension $E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}}$, dans un premier temps, dans le domaine anodique puis, dans un second temps, dans le domaine cathodique.

Accès à la courbe intensité-potentiel. Représenter l'évolution du courant i – respectivement de la densité de courant j – en fonction de la différence de potentiel $E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}}$.

AVERTISSEMENTS EXPÉRIMENTAUX

- ▷ Lors de l'acquisition manuelle, on procédera à un relevé systématique de la différence de potentiel $E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}}$ et du courant i : par exemple, un relevé à l'issue d'un délai $\Delta t = 1 \text{ s}$ après la modification de la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode.
- ▷ Lors de l'acquisition à l'aide du potentiostat à balayage linéaire, il conviendra de s'assurer du maintien d'une vitesse de balayage constante et sans à-coup tout au long de l'expérience. On interrompra l'expérience dès que la saturation de la carte d'acquisition sera observée.

Données.

- ▷ Diamètre des électrodes de travail, $D_W = 1,6 \text{ mm}$ pour l'électrode de platine et $D_{GC} = 3,0 \text{ mm}$ pour l'électrode en carbone vitreux (GC pour Glassy Carbon en anglais) ;
- ▷ Potentiel de l'électrode au calomel saturée (ECS) par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH), $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V/ESH à } T = 298 \text{ K}$;
- ▷ Conversion tension-courant pour le potentiostat à balayage linéaire telle que $1 \text{ V} \leftrightarrow 1 \text{ mA}$.

3. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans *Des expériences de la famille Réal-Ch. Brûlais: exploiter et commenter 81 manipulations de chimie de D. CACHAU-HUARILLAT*, de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

1. Expliquer pourquoi l'acquisition des courbes intensité-potentiel nécessite un montage à trois électrodes.
2. Expliquer pourquoi seul le tracé de courbes en densité de courant j permet de comparer la cinétique électrochimique d'un couple d'oxydoréduction sur différents matériaux d'électrode.
3. Expliciter les réactions électrochimiques observées à l'électrode lors des balayages anodique et cathodique. Identifier qualitativement le comportement rapide ou lent des systèmes électrochimiques de l'eau sur une électrode de platine et sur une électrode en carbone vitreux.
4. Déterminer expérimentalement, pour une densité de courant j_0 donnée, la tension anodique η_a et cathodique η_c des systèmes électrochimiques de l'eau sur électrode de platine et électrode en carbone vitreux. Expliquer la démarche.

B. Acquisition des courbes intensité-potentiel du couple hexacyanoferrate (III)/ $\text{Fe}^{(II)}$ de potassium en régime stationnaire

Objectifs de la manipulation.

- Acquérir expérimentalement des courbes intensité-potentiel du couple hexacyanoferrate (III)/ $\text{Fe}^{(II)}$ de potassium en régime stationnaire à l'aide d'un montage à trois électrodes;
- Illustrer qualitativement l'influence de l'agitation de la solution pour atteindre les conditions du régime stationnaire;
- Illustrer qualitativement l'influence de la concentration en espèce électroactive sur les courbes intensité-potentiel en régime stationnaire;
- Déterminer le potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction.

Références.

- Martinand-Lurin, É., Grüber, R. (2012). *40 expériences illustrées de chimie générale et organique. La chimie, une science expérimentale*. (pp. 103-117). De Boeck.

Durée de l'expérience: 1 heure

Le protocole proposé est inspiré de *40 expériences illustrées de chimie générale et organique. La chimie, une science expérimentale* de É. MARTINAND-LURIN et R. GRÜBER.

1. Produits chimiques et matériel

- solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans $(\text{K}^+ + \text{NO}_3^-)$ à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans $(\text{K}^+ + \text{NO}_3^-)$ à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- solution de nitrate de potassium $(\text{K}^+ + \text{NO}_3^-)$ à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 4 flacons jaugeés de 50 mL ;
- 2 pipettes jaugeées de 10 mL ;
- 1 pipette jaugeée de 5 mL ;
- une électrode de platine de surface contrôlée;
- une électrode de platine de surface non contrôlée;
- une électrode au calomel saturée (ECS);
- un multimètre;
- un agitateur magnétique non chauffant avec barreau aimanté;
- un potentiostat à balayage linéaire manuel;
- une centrale d'acquisition SYSAM®;
- un poste informatique.

2. Mode opératoire

Préparation des solutions. Dans des fioles jumées de 50 mL, préparer à partir des solutions d'hexacyanoferrate (III) et (II) les solutions 1 à 4 suivantes :

Solutions	1	2	3	4
$V_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$ (mL)	10	0	10	10
$V_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$ (mL)	0	10	5	10

Compléter jusqu'au trait du jauge avec la solution de nitrate de potassium à 1,0 mol · L⁻¹. Introduire la solution 1 dans un bêcher de forme basse et la placer sous agitation magnétique.

Acquisition à l'aide d'un potentiostat à balayage linéaire. Mettre en place un montage à trois électrodes avec le potentiostat à balayage linéaire manuel ainsi qu'avec une électrode de platine de surface contrôlée, une électrode au calomel saturé (ECS) et une électrode de platine sous forme de fil respectivement en tant qu'électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et contre électrode (CE). Procéder à une acquisition temporelle sur LATISPRO® de la tension $E_{\text{ET}} - E_{\text{ref}}$ et du courant i en balayant linéairement la tension $E_{\text{ET}} - E_{\text{ref}}$, dans un premier temps, dans le domaine anodique puis, dans un second temps, dans le domaine cathodique.

Accès à la courbe intensité-potentiel. Représenter l'évolution du courant i – respectivement de la densité de courant j – en fonction de la différence de potentiel $E_{\text{ET}} - E_{\text{ref}}$.

Répéter l'acquisition des courbes intensité-potentiel pour les trois autres solutions numérotées de 2 à 4.

ADAPTATIONS EXPÉRIMENTALES

- On cherchera à conserver une agitation de la solution comparable d'une expérience à l'autre pour être dans des conditions d'obtention du régime stationnaire sensiblement identiques.
 - L'acquisition débutera systématiquement d'une différence de potentiel $E_{\text{ET}} - E_{\text{ref}}$ telle que le courant i soit négligeable.
 - On pourra également procéder à une acquisition en absence d'agitation de la solution pour observer l'allure des courbes intensité-potentiel en régime transitoire.
-

Donnée. Potentiel standard du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^{\circ} = 0,358 \text{ V/DSHL}$.

3. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans *40 expériences illustrées de chimie générale et organique. La chimie, une science expérimentale* de F. MARTINARD-LURIN et R. GRUÈS, de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

1. Préciser pourquoi il est nécessaire d'agiter la solution pour l'acquisition des courbes intensité-potentiel en régime stationnaire. Expliquer qualitativement la présence de paliers de diffusion.
2. Proposer en conséquence une explication à l'allure des courbes intensité-potentiel en absence d'agitation de la solution.
3. Expliquer pourquoi avoir recours à des solutions concentrées en nitrate de potassium.
4. Expliciter les réactions électrochimiques observées à l'électrode lors des balayages anodique et cathodique en lien avec les courbes intensité-potentiel acquises.
5. Commenter l'effet de la concentration en espèces électroactives sur les courbes intensité-potentiel. Justifier brièvement.
6. Déterminer graphiquement le potentiel standard du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ à partir d'une des courbes intensité-potentiel tracées en justifiant. Commenter le résultat numérique.

PARTIE 2 - Applications aux électrolyses

RAPPEL. Seule une des deux expériences d'électrolyse est à mettre en œuvre par binôme ou trimètre. Les groupes les plus rapides privilégeront le manipulation A. *Synthèse de l'eau de Javel par électrolyse, plus longue à mettre en œuvre.*

A. Synthèse de l'eau de Javel par électrolyse

Objectifs de la manipulation.

- ▷ Mettre en place un montage d'électrolyse à courant imposé;
- ▷ Interpréter la sélectivité d'une électrolyse à l'aide du tracé des courbes intensité-potentiel;
- ▷ Déterminer le rendement faradique d'une électrolyse par titrage.

Références.

- ▷ Cachau-Herreillat, D. (2011). *Des expériences de la famille Rédu-Ox. Réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie* (pp. 337-339 & 391-394). De Boeck.

Durée de l'expérience. 1 heure 30

Le protocole proposé est inspiré de *Des expériences de la famille Rédu-Ox. Réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie* de D. CACHAU-HERREILLAT.

1. Produits chimiques et matériel

- ▷ solution de chlorure de sodium à $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ solution de nitrate de potassium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ solution de thiosulfate de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ solution concentrée d'acide sulfurique;
- ▷ iodure de potassium;
- ▷ empois d'amidon
- ▷ une électrode de carbone vitreux de surface contrôlée;
- ▷ une électrode de carbone graphite de surface non contrôlée;
- ▷ une électrode de fer de grande surface;
- ▷ une électrode au calomel saturée (HCS);
- ▷ un multimètre;
- ▷ un agitateur magnétique non chauffant avec barreau aimanté;
- ▷ un chronomètre;
- ▷ un potentiostat à balayage manuel;
- ▷ une centrale d'acquisition SYSAM[®];
- ▷ un poste informatique.

2. Mode opératoire

étude préalable des systèmes électrochimiques. Introduire une solution de chlorure de sodium à $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un bêcher de forme basse. Mettre en place un montage à trois électrodes mettant en jeu une électrode en carbone vitreux de surface contrôlée, une électrode au calomel saturée (HCS) et une électrode de platine respectivement en tant qu'électrode de travail (ET), électrode de référence (RR) et contre-électrode (CE). Acquérir, sous agitation, les courbes intensité-potentiel propres aux systèmes électrochimiques de la solution de chlorure de sodium. Réitérer l'acquisition pour la solution de nitrate de potassium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Électrolyse. Introduire précisément 100 mL de solution de chlorure de sodium à $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un bêcher de forme basse ainsi qu'une électrode en carbone graphite et une électrode de fer de grande surface. Introduire le bêcher dans un cristallisoir contenant un mélange réfrigérant eau-glace et placer le milieu sous agitation magnétique. Mettre en place un montage d'électrolyse, où l'électrode en carbone graphite sert d'anode et l'électrode de fer de cathode, avec un courant d'environ exactement $i = 500 \text{ mA}$ sur une durée d'environ exactement $t = 15 \text{ min}$.

Détermination du rendement faradique de l'électrolyse. Prélever 25 mL de la solution à l'issue de l'électrolyse et l'introduire dans un erlenmeyer. Dans l'erlenmeyer, introduire un large excès d'iodure de potassium à l'aide d'une spatule puis environ 1 mL de solution d'acide acétique concentrée. Diluer éventuellement le milieu. Titrer par la solution commerciale de thiosulfate de sodium à 0,100 mol · L⁻¹. Déterminer le rendement faradique η_{far} de l'électrolyse.

ADAPTATIONS EXPÉRIMENTALES:

- L'électrode de fer sera préalablement découpée par immersion dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique.
- En fonction du courant i et de la durée $A t$ d'électrolyse, il pourra être intéressant de modifier le titrage, en particulier en modifiant le volume de prise.

Données. Potentiels standard à pH = 0 et à T = 298 K

- | | |
|--|--|
| ► $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = 1,50 \text{ V/ESL};$ | ► $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V/ESL};$ |
| ► $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V/ESL};$ | ► $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,08 \text{ V/ESL}.$ |

3. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans *Des expériences de la famille Réf-Ch. Réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie de D. CACHAU-HOUAILLET*, de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

1. Identifier les réactions ayant lieu aux électrodes lors de l'électrolyse. Expliquer en quoi l'électrolyse permet la synthèse d'ions hypochlorite ClO^- sachant que le dichlore Cl_2 se dissout en ions hypochlorite ClO^- et en ions chlorure Cl^- en milieu basique.
2. Interpréter les courbes intensité-potentiel acquises sur électrode en carbone vitreux. Expliquer en quoi l'étude des courbes intensité-potentiel permet de valider les conditions opératoires d'électrolyse (matériau d'électrode, tension maximale, ...). On suppose que le carbone vitreux se comporte de façon analogue au carbone graphite.
3. Expliquer pourquoi l'électrode de fer doit présenter une grande surface immergée par rapport à l'électrode en carbone graphite.
4. Expliquer le principe du titrage indirect des ions hypochlorite en explicitant les équations des réactions mises en jeu.
5. Déterminer le rendement faradique η_{far} de l'électrolyse. Commentez.

B. Électrodéposition du cuivre par électrolyse

Objectifs de la manipulation.

- Mettre en place un montage d'électrolyse à courant imposé;
- Déterminer le rendement faradique d'une électrolyse par pesée.

Références.

- Porteau-de-Buchère, F. (2012). *L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'expérimental et à l'épreuve sur dossier* (pp. 195-196). Dunod.

Durée de l'expérience. 45 minutes

Le protocole proposé est inspiré de *L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'expérimental et à l'épreuve sur dossier* de F. Porteau-de-Buchère.

1. Produits chimiques et matériel

- ▷ solution de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans ($\text{K}^+ + \text{NO}_3^-$) à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ une électrode de carbone graphite de surface non contrôlée;
- ▷ une électrode de cuivre de grande surface;
- ▷ un multimètre;
- ▷ une alimentation stabilisée;
- ▷ un agitateur magnétique non chauffant avec barreau aimanté;
- ▷ un chronomètre.

2. Mode opératoire

Électrolyse. Déterminer avec précision la masse de la plaque de cuivre après décapage et séchage. Introduire la solution de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans ($\text{K}^+ + \text{NO}_3^-$) à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au sein d'un bêcher de forme basse. Mettre en place un montage d'électrolyse avec l'électrode de cuivre en tant qu'anode et l'électrode en carbone graphite en tant que cathode. Placer le milieu sous agitation vigoureuse et procéder à l'électrolyse en imposant un courant d'environ exactement $i \sim 200 \text{ mA}$ sur une durée d'environ exactement $At \sim 15 \text{ min}$.

Détermination du rendement faradique. À l'issue de l'électrolyse, sécher soigneusement la plaque de cuivre et l'électrode en carbone graphite et les peser avec précision. Déterminer le rendement faradique η_{far} de l'électrolyse.

ADAPTATIONS EXPÉRIMENTALES

- ▷ L'électrode de cuivre sera préalablement décapée par abrasion et par action chimique en la plongeant, sous sorbonne, dans une solution d'acide nitrique diluée. De même, à la fin de l'expérience, le cuivre déposé sur l'électrode en carbone graphite pourra être retiré par oxydation dans les mêmes conditions.

Données. Potentiel standard à pH = 0 et à T = 298 K, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V/ESR}$;

3. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans *L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier de E. Portet-de-Bachière*, de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

1. Proposer l'allure des courbes intensité-potentiel acquises sur électrode en carbone graphite et sur électrode de cuivre au sein d'une solution de sulfate de cuivre. Identifier les réactions ayant lieu aux électrodes.
2. Expliquer pourquoi le terme *procédé à anode soluble* peut être utilisé pour caractériser l'électrodréposition du cuivre par électrolyse.
3. Expliquer pourquoi la tension d'électrolyse est faible dans le cas des procédés à anode soluble, contrairement aux autres électrolyses.
4. Déterminer le rendement faradique η_{far} de l'électrolyse. Commenter.
5. Expliquer comment accélérer la déposition par électrolyse. Préciser les faiblesses éventuelles de cette approche à dans le cadre d'une mise en œuvre industrielle.

Annexes

Acquisition des courbes intensité-potentiel des couples de Peau

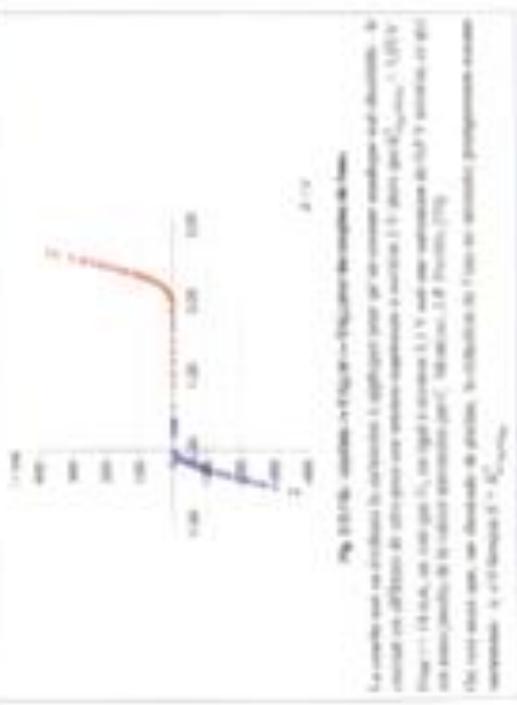
二三

Il nous faut gérer, lorsque l'on entre les couloirs de prévention d'un hôpital, à nos interlocuteurs toutes les questions en veux-tu pas-tu reconnues de ce problème : il faut évidemment faire en sorte de donner un sens aux termes des instructions immédiates.

Le rôle d'intermédiaire pour les hôpitaux (et les hôpitaux 1-200 et 1-100) est un véritable rôle. Le secteur de la Santé 1-200 va faire faire une transition de faire à faire moins. Un rôle dans lequel on va faire moins. Il faut faire une place



1000 JOURNAL OF CLIMATE



Le système peut être étendu à plusieurs types de géométrie et d'algorithmes. Il convient en effet que les algorithmes soient adaptés au type de géométrie. C'est pourquoi nous avons choisi de développer un algorithme basé sur la géométrie euclidienne.

卷之三

THERMOPHILIC BACTERIA IN SOIL AND WATER 19

δ	δ_{min}	δ_{max}	δ_{mean}	δ_{std}	δ_{min}	δ_{max}	δ_{mean}	δ_{std}	δ	δ_{min}	δ_{max}	δ_{mean}	δ_{std}
0.00%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05%	-0.01	0.01	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.00	0.01	0.05%	-0.01	0.01	0.00	0.01
0.10%	-0.02	0.02	0.00	0.02	-0.02	0.02	0.00	0.02	0.10%	-0.02	0.02	0.00	0.02
0.15%	-0.03	0.03	0.00	0.03	-0.03	0.03	0.00	0.03	0.15%	-0.03	0.03	0.00	0.03
0.20%	-0.04	0.04	0.00	0.04	-0.04	0.04	0.00	0.04	0.20%	-0.04	0.04	0.00	0.04
0.25%	-0.05	0.05	0.00	0.05	-0.05	0.05	0.00	0.05	0.25%	-0.05	0.05	0.00	0.05
0.30%	-0.06	0.06	0.00	0.06	-0.06	0.06	0.00	0.06	0.30%	-0.06	0.06	0.00	0.06
0.35%	-0.07	0.07	0.00	0.07	-0.07	0.07	0.00	0.07	0.35%	-0.07	0.07	0.00	0.07
0.40%	-0.08	0.08	0.00	0.08	-0.08	0.08	0.00	0.08	0.40%	-0.08	0.08	0.00	0.08
0.45%	-0.09	0.09	0.00	0.09	-0.09	0.09	0.00	0.09	0.45%	-0.09	0.09	0.00	0.09
0.50%	-0.10	0.10	0.00	0.10	-0.10	0.10	0.00	0.10	0.50%	-0.10	0.10	0.00	0.10
0.55%	-0.11	0.11	0.00	0.11	-0.11	0.11	0.00	0.11	0.55%	-0.11	0.11	0.00	0.11
0.60%	-0.12	0.12	0.00	0.12	-0.12	0.12	0.00	0.12	0.60%	-0.12	0.12	0.00	0.12
0.65%	-0.13	0.13	0.00	0.13	-0.13	0.13	0.00	0.13	0.65%	-0.13	0.13	0.00	0.13
0.70%	-0.14	0.14	0.00	0.14	-0.14	0.14	0.00	0.14	0.70%	-0.14	0.14	0.00	0.14
0.75%	-0.15	0.15	0.00	0.15	-0.15	0.15	0.00	0.15	0.75%	-0.15	0.15	0.00	0.15
0.80%	-0.16	0.16	0.00	0.16	-0.16	0.16	0.00	0.16	0.80%	-0.16	0.16	0.00	0.16
0.85%	-0.17	0.17	0.00	0.17	-0.17	0.17	0.00	0.17	0.85%	-0.17	0.17	0.00	0.17
0.90%	-0.18	0.18	0.00	0.18	-0.18	0.18	0.00	0.18	0.90%	-0.18	0.18	0.00	0.18
0.95%	-0.19	0.19	0.00	0.19	-0.19	0.19	0.00	0.19	0.95%	-0.19	0.19	0.00	0.19
1.00%	-0.20	0.20	0.00	0.20	-0.20	0.20	0.00	0.20	1.00%	-0.20	0.20	0.00	0.20

3.0.1.1	Étude des résultats des études de la littérature et de la bibliothèque
Objectif	Préparer une synthèse des résultats des études de la littérature et de la bibliothèque
Références	373 articles 173 revues 193 publications
Thématiques	Biologie Médecine et Santé Informatique et Télécommunications Sciences humaines et sociales

Méthode	Résumé
Observation de phénomènes	Objectifs : étudier l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Méthode : synthèse l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année

Thématique	Résumé
Biologie	Objectifs : étudier l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Méthode : synthèse l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année

Thématique	Résumé
Biologie	Objectifs : étudier l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Méthode : synthèse l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Objectifs : étudier l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Méthode : synthèse l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année

Thématique	Résumé
Biologie	Objectifs : étudier l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Méthode : synthèse l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Objectifs : étudier l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Méthode : synthèse l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année

Thématique	Résumé
Biologie	Objectifs : étudier l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Méthode : synthèse l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Objectifs : étudier l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année
Intervention	Méthode : synthèse l'incidence de la présence de l'herbicide rapportée par les auteurs de publications dans les revues de l'année

Énergie et émissions

Sur le deuxième site, le niveau de biomasse est prépondérant. L'énergie nécessaire pour la production de bois du bassin régional et régionale est néanmoins forte. L'échelle de priorité des besoins diminue à 100% dans les deux dernières périodes. Ainsi, au cours des dernières années, le niveau de biomasse diminue, mais les besoins en énergie et en biomasse sont élevés (fig. 10.11).

Conclusion

Les résultats correspondants à la 1^{re} partie des simulations sur T.D.R. et T.D.E. indiquent que l'énergie régionale est à 100% dans les deux dernières périodes (fig. 10.11) et que l'énergie régionale est à 100% dans les deux dernières périodes (fig. 10.12).

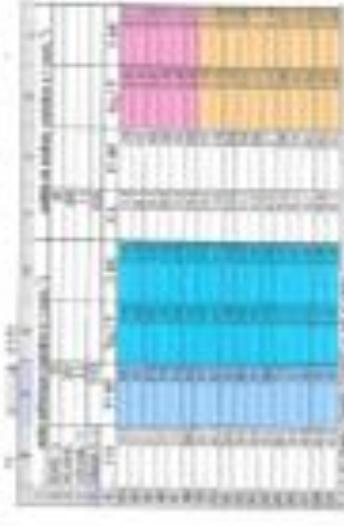


Fig. 10.11 : Énergie régionale et régionale dans le bassin régional.

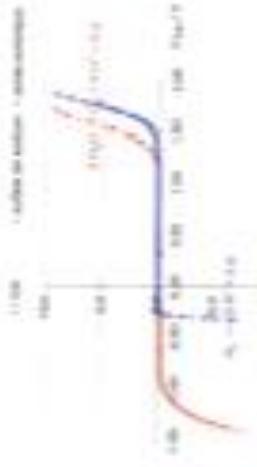


Fig. 10.12 : Énergie régionale et régionale dans le bassin régional.

Les résultats sur les émissions sont les suivants : de moins de 100 t CO₂/hab./an pour l'énergie régionale et régionale dans le bassin régional. Dans les deux dernières périodes, alors qu'il existe de nombreux échanges entre les deux sites, l'émission dans le bassin régional est nulle.

Les résultats concernant la biomasse sont les suivants : de moins de 100 t CO₂/hab./an pour l'énergie régionale et régionale dans le bassin régional. Dans les deux dernières périodes, alors qu'il existe de nombreux échanges entre les deux sites, l'émission dans le bassin régional est nulle.

De ces deux sites, on déduit que l'émission de CO₂ dans le bassin régional est nulle. De plus, les émissions de CO₂ dans le bassin régional sont très faibles (fig. 10.13).

Ensuite, le débat sur l'optimisation de l'énergie régionale des périodes 1 à 10 et 11 à 12 nous nous intéressons à l'efficacité énergétique des périodes 1 à 10 et 11 à 12.

L'optimisation des sites possibles sur une période donnée (fig. 10.14) nous nous intéressons à l'efficacité énergétique de la période 10 et 11 à 12. Nous nous intéressons à l'efficacité des sites possibles sur une période donnée (fig. 10.15).

La réduction de l'émission de CO₂ dans le bassin régional est importante dans les périodes 10 et 11 à 12.

La réduction d'émission de CO₂ dans le bassin régional est importante dans les périodes 10 et 11 à 12. La réduction de l'émission de CO₂ dans le bassin régional est importante dans les périodes 10 et 11 à 12.



Fig. 10.13 : Émission de CO₂ dans le bassin régional.

Acquisition des courbes intensité-potentiel du couple hexacyanoferrate (III)/(II) de potassium en régime stationnaire

Introduction à l'acquisition en régime stationnaire - Acquisition d'un couple hexacyanoferrate (III)/(II) de potassium

Appareil et conditions

$$p = 2 \cdot \log_{10} \frac{I_0}{I} = 2 \cdot \log_{10} \frac{100}{100 - 100 \cdot e^{-\frac{I}{R}}}$$



Le couplage hexacyanoferrate (III)/(II) est le couple de référence des vies courtes et de longue durée, le couplage le plus stable, le plus étendu et le plus étudié au monde. Il est composé de deux espèces chimiques: le ferrocyanure de potassium et l'hexacyanoferrate (II). On connaît également plusieurs espèces de ferrocyanure de potassium, mais celle rencontrée dans les échantillons de la recherche est la plus stable et la plus étendue de toutes les espèces de ferrocyanure de potassium. La stabilité de ces deux espèces de ferrocyanure de potassium dépend de leur concentration respective.

Compléments théoriques

La stabilité du ferrocyanure de potassium diminue avec la température jusqu'à 25 °C. La concentration en ferrocyanure de potassium est élevée à 400 °C. À température ambiante, le couplage tend à se décomposant. Un précurseur actif dans la formation de l'acide ferrocyanure est l'acide ferrocyanique, qui décompose le ferrocyanure de potassium.

Bibliographie

- Pichotin, M. *Atlas d'électrochimie fondamentale*. Gauthier-Villars et Cie, 1964.
- Hamond, C. E., Sharp, A. G. *Chemical properties of the hexacyanoferrates*. 2010, p. 722.
- Lefort, M. *Les couplages chimiques de la matière*. Diaparisme des éléments chimiques. Edpnum, Montrouge, 2001, pp. 700-702.

Batterie et régime stationnaire : étude du couple	
Etat polarisé :	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
Mise en œuvre:	Stabilisé
Nombre:	1000
Code:	K111
Thème:	Férocyanure (III)/(II) de potassium
Étude:	Étude de la concentration et de la température dans le régime stationnaire.

Objectifs

- Évaluer l'influence de la concentration sur la hauteur des pics de diffusion.
- Évaluer l'influence de la variation de variation de l'hexacyanoferrate (II) sur la hauteur des pics de diffusion.
- Évaluer l'influence de la concentration relative des couples I + II sur l'origine mesurée.

Produits

Spécie	Potentielle	Marque	Marque
solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à 8 % (vol/vol)	6,4 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	260,24	-
solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à 1 % (vol/vol)	6,4 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	31,824	-
solution de KOH à 1,0 mol.L ⁻¹	OH ⁻	100,10	-

Méthode

1. Mesure de la tension entre deux électrodes dans l'eau purifiée HCl.	1. Dosage titration, mesure phénol
2. 100 mL de solution de potassium hexacyanoferrate (II) de potassium à 8 % (vol/vol).	2. Dosage titration, mesure phénol
3. 2 flacons 50 mL.	3. Mesure pour diffusion
4. 1 bouteille 250 mL.	4. 1 bouteille
5. 1 électrode de pierre	5. 1 pipette standard

1. Mesure de la tension entre deux électrodes dans l'eau purifiée HCl.

2. Mesure de la tension entre deux électrodes dans l'eau purifiée HCl.

Séquence 2 : Préparation d'échantillons en milieu primaire

Mode opératoire

1) Etude de l'effet de la concentration totale

Elles doivent être préparées à 50 mL, pour les séries suivantes.

	50 mL
KNO_3 (mol)	1
FeCl_3 (mol)	1

Séries n°	1	2	3	4	5
KNO_3 (mol)	1	1	1	1	10
FeCl_3 (mol)	1	1	1	1	10

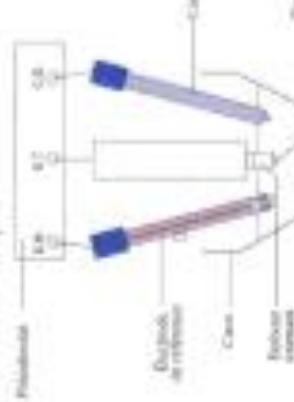
Tableau 1 - Préparation des séries de dilutions de concentrations totales différentes

Compléter jusqu'à 50 mL avec la solution de KNO_3 , de concentration 1,3 mol/L.¹ Verser la solution n° 1 dans la cuve de polarographie puis placer l'électrode bismuthine dans l'eau distillée. Puis, mettre l'électrode en place et FeCl_3 (voir Figure 7 et déroulé). Puis, faire bouillir le disque, protéger le mélange pour éviter le dégagement d'oxyde. Régler la tension d'ignition de l'obtlectrode sur 150 mV/50 mL. Verser 50 mL à peu près de l'eau au niveau du disque de bismuthine. Faire l'opérature sous la pression atmosphérique :

- pression de l'obt : ~ 300 mV/cm²,
- potentiel de l'ox : 800 mV/cm²,
- vitesse de balayage : 10 mV/s.

Procéder de même avec les quatre autres séries.

Charger le volume n° 5 dans la cuve pour faire l'opérature de la cuve de titration (1-4 aps).



2) Etude de l'influence de la dilution de séries

Varier la séries n° 1-5 dans la cuve de polarographie par plusieurs dilutions successives dans environ 50 mL, en utilisant un diluant et FeCl_3 (voir Figure 7 p. 106). Dans la cuve de dilution préalable, l'écoulement peut diminuer la charge des électrodes, ce qui entraîne une diminution des tensions potentielle qui progressent avec les mêmes préparations que précédemment.

Séries n°	6	7	8	9	10	11	12
Volumes diluants	100	200	300	400	500	600	700
Volumes de dilution	2	4	6	8	10	12	14
Volumes totaux	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Tableau 2 - Variation des tensions de l'électrode titrante

Etudier l'influence de la concentration initiale (Figure 10, p. 106), pour les séries n° 1-5.

Séries n°	13	14	15	16	17
Nombre (vol)	0	1	2	3	4
Nombre (vol)	10	9	8	7	6

Tableau 3 - Préparation des séries de concentrations relatives différentes

Considérer toujours tout de jusqu'à la solution de KNO_3 , de concentration 1,3 mol/L. Verser la solution n° 1 dans la cuve de polarographie puis placer l'électrode bismuthine dans l'eau distillée. Puis, mettre l'électrode en place et FeCl_3 (voir Figure 7 p. 106). Puis, faire bouillir le disque, protéger le mélange pour éviter le dégagement d'oxyde. Régler la tension d'ignition de l'obtlectrode sur 150 mV/50 mL. Verser 50 mL à peu près de l'eau au niveau du disque de bismuthine. Faire l'opérature sous la pression atmosphérique :

- potentiel de l'obt : ~ 300 mV/cm²,
- potentiel de l'ox : 800 mV/cm²,
- vitesse de balayage : 10 mV/s.

Préparer les séries pour les six séries suivantes :

Figure 1 : Variations d'espèces dans un échantillon

Résultats expérimentaux

Les courbes $I = f(T)$ obtenues pour les solutions n° 1 à 9 sont indiquées sur la figure 2 ci-dessous.

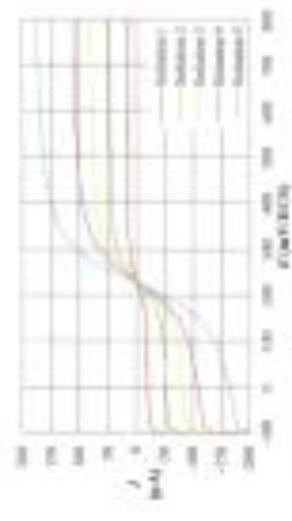


Figure 1 - Courbe $I = f(T)$ pour les solutions n° 1 à 9

Les courbes $I = f(T)$ obtenues pour la solution n° 10 sont les mêmes qu'à la figure 1 et elles sont représentées sur la figure 1 et dessous.

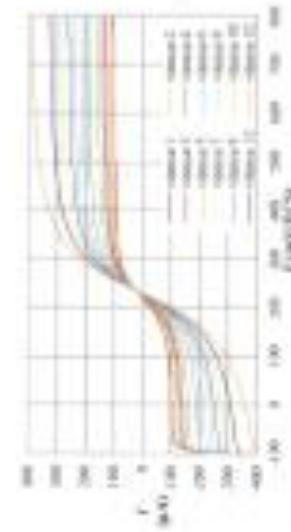


Figure 2 - Courbe $I = f(T)$ pour la solution n° 10

Les courbes $I = f(T)$ obtenues pour la solution n° 11 sont les mêmes qu'à la figure 1 et elles sont représentées sur la figure 1 et dessous.



Figure 3 - Courbe $I = f(T)$ pour la solution n° 11

Les courbes $I = f(T)$ obtenues pour la solution n° 12 sont indiquées sur la figure 4 page suivante.

Figure 4 : Variations d'espèces dans un échantillon pour la solution n° 12

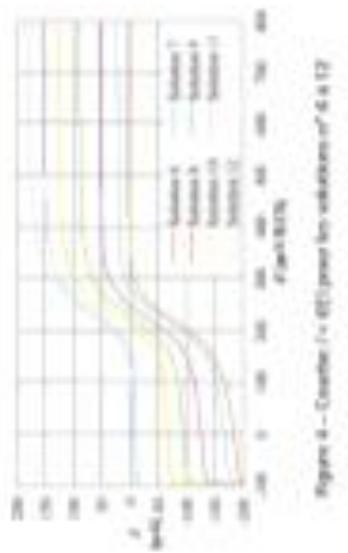


Figure 4 - Courbe $I = f(T)$ pour la solution n° 12



Figure 5 - Courbe $I = f(T)$ pour la solution n° 13

Les courbes $I = f(T)$ obtenues pour la solution n° 13 sont les mêmes qu'à la figure 1 et elles sont représentées sur la figure 1 et dessous.

Équilibrium des réactions des solutions I et II

Dans cette expérience, on va voir dans le cadre du modèle de Nernst (modèle cinétique de l'équilibre), comment évolue la concentration d'un réactif dans un système.

Figure 1 - Modèle de Nernst

Le schéma ci-dessous démontre comment évolue la concentration d'un réactif dans un système lorsque ce réactif réagit avec un autre réactif. Dans ces conditions, le temps de réaction nécessaire pour que la concentration de l'un des réactifs soit nulle est nommé « le temps de l'équilibre ». Le temps crucial dans le temps de réaction est le temps nécessaire pour l'équilibre de la réaction atteindre. On admettra que le temps que le système passe pour atteindre son équilibre est négligeable.

Par exemple, si on met à équilibre $[A]_0$ et $[B]_0$, leur concentrations en solution se réduisent à $-k_1$.

Thermodynamique et équilibre chimique

On suppose que cette situation est équivalente à celle de l'opérateur de Nernst qui impose que la différence d'énergie à la saturation assure l'homogénéité de la solution :

$$T = k_B \ln \left[\frac{[H_2O]}{[H_2]^{1/2} [O_2]^{1/2}} \right] = \frac{k_B \ln T}{2}$$

Dans le cas où l'énergie par molécula de transport de matrice est négligable devant celle des solvants, l'équation devient :

$$\delta = k_B T / M = 1.4 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

On a donc l'expression de l'énergie d'équilibre entre soluté et la matrice de l'hélium :

$\delta = \delta_{\text{H}_2O}$

Une telle condition, la solution cristalline-potentiel cristal,

$$T = T_{\text{sat}} = \frac{k_B T}{2 + T}$$

On a donc :

$$T = \frac{\delta (k_B T)^2 / [H_2O] / [O_2]}{k_B T}$$

$$T_{\text{sat}} = \frac{k_B T}{2 + \frac{1}{2} \frac{D_{\text{H}_2O}}{D_{\text{H}_2}} \frac{[H_2O]}{[O_2]}}$$

D_{H_2O} le coefficient de diffusion de l'eau dans l'hélium ; D_{H_2} le coefficient de diffusion de l'hélium dans l'eau.

T la température de l'hélium

$$T = \frac{k_B T / [H_2O] / [O_2]}{k_B T / [H_2O] / [O_2] + \frac{1}{2} \frac{D_{\text{H}_2O}}{D_{\text{H}_2}} \frac{[H_2O]}{[O_2]}}$$

La condition d'équilibre est alors :

$$T_{\text{sat}} = \frac{[H_2O]}{[O_2]} = \frac{D_{\text{H}_2}}{2 D_{\text{H}_2O}}$$

Diffusion à température élevée et pression élevée

L'équation de diffusion en température élevée :

$$\frac{D_{\text{H}_2O}}{D_{\text{H}_2}} = \frac{k_B T}{2} \frac{P_{\text{H}_2O} / P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2} / P_{\text{O}_2}}$$

On remplace à l'aide de la formule de diffusion homogène au :

$$\frac{P_{\text{H}_2O} / P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2} / P_{\text{O}_2}} = \frac{[H_2O] / [O_2]}{[H_2] / [O_2]}$$

On remplace à l'aide de l'équation de l'équilibre de l'hélium :

$$T = \frac{k_B \ln \left[\frac{[H_2O]}{[H_2]^{1/2} [O_2]^{1/2}} \right]}{2}$$

On remplace à l'aide de l'équation de l'équilibre de l'hélium :

$$\frac{P_{\text{H}_2O} / P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2} / P_{\text{O}_2}} = \frac{[H_2O] / [O_2]}{[H_2] / [O_2]}$$

On remplace à l'aide de l'équation de l'équilibre de l'hélium :

$$\frac{P_{\text{H}_2O} / P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2} / P_{\text{O}_2}} = \frac{[H_2O] / [O_2]}{[H_2] / [O_2]}$$

On remplace à l'aide de l'équation de l'équilibre de l'hélium :

$$\frac{P_{\text{H}_2O} / P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2} / P_{\text{O}_2}} = \frac{[H_2O] / [O_2]}{[H_2] / [O_2]}$$

On remplace à l'aide de l'équation de l'équilibre de l'hélium :

$$\frac{P_{\text{H}_2O} / P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2} / P_{\text{O}_2}} = \frac{[H_2O] / [O_2]}{[H_2] / [O_2]}$$

Exercice 8 : Diffusion et équilibre en phase gazeuse

considérons :

$$\frac{\partial \text{[NaCN]}_{\text{ext}}}{\partial t} = \frac{\text{[NaCN]}_{\text{ext}} - \text{[NaCN]}_{\text{int}}}{R \cdot T} \cdot \frac{D \cdot \Delta x}{L^2}$$

Où on obtient donc l'expression de la concentration à l'thermale :

$$\frac{\text{[NaCN]}_{\text{ext}} - \text{[NaCN]}_{\text{int}}}{R \cdot T} = \frac{e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} - e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}{1 + e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}$$

L'expression du rapport A d'échange en tableau le tableau de Fick est :

$$A = -D \cdot \frac{\partial \text{[NaCN]}}{\partial x} = \frac{\text{[NaCN]}_{\text{ext}} - \text{[NaCN]}_{\text{int}}}{R \cdot T \cdot \frac{\Delta x}{L}}$$

avec l'unité du déplacement physique de l'ionique et l'unité de Fick est :

$$A = -D \cdot \frac{\partial \text{[NaCN]}}{\partial x} = \frac{\frac{1}{R \cdot T} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{ext}} - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}}}{\frac{\Delta x}{L}} = \frac{e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} - e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}{1 + e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}$$

$$A = -D \cdot \frac{\partial \text{[NaCN]}}{\partial x} = \frac{\frac{1}{R \cdot T} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{ext}} - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}}}{\frac{\Delta x}{L}} = \frac{e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} - e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}{1 + e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}$$

En remettant $\text{[NaCN]}_{\text{ext}} = -D \cdot \frac{\partial \text{[NaCN]}}{\partial x} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}} = RT \cdot \frac{\text{[NaCN]}_{\text{ext}} - \text{[NaCN]}_{\text{int}}}{R \cdot T \cdot \frac{\Delta x}{L}}$, l'unité est :

$$J = \text{[NaCN]}_{\text{ext}} = \frac{1 - e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}{1 + e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}} = \frac{e^{\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} - 1}{e^{\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} + 1} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}}$$

ii) Résultat de la simulation numériques

Sur la figure 2 on remarque que l'échange croît avec le temps et un même pourcentage à $J = 0$. Dans les situations de 1 à 5, seules les concentrations $\text{[NaCN]}_{\text{ext}} = e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}}$ varient lorsque $k = 1$. Le paramètre $J = 0$ est conservé au potentiel de Nernst soit dans ce cas :

$$\text{[NaCN]}_{\text{ext}} = RT \cdot \frac{D}{k} \cdot \frac{1}{L} \cdot e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} = 0,02 \cdot 0,000002 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}$$

Exercice 9 : Diffusion et équilibre en phase gazeuse

Par contre, les courbes 1 à 6) présentent des concentrations qui varient :

- en plus de l'équation $J = \text{[NaCN]}_{\text{ext}}$ (c'est à dire que $\text{[NaCN]}_{\text{ext}}$ n'est pas constante)
- en plus de l'équation $J = \text{[NaCN]}_{\text{ext}}$ (c'est à dire que $\text{[NaCN]}_{\text{ext}}$ n'est pas constante)
- lorsque $J = 0$ le potentiel est tel que $\text{[NaCN]}_{\text{ext}}$ n'est pas constante de la valeur de Nernst. Ce résultat est logique puisque lorsque $J = 0$ il n'y a pas équilibre entre les deux phases et l'échange avec l'environnement $\text{[NaCN]}_{\text{ext}} = e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}}$. Supposons la valeur nulle dans :

$$J = \text{[NaCN]}_{\text{ext}} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}{1 + e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}}}$$

- lorsque $\text{[NaCN]}_{\text{ext}} = 0$, $J = \frac{\text{[NaCN]}_{\text{ext}}}{1 + \text{[NaCN]}_{\text{ext}}} = 0$. Par contre, lorsque $J = \frac{1}{2} \cdot e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}}$ lorsque $J = \frac{1}{2}$.
- lorsque $\text{[NaCN]}_{\text{ext}} = 1$, $J = \frac{\text{[NaCN]}_{\text{ext}}}{1 + \text{[NaCN]}_{\text{ext}}} = 0,5$. Par contre, lorsque $J = \frac{1}{2} \cdot e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}}$ lorsque $J = \frac{1}{2}$.

iii) Résultat de la simulation numériques

Sur la figure 2 on remarque que l'échange croît avec le temps et un même pourcentage à $J = 0$. Dans les situations de 1 à 5, seules les concentrations $\text{[NaCN]}_{\text{ext}} = e^{-\frac{RT}{k} \cdot \frac{\Delta x}{L}} \cdot \text{[NaCN]}_{\text{int}}$ varient lorsque $k = 1$. Le paramètre $J = 0$ est conservé au potentiel de Nernst soit dans ce cas :

La raison de croissance de l'échange n'est pas évidente mais c'est tout de même assez facile à voir lorsque l'on regarde les courbes des deux phases distinctes. Par le fait, on voit que la concentration de l'espèce différente, l'acétate de sodium, correspond à celle de l'eau dans l'environnement.

Exercice 3 Diffusion des espèces dans les milieux polaires

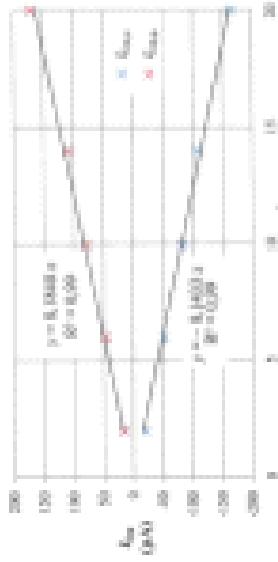


Figure 3 : Variation de la concentration en glucose dans le milieu polaire

On a déduit donc qu'à cette vitesse de rotation, la flux d'espèce vers l'extérieur est proportionnel à la concentration en glucose. Les graphes de certaines molécules dans un régime rotatoire sont donnés par la diffusion.

À partir des valeurs expérimentales des coefficients dimension des équations 6 et 7, on peut déterminer les coefficients de diffusion de $[H_2O]_{\text{t}}$ et $[NaCl]_{\text{t}}$, soit respectivement D_{H_2O} et D_{NaCl} .

$$D_{H_2O} = \left(\frac{L_{H_2O}}{(0.677 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 \cdot 10^{-10}} \right)^{1/2}$$

Application numérique

$$D_{H_2O} = \left(\frac{0.14 \cdot 10^{-2}}{(0.677 \cdot 10^{-2}) \cdot 2 \cdot 10^{-10} \cdot (0.001)^2 \cdot (0.14)^2 \cdot (0.001)^2} \right)^{1/2}$$

$$D_{H_2O} = 4.39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 4.39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

De même,

$$D_{NaCl} = 4.52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 4.52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 3 Diffusion des espèces dans les milieux polaires

On peut mesurer ces vitesses avec les vitesses relatives à l'eau (vitesses relatives $D_{H_2O} + 7.18 \cdot 10^{-2}$ et $D_{NaCl} + 7.18 \cdot 10^{-2}$). On remarque qu'il y a une différence importante entre les vitesses mesurées dans l'eau et dans le solvant.

- Il est assez difficile de déterminer précisément la vitesse correspondant au point de diffusion lorsque le solvant liquide contient également à cause de l'absorption et de la réaction de l'eau. Cela est d'autant plus vrai pour l'eau dans $[NaCl]_{\text{t}}$ car l'absorption de l'eau augmente avec l'augmentation de la pression.
- La vitesse de diffusion dépend à la fois de la vitesse du solvant et de l'absorption moyenne. De plus, la force magnétique joue aussi rôle ;
- on a également que le caractère électrostatique d'un solvant détermine la vitesse.

Q) Rôle de l'absorption de la vitesse de diffusion dans l'absorption

Le seul paramètre qui varie dans l'équation de l'équation 6 est la vitesse. Par conséquent, seule les vitesses liquides sont utilisées. On observe sur la figure 3 que la vitesse de soluté de diffusion diminue avec la vitesse de rotation de l'absorbeur. On remarque que L_{H_2O} décrit la situation en fonction de D_{H_2O} (voir Figure 1) et démontre que des vitesses de rotation peu importantes, la relation $L_{H_2O} \propto D_{H_2O}^2 / (D_{H_2O}^2 + D_{NaCl}^2)$ devient progressivement moins étendue dans le cas d'un solvant neutre.

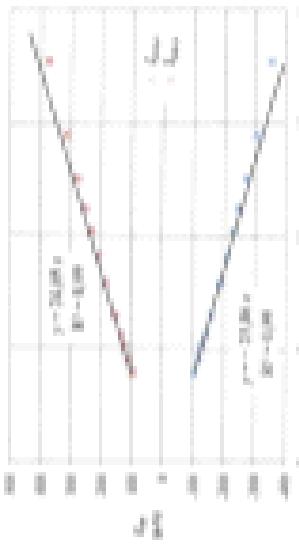
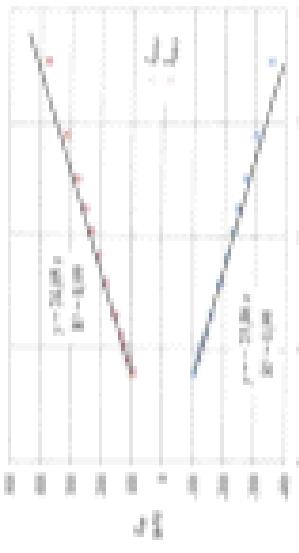


Figure 5 : Variation de la concentration en glucose dans le milieu polaire

Chapitre 3 Diffusion d'un réactif dissous au milieu géométrique

On suppose que la katalase est « un film » de 10^{-10} mètres d'épaisseur. Donc cette épaisseur devient l'unité à l'application d'un rapport entre une liaison par la diffusion dans l'épaisseur de la couche de diffusion et caractérisée par le rapport de variation de l'absorbance. Au-delà de 10^{-10} mètres d'épaisseur, les deux termes s'ont plus faibles et devient transversal. Par conséquent, l'application de l'équation de la couche de diffusion en fonction de la variation de variation n'est plus valable.

À partir des valeurs expérimentales des coefficients obtenus à ce stade, établissons à partir des données préliminaires pour déterminer les coefficients de diffusion de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ceci en supposant $D_{Fe(IV)}$ et $D_{Fe(III)}$

$$D_{Fe(IV)} = \left| \frac{\frac{dA}{dt}}{k_1 D_{Fe(IV)} + k_2 [Fe(CN)_6]^{4-}} \right|^{1/2} \quad (3)$$

Application mathématique

$$D_{Fe(IV)} = \left| \frac{\frac{dA}{dt}}{k_1 D_{Fe(IV)} + k_2 (0,001 \times 10^{-3})^2 + (0,001 \times 10^{-3})^2 + 2 \times 10^{-7} \times 10^{-3}} \right|^{1/2} \quad (3)$$

De même,

$$D_{Fe(III)} = 5,37 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} = 5,37 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$$

Les valeurs suivantes diffèrent celles issues des liaisons utilisées pour les autres liaisons que précédemment (voir Étude de la concentration relative p. 177).
 i) **Etude de l'influence de la concentration relative**
 Le seul paramètre variant dans l'expérience est la concentration relative, car les séries sont toutes dans k_1/k_2 constantes, puisque toutes les liaisons par rapport au ferreux. En fait, cela n'est également vrai que si les deux coefficients de diffusion sont égaux.

Étude de l'influence de la température dans la couche de diffusion

On suppose que la partie de la couche de diffusion qui influence l'absorption est celle située entre 10^{-10} et 10^{-9} mètres. Cela signifie que la couche de diffusion dans laquelle sont opérées les liaisons se réduira.

On admet que $\frac{dA}{dt} = k_1 D_{Fe(IV)} \cdot [Fe(CN)_6]^{4-}$ et $\frac{dA}{dt} = k_2 D_{Fe(III)} \cdot [Fe(CN)_6]^{3-}$ lorsque l'épaisseur de la couche de diffusion est grande.

- un terme dépendant du premier / le second qui pour une émission de transmission en unitaire (k_1). C'est alors l'absorption de la couche de la solution et k_1 sera un deuxième terme dans les séries, dont k_2 sera une autre proportion de premier, différent pour les séries de Fe II. Cependant, on dépendra peu de premier, et comme si ce qu'on effet de translation normale.
- un terme dépendant du premier / le second qui pour une émission de transmission en unitaire (k_2). C'est alors l'absorption de la couche de la solution et k_2 sera un deuxième terme dans les séries, dont k_1 sera une autre proportion de premier, différent pour les séries de Fe II.

La couche de diffusion est donc contenue dans un intervalle de deux termes.
 Les premiers termes pour transmission normale de la couche de diffusion sont :



À 25 °C, $\frac{RT}{F} \ln(0) = 20,1 \text{ mV}$. On a donc un résultat similaire avec la valeur expérimentale de 20,1 mV (base relativement à l'ORP).

Ensuite à température donnée, seules les potentialités peuvent apparaître :

$$e^{-\left(\frac{RT}{F}\right)\ln\left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}\right)} \cdot \left[\text{Fe}^{3+}\right] = e^{-\left(\frac{RT}{F}\right)\ln\left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}\right)} \cdot \left[\text{Fe}^{3+}\right]$$

Expérimentalement, la différence est de 10 mV. La différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est due soit à un coefficient d'activité, soit à un potentiel standard ou plus likely, au fait que cette base n'est pas une base forte (soit à 0,1 M). Ensuite, la compensation par le logarithme entraîne l'arrondi à 10 mV.

Bibliographie

- Gaudreault H. H. Electrochimie élémentaire et métallurgie. Presses polytechniques et universitaires montréalaises, 2007. pp. 315-388.
- Vacher T., Larivière Y. Descripteur chimique à l'Université de Québec à Trois-Rivières, 2006. pp. 256-259.
- Marandier F., Nolin V., Audet P., Müller-Rosat R. Electrochimie. Du concept des opérations à l'allure. Blais, 2001. pp. 326-327.

Démonstrations

Par addition

$$e^{-\left(\frac{RT}{F}\right)\ln\left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}\right)} \cdot \left[\text{Fe}^{3+}\right] = e^{-\left(\frac{RT}{F}\right)\ln\left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}\right)} \cdot \left[\text{Fe}^{3+}\right] \cdot \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} = c_{\text{Fe}^{2+}}$$

avec c le coefficient d'activité de l'espèce i .

Les rapports considérés sont alors, au pire dans un système approximatif, égaux, comme le fait de Delage-Viallet dans l'approximation de Guldberg :

$$\log(c_i) = \alpha_i \ln \frac{\sqrt{I}}{1+Q_i}$$

Par conséquent, dans le cadre de cette approximation, le potentiel standard apparaît pour l'espèce i :

$$e^{-\left(\frac{RT}{F}\right)\ln\left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}\right)} \cdot \left[\text{Fe}^{3+}\right] = e^{-\left(\frac{RT}{F}\right)\ln\left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}}\right)} \cdot \left[\text{Fe}^{3+}\right] \cdot \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} = c_{\text{Fe}^{2+}}$$

Synthèse de l'eau de JAVEL par électrolyse

Planification et réalisations : O. E.			
Objectif : Synthèse de l'eau de JAVEL à démonstration	0.1.1		
Matériel : 1 cuve en plastique, 10 litres	Matériel :	1 cuve en plastique, 10 litres	
Procédé :	Préparation de l'eau de Javel, dilution de l'hydrogén peroxyde dans l'eau de Javel.	Préparation de l'eau de Javel, dilution de l'hydrogén peroxyde dans l'eau de Javel.	
Réaction :	réaction de l'hydrogén peroxyde avec l'eau de Javel.	réaction de l'hydrogén peroxyde avec l'eau de Javel.	
Réaction :	réaction de l'hydrogén peroxyde avec l'eau de Javel.	réaction de l'hydrogén peroxyde avec l'eau de Javel.	
Principe :	La réaction d'oxydation d'une solution concentrée en chlorure de sodium dans un bocal de 10 litres de Javel a pour principe la réaction de l'hydrogén peroxyde avec l'eau de Javel.	La réaction d'oxydation d'une solution concentrée en chlorure de sodium dans un bocal de 10 litres de Javel a pour principe la réaction de l'hydrogén peroxyde avec l'eau de Javel.	
Matériel :	1 cuve en plastique, 10 litres	1 cuve en plastique, 10 litres	
Procédé :	Préparation de l'eau de Javel, dilution de l'hydrogén peroxyde dans l'eau de Javel.	Préparation de l'eau de Javel, dilution de l'hydrogén peroxyde dans l'eau de Javel.	
Réaction :	réaction de l'hydrogén peroxyde avec l'eau de Javel.	réaction de l'hydrogén peroxyde avec l'eau de Javel.	

Chapitre 3 E

Synthèses et oxydoréduction

- 3.E.1 Synthèse de l'eau de Javel - (démonstration)
- 3.E.2 Synthèse de l'éthylène déshydraté, préparation de l'éthanol et des huiles essentielles utilisées
- 3.E.3 Synthèse du pentaméprénol de penteptide et déshydraté
- 3.E.4 Synthèse des solutions de diverses périodes (synthèse de l'acide citrique, synthèse de l'acide malique, synthèse de l'acide citronnique)

Taux d'effacement de l'espèce		
	Taux d'effacement moyen	Confidence intervalle
Comparaison de l'effacement	0,07 (0,03-0,11)	0,07 (0,03-0,11)
Entre lequel (Méthode 1) et lequel (Méthode 2) l'espèce est considérée comme éteinte : - sans de valeur < 20% (1)	0,07 (0,03-0,11)	0,07 (0,03-0,11)
Spécificité	0,99 (0,98-1,00)	0,99 (0,98-1,00)
Rapport	Spécificité Sensibilité	Sensibilité Spécificité
Spécificité	0,99 (0,98-1,00)	0,99 (0,98-1,00)
Sensibilité	0,99 (0,98-1,00)	0,99 (0,98-1,00)
Comparaison		
Taux de la variation de l'espèce	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Varianc' variance (Méthode 1)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Varianc' variance (Méthode 2)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Varianc' de la variation allométrique	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Variation de la pente d'Pearson	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Variation de la pente (Méthode 1)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Variation de la pente (Méthode 2)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation		
Taux d'effacement moyen	0,07 (0,03-0,11)	0,07 (0,03-0,11)
$r_{\text{Méthode } 1}$ = 0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)
$r_{\text{Méthode } 2}$ = 0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)
Corrélation de la pente d'Pearson	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation de la pente (Méthode 1)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation de la pente (Méthode 2)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Comparaison		
Taux d'effacement moyen	0,07 (0,03-0,11)	0,07 (0,03-0,11)
$r_{\text{Méthode } 1}$ = 0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)
$r_{\text{Méthode } 2}$ = 0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)
Corrélation de la pente d'Pearson	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation de la pente (Méthode 1)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation de la pente (Méthode 2)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Comparaison		
Taux d'effacement moyen	0,07 (0,03-0,11)	0,07 (0,03-0,11)
$r_{\text{Méthode } 1}$ = 0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)
$r_{\text{Méthode } 2}$ = 0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)
Corrélation de la pente d'Pearson	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation de la pente (Méthode 1)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation de la pente (Méthode 2)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Comparaison		
Taux d'effacement moyen	0,07 (0,03-0,11)	0,07 (0,03-0,11)
$r_{\text{Méthode } 1}$ = 0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)
$r_{\text{Méthode } 2}$ = 0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)	0,127 (0,000-0,254)
Corrélation de la pente d'Pearson	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation de la pente (Méthode 1)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)
Corrélation de la pente (Méthode 2)	0,0000 (0,0000-0,0000)	0,0000 (0,0000-0,0000)

Complexité des matériaux

Le chargeur de réflecteur (ou la supercapacité) offre de l'énergie et de l'électricité pour les moteurs de circuits électroniques et les batteries pour les moteurs électriques.

Cela suppose que les matériaux utilisés soient faciles à intégrer.

On suppose que les matériaux utilisés sont pris du tableau 10.1 (p. 381) :

$$\begin{aligned} \text{CDE} &= 1000 \times (2 \times 10^{-1}) \times (1 \times 10^{-1}) \times 1.000 \times 10^{-1} = 200 \text{ J/kg} \\ &\quad 10^{-1} = 10^{-1} \times 10^{-1} = 10^{-2} \\ &\quad 100 \times 200 \times 10^{-1} = 2000 \text{ J/kg} \end{aligned}$$

CDE est le travail fourni par une unité de masse pour assurer un déplacement de 1 mètre dans la direction de l'application de la force.

$\text{M}_1 = 2000 \text{ J/kg} \times 10^{-1} = 200 \text{ N} \times 10^{-1} = 20 \text{ Nm}$

$$\begin{aligned} \text{M}_2 &= 1000 \times (2 \times 10^{-1}) \times (1 \times 10^{-1}) \times 10^{-1} \times 10^{-1} = 200 \text{ J/kg} \\ &\quad 10^{-1} = 10^{-1} \times 10^{-1} = 10^{-2} \\ &\quad 100 \times 200 \times 10^{-1} = 2000 \text{ J/kg} \end{aligned}$$

On suppose l'application parfaitement de la tension de charge. Donc $E_{\text{max}} = E_{\text{max}}(F_{\text{max}} - F_{\text{min}})$.

$$E_{\text{max}} = F_{\text{max}} \times C_{\text{sp}} \times V_0 / 2 = 2000 \times 10^{-1} \times 10^{-1} = 100 \text{ J}$$

Impact thermique

Le diagramme de Fourier sur matière solide (Figure 1.6) montre la variation thermique de la tension de charge à 100 °C dans les matériaux utilisés pour la présente le tableau :

$$(100 \times 200 \times 10^{-1}) \times (200 \times 10^{-1}) \times (100 - 90) = 2000 \text{ J/kg}$$

C'est presque 10 fois plus élevée qu'à température ambiante.

Ces deux observations correspondent à l'ordre de tableau sur les conditions maximales.

Par abus de langage, on appelle dégagement d'énergie ou dégagement d'énergie intercalaire au travail fourni par l'intercalation d'un matériau.

$$\text{Dég} = E_{\text{max}}(F_{\text{max}} - F_{\text{min}})$$



Fig. 1.10 : Dégagement en fonction de la température

Remarques

La variation de tension de charge constante à 100 °C de charge et de décharge pour 100 °C de température (tableau 1.5) est conservée (10 % de variation de la tension par rapport à $V_{0,0}$ et $V_{0,100}$, soit pour $V_{0,100} = V_{0,0} + 10\% \times V_{0,0}$ et pour $V_{0,0} = V_{0,100} - 10\% \times V_{0,100}$)

Complexité des matériaux

Si deux matériaux sont utilisés pour préparer la matrice karbonne, les matériaux doivent être compatibles entre eux et être compatibles avec les matériaux utilisés.

La tension de CDE = $1000 \times (10^{-1}) \times (10^{-1}) \times 10^{-1} = 100 \text{ J/kg}$ sans application de tension de charge.

La tension de CDE = $1000 \times (10^{-1}) \times (10^{-1}) \times 10^{-1} = 100 \text{ J/kg}$ sans application de tension de charge.

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.



Résumé

Caractéristique de la matrice karbonne	C_{sp} (J/kg)	E_{max} (J/kg)	E_{max} (J/kg)	E_{max} (J/kg)
Tension de la partie d'énergie	$V_{0,0}$ = 100	0	0	0
Tension de charge	$V_{0,100}$ = 90	2000	2000	2000
Tension de décharge	$V_{0,0}$ = 100	0	0	0
Décharge	E_{max} = 2000	2000	2000	2000
Charge	E_{max} = 0	0	0	0

Conclusion

Le dégagement de l'énergie de l'intercalation dépend de la densité et de la composition des matériaux utilisés pour réaliser la matrice karbonne.

$$E_{\text{max}} = V_{0,0} \times C_{\text{sp}} \times V_{0,100}$$

Donc $E_{\text{max}} = 100 \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 2000 = 2000 \text{ J/kg}$

Donc $E_{\text{max}} = 100 \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 10^{-1} \times 100 = 100 \text{ J/kg}$

Ques. Des expériences de laquelle(s) étude(s)

Cette partie a pour but de communiquer sur le rôle joué par l'oxyde d'azote dans les réactions chimiques et de donner quelques éléments de réponse à ces questions :

- Qu'est-ce que l'oxyde d'azote et de quelle manière peut-il être utilisé dans les réactions chimiques ?
- Pourquoi l'oxyde d'azote est-il un réactif important dans les réactions à basse température ?
- Comment l'oxyde d'azote peut-il être obtenu et comment il est utilisé dans les industries chimiques ?
- Quels sont les effets de l'oxyde d'azote sur la vie humaine et sur l'environnement ?
- Quels sont les dangers liés à l'oxyde d'azote et comment peut-on les éviter ?

L'une des rivières à succès de la recherche en chimie est :

Thème de recherche				Objectif
Thème de recherche	Principale question	Principale méthode	Principale conclusion	Principale application
Thème 1 : Oxyde d'azote et réactions chimiques	Qu'est-ce que l'oxyde d'azote et de quelle manière peut-il être utilisé dans les réactions chimiques ?	Expérience, observation	Le rôle de l'oxyde d'azote dans les réactions chimiques est très important.	Préparation et utilisation de l'oxyde d'azote dans les réactions chimiques.
Thème 2 : Oxyde d'azote et réfrigération	Pourquoi l'oxyde d'azote est-il un réactif important dans les réactions à basse température ?	Expérience, observation	L'oxyde d'azote est un réactif important dans les réactions à basse température.	Préparation et utilisation de l'oxyde d'azote dans les réactions à basse température.
Thème 3 : Oxyde d'azote et industrie	Comment l'oxyde d'azote peut-il être obtenu et comment il est utilisé dans les industries chimiques ?	Expérience, observation	Il existe plusieurs méthodes pour obtenir l'oxyde d'azote.	Préparation et utilisation de l'oxyde d'azote dans les industries chimiques.
Thème 4 : Oxyde d'azote et santé	Quels sont les effets de l'oxyde d'azote sur la vie humaine et sur l'environnement ?	Expérience, observation	Les effets de l'oxyde d'azote sur la vie humaine et sur l'environnement sont très importants.	Préparation et utilisation de l'oxyde d'azote dans les industries chimiques.
Thème 5 : Oxyde d'azote et sécurité	Quels sont les dangers liés à l'oxyde d'azote et comment peut-on les éviter ?	Expérience, observation	Il existe des dangers liés à l'oxyde d'azote.	Préparation et utilisation de l'oxyde d'azote dans les industries chimiques.

- Réaliser une recherche sur l'oxyde d'azote et ses applications industrielles.
- Réaliser une recherche sur l'oxyde d'azote et ses effets sur la santé humaine.

Électrolyse du cuivre par électrolyse

100

5.1 Description et interprétation des expériences

5.1.8 Résultat quantitatif d'une électrolyse à anode solide

Barre de l'opérateur : 4307

- Anode : eau distillée de cuivre (CuSO₄) à 0,01 mol/L
Méthode :
 - 1 plaque de cuivre (1 disque de graphite)
 - 3 cuillères à soupe - cuveuse, 3 pincettes en cuivre,
 - 1 gant de protection (cuivre ou plastique)
 - 1 échelle de mesure (cuivre ou plastique)
 - 1 thermomètre,
 - 1 bâche.

Résultats et observations : cuivre dissous à 0,1 mol/L et cuivre pur (cuivre massif) pris à l'échelle.

Mode opératoire

Plaque avec protection de cuivre dans la plaque de cuivre dans la cuveuse de cuivre à la grille + et plaque les électrodes dans la cuveuse de cuivre à 0,1 mol/L. Placer un mélange préparé dans le cuivre. Réduire l'amoniacale de cuivre dissous sous tension stable de l'ordre de 200 mA dans un cuivre et cuivre dans la cuveuse.

Après quelques minutes, arrêter l'électrolyse et mesurer la tension de sortie. Observer le débit à l'aide de cuveuse déposée sur l'échelle de graphite. Mesurer également le plateau de cuivre. La quantité sera proportionnelle à la variation de tension observée au début et fin de l'électrolyse.

Interprétation théorique

Le cuivre déposé sur l'échelle de graphite pourra être déterminé par l'expérience suivante :

Exemple de résultats et interprétation

Une expérience a donné une solution suivante : $\Delta V_{\text{cu}} = 0,003 \text{ V} ; I = 0,001 \text{ mol/L} ; \Delta V = 0,01 \text{ V}$. Le rapport de tension de cuivre qui a déposé sur cuivre :

$$\frac{\Delta V_{\text{cu}}}{\Delta V_{\text{cu}} + \Delta V_{\text{cu}}} = \frac{0,003}{0,01} = 0,3 \rightarrow 30\%$$

On peut utiliser la loi de Faraday qui détermine entre la quantité d'électrons et la quantité de matière déposée par la densité-courant :

$$\text{Ensuite, il y a oxydation des ions cuivre moins : } 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{La densité de charge est alors : } I = \frac{Q}{t} \text{ et } Q = nF \cdot \frac{m}{M_{\text{cu}}} \text{ où } n = \text{nombre de moles de cuivre qui a déposé sur cuivre} ;$$
$$I = \frac{0,001 \cdot 96500}{63,55} = \frac{96500}{63,55} = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

Par ailleurs la tension de cuivre d'un cuivre déposé au cours de cette expérience sera donc :

$$\Delta V_{\text{cu}} = \frac{I \cdot R}{p} = \frac{1,51 \cdot 10^{-3} \cdot 0,18 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}}{10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ V}$$

5.1 Décomposition

Il existe deux types d'expérimentation l'expérimentation :
Il est nécessaire de réduire la tension avant de prendre ce temps car le débit commence à se déclencher lorsque le potentiel de réduction de l'oxyde de cuivre (II) est atteint de 0,35 V. Cela provient également d'éléments de liaison métalliques dans le circuit de réaction le circuit de réaction étant également également à 0,35 V.

Étapes de l'expérimentation et expérimentation :
Une expérience à terminer avec résultats suivants :

$$I = 0,001 \text{ mol/L} ; V_{\text{cu}} = 0,01 \text{ V}$$

$$\text{A la cathode il y a réduction des ions Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + 2\text{e}^-$$
$$\text{La quantité d'oxyde II, nécessaire pour faire dépendre la quantité d'électrons déchirés au cours de l'électrolyse, ce que l'on va proposer de noter ici.}$$

Lorsque la réduction passe de la réaction (réaction élémentaire) à la réaction secondaire (réaction chimique) dans le circuit de réaction, les deux réactions peuvent se dérouler simultanément, mais avec quantité :

$$I_{\text{cu}} = 2n_{\text{cu}} \cdot F = 2 \cdot 0,001 \cdot 96500 = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il est toutefois intéressant d'observer la quantité d'électrons déchargés à partir de l'expérimentation pour voir si la théorie des électrons est correcte :
$$n_{\text{cu}} = \frac{I \cdot \Delta V}{F} = \frac{1,51 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01}{96500} = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On vérifie alors la loi de Faraday qui détermine la correspondance entre la quantité d'électrons et la quantité de matière qui dépend de l'intensité et des rapports de intensité-matière formée par la densité-courant.

• Au Faraday, il y a oxydation des ions cuivre moins : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
mais un autre réaction, bien connue l'oxydation d'eau cuivre moins : $\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$
la densité de charge est alors : $I = \frac{Q}{t} = \frac{nF \cdot m}{M_{\text{cu}} \cdot t}$ et $Q = nF \cdot \frac{m}{M_{\text{cu}}}$ où $n = \text{nombre de moles de cuivre qui a déposé sur cuivre}$

$$\text{On peut alors : } n_{\text{cu}} = \frac{Q_{\text{cu}}}{F} = \frac{Q_{\text{cu}} \cdot N_A}{F} = \frac{0,001 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{96500} = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Il est difficile faire la différence de densité-matière dépendante par la méthode utilisée :

$$n_{\text{cu}} = 2n_{\text{H}_2} = 2 \cdot 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

- On connaît alors que P_CO_2 (pression) \rightarrow $2\text{P}_\text{H}_2\text{O}$ (pression) ce qui est cohérent avec l'écriture des deux équations et les observations :
- à l'issue de l'absorbeur de sucre, l'eau passe à P_CO_2 (pression) en libérant ainsi l'oxygène et du calcium CaCO_3 en $\text{Ca}^{2+} + 2\text{C}$;
 - les deux réactifs étant à l'issue proviennent alors la réduction des ions Ca^{2+} à la forme de progrès initial $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}^{(2)}$.

Résumé

- * C'est l'absorbeur qui détermine « le rendement initial » de l'eau (la pression en utilisant un mélange gazeux à l'entrée). La présence de CO₂ en cours de route n'a aucun effet d'absorber pour aider à assurer la spécificité dans dénaturation des effets de l'oxygène.
- * Les applications possibles d'absorber sont nombreuses. L'emploi des absorbeurs permet naturellement de faciliter l'absorption de dioxyde de carbone.
- * Ce processus est largement utilisé dans l'industrie pour la production du caoutchouc, qu'il s'agisse soit de la production primaire à l'embouchage : l'absorption des matières à produire est faite à l'absorbeur et le caoutchouc passe à la séparation à la suite de l'absorbant.
- * La technique permet d'obtenir une croissance du caoutchouc naturellement à 100 % à partir d'acrylonitrile (vraies 100 % de l'absorbeur de l'absorption de caoutchouc générée par l'absorption primaire qui consiste à la réaction $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{NH}_3$), soit dans le cas de certains types de polymères dénommés.

Sur cette dernière application, il est intéressant de se rappeler que le caoutchouc synthétique obtenu est d'autant plus cohérent que le caoutchouc synthétique à l'origine est l'un des meilleurs hydrocarbures naturels (comme le pétrole) à la production de caoutchouc. Les différentes méthodes utilisées peuvent être : la production par le moyen des méthodes chimiques, physiques, physico-chimiques, etc. mais le principe devient enfin dans tous les cas pour l'absorption (ou absorption) : initial ou fractionné, initial ou fractionné, deux.

4.2.3 Trois types d'opérations intensives - pertinents des concepts des trois à trois de son investissement potentiel

Partie de l'opération > 30

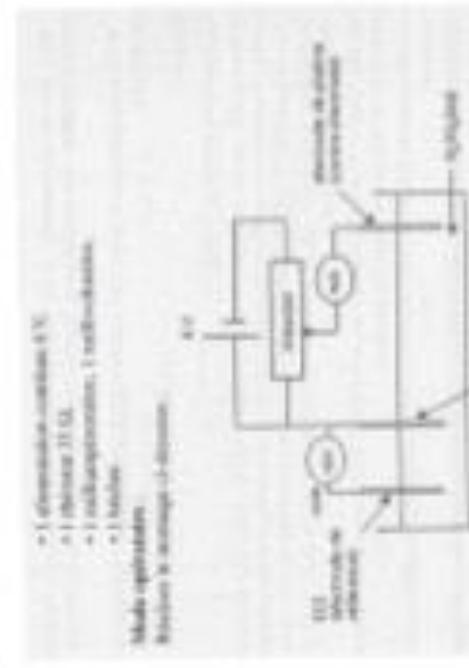
- Réactifs - > réactifs solubles (H₂O) à 1 mol/l.
Réactifs en solution - fluides solubles (1 mol/l) (éthanol).

Produit des réactifs et des bains.

Matériel - > 2 fois moins de plastique.

- * L'absorption de réactifs H₂O.

- * L'effet de l'opérant liquide en rapport (1 mol/l) et deux bains,
- * réactifs bains - bains à une partie concentrée



Opération (processus intensif) de l'eau sur gaz

Le principe consiste à utiliser un absorbant hydrophile de grande surface (éthanol) dans l'absorbant. Ensuite l'absorbant est en contact avec l'eau et le gaz passe à travers lui sans perdre de temps dans l'absorbant.

Réactifs : l'éthanol est utilisable pour l'absorption de gaz (éthanol 95% également). Le gaz est alors absorbé dans l'absorbant. La différence de pression entre l'absorbant et l'eau entraîne l'absorption. Mais, un problème des réactifs c'est que l'éthanol est très sensible à la décomposition (les réactifs de 95% à 100% peuvent se décomposer au bout de quelques heures).

Réactifs : le contact des réactifs et l'absorption des gaz peut être réalisée par l'absorption de gaz dans l'eau.

Le principe consiste à utiliser un absorbant hydrophile de grande surface (éthanol) dans l'absorbant. Le gaz passe à travers l'absorbant et l'eau et le gaz passe à travers l'absorbant.

Éthanol : l'éthanol est utilisable pour l'absorption de gaz (éthanol 95% également). Mais, un problème des réactifs c'est que l'éthanol est très sensible à la décomposition (les réactifs de 95% à 100% peuvent se décomposer au bout de quelques heures).

Partie de l'absorption potentielle

- Partie de l'opération > 30
- Réactifs - > réactifs solubles (H₂O) à 1 mol/l.
Réactifs en solution - fluides solubles (1 mol/l) (éthanol).
- Produit des réactifs et des bains.
- Matériel - > 2 fois moins de plastique.
- * L'absorption de réactifs H₂O.
 - * L'effet de l'opérant liquide en rapport (1 mol/l) et deux bains,
 - * réactifs bains - bains à une partie concentrée

Électrochimie 3

mercredi 9 avril 2025 13:18



electro3

TRAVAUX PRATIQUES CORROSION ET ACCUMULATEURS

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

- LC 02 - Énergie chimique (Lycée);
- LC 30 - Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel (CPGE)
- LC 31 - Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
- LC 32 - Corrosion humide de métaux (CPGE)

Table des matières

1	Corrosion	2
1.1	Corrosion humide - Illustration	2
1.2	Anode sacrificielle	4
1.2.1	Partie qualitative : Anode sacrificielle au Zinc	4
1.2.2	Partie quantitative : tracé d'un diagramme d'EVANS	4
2	Anodisation de l'aluminium	6
2.1	Protocole	6
2.2	Variante quantitative	6
3	Accumulateur au plomb	10

Potentiels d'oxydo-réduction utilisés pour ce TP (vs. ESH) :

$E^\circ \left(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu(s)} \right) =$	0,34 V
$E^\circ \left(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Fe(s)} \right) =$	-0,44 V
$E^\circ \left(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Zn(s)} \right) =$	-0,77 V
$E^\circ \left(\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Mg(s)} \right) =$	-2,37 V
$E^\circ \left(\text{PbSO}_4(\text{s}) / \text{Pb(s)} \right) =$	-0,36 V
$E^\circ \left(\text{PbO}_2(\text{s}) / \text{PbSO}_4(\text{s}) \right) =$	1,45 V
$E^\circ \left(\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Al(s)} \right) =$	-1,66 V

1 Corrosion

1.1 Corrosion humide - Illustration

Références :

- Danielle CACHAU-HERREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques. (540.76/CACH) p. 166, 171
- Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. L'oxydoréduction : concepts et expériences. (543.078/SARR) p. 290

Objectifs : Mettre en évidence la corrosion du fer.

Durée : 30 m

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 32 : Corrosion humide de métaux (CPGE)

Capacités expérimentales associées : Mettre en œuvre des protocoles illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

Matiériel : 5 clous, tube à essai, 4 boîtes de Pétri, tôle de fer, fil de cuivre, ruban de magnésium

Produits : NaCl(aq) 3% ; K₃[Fe(CN)₆](aq) 0,1 M ; phénolphthaleine (1 % dans EtOH) ; agar-agar ; HCl 12 M ; rouge de phénol.

Modes opératoire : Tous les métaux utilisés seront décapés avant utilisation. Attention, il y a besoin de la solution S pour les clous ET pour la goutte d'Evans.

Corrosion humide :

- Dans quatre boîtes de Pétri, préparer :
 - un clou,
 - un clou plié,
 - un clou entouré d'un fil de cuivre
 - un clou entouré de fil de zinc
- puis les recouvrir de la solution S (voir ci-dessous). Observer.
- Préparation de la solution S : mélanger 100 mL d'une solution à 3 % de chlorure de sodium et 1 mL de solution à 0,1 mol · L⁻¹ d'hexacyanoferate(III) de potassium. Ajouter 3 g d'agar-agar et chauffer à ébullition sous agitation. À la fin du chauffage, ajouter une dizaine de gouttes de solution de phénolphthaleine. La verser sur les quatre clous précédemment préparés. Un gel se forme au refroidissement.

Attaque acide : Sous boîte, dans un tube à essai introduire 1 mL de solution de ferri-cyanure et un clou. Observer. Ajouter quelques gouttes d'HCl à 1 M. Observer et conclure.

Expérience dite de « la goutte d'EVANS » : sur une tôle de fer, déposer une goutte de solution S. Observer.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

1. En quoi la corrosion humide se différencie-t-elle de la corrosion sèche ?
2. Quel est le rôle du ferricyanure de potassium dans l'expérience ? Quelle réaction est mise en jeu ?
3. Quel est le rôle de la phénolphthaleine dans l'expérience ?
4. Écrire les demi-réactions redox qui peuvent avoir lieu quand on introduit le clou dans la solution, en présence et en absence d'acide.
5. Placer les 3 métaux de l'expérience sur une échelle de potentiel.
6. Identifier anode et cathode de chaque pile galvanique formée.
7. Déduire pour chacune des boîtes de Pétri, les différentes réactions électrochimiques ayant eu lieu.
8. Commenter à l'aide de courbes intensité-potentiel les différentes observations expérimentales.
9. Expliquer les observations de l'expérience de la goutte d'Ivans à l'aide des demi-réactions redox.
10. Pourquoi utilise-t-on une solution à 3 % de NaCl ?

Autres manipulations possibles :

- Piles de Corrosion Florence PORTEAU-DE-BUCHÈRE. L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés. (540.73/PORT) p. 290

1.2 Anode sacrificielle

Objectifs : Réaliser une mesure quantitative de la protection du Fer par du Zinc

Durée : 20 m + 10 min

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 30 : Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel (CPCE)
- LC 32 : Corrosion humide de métaux (CPCE)

Capacités expérimentales associées :

- Mettre en œuvre des protocoles illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.
- Mettre en œuvre des mesures électriques dans un environnement électrochimique.

1.2.1 Partie qualitative : Anode sacrificielle au Zinc

Références :

- Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. La chimie expérimentale : chimie générale ; CAPES et agrégation de sciences physiques. (543.078/LEMA) p. 218 Matériel : Paille de fer et plaque de zinc

Produits : HCl solution à 1 mol · L⁻¹; HCl solution à 12 mol · L⁻¹; NaOH solution à 1 M; solution de ferricyanure de potassium

Mode opératoire :

- Décaprer la paille de fer à l'aide de la solution de HCl à 12 M
- Rincer la paille abondamment à l'eau distillée
- Tremper la paille de fer dans la solution d'acide à 1 M. Observer.
- Dans un autre bêcher, tremper la lame de zinc dans une solution de HCl à 1 M
- Relier la paille de fer et la plaque de zinc par un fil électrique (ou enfourir la lame par la paille de tel sorte que les métaux soient en contact).
- Tremper les métaux ainsi reliés dans un troisième bêcher contenant HCl à 1 M. Observer.
- Pour chacun des bêchers précédents prélever quelques ml. et les verser dans deux tubes à essais. Sous hotte, ajouter à l'un des tubes un peu de ferricyanure de potassium et à l'autre de la soude à 1 M.

1.2.2 Partie quantitative : tracé d'un diagramme d'EVANS

Références :

- Danielle CACHAU-HERRIELLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commencer 81 manipulations de chimie : fiche pratiques. (540.76/CACH) p. 271

Matériel : électrode de référence au calomel saturé; lame de zinc et de fer; bêcher de 250 mL; agitateur magnétique et barreau aimanté; milliampermètre de faible résistance; millivoltmètre ($\times 2$); résistance variable (0 à 10 k Ω si possible); papier indicateur de pH; 1 ordinateur mobile avec regressi, excel et chimigéné; pinces crocodiles; 1 pH-mètre

Produits : NaCl solution à 3 %; HCl solution à 6 mol · L⁻¹

Mode opératoire :

- Verser 150mL de la solution à 3% de NaCl dans le bêcher placé sur agitateur magnétique.
- Amener à pH = 3 avec quelques gouttes de HCl.
- Ajouter une électrode au calomel au montage.
- Relier les 2 lames en intercalant un millampèremètre et une résistance variable dans le circuit.
- Relier l'électrode de référence et chacune des lames à des millivoltmètres.
- Diminuer progressivement la valeur de la résistance et relever les valeurs de l'intensité du courant i et des différences de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence d'une part (v_A), la cathode et l'électrode de référence d'autre part (v_C)
- Sur un même graphique, tracer $v_A = f(\ln(i))$ et $v_C = f(\ln(i))$, vérifier la linéarité et déterminer l'intensité du courant de corrosion.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

1. Pourquoi parle-t-on d'anode sacrificielle ? Quel métal joue la fonction d'anode ?
2. Dans la pile galvanique formée, qui est l'anode et qui la cathode ? Quel métal s'oxyde ? Quel gaz est dégagé ?
3. Représenter un schéma de la pile galvanique en écrivant les demi-réactions aux électrodes et en indiquant le sens de déplacement des espèces chimiques, des électrons et du courant électrique.
4. Interpréter ce phénomène à l'aide des courbes intensité-potentiel.
5. Proposer d'autres méthodes de protection contre la corrosion.
6. Faire le lien entre les deux manipulations et montrer que le zinc joue bien le rôle d'anode sacrificielle.

Autres manipulations possibles :

- Dépôt de nickel sur cuivre

Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. L'oxydoréduction : concepts et expériences. (543.078/SARR) p. 255

- Protection cathodique par anode sacrificielle, par courant imposé, par passivation

Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. L'oxydoréduction : concepts et expériences. (543.078/SARR) p. 296 Danielle CACHAU-HERREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques. (540.73/CACI) p. 174

Florence PORTEU-DE-BUCHÈRE. L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés. (540.73/PORT) p. 291

2 Anodisation de l'aluminium

Objectifs : Montrer la protection anodique de l'aluminium

Durée : 10 min préparation + 30 min manipulation (+long si analyse quantitative)

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 32 : Corrosion humide de métaux (CPGE)

Capacités expérimentales associées :

- Mettre en œuvre des protocoles illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.
- Mettre en œuvre des mesures électriques dans un environnement électrochimique.

2.1 Protocole

On suivra le protocole du livre : Cachau-Henneillat, D.; Des expériences de la famille Rédu-Ox : réussir, exploiter et commencer 81 manipulations de chimie : fiche pratiques, p 182 donné dans les pages suivantes.

2.2 Variante quantitative

On peut quantifier l'effet de la protection en traçant des courbes intensités potentiels autour du potentiel d'équilibre de la plaque d'aluminium et en extrayant le courant de corrosion avant électrolyse, après électrolyse et après colonnatage.

Pour cela on réalisera le tracé des courbes I-E, grâce au "mini" potentiostat avec pour électrode de travail l'électrode d'aluminium, une électrode de plomb en contre électrode et une électrode au calomel saturée en électrode de référence. On veillera à noter la surface émergée de l'électrode d'aluminium ou à la garder constante entre les expériences.

On utilisera une solution de NaCl à environ 1 mol.L⁻¹ comme électrolyte. Le code python pour tracer les courbes est légèrement modifié pour permettre une extraction (approximative) du courant de corrosion, grâce aux droites de Tafel.

Droites de Tafel

Dans le cas de la corrosion on peut montrer que le courant peut se mettre sous la forme :

$$i = i_{corr} [\exp(\beta_1(E - E_{corr}) - \exp(\beta_2(E - E_{corr}))]$$

Ainsi en plaçant à des potentiels suffisamment élevés/bas par rapport au potentiel d'équilibre la fonction $\log(i) = f(E)$ est affine et l'intersection entre les deux droites donne accès au courant de corrosion.

Questions auxquelles il faut savoir répondre :

1. A l'aide d'un diagramme potentiel-pH, expliquer l'efficacité du décapage à la soude et le principe de l'anodisation.
2. Le fer on peut également être passivé par le même processus d'anodisation, pourtant il ne s'agit pas d'une protection efficace. Expliquer pourquoi.

3. Pourquoi plonger la lame dans de l'eau bouillante ?

3 C.13 Anodisation de l'aluminium

Durée :	Préparation : Manipulation	10 min 30 min	Bibliographie :
			[43] [44] [45] [46] [47]

Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - Réaliser une électrolyse.	- Monter la protection anodique de l'aluminium.	- Électrolyse - Protection d'un métal

Matiériel	Réactifs
bûchers de 250 ml, alimentation stabilisée plaqué d'aluminium électrode de plomb plaques chauffantes	H_2SO_4 , solution à 4 mol L ⁻¹ <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> $NaOH$, solution 1 à 6 à 10 mol L ⁻¹ <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> NH_4OH , solution à 2 mol L ⁻¹ <input checked="" type="checkbox"/> HCl_{conc} , solution à 1 mol L ⁻¹ solution d'essence à 1 % Acétone. <input checked="" type="checkbox"/>

Principe

On effectue l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique avec une plaque d'aluminium comme anode. La cathode peut être en plomb ou en graphite. L'oxydation anodique de Al correspond à :



Le milieu qui très acide et à la cathode se produit la réduction des ions H_3O^+ .

Mode opératoire

a) Préparation de la lame Al^{3+}

Décaper soigneusement la lame d'aluminium : après lavage à l'acétone pour enlever toute trace de graisse, laissez tremper la lame dans de la soude concentrée (6 à 10 mol L⁻¹) pendant 1 min, puis rincer soigneusement à l'eau.

b) Electrolyse Al^{3+}

Introduire environ 100 ml. de solution à 4 mol L⁻¹ d'acide sulfurique dans un bûcher de 250 ml..

Relier la lame d'aluminium au pôle Ø de l'alimentation et la maintenir de façon à ce qu'elle soit immergée sur environ 2 à 3 cm. Relier une lame de plomb au pôle Ø. Régler le générateur de façon à ce que la différence de potentiel appliquée soit ~ 8 V pendant 10 à 15 min.

c) Coloration de la lame

Sortir la lame du bain électrolytique et la rincer à l'eau puis avec de la solution à 2 mol L⁻¹ d'ammoniaque, puis à l'eau distillée ; la tremper dans un bûcher contenant la solution d'essence à 1 %. Tremper de même une lame non traitée dans le bain colorant et chauffer pendant environ 5 minutes. Tremper ensuite dans un bain d'eau distillée à ébullition (~ 10 min).

d) Mise en évidence de la protection

Tremper les deux lames dans une solution d'acide (HCl à 1 mol L⁻¹ par exemple). Observat.

i

Compléments théoriques

Avec un potentiel de réduction de -1,66 V pour le couple $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$, l'aluminium est un des métaux les plus réducteurs. Il s'oxyde spontanément à l'air en se couvrant d'une couche d'alumine, Al_2O_3 , mais cette couche n'a pas un très grand pouvoir protecteur : la croissance de la couche d'alumine n'est pas contrôlée, la barrière n'est pas étanche.

L'anodisation industrielle, au contraire, permet d'obtenir une couche de protection uniforme dont on peut maîtriser l'épaisseur. De plus, la dernière étape (bain dans de l'eau à plus de 70 °C) consiste à « colmater » les pores de la couche formée afin de la rendre étanche aux agents de corrosion.

À la cathode : réduction des protons $2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 2 e^{-} = \text{H}_{(\text{aq})}$

À l'anode : oxydation de l'aluminium : $\text{Al}_{(\text{s})} = \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 e^{-} \quad E^\circ_{\text{red},\text{an}} = -1,66 \text{ V}$

mais aussi de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{O}_{(\text{g})} + 4 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 4 e^{-} \quad E^\circ_{\text{red},\text{an}} = 1,23 \text{ V}$

L'oxygène formé se combine à l'aluminium, la réaction pouvant globalement s'écrire :



L'alumine forme ce que l'on appelle une « couche barrière », très mince. Comme Al_2O_3 est un isolant, la réaction ne peut se poursuivre que grâce à la compétition entre une légère dissolution de cette couche par l'acide sulfurique d'une part et sa croissance d'autre part. Il se forme des pores dansquels se développe la couche protectrice.

La croissance se fait de l'extérieur vers l'intérieur du support. L'épaisseur de la couche d'oxyde formé dépend du rapport entre :

- la vitesse de dissolution de Al_2O_3 par l'acide du bain, vitesse qui est fonction de la température ;
- et la vitesse d'oxydation du métal, qui, elle, est fonction de la densité du courant d'électrolyse.

Il faut bien noter que cette couche d'alumine se forme aux dépens du substrat (dont l'épaisseur diminue) et ne constitue pas un dépôt tel que ceux d'étain, de zinc ou de nickel décrits par la manipulation 3.C.11.

Compléments culturels

L'aluminium est obtenu par électrolyse de l'alumine extraite de la bauxite. Il faut 4 tonnes de bauxite pour obtenir 2 tonnes d'alumine qui conduisent à 1 tonne d'aluminium. Il s'agit d'une électrolyse « ignée », l'oxyde étant dissout dans un fondant, la cryolithe, à 1000 °C. L'aluminium fondu se dépose au fond du bain d'électrolyse d'où il est extrait pour être transporté à la fonderie où il est additionné de différents métaux afin d'obtenir des alliages aux propriétés voulues.

P. BECQUETTE découvre la « teneur d'alumine des Baux » en 1821 près des Baux-de-Provence. C'est H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE qui, travaillant sur les propriétés de l'aluminium, en réalise la première production industrielle en 1854 et rebaptise le minerai « hauxite » en 1861.

Le procédé électrochimique encore utilisé de nos jours a été mis au point par un chimiste autrichien, E. J. BAYTEK, en 1887.

Compléments pratiques

Une fois la lame bien décapée, il faut absolument éviter de la toucher avec les doigts dans la partie qui sera immergée dans le bain électrolytique : cela déposera un film gras qui gênerait la formation d'alumine.

Il est tout à fait possible d'utiliser comme cathode, soit une deuxième lame d'aluminium, qui, elle, ne sera pas modifiée ([43], p. 292), soit une cathode de graphite ([90], p. 290).

Observations

Evaluation de la protection

La lame d'aluminium, de 3 cm de large a été immergée sur 3 cm dans le bain d'électrolyse et l'anodisation a été poursuivie pendant 20 min, sous un courant d'environ 5 A et une différence de potentiel de 8 V.

A défaut d'alizarine ou d'alumine, différents colorants ont été testés. L'eosine officinale, diluée par 2, donne une coloration d'un rouge intense. La lame est ensuite plongée pendant 10 minutes dans un bain d'eau à ébullition, ce qui a pour effet de colmater les pores de la couche d'alumine et de la rendre ainsi plus dure.

Notons au passage la différence de comportement des oxydes :

- d'alumine (Al_2O_3) qui forme « naturellement » une barrière de protection du métal sous-jacent ;
- de fer (Fe_2O_3 , la « rouille ») qui, lui, est poreux et ne protège mallement la ferraille qu'à la surface du métal.

La figure 3 C.13b montre que, sur une lame non traitée, le colorant ne « mord » pas : la couche d'alumine formée sur la lame d'aluminium anodisé comporte des pores dans lesquels s'insère le colorant ; cela ne peut se produire sur la lame non traitée.



Fig. 3 C.13a : montage pour réaliser l'anodisation d'une lame d'aluminium.

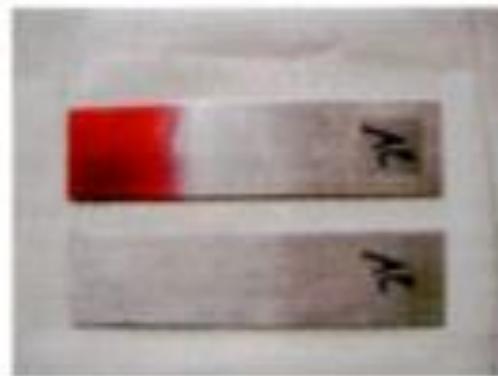


Fig. 3 C.13b : coloration par une solution d'eosine d'une lame d'aluminium anodisé ; en bas, sur une lame non traitée, le colorant ne « mord » pas.

Mise en évidence de la protection

Lorsque l'on plonge une lame traitée et une lame non traitée dans une solution d'acide, on peut observer que le dégagement gazeux est immédiat sur la lame non protégée, alors qu'il est plus long à se produire sur la lame protégée par anodisation.

3 Accumulateur au plomb

Références :

- Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. L'oxydoréduction : concepts et expériences. (543.078/SARR) p. 281
- Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques. (543.078/LEM) p. 201
- Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées (543.078/DAUM) p. 271

Objectif : Tracer les courbes de charge et décharge d'un accumulateur au plomb.

Durée : 1 h

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 31 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)

Capacités expérimentales associées :

- Mettre en œuvre des mesures électriques dans un environnement électrochimique.
- Mettre en œuvre des piles et des électrolyseurs.

Matériel et produits : 1 module Jeulin batterie au plomb (+ module de mesure/alimentation), électrode au calomel saturée, alimentation stabilisée, deux millivoltmètres, solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Mode opératoire :

- Remplir le module de la batterie au plomb avec la solution d'acide sulfurique. Fermer la batterie puis réaliser le montage en figure 1, gauche.
- Pour la décharge on choisira une résistance de $R = 100 \Omega$.
- Ajouter une électrode de référence au centre et mesurer les potentiels de chaque électrode à l'aide de multimètres.
- Charger l'accumulateur pendant 5-10 minutes en appliquant une tension comprise entre 2,5 et 3 V entre les électrodes de la batterie. Noter ce qui se passe à chaque électrode (coloration, dégagement gazeux...) et noter les valeurs des potentiels à chacune des plaques. Changer ensuite le sens de circulation du courant et vérifier la décharge à l'aide du milliampermètre. Lorsque le potentiel de l'électrode positive commence à diminuer, repasser en charge.
- Effectuer un deuxième cycle, en modifiant le montage comme décrit en figure 1 droite. Les tensions E_{A0} et E_{A1} (correspond à l'intensité) sont enregistrées au cours du temps (durée de la charge de l'ordre de 5 à 10 minutes) à l'aide du logiciel Latis Pro. On obtient les courbes caractéristiques de charge et de décharge de la batterie.
- Calculer les rendements en énergie et faradique de l'accumulateur au cours d'un cycle.

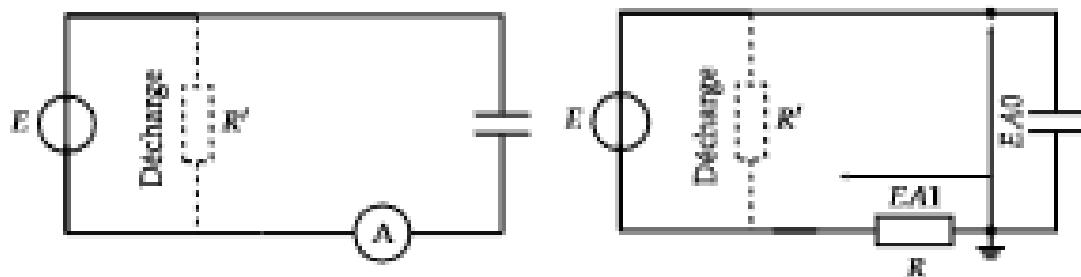


FIGURE 1 – Montage pour l'accumulateur au plomb.

Remarque :

Les batteries sont fournies avec un module d'alimentation et de mesure pour les mesures. Cependant, celui-ci pose souvent problème et je conseille donc d'éviter de l'utiliser.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit) :

1. Pourquoi il n'y a pas de ddp entre les deux électrodes au début de l'expérience, et pourquoi on enregistre une ddp après la première charge ?
2. Identifier les composés solides mis en jeu après la première charge à l'électrode positive et à l'électrode négative et donner leurs nombres d'oxydation.
3. Écrire les demi-réactions redox aux électrodes (en utilisant l'ion hydrogénosulfate).
4. Identifier anode et cathode pendant les phases de charge et de décharge.
5. Expliquer le dégagement gazeux qu'on peut observer vers la fin de la phase de charge.
6. Pourquoi le potentiel de la borne négative reste constant pendant la phase de décharge ?
7. Expliquer la diminution rapide du potentiel de la borne positive vers la fin de la décharge.
8. Pourquoi on n'observe pas l'oxydation ni la réduction de l'eau ?
9. En pratique l'accumulateur au plomb ne conserve pas sa capacité en stockage. Il est sujet à l'autodécharge, c'est-à-dire à la consommation spontanée des matériaux d'électrode laissés au repos après une charge. Comment peut-on expliquer ce phénomène ?

Autres manipulations possibles :

— Tracer la courbe de décharge d'un accumulateur au plomb

Florence DAUMARIE, Pascal GRISMAR et Solange SALZARD. Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées (543.078/DAUM) p. 271

Thermochimie 1

mercredi 9 avril 2025 13:18



TP_Therm
ochimie_1

TRAVAUX PRATIQUES

TERMOCHIMIE I

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

- LC 4 : Acides et bases (Lycée)
- LC 7 : Évolution spontanée d'un système chimique et équilibre chimique (Lycée)
- LC 15 : Solvants et solubilité (Lycée)
- LC 17 : Relations entre la structure des entités chimiques et les propriétés physiques macroscopiques (CPCB)
- LC 19 : Acides et bases (CPCB)
- LC 23 : Détermination de constantes d'équilibre (CPCB)
- LC 8 : Cinétique et catalyse (Lycée)
- LC 27 : Cinétique homogène (CPCB)

Table des matières

1 pK _a du bleu de bromophénol BBP	2
2 Stoechiométrie et constante de formation du complexe [Fe(SCN)] ²⁺	5
3 Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le cyclohexane et l'eau	11
4 Détermination d'une grandeur d'activation (grandeur CINÉTIQUE)	13

N.B. : réfléchissez aux questions "bonus" (calculatoires) après avoir fait toutes les manipulations.

1 pK_A du bleu de bromophénol BBP

Référence : Florence DAUMARIE, Pascal CHIESMAR et Solange SALZARD. Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées. (543.078/DAU) p. 111;

Durée : 1 h

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 4 : Acides et bases (pyréte)
- LC 19 : Acides et bases (CPGE)
- LC 23 : Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Capacités expérimentales associées :

- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour montrer l'invariance du pKa d'un couple acide/base par spectrophotométrie.
- Déterminer une constante d'équilibre.
- Déterminer une constante d'acidité (sans utiliser la pH-métrie).

Techniques : Spectrophotométrie visible, mesure de pH, échelle de teinte.

Concepts : Point isobistique, solution tampon.

Protocole

Modification à apporter

Aucune... ou presque.

Protocole de la référence

IV.3.1 PRÉPARATION DE LA SOLUTION MÈRE S₀ DE BBP

Dissoudre 50,0 mg de bleu de bromophénol (BBP) dans une fiole de 100,0 mL avec de l'eau permutée (solution S₀). Mélanger ensuite, dans une fiole de 250 mL, 4,0 mL de solution S₀, 100 mL d'acétate de sodium à 0,10 mol.L⁻¹ (ou directement 1 g d'acétate de sodium monohydraté) et compléter la fiole avec de l'eau permutée. On obtient la solution mère S₀.

IV.3.2 TRACÉ DES SPECTRES EN SPECTROPHOTOMÉTRIE VISIBLE

Pour la préparation et la mesure, respecter le protocole suivant (fig. IV.3-1) :

- 1) Mettre la solution S₀ dans le bûcher de 500 mL. Mesurer et noter le pH exact de la solution S₀ dans votre tableau IV.3-1.
- 2) Prélever un volume de 2 mL environ à la pipette Pasteur pour remplir la cuve.
- 3) Enregistrer le spectre visible de S₀ (conserver la cuve) avec le logiciel S250PC®. Le nom du graphe devra indiquer la valeur du pH mesuré (par exemple, 7,0).

4) Ajouter à la solution S_0 , à l'aide de la burette, la quantité d'HCl ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) nécessaire pour obtenir à peu près la valeur de pH indiquée tableau IV.3-1 (solution S_i). Noter le pH mesuré avec précision.

Recommencer les opérations 1, 2, 3, 4 jusqu'à obtention des sept solutions : S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 et S_6 . Prendre soin de superposer les sept spectres sur le même graphe.

Lire sur le graphe l'absorbance de tous les échantillons (7 courbes) au maximum d'absorption de la forme basique A^- du BHP : $\lambda_{\text{max},A^-} = 595 \text{ nm} = \lambda_{\text{AB}}$. Remplir le tableau IV.3-1.

Tableau IV.3-1 : Absorbances des solutions en fonction du pH.

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
pH	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0
$A(\lambda_{\text{max},A^-})$	A_{AB}						A_{AB}

IV.3.3 EXPLOITATION À L'AIDE DU LOGICIEL S BISPO ET DÉTERMINATION GRAPHIQUE DU pK_a

Tracer la courbe $\log\left(\frac{A - A_{\text{AB}}}{A_{\text{A}^-} - A}\right) = f(\text{pH})$ pour chaque couple (A , pH).

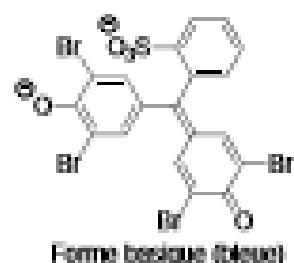
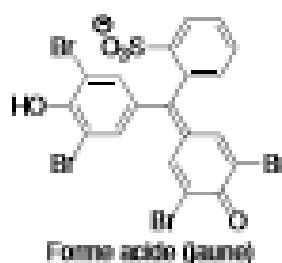
Déterminer graphiquement le pK_a de l'indicateur coloré (ordonnée à l'origine).

Discussions

Remarques

Une fois un spectre acquis, vous pouvez placer le contenu de la cuve dans un tube à essai pour illustrer plus visuellement encore le changement de couleur.
Si vous réutilisez des cuves, rincez-les à l'eau, puis au nouveau milieu à analyser pour éviter les contaminations.

Formes acide et basiques du BHP :



Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- Quel est l'intérêt de l'acétate de sodium?
- Qu'est-ce qu'un point isobistique?
- Quelle(s) approximation(s) implicite(s) du protocole explique(nt) que la courbe obtenue n'est pas parfaitement une droite? Comment pourrait-on modifier le protocole pour gagner en précision?
- Expliquer la différence de couleur entre les formes acide et basique du BHP.

5. Quel type de transition est à l'origine de l'absorbance observée?
 6. Le volume de HCl ajouté a-t-il de l'importance?
 7. Pourquoi utilise-t-on une concentration si faible en BIP?
 8. Expliquer les observations de l'expérience de la goutte d'Evans à l'aide des demi-réactions redox.
 9. À quelles conditions la loi de Beer-Lambert est-elle correcte?
 10. Incertitude?
11. *BONUS : Pourquoi l'ordonnée à l'origine de la courbe $\log\left(\frac{A - A_{\text{min}}}{A_{\text{dil}} - A}\right) = f(pH)$ est-elle la valeur du pK_A ?*

Autres manipulations possibles :

2 Stoechiométrie et constante de formation du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$

Référence : Site fatuscol

Durée : 1 h

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 7 : Évolution spontanée d'un système chimique et équilibre chimique (Lycée)
- LC 23 : Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Capacités expérimentales associées :

- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.
- Déterminer une constante d'équilibre
- Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.
- Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.

Techniques : Spectrophotométrie visible

Protocole



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE,
DE LA JEUNESSE
ET DES SPORTS

Décret
Organique
Arrêté ministériel

VOIE GÉNÉRALE

2^{nde}

1^{re}

T^{le}

Physique-chimie

AVANCSSEMENT
SPECIALITÉ

MODÉLISER L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET PRÉVOIR L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Le programme de la spécialité physique-chimie de la classe terminale introduit le modèle de l'équilibre chimique et le critère d'évolution d'un système chimique.

Progression de la thématique de la seconde à la terminale

Construction en seconde et première

La modélisation des transformations chimiques débute dès la classe de seconde avec l'introduction de la réaction chimique, préalable à tout bilan de matière. La stoichiométrie et la notion de réactif limitant complètent cette introduction. La notion de réactif limitant permet de sensibiliser les élèves au fait que certaines transformations peuvent s'arrêter par suite de l'épuisement d'une espèce réactive.

En classe de première, l'introduction de l'avancement facilite le bilan de matière. La confrontation avec des résultats expérimentaux introduit l'idée que toutes les transformations chimiques ne sont pas totales. À cet égard, une distinction est faite entre l'avancement maximal et l'avancement final, ces valeurs étant confondues pour une transformation totale, mais différentes ($x_f < x_{max}$) pour une transformation non totale.

Enjeux pour la classe terminale

Le programme de la classe terminale apporte un éclairage sur la situation des transformations non totales en introduisant le modèle de l'équilibre chimique. En effet, comment justifier qu'un système chimique s'arrête d'évoluer alors que les espèces réactives n'ont pas été totalement consommées ?

La modélisation de l'équilibre chimique associe, au niveau macroscopique, le caractère non total de la transformation à deux réactions opposées dont les effets

Retrouvez-nous sur



(consommation d'une espèce par l'une et formation par l'autre) se compensent. L'équilibre est qualifié de dynamique dans la mesure où, à l'échelle microscopique, des conversions d'entités ont bien lieu, mais celles-ci ne conduisent pas à des variations de concentrations à l'échelle macroscopique.

La thermodynamique chimique complète cette description par l'introduction de grandeurs numériques pour caractériser les situations où le système est à l'équilibre chimique et celles où il n'est pas à l'équilibre chimique. Le quotient de réaction caractérise l'état du système et s'exprime grâce aux activités, grandeurs adimensionnées interatives comme les concentrations en quantités de matière, les pressions partielles ou les fractions molaires.

Lorsque le système est à l'équilibre chimique, le quotient de réaction ne varie pas. Sa valeur est indépendante de la composition initiale. Cette valeur, uniquement liée à la température, est appelée constante thermodynamique d'équilibre $K(T)$.

Dès lors que la valeur du quotient de réaction diffère de celle de la constante d'équilibre, le système n'est pas à l'équilibre chimique. Sous réserve de quantités suffisantes d'espèces réactives, il tend à évoluer spontanément pour rapprocher la valeur de φ , de celle de $K(T)$.

Enjeux pour la classe terminale

1. A l'équilibre chimique, les espèces réactives coexistent sans que leur concentration ne varie.
2. A l'équilibre chimique, le quotient de réaction a une valeur indépendante de la composition initiale du système.
3. Les grandeurs issues de la thermodynamique (φ et $K(T)$) permettent de prévoir le sens d'évolution d'un système chimique.
4. Les grandeurs issues de la thermodynamique (φ et $K(T)$) permettent de prévoir l'état final d'évolution d'un système chimique.
5. Dans le cas des systèmes oxydant-réducteur, le chimiste peut imposer le sens d'évolution de la transformation en introduisant un générateur.

Les espèces réactives continuent de coexister à l'état final du système

L'équilibre chimique constitue une situation complexe et contre-intuitive : à la différence d'une transformation totale dans laquelle l'évolution du système est stoppée par l'épuisement d'un réactif, les espèces réactives sont toujours présentes à l'état final, mais leur concentration n'évolue plus.

Pour aider les élèves à s'approprier cette situation, le programme propose de mettre en évidence la présence de l'ensemble des espèces réactives à l'état final d'évolution.

Pour ce faire, la formation d'un complexe, à partir d'ions fer(III) Fe^{3+} et d'ions thiocyanate SCN^- , peut être mise en œuvre en solution aqueuse¹. La formation du complexe est manifestée par l'apparition d'une teinte rouge sang.

Retrouvez c'élèv'col sur



1. Un protocole peut être trouvé dans le livre 100 manipulations de chimie, Hespéride L., Randon L., Eriat, 2004.

Approche qualitative de l'équilibre chimique

Le solvant est une solution d'acide perchlorique à la concentration de 1 mol. L^{-1} .

Acide perchlorique à 1 mol. L^{-1} (solution S)	
Chlorure de fer(II) à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ dans S (solution SF) ²	
Thiocyanate de potassium à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ dans S (solution SCN) ²	

Une solution de complexe est d'abord préparée en mélangeant deux solutions incolores : S_{Fe} et S_{SCN} . La coloration qui apparaît prouve la formation d'une nouvelle espèce dont la formule est admise $FeSCN^{2+}$.



De gauche à droite, solution de chlorure de fer(III), solution de complexe $FeSCN^{2+}$, solution de thiocyanate de potassium.

La transformation réalisée est modélisée par la réaction d'équation :



La solution obtenue est ensuite partagée en deux parts. Dans la première moitié sont introduits quelques grains² de chlorure de fer(III), dans l'autre, des grains de thiocyanate de potassium.



Au centre, coloration initiale de la solution de complexe. À gauche, aspect de la solution après une nouvelle introduction d'ions fer(III) ; à droite, après une nouvelle introduction d'ions thiocyanate.

Dans les deux cas, la coloration devient plus intense. Ceci peut être interprété comme une évolution du système dans le sens de la formation du complexe, preuve que l'évolution n'avait pas été stoppée par l'épuisement de l'un ou l'autre des deux réactifs et qu'il restait bien les deux réactifs en présence du complexe.

Retrouvez-nous sur



2. Il est préférable d'utiliser des formes solides pour ces ajouts afin d'éviter une dilution de la solution de complexe qui pourrait empêcher d'observer l'amplification de la coloration.

La valeur finale du quotient de réaction Q_r est indépendante de la composition initiale du système

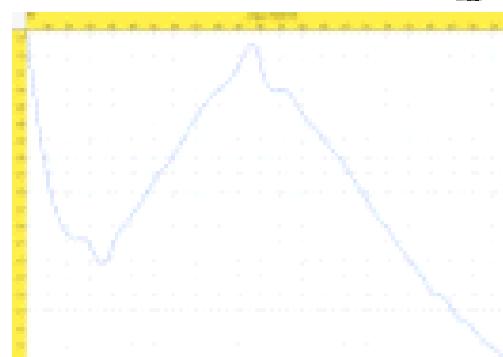
L'utilisation de la spectrophotométrie permet de déterminer la concentration du complexe dans l'état final, et ainsi d'évaluer le quotient de réaction Q_r à l'état final.

Il est proposé de réaliser des mélanges de compositions initiales différentes en ions Fe^{2+} et SCN^- , puis de déterminer la concentration de l'espèce FeSCN^{2+} à l'état final. Les concentrations des espèces réactives sont ensuite évaluées à partir de celles du produit grâce à un tableau d'avancement. Le quotient de réaction peut enfin être calculé.

Approche quantitative de l'équilibre chimique

Courbe d'étalonnage

Le tracé d'un spectre d'absorption (le blanc peut être fait avec de l'eau) permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorbance, $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$.



À cette longueur d'onde, la valeur du coefficient d'absorption molaire du complexe est :

$$\varepsilon_{\text{max}} = 3,10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Exemples de mesures réalisées

1. Mélange stochiométrique : 20 ml de S_Fe et 20 ml de S_{SCN} (volume total 40 ml)

Bilan de matière : (réalisé en mol)

	$\text{Fe}^{2+} \text{ (aq)}$	+	$\text{SCN}^- \text{ (aq)}$	=	$\text{FeSCN}^{2+} \text{ (aq)}$
I	$5,0 \cdot 10^{-3}$		$5,0 \cdot 10^{-3}$		0
C	$5,0 \cdot 10^{-3} - x$		$5,0 \cdot 10^{-3} - x$		x

Absorbance mesurée à l'état final : $A = 0,834$

Retrouvez-nous sur :



Quantité de complexe formé (ou avancement) :

$$[FeSCN^{2+}]_{eq} = \frac{A_f}{f_{max}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow x = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

La valeur de l'avancement final permet de déterminer les quantités de matière et concentrations des espèces à l'état final, et de vérifier qu'elles sont toutes présentes.

Fe^{2+} (aq)	$3,9 \cdot 10^{-3}$ mol	$9,8 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$
SCN^- (aq)	$3,9 \cdot 10^{-3}$ mol	$9,8 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$
$FeSCN^{2+}$ (aq)	$1,1 \cdot 10^{-5}$ mol	$2,8 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$

On peut en déduire la valeur du quotient de réaction final :

$$Q_{r,f} = \frac{[FeSCN^{2+}]_f \cdot C^*}{[Fe^{2+}]_f \cdot [SCN^-]_f} = 2,9 \cdot 10^2$$

a. Mélange stochiométrique : 10 mL de S_{SCN} et S_{Fe}

$$A = 0,852 \Rightarrow Q_{r,f} = 3,0 \cdot 10^2$$

b. Excès de thiocyanate : 20 mL de la S_{SCN} , 10 mL de S_{Fe}

$$A = 0,761 \Rightarrow Q_{r,f} = 3,1 \cdot 10^2$$

c. Excès de fer(III) : 10 mL de la S_{SCN} , 20 mL de S_{Fe}

$$A = 0,757 \Rightarrow Q_{r,f} = 3,1 \cdot 10^2$$

d. Excès de fer(III) : 5 mL de la S_{SCN} , 20 mL de S_{Fe}

$$A = 0,542 \Rightarrow Q_{r,f} = 3,1 \cdot 10^2$$

Aux incertitudes de mesure près, le quotient de réaction semble tendre vers une valeur finale indépendante de la composition initiale du mélange. À l'équilibre chimique, on peut écrire :

$$Q_{r,f} = Q_{r,eq} = K(T).$$

La valeur de la $K(T)$ est de l'ordre de $3,10^2$ à la température de réalisation de l'expérience.

Retrouvez-nous sur



3 Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le cyclohexane et l'eau

Référence : Bruno POSSET. Chimie physique expérimentale . (S41/POSS) p. 115;

Durée : 1 h

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 15 : Solvants et solubilité (Lydie)
- LC 17 : Relations entre la structure des entités chimiques et les propriétés physiques macroscopiques (CPG)
- LC 23 : Détermination de constantes d'équilibre (CPG)

Capacités expérimentales associées :

- Déterminer une constante d'équilibre.
- Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.
- Déterminer une constante de partage.

Techniques : Titrage rédox, mesure de pH, échelle de teinte

Concept : Coefficient de partage

Protocole

Modification à apporter

- Remplacer le dichlorométhane (un peu pollué, et proscrit en lycée) par du cyclohexane.
- Vous pouvez choisir de filtrer les solutions saturées de diiode préparées pour éviter d'aspirer des cristaux de diiode non-dissous avec la pipette (les solutions sont très sombres). Ajouter alors au filtre 1-2 cristaux de diiode pour rester à saturation.
- Contrairement à ce qui est implicite dans le protocole, les volumes dans l'ampoule à décanter doivent être connus avec précision : choisissez votre verrerie en conséquence !
- Titrer la solution aqueuse de diiode issue de l'expérience de partage (1.) avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 10^{-3} mol.L⁻¹.

Protocole de la référence

Matériel nécessaire

1. Dans un érlenmeyer de 200 ml contenant un barreau d'argent, introduire environ 70 ml d'eau et des cristaux de diiode. Agiter fortement la solution et ajouter du diiode si nécessaire : des cristaux de diiode doivent être toujours en équilibre avec le diiode dissous. Lorsque la solution est saturée, poser sur à l'aide d'une ficelle jusqu'à 50 ml de la solution en prenant garde à ne pas cristalliser d'iode.

tuels cristaux sombres, et les introduire dans un bêcher de 100 ml. Mesurer la température de la solution et doser celle-ci avec une solution de concentration 10^{-2} mol L^{-1} en thiosulfate de sodium. On ajoutera un indicateur du diiode (empois d'amidon, thiochrome ou iodine) juste avant l'équivalence afin de mieux le repérer.

2. Procéder de la même façon en remplaçant l'eau par le dichlorométhane. La solution est très foncée et il n'est pas aisé d'observer les cristaux non-dissous. Prélever avec précaution 5 ml de cette solution et les verser dans un bêcher de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau et quelques cristaux d'iodure de potassium. Doser ce milieu biphasique par une solution de concentration 10^{-2} mol L^{-1} de thiosulfate de sodium. La réaction de dosage du diiode a lieu en phase aqueuse et les molécules de diiode doivent donc passer de la phase organique dans la phase aqueuse. Ce processus n'est pas instantané et il est donc nécessaire d'attendre que l'équilibre s'établisse au voisinage de l'équivalence.

3. Prélever 20 ml de la solution saturée de diiode dans le dichlorométhane. Verser cette solution dans une ampoule à décanter de 250 ml et ajouter environ 130 ml d'eau. Agiter vigoureusement. Récupérer la phase aqueuse d'une part dans un bêcher de 200 ml, la phase organique d'autre part. Prélever 5 ml de la phase organique, les introduire dans un bêcher de 100 ml, ajouter environ 40 ml d'eau et des cristaux d'iodure de potassium, et doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration 10^{-2} mol L^{-1} . Prélever à l'aide d'une feuille jaune, 100 ml de la phase aqueuse, les introduire dans un bêcher de 200 ml, et doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration 10^{-2} mol L^{-1} .

Discussions

Remarques

- Utilisez les solubilités de I_2 dans l'eau et le cyclohexane données dans le livre de manipulation pour éviter de perdre du temps à titonner pour trouver la limite de saturation...
- Mettez une feuille blanche sous le bêcher de solution à titrer pour bien en voir la couleur.
- Attention à ne mettre l'empois d'amidon que juste avant l'équivalence, et à en mettre assez mais pas trop.
- Le coefficient de partage n -octanol - eau P (et surtout log P) est utilisé en chimie médicinal pour quantifier la lipophilicité d'une molécule.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

1. Calculez la valeur de la solubilité du diiode dans l'eau et dans le cyclohexane.
2. Calculez le coefficient de partage du diiode : $K = \frac{a_{\text{Iodure}}}{a_{\text{Iode}}}$
3. Comment expliquer que l'iode soit solide, le brome liquide et le chlore gaz?
4. A quoi sert l'iodure de potassium?
5. Expliquer la couleur bleue obtenue après ajout d'empois d'amidon.
6. Comment aurait évolué la solubilité et le coefficient de partage si on remplaçait le cyclohexane par le dichlorométhane?

Autres manipulations possibles : Détermination d'un produit de solubilité : AgCl par argentimétrie et suivi potentiométrique (Fosset)

4 Détermination d'une grandeur d'activation (grandeur CINÉTIQUE)

ATTENTION : Comme indiquer dans le titre bien qu'il s'agisse d'un mesure d'énergie, l'expérience est bien une expérience de cinétique. Son placement dans le polycopié est due à des contraintes de temps ...

Référence : Florence DAUMARIE, Pascal GRILLIMAN et Solange SALZARD, Horilège de chimie pédagogique : 59 expériences commentées, (S43-07B/DAUM) p. 71 ;

Durée : 1 h

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 8 : Cinétique et catalyse (Lycée)
- LC 27 : Cinétique homogène (CPGE)

Capacités expérimentales associées :

- Réaliser le suivi cinétique d'une transformation chimique et l'exploiter pour déterminer l'ordre de réaction.
- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.
- Enregistrer la conductivité d'une solution au cours du temps.

Techniques : Suivi conductimétrique

Concept : Energie d'activation; rôle des solvants dans les stabilisations d'intermédiaires réactionnels

Protocole

Modification à apporter

- Le suivi peut être réalisé sur une dizaine de minute seulement
- Plutôt que de plonger un bêcher dans un bain thermostaté on pourra utiliser des bêchers thermostatisés
- On pourra se concentrer sur l'étude d'un seul mélange.

Protocole de la référence

Avec une solution aqueuse de KCl à 0,10 mol.L⁻¹ et une table donnant la conductivité en fonction de la température, étalonner le conductimètre ($\sigma_{\text{stab}} = \sigma_{\text{ref}}$). On s'affranchit de la constante de cellule.

Pour chaque manipulation, qui se déroulera impérativement dans un bain thermostaté fixe, entrer ces données de la cinétique dans le programme OMEPHY GTS[®] :

durée : 1 200 s – nombre de points : 20 – calibrer : 20 mS

Deux mélanges A et B seront étudiés ; leur composition (préparations décrites dans le paragraphe suivant) est reportée dans le tableau III.1-1.

Tableau III.1-1 : Composition des deux mélanges étudiés.

	Eau	Acétone	TBuCl
Mélange A	80 g	20 g	1 ml.
Mélange B	25 g	25 g	1 ml.

Pour chaque mélange (A et B), on procédera comme suit : poser l'eau et l'acétone dans un bûcher de 100 mL. Mettre ce bûcher dans un bain thermostaté. Quand l'équilibre thermique est atteint, mesurer et noter la température exacte (cette étude est tout d'abord menée à 23 °C ; par la suite, on la mènera à différentes températures). Plonger la cellule conductimétrique dans le bûcher et mettre sous agitation. Ajouter 1,00 mL de chlorure de tertiobutyle à l'aide de la micropipette. Mélanger une seconde, puis arrêter l'agitation et déclencher le programme informatique ORPHY® en appuyant sur la barre d'espace. Cette étude est menée durant 20 minutes.

À la fin de l'expérience, appuyer sur «*sortir*» puis «*cellule et enreg.*»

Remarque : On pourra agiter avec une baguette ou avec l'agitation magnétique en fonction peu.

La conductivité s'évolue au cours du temps. Le graphe III.1-1 illustre cette évolution pour le mélange A et pour le mélange B à différentes températures.

Remarque : Le traitement des données stockées dans l'ordinateur sera abordé dans le paragraphe suivant. Il sera essentiel de déterminer la valeur limite qui peut atteindre σ_0 / σ_1 .

Discussions

Remarques

- La présence d'acétone dans cette expérience permet de solubiliser le chlorure de tertiobutyle qui serait autrement peu soluble dans l'eau seule

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

1. Pourquoi peut-on considérer que l'on est en dégénérescence de l'ordre pour cette réaction.
2. Montrer que le tracé de $\ln \frac{\sigma_{\infty} - \sigma(t)}{\sigma_{\infty} - \sigma_1} = f(t)$ permet de vérifier une cinétique cinétique d'ordre 1 vis à vis du chlorure de tertiobutyle
3. Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction dans les conditions de l'expérience.

Thermochimie 2

mercredi 9 avril 2025 13:18



thermo2



Préparation à l'Aggrégation
École de Physique

Programme

- Manip 1 : Étude de l'équilibre saponification/hydrolyse p2
- Manip 2 : Étude du binôme diacine/phénanthrène p4
- Manip 3 : Quelques tests autour de la solubilité p5

T.P. de Chimie – Thermodynamique

Nicolas Scagliano / nicolas.scagliano@ens-lyon.fr

Rappels sécurité

Respecter les consignes élémentaires de sécurité rappelées lors de la première séance :

- port en permanence de la blouse et des lunettes ;
- rationaliser l'usage des gants ;
- défense de manger en salle de TP ;
- manipuler sur les planches et lorsque nécessaire sous les hottes ;
- ne pas fumer sur les planches en cours (entre leur poste généralement très, très dangereux ; protéger l'environnement) ;
- après usage, rincer le verre à l'eau ou, si nécessaire, à l'aspirine ou à l'éthanol pour l'eau ;
- faire bon usage des flacons de stockage des solvants organiques et solutions de稀释剂 (eau gazeuse, eau dans l'organique,...)

Etude de l'équilibre estéification/hydrolyse

Capacités expérimentales et théoriques en jeu :

Réaliser un montage à reflux et une estéification

Réaliser un dosage (direct ou indirect) par changement de couleur et estimer la valeur du volume à l'équivalence

Déterminer la composition de l'état final d'un système et l'avancement final d'une réaction

Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée

Déterminer une constante d'équilibre et une grandeur standard de réaction

Neutraliser une solution dans le cadre de la gestion des déchets

Référence

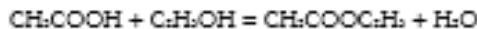
« Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre », Florence et Jérôme Gérard, Editions De Boeck Supérieur, p 272.

Principe de l'expérience

Dans cette manipulation on va chercher à étudier l'équilibre entre les réactions d'estéification dans un sens et d'hydrolyse dans l'autre. Après une mise en œuvre du montage à reflux permettant de réaliser l'estéification, on effectuera une série de dosages permettant de ramener aux différentes concentrations des réactifs et produits.

La donnée de ces concentrations permettra alors de ramener à la constante d'équilibre de la réaction K° et donc à son $\Delta_f G^\circ$ à la température considérée.

La réaction support de cette étude est l'estéification de l'acide sulfurique au tétrahydrate d'éthyle dont le bilan est (on ignore δ pour plus de clarté) :



On introduira également une quantité catalytique d'acide sulfurique concentré afin d'accélérer l'estéification sans modifier – en principe – la position de l'équilibre chimique.

Il sera important d'en ajouter une quantité bien connue et d'en connaître précisément la teneur car il sera pris en fin de réaction et sera dosé au même temps que l'acide sulfurique.

Le chauffage à reflux permet également d'accélérer la réaction et d'améliorer plus rapidement l'état d'équilibre du système.

Lorsque la réaction a atteint son équilibre, on donne une fraction du milieu réactionnel par la soudure afin de déterminer l'avancement et donc K° . On suppose que la teneur de la soude (commerciale) est connue précisément.

Produits et matériel nécessaires

- Ethanol absolu (CAS : 64-17-5, M = 46,07 g/mol, $T_a = 78,3^\circ\text{C}$)
- Acide sulfurique glacial (CAS : 64-19-7, M = 60,05 g/mol, $T_a = 77^\circ\text{C}$)
- Ethanoate d'éthyle (CAS : 141-75-6, M = 88,11 g/mol, $T_a = 115,1^\circ\text{C}$)
- Solution de phénolphthaleïne (CAS : 77-07-8) m/L de soude de cristal (CAS : 1733-12-6) à environ 1 g/L dans l'éthanol à 50°
- Acide sulfurique à 95% (CAS : 7664-03-9) 18 M
- Solution d'hydroxyde de sodium commerciale de titre connu (1 mol/L, CAS : 1310-73-2)

Pipettes jusquées et graduées de 1 à 10 mL

Buccots gradués de 25 mL, bâches de 50 mL

Sallies monoblocs de 50 mL, avec réfrigérateur à eau et chauffe-bâche adapté

Agitateurs magnétiques, plaque grasse

Manipulation

Réaction d'esterification

Dans un ballon monocouche de 50 mL, introduire un bâtonnets d'acide et quelques grains de pierre ponce.

Introduire sur place les éclats dans l'une des préparations suivantes :

Expérience	$V_{\text{acide}} / \text{mL}$	$V_{\text{alcool}} / \text{mL}$	$V_{\text{eau}} / \text{mL}$
E1	11,4 (200 mmol)	11,0 (200 mmol)	1,0
E2	9,0 (197 mmol)	14,0 (240 mmol)	1,0
E3	14,0 (240 mmol)	9,0 (154 mmol)	1,0

Adoptez un réfrigérateur à eau sur le ballon et chauffez à reflux pendant une heure.

Titrage de l'acide sulfurique

Pelez précisément 0,5 mL de la solution d'acide sulfurique utilisée et les transvaser dans un bâcher. Agitez.

Éliminer la buvette avec la solution étuvée d'hydroxyde de sodium. Titrez l'acide, en utilisant un indicateur coloré ou voisinage de l'équivalence.

Titrage du milieu réactionnel

Laissez refroidir un peu et homogénéiser le mélange réactionnel obtenu s'il est biphasique. En pelez précisément 5,0 mL et les transvaser dans un bâcher. Plongez le bâcher dans un bain de glace. Agitez.

Titrez le mélange, en utilisant un indicateur coloré ou voisinage de l'équivalence.

Hydrolyse (à la température...)

Dans un ballon monocouche de 50 mL, introduire un bâtonnets d'acide et quelques grains de pierre ponce. Introduisez sur place les éclats comme suit :

Expérience	$V_{\text{acide}} / \text{mL}$	$V_{\text{alcool}} / \text{mL}$	$V_{\text{eau}} / \text{mL}$
H	10,4 (200 mmol)	3,6 (200 mmol)	1,0

Adoptez un réfrigérateur à eau et chauffez à reflux pendant une heure.

Exploitation

Titrage de la solution d'acide sulfurique

Ne pas oublier qu'il y a deux acidités à doser pour l'acide sulfurique, qui est un acide fort et se dissocie complètement en deux équivalents d' H_3O^+ dans l'eau.

Esterification E1

On dressera le bilan suivant pour la réaction d'esterification :

acide	alcool	eau	eau
n_{acide}	n_{alcool}	0	0
$n_{\text{acide}} - x$	$n_{\text{alcool}} - x$	x	x

Le dosage réalisé avec l'hydroxyde de sodium dose l'ensemble des acidités présentes. On considère aussi que le volume total du milieu réactionnel demeure constant (24 mL). On dose seulement 5 mL de ce mélange et l'on a introduit 1 mL d'acide sulfurique qui n'a pas réagi.

Cela suppose que l'on néglige la quantité d'eau présente au départ. La température réalisée dans la glace permet d'éviter les réactions parasites du dosage.

D'où à l'équivalence :

$$\frac{24}{5} C_{\text{acide}} V_{\text{aq}} = (n_{\text{acide}} - x) + 2 V_{\text{alcool}} C_{\text{alcool}}$$

On peut donc calculer l'avancement α connaissant les autres paramètres.

À l'équilibre, on peut alors estimer la constante d'équilibre de la réaction d'esterification K_{est} :

$$K_{\text{équ}} = \frac{x^2}{(n_{\text{acide}} - x)(n_{\text{alcool}} - x)}$$

Puis on obtient : $\Delta_r G^\circ = -R T \ln(K_{\text{équ}})$.

Identifications E2 et E3

On peut faire ici le même raisonnement qu'à la section précédente et obtenir une valeur de $K_{\text{équ}}$ qui sera identique ou très proche à celle déterminée pour E1. On montre ainsi que la constante d'équilibre est indépendante de la quantité initiale de réactif (ce sont l'avancement et le rendement qui changent).

Hydrolyse H

En faisant un bilan similaire ici on peut obtenir la constante d'équilibre pour l'hydrolyse $K_{\text{équ}}$, qui sera l'inverse de $K_{\text{équ}}$. Le rendement de l'hydrolyse sera aussi complémentaire à celui de l'estérification.

Remarques

- L'éthanol utilisée (pour limiter la quantité d'eau appartenant) contient quelques ppm de benzine et il donc doit être manipulé avec des gants.
- On suppose correcte la concentration de la soude ; on pourra voir la doser avec une solution d'acide quelques précautions précisément pas poser.
- Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint, on peut remettre le mélange réactionnel à chauffer à reflux pendant 30 minutes puis on doser à nouveau 5 mL; le volume équivalent devrait demeurer inchangé.
- Le chauffage à reflux se justifie ici par la caractère presque adiabatique de l'estérification (enthalpie de réaction quasi nulle : la constante de réaction ne dépend pas de la température en première approximation). La température joue sur la vitesse mais pas la position de l'équilibre.

- En réalité, ici, l'acide sulfurique pour s'associer avec l'eau et donc la quantité d'acide introduite va avoir une influence sur la position de l'équilibre (ce qui ne devrait pas être le cas pour un catalyseur). Il faut donc veiller à toujours introduire rigoureusement la même quantité d'acide sulfurique dans les différentes expérimentations pour s'affranchir de cet effet et aboutir au même équilibre à chaque fois.

Binaire liquide-vapeur

Cet énoncé est inspiré des énoncés de l'actualité chimique de Jean-Christophe Hannachi (janvier 2006 - n° 293 - p 37) et de l'énoncé de TP disponible en ligne de JR Seigne (<http://www.lemag.cdns.fr/lemaghannachi/Librairie2/tphinaire.pdf>).

Nous allons, dans ce TP, tracer le diagramme binaire d'un mélange liquide eau-propanol. Le propanol de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ est un liquide de densité 0,80 donc de masse volumique $0,80 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ qui possède une température d'ébullition de $97,2^\circ\text{C}$ sous la pression atmosphérique de 1 bar. Le diagramme de ce mélange binaire possède l'allure donné à la figure 1. Le montage expérimental est photographié à la figure 4.

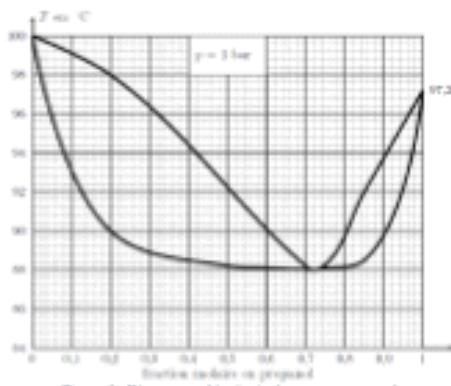


Figure 1 : Diagramme binaire laboratoire eau-propanol

Contextualisation pédagogique :

L'objectif étant de faire une manipulation réalisable dans un laboratoire de lycée, le premier constituant chimique choisi est l'eau auquel il reste à

ajouter un solvant organique. Les contraintes sont nombreuses : la miscibilité des deux liquides doit être totale à température ambiante, le solvant choisi doit être peu onéreux et de manipulation simple, et le diagramme final doit être intéressant. La famille des alcools retient vite l'attention. Sachant que dès le butan-1-ol, on observe des phénomènes de démixtion à température ambiante, le choix est restreint. Après avoir écarté le méthanol (trop toxique et volatil), l'éthanol (azeotrope trop proche de l'éthanol pur), on arrive au propanol qui présente plusieurs avantages. En particulier, son point d'ébullition étant proche de celui de l'eau, le diagramme binaire risque d'avoir des fusaux importants qui pourront être mis en évidence expérimentalement. Cependant, la manipulation de cet alcool nécessite de prendre quelques précautions opératoires, liées surtout à son inflammabilité (F).

Pour analyser la composition des différents mélanges liquides, la méthode choisie est la mesure de l'indice de réfraction n . Ici apparaît un autre avantage du propanol : l'indice de réfraction des alcools croît avec la taille de la chaîne carbonée. Ainsi, le propanol est à la fois totalement miscible à l'eau à température ambiante tout en ayant un indice de réfraction éloigné de celui de l'eau ; on gagnera donc en précision.

Autres manipulations possibles :

Etude du binaire propan-2-ol/eau :

Avantage :

La contextualisation est plus facile car il existe des synthèses par fermentation, donc *a priori* dans l'eau,

(<https://www.usinenouvelle.com/article/pectones-isocerrenoal-global-bioenergies-denonce-la-mise-a-l-echelle-d-un-deuxieme-procede-N1189127>).

L'étalonnage par indice de réfraction est possible.

Inconvénient :

La partie « droite » du binaire (à fort pourcentage massique de propanol) est assez plate donc probablement dure à tracer.

La variation d'indice de réfraction est plus faible

Etude du binaire acétone/eau :

Avantage :

La contextualisation est plus facile car il existe des synthèses par

fermentation, donc *a priori* dans l'eau, (<https://www.usinenouvelle.com/articles/acetone-isopropanol-alcool-bioenergies-demande-la-mise-a-l-echelle-d-un-deuxieme-procede-N1189127>).

Le diagramme ne possède pas d'azéotrope.

Inconvénient :

La variation d'indice de réfraction est parabolique (c'est une fonction non bijective) et donc l'étalonnage cette mesure n'est pas possible. On peut en revanche, soit utiliser des mesures de densité, soit titrer l'acétone par un titrage acido-basique (cf livre 40 expériences illustrées de chimie générale et organique - La chimie, une science expérimentale, Elodie Martinand-Lurin, Raymond Grüber).

Comparaison de distillations simple et fractionnée

Quel que soit le mélange envisagé les dosages du solvant organique peuvent permettre de comparer le pourcentage de solvant dans le distillat et donc l'efficacité de la distillation.

Courbe d'étalonnage

On cherche d'abord à tracer la courbe d'étalonnage reliant l'indice de réfraction n d'un mélange binaire liquide eau-propanol en fonction de la fraction massique w de l'alcool dans la phase liquide. En pratique, il faudrait refaire cette courbe pour s'adapter aux conditions de températures. Cependant, la mesure peut être longue et fastidieuse. Une courbe d'étalonnage est donc proposée en figure 2. Elle a été réalisée à 25°C en lumière blanche.



Figure 2 : Courbe d'étalonnage : évolution de l'indice

Principe de la mesure

Un mélange de composition fixe est porté à ébullition. On attend que le système s'équilibre et on mesure la température du mélange à l'équilibre liquide-vapeur. On préleve alors un minimum de la phase vapeur (pour ne pas modifier la composition du mélange) et on mesure l'indice de réfraction de la vapeur recondensée. En utilisant la courbe d'étalonnage on obtient ainsi la composition de la phase vapeur (figure 3).

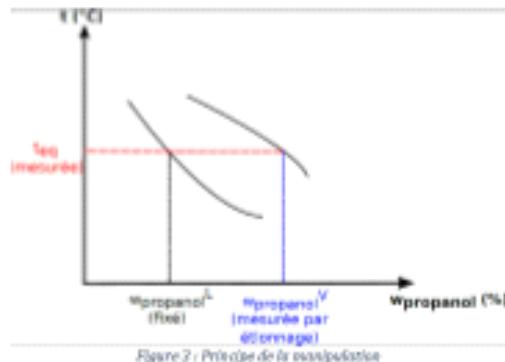


Figure 3 : Principe de l'analyse par distillation

En pratique

La courbe expérimentale est assez plate, il vaut mieux tracer des points à faibles et fortes fractions molaires de propan-1-ol. Pour cela on part d'un mélange contenant une masse exacte d'environ 50 g d'eau (ou de propanol) que l'on porte à ébullition. Une fois la température d'ébullition stabilisée on la mesure et on ajoute des faibles masses, environ exactement 1/2 g, de propanol (ou d'eau). On attend que l'équilibre soit atteint, on mesure $T_{ébullition}$ et on prélève quelques gouttes de la phase vapeur recondensée pour en mesurer l'indice de réfraction. On procède ainsi par ajouts successifs. Le montage expérimental est photographié à la figure 4. Le prélèvement se fait au moyen de la pièce de verrerie située entre le ballon et le réfrigérant. On peut utiliser une seringue et récupérer le minimum de liquide pour éviter de modifier notablement la composition dans le ballon. Les ajouts successifs peuvent se faire par le septum de droite.

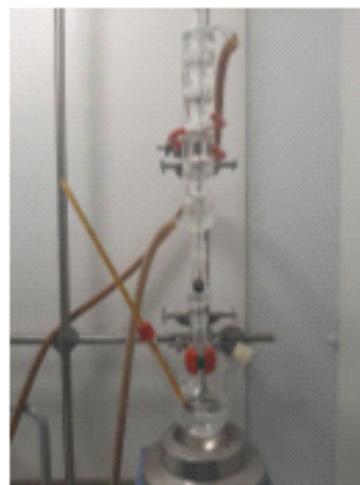


Figure 4 : Montage expérimental

Rappel : La fraction molaire en i notée w_i s'obtient à partir de la fraction molaire x_i correspondante d'après la formule :

$$w_i = \frac{M_i x_i}{\sum_k M_k x_k}$$

avec $\sum_k w_k = 1$ et $\sum_k x_k = 1$. D'où :

$$w_{i,\text{dir}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{\text{part}}}{M_{\text{dir}}} \left(\frac{1}{x_{\text{dir}}} - 1 \right)}$$

Quelques tests autour de la solubilité

Capacités expérimentales et théoriques en jeu :

- Mener un œuvre un protocole pour essayer une espèce chimique d'un mélange par précipitation ou changement de phase
- Mener un œuvre un protocole pour étudier l'influence du pH ou de la température sur la solubilité d'une espèce chimique
- Comparer la solubilité d'une espèce dans différentes solvants

Référence

« Essai de Chimie – Capes/Agrégation Physique/Chimie », F. Poncet-de Buchet, Éditions Dunod, p 272.

Produits et matériel nécessaires

- Soude 0,1 M (CAS : 1310-73-2)
- Acide chlorhydrique 1 M (CAS : 7647-01-0)
- Ammoniaque 1 M (CAS : 7664-41-7)
- Cyclohexane (CAS : 110-82-7)
- Toluène (CAS : 108-88-3)
- Chlorure de sodium (CAS : 7647-14-5)
- Nitrate de potassium (CAS : 7757-79-1)
- Sulfate de cuivre anhydres (CAS : 7758-95-7)
- Sulfate de zinc (CAS : 7723-02-0)
- Iodo (CAS : 7553-56-2)
- Iodure de potassium (CAS : 7651-11-0)
- Pomanganate de potassium (CAS : 7722-64-7)
- Chlorure de cobalt(II)ammonium (CAS : 1112-67-0)
- 1 sachet d'aspéragique 500 mg
- Tubes à essais, bouchons, ciseaux + supports, pipettes

Test A : Limite de solubilité et effet d'ion commun

Dans une cinquantaine de mL d'eau distillée, ajouter du chlorure de sodium solide par petites portions, en agitant continuellement, jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus. La quantité totale de NaCl à ajouter est supérieure à 15 g., sa solubilité dans l'eau étant de l'ordre de 350 g · L⁻¹. Filtrer la solution saturée obtenue et, sous la hotte, y ajouter quelques gouttes de HCl concentré. On observe la formation d'un précipité blanc fin de NaCl.

Pour illustrer l'effet d'ion commun, penser à utiliser de l'acide assez concentré pour limiter la dilution. Gaudir en tête que la précipitation peut être forte.

La précipitation par effet d'ion commun illustre le principe de Le Châtelier (loi de modération des équilibres) sur l'équilibre de dissolution de NaCl. L'ajout d'un excès d'ions chlorure (ions communs) provoque un effet un déplacement de l'équilibre dans le sens de leur consommation, donc de la précipitation de NaCl observée.

Test B : Influence de la température

Dans un tube à essais, pulper une solution saturée de nitrate de potassium dans un minimum d'eau froide. Chauffer la solution : il y a dissolution complète. Laisser refroidir : le nitrate de potassium cristallise.

Comme expériment illustrer que lorsque la dissolution d'un solide dans l'eau est endothermique, alors, d'après la loi de Van't Hoff, on peut s'attendre à ce que la constante thermodynamique de l'équilibre de dissolution K_c augmente avec la température. Par conséquent, comme c'est le cas ici, la solubilité du composé augmente avec la température.

Test C : Influence du pH

Verser la moitié d'un sachet d'aspéragique 500 mg dans 25 mL d'eau (il y a dissolution) et la seconde moitié dans 25 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol · L⁻¹ (l'aspirine précipite).

L'aspirine ou acide acétylsalicylique est peu soluble dans l'eau sous sa forme acide non chargée mais l'est au contraire sous sa forme basique chargée qui peut interagir favorablement avec les molécules d'eau.



L'aspirine contient de l'acétylsalicylate de lysine, donc sa dissolution sera bien dans l'eau mais à l'aveugle précipite en milieu acide.

Test D : Influence de la complexation

Dans 2 tubes à essais, introduire respectivement 1 à 2 mL de sulfat de cuivre à 0,1 mol · L⁻¹ et 1 à 2 mL de sulfat de zinc à 0,1 mol · L⁻¹. Ajouter quelques gouttes de soude à 1 mol · L⁻¹ dans chacun des tubes pour former les hydroxydes Cu(OH)₂ (précipité bleu clair) et Zn(OH)₂ (précipité blanc). Ajouter alors, en homogénéisant, quelques gouttes d'ammoniaque à 1 mol · L⁻¹ jusqu'à observer la réaction complète des précipités (formation de Cu(NH₃)₄²⁺, bleu céleste dans le premier tube et de Zn(NH₃)₄²⁺ incolor dans le second).

On ajoute la soude goutte à goutte à la solution de sulfat de zinc pour observer la formation du précipité blanc. Un ajout trop rapide conduit directement à la formation de Zn(OH)₂⁺, complexe soluble et incolore.

On commence par former les précipités selon :



Ces derniers peuvent être dissous par complexation, un excès suffisant de ligand permettant de déplacer l'équilibre vers la droite jusqu'à disparition du précipité.



Test E : Dissolution et polarité des espèces

Placer 1 cristal de diode dans quelques mL de cyclohexane : il s'y dissout facilement et on obtient une solution rose caractéristique de l'⁻I, dans un solvant organique. Placer 1 cristal de diode dans quelques mL d'eau : il ne s'y dissout quasiment pas. Ajouter quelques grains d'iodure de potassium et agiter : il y a dissolution et on obtient une solution brin-jaune caractéristique de l'ion I₃⁻.

Le diode est une molécule apolaire bien soluble dans le cyclohexane mais très peu soluble dans un solvant polaire comme l'eau ($\kappa = 10^4$ mol/L). L'ajout d'iodure de potassium permet de former une espèce chargée beaucoup plus soluble que le diode dans l'eau, ce qui déplace son équilibre de dissolution.

Test F : Transfert de phase d'une espèce ionique

Dans un tube à essais, mettre quelques cristaux de permanganate de potassium dans un peu de toluène : KMnO₄ y est insoluble. Ajouter de l'eau et agiter. Le permanganate, violet, se dissout dans la phase aqueuse (inférieure). Ajouter alors un peu de chlorure de bromure de tétahydroammonium solide (agent de transfert de phase) et agiter : MnO₄⁻ se complexe à l'ammonium et le complexe passe ainsi dans la phase organique qui devient violette.

Dans cette expérimentation on ne peut hâter pas complètement le toluène par le cyclohexane qui ne coexiste pas ici. A manipuler avec précautions donc !

Les ions permanganate sont très peu solubles dans le toluène car polaires. L'agent de transfert de phase va, puisqu'il possède une partie polaire (ammonium) et une partie apolaire (permanganate baryté), se placer à l'interface entre les deux phases. L'association des ions permanganate à l'ammonium forme alors un additif neutre qui pourra passer dans la phase organique.

Cette méthode est employée lorsque l'on souhaite par exemple oxyder un composé présent en phase organique avec les ions permanganate.

Thermochimie 3

mercredi 9 avril 2025 13:18



thermo3

Travaux pratiques

Thermodynamique chimique

Séances du lundi 18 novembre et du mardi 19 novembre 2024

Recommandations. Il est fortement conseillé de préparer en amont chaque expérience pour pouvoir les maîtriser entièrement et traiter les résultats expérimentaux pendant la séance.

1. Étude thermodynamique de la dissolution du chlorure d'argent

Références

- Porteau-de Buchère, Florence (2012). L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés. Dunod, 455 p. ;
- Brénon-Audat, Françoise; Rafflegoux, Fabienne; Prévotet, Danielle (2007). Montages de chimie inorganique et générale : 34 thèmes et 70 expériences. Dunod, 295 p. ISBN 13 : 978210051085

Leçons de chimie associées

- LC 2.1 - Solubilité (CPGE)
- LC 2.3 - Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Objectifs.

- Étudier la solubilité du chlorure d'argent en fonction de la température ;
- Déterminer les grandeurs thermodynamiques associées à la dissolution du chlorure d'argent.

Durée de l'expérience : 1 heure

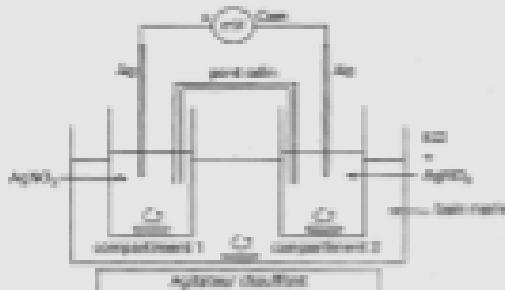
Le protocole proposé est issu de Porteau-de Buchère, Florence (2012). L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés. Dunod, 455 p.

A. Produits et matériels

- solution de chlorure de potassium à 10^{-2} mol · L⁻¹;
- solution de nitrate d'argent à 10^{-2} mol · L⁻¹;
- 1 multimètre;
- 2 électrodes d'argent;
- 2 thermomètres;
- 1 bain thermostaté;
- 1 pont salin saturé au nitrate de potassium;
- 2 agitateurs magnétiques avec barreau aimanté;
- 2 bêchers thermostatés de 100 ml..

B. Mode opératoire

Mettre en place le montage potentiométrique ci-après en introduisant environ 50 mL de nitrate d'argent à 10^{-2} mol · L⁻¹ dans le compartiment 1 et environ 50 mL de chlorure de potassium à 10^{-2} mol · L⁻¹ ainsi que quelques gouttes de nitrate d'argent dans le compartiment 2.



Placer un thermomètre dans chaque bûche. Mettre le chauffage et l'agitation en route. Au fur et à mesure de l'élévation de température, relever simultanément la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent et la température dans les compartiments 1 et 2 (en vérifiant qu'elle est à peu près la même dans les deux compartiments et en notant la valeur moyenne). Prendre des valeurs jusqu'à 60 °C environ.

ADAPTATIONS EXPÉIMENTALES

- On pourra adapter le dispositif expérimental à l'aide de bêchers thermostatés, qui permettent d'atteindre un équilibre thermique plus rapidement, tout en minimisant l'encombrement du montage.
- On divise progressivement la température de contrôle du thermostat de sorte à ce que les variations de température ne soient pas trop marquées et que les équilibres chimiques aient le temps de s'établir entre deux mesures.
- On relèvera la température des deux compartiments et la différence de potentiel entre les deux électrodes d'argent de façon systématique.

Remarques concernant l'expérience

- Le pont salin employé ne doit pas contenir d'ions chlorure. Il peut être typiquement constitué d'une bande de papier filtré imbibé d'une solution saturée de nitrate de potassium ou d'ammonium ou d'un pont ionique gélifié prêt à l'emploi.
- La quantité d'ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ ajoutés dans le compartiment 2 doit être suffisante pour pouvoir observer la précipitation et pour que celle-ci se maintienne au cours de l'élévation en température. En effet, dès que le précipité de chlorure d'argent est visible de façon stable en solution, cela implique que l'équilibre de dissolution est réalisé. Le fait d'en ajouter peut permettre de négliger la variation de volume ainsi que la quantité d'ions chlorure consommés par la précipitation.

C. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans Portet-de Buchère, Florence (2012). L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés. Dunod, 455 p., de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

1. Exprimer la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes d'argent en fonction, entre autres, des concentrations en ions argent $[\text{Ag}^{+}]_i$ dans chaque compartiment i .
2. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de connaître le volume précis de solution de nitrate d'argent ajouté dans le compartiment 2 ? En déduire la concentration en ions argent $[\text{Ag}^{+}]_2$ dans le compartiment 2 en fonction du produit de solubilité K_s du chlorure d'argent et de la concentration en ions chlorure $[\text{Cl}^{-}]_2$ dans le compartiment 2.
3. Montrer que la mesure de la différence de potentiel ΔE permet d'accéder au produit de solubilité K_s du chlorure d'argent.

- Montrer que la mesure de la différence de potentiel ΔE en fonction de la température T du système permet d'accéder à l'enthalpie de réaction $\Delta_0 H$ et l'entropie de réaction $\Delta_0 S$ de dissolution du chlorure d'argent. Préciser les hypothèses effectuées.
- Déterminer expérimentalement l'enthalpie de réaction $\Delta_0 H$ et l'entropie de réaction $\Delta_0 S$ de la dissolution du chlorure d'argent. Pourquoi peut-on assimiler $\Delta_0 H$ (respectivement $\Delta_0 S$) et $\Delta_0 H^\circ$ (respectivement $\Delta_0 S^\circ$). Commenter au regard des valeurs standard tabulées à $T = 298$ K.

	$\text{AgCl}_{(\text{sol})}$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
$\Delta_0 H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	-125,4	105,3	-166,8
$S^\circ \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	95,1	72,6	56,4

D. Notes personnelles sur la manipulation

2. Détermination du produit de solubilité du sulfate de calcium

Références

- Brénon-Audat, Françoise ; Rafflegeau, Fabienne ; Prévotcau, Danielle (2003). *Chimie inorganique et générale. 34 thèmes et 70 expériences*. Dunod, p. 295.
- Cachan-Berreillat, Danielle (2009). *Des expériences de la famille Acide-Base. Réussir, exploiter et commander 50 manipulations de chimie*. De Boeck, 256 p.

Leçons de chimie associées

- LC 2.1 - Solubilité (CPGE)
- LC 2.3 - Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Objectifs

- Déterminer le produit de solubilité du sulfate de calcium par conductimétrie et par titrage;
- Comparer deux méthodes de détermination de produit de solubilité.

Durée de l'expérience : 1 heure 15 minutes

Le protocole proposé est issu de Brénon-Audat, Françoise ; Rafflegeau, Fabienne ; Prévotcau, Danielle (2003). *Chimie inorganique et générale. 34 thèmes et 70 expériences*. Dunod, p. 295.

A. Produits et matériels

- sulfate de calcium dihydraté solide;
- solution de sel disodique d'EDDTA $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- solution d'hydroxyde de sodium concentrée;
- solution d'étalonnage de chlorure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour conductimétrie;
- noir ériochrome T (NBT);
- 1 burette graduée de 25 mL;
- 2 agitateurs magnétiques avec barreau aimanté;
- 1 entonnoir avec papier filtre;
- 1 conductimètre;
- 1 sonde conductimétrique.

B. Mode opératoire

- Préparation d'une solution saturée en sulfate de calcium. Introduire dans un bêcher de 250 mL environ 150 mL d'eau distillée ainsi qu'un barreau aimanté. Introduire spatule par spatule du sulfate de calcium dihydraté dans la solution sous agitation jusqu'au maintien du solide en solution ; la solution est alors saturée.
- Approche par conductimétrie. Étalonner le conductimètre à l'aide de la solution d'étalonnage de chlorure de potassium. Introduire la sonde conductimétrique dans le bêcher contenant la solution saturée de sulfate de calcium non agitée et relever la conductivité de la solution. On notera la conductivité de l'eau distillée à une température identique.
- Approche par titrage. Filtrer la solution solution saturée de sulfate de calcium à l'aide d'un entonnoir et d'un papier filtre. Introduire dans un bêcher 50 mL de solution saturée filtrée de sulfate de calcium à doser. Ajouter quelques gouttes d'hydroxyde de sodium concentré pour atteindre un pH voisin de 12. Le vérifier à l'aide d'un papier pH. Mettre une pointe de spatule de noir ériochrome T (NBT) dans le bêcher. Titrer les ions calcium par une solution d'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

ADAPTATIONS EXPÉIMENTALES

- La préparation de la solution de sulfate de calcium doit être menée trente minutes en amont de toute manipulation, afin de s'assurer du caractère saturé de la solution.
- Il est recommandé de faire un premier titrage rapide, de conserver la solution dosée comme témoin de couleur et de recommencer un second titrage dans les mêmes conditions.

- L'équivalence est difficile à repérer du fait du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre complexométrique à chaque ajout.

C. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans Brémond-Audiat, Françoise ; Raffleugeau, Fabienne ; Prévotet, Danielle (2003). Chimie inorganique et générale. 34 thèmes et 70 expériences Dunod, p. 295., de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

Approche par conductimétrie.

1. Pourquoi faut-il étalonner le conductimètre à l'aide d'une solution de chlorure de potassium de concentration tabulée à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
2. Énoncer la loi de KOHLRAUSCH, qui lie la conductivité σ d'une solution ionique à la concentration c_i des ions i en solution. Indiquer les unités associées à chaque terme. Préciser le domaine de validité de la loi de KOHLRAUSCH ?
3. En prenant en compte la conductivité de l'eau distillée, déterminer expérimentalement la concentration en ions libres calcium $[\text{Ca}^{2+}]$ et sulfate $[\text{SO}_4^{2-}]$ dans la solution saturée de sulfate de calcium.

On donne la dépendance en température T (en K) de conductivités molaires ioniques standard à dilution infinie λ_i° en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ}(T) = 119 \cdot 10^{-4} [1 - 0,0211(298 - T)]$$

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ}(T) = 159 \cdot 10^{-4} [1 - 0,0196(298 - T)]$$

4. En déduire le produit de solubilité K_s du sulfate de calcium. Commenter au regard de la valeur standard tabulée $pK_{s,\text{tab}} = 4,62$ à $T = 298 \text{ K}$.

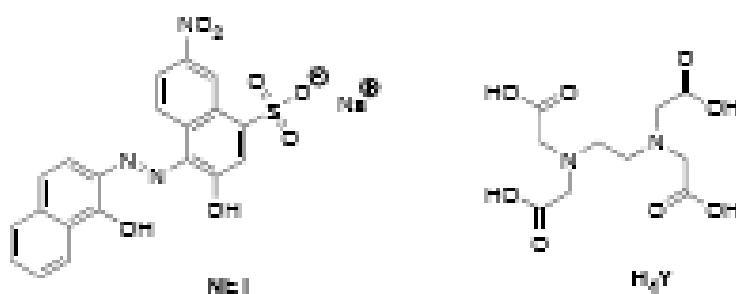
On rappelle l'équation de DURK-HÜCKEL, qui permet d'estimer le coefficient d'activité moyen γ à partir de la force ionique I de la solution pour $I < 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\log \gamma = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

où z_i correspond à la charge algébrique de l'ion i et $A = 0,51 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2}$.

Approche par titrage.

1. Pourquoi filtre-t-on la solution avant le titrage ?
2. Préciser l'équation de la réaction support du titrage. On notera $\text{Y}_{(\text{aq})}^{2-}$ la forme de TDDA à pH = 12 et on donne $\log \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,7$.
3. Le noir d'ériochrome T (NFT), noté $\text{E}_{(\text{aq})}^{2-}$ à pH = 12, est un indicateur de fin de titrage. Définir ce qu'est un indicateur de fin de titrage. Expliquer en quoi le noir d'ériochrome T permet de détecter l'équivalence, sachant que $\log \beta(\text{Ca}^{2+}) = 5,4$.
4. Justifier qualitativement le fait que $\log \beta(\text{CaY}^{2-}) > \log \beta(\text{Ca}^{2+})$, à l'aide des structures du noir d'ériochrome T et de TDDA.



5. Déterminer la concentration en ions calcium dans la solution saturée en sulfat de calcium. En déduire le produit de solubilité K_s du sulfat de calcium. Commenter au regard de la valeur standard tabulée $pK_{s,tab} = 4,62$ à $T = 298$ K.

Comparaison des méthodes de détermination du produit de solubilité. Comparer les deux méthodes de détermination du produit de solubilité du sulfat de calcium.

D. Notes personnelles sur la manipulation

3. Étude calorimétrique de la réaction de l'acide phosphorique avec l'eau

Références

- Cachau-Herreillat, Danièle (2009). *Des expériences de la juvénile Acide Basé. Réussir, exploiter et commander 50 manipulations de chimie*. De Boeck, 266 p.
- Souil, François ; Brune, Catherine (1996). *Travaux pratiques de chimie générale, minérale et organique*. Belal, 222 p.

Leçons de chimie associées

- LC 4 - Acides et bases (lycée)
- LC 24 - Premier principe de la thermodynamique appliquée aux transformations physicochimiques (CPGE)

Objectifs.

- Titrer une solution d'acide phosphorique par calorimétrie ;
- Déterminer les enthalpies de réaction associées aux réactions de l'acide phosphorique avec l'eau.

Durée de l'expérience : 1 heure

Le protocole proposé est issu de Porteu-de Buchère, Florence (2012). L'épreuve orale du CAPES de chimie. Se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés. Dunod, 455 p.

Les réactions acido-basiques sont exothermiques. Avec un calorimètre, il est donc possible d'effectuer un titrage acido-basique. La méthode calorimétrique présente l'intérêt de mettre en évidence les troisacidités de l'acide phosphorique, ce qui n'est pas le cas de pH-métrie. Le titrage complet de l'acide phosphorique par la soude s'écrit alors :



A. Produits et matériel

- vase Dessa ;
- sonde de température ;
- burette de 50 mL ;
- bûcher de 250 mL ;
- erlenmeyer de 100 mL ;
- pipette graduée de 25 mL ;
- solution d'hydroxyde de sodium à $7,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- solution d'acide phosphorique à $7,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- solution d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. Mode opératoire

Préparez, si non disponible, la solution d'hydroxyde de sodium à $7,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par dilution d'une solution plus concentrée. La titrer par voie calorimétrique à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans un vase Dessa, introduire 90 mL d'eau distillée et 10 mL de solution d'acide phosphorique à $7,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Attendre que la température se stabilise, puis ajouter, à l'aide de la burette, la solution titrante d'hydroxyde de sodium à $7,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par fraction de 1 mL. Après chaque addition, noter la température jusqu'à ce qu'elle s'est stabilisée. Déterminer également la masse en eau du calorimètre.

ADAPTATIONS EXPÉRIMENTALES

- Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est absolument nécessaire d'opérer avec une grande régularité, sans changer de rythme et sans s'arrêter jusqu'à la fin du titrage. Si les variations de température dues aux pertes thermiques sont inévitables, il faut faire en sorte que leur contribution soit constante entre chaque lecture tout au long du titrage. On ajoute, par exemple, la base forte à raison de 0,5 mL toutes les 30 s exactement : il s'agit à peu près du temps minimum nécessaire à l'établissement de l'équilibre en température entre le thermomètre et la solution.

C. Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux, leur analyse et leur discussion peuvent être trouvés dans Gachau-Herreillat, Danielle (2009). Des expériences de la famille Acidé-Basé. Réussir, exploiter et commenter 50 manipulations de chimie. De Boeck, 366 p., de même qu'en annexe du présent fascicule.

Le guide, sous forme de questions, proposé ci-après, permet néanmoins de vérifier la compréhension de la manipulation et de son traitement.

1. Déterminer la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium.
2. Justifier les ruptures de pente observées sur le relevé en température en fonction du volume versé de solution titrante. En particulier, expliquer l'abaissement en température au-delà de la troisième rupture de pente.
3. Relire les volumes équivalents et en déduire la concentration de la solution d'acide phosphorique.
4. À l'aide d'un bilan enthalpique appliqué au système {calorimètre + solution}, expliquer comment extraire les enthalpies de réaction Δ_rH° associées aux différentes acidités de l'acide phosphorique, à partir du relevé de température en fonction du volume. Expliciter les hypothèses effectuées et préciser à quelles réactions sont associées les enthalpies Δ_rH° .
5. Déterminer graphiquement les enthalpies de réaction Δ_rH° . Dans quelle mesure peut-on approximer $\Delta_rH \approx \Delta_rH^\circ$?
6. Commenter les enthalpies de réaction déterminées expérimentalement au regard des enthalpies tabulées à 298 K.

$\Delta_fH^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$\text{HO}_\text{(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_\text{(l)}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-_\text{(aq)}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-_\text{(aq)}$	$\text{HPO}_4^{2-}_\text{(aq)}$	$\text{PO}_4^{3-}_\text{(aq)}$
-230,0	-285,8	-1277,4	-1296,3	-1294,4	-1279,9	

Les données thermodynamiques sont extraites de Bernard, Maurice ; Bussot, Florent (1996). *Usuel de chimie générale et minérale* Dunod, 560 p.

D. Notes personnelles sur la manipulation

Annexes

Étude thermodynamique de la dissolution du chlorure d'argent

Principe

- L'équilibre de dissolution du chlorure d'argent : $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ est caractérisé par son produit de constante $K_s = \text{c}(\text{Ag}^{+})\text{c}(\text{Cl}^{-})$, aussi nommée constante d'équilibre, dépend de la température. Pour un solide, on peut écrire :

$$\Delta_f G^\circ = -RT\ln K_s = \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ = \frac{\partial \Delta_f G^\circ}{\partial T} = \frac{\partial \Delta_f H^\circ}{\partial T} - \frac{\partial \Delta_f S^\circ}{\partial T}$$

On en déduit que c'est possible de déduire la variation de $\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_f S^\circ$ avec la température sur le dissolvant constant, K_s , avec dimension avec 100 valeur l'augmentation d'ordre deux.

- $\Delta_f H^\circ$ peut être calculé pour chaque température en男神 la différence de potential d'oxydation de la paires électrolytiques.

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{\text{cell}} H^\circ - \Delta_{\text{ox}} H^\circ = \Delta_{\text{cell}} H^\circ - \frac{RT}{F} \ln(K_s) \text{ ou } \Delta_{\text{cell}} H^\circ = \frac{RT}{F} \ln(K_s)$$

La concentration en ions Ag^{+} dans la composition (1) peut être par l'équilibre de dissolution, on a de plus :

$$[\text{Ag}^{+}]_{(\text{aq})} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^{-}]_{(\text{aq})}}$$

On peut calculer :

$$\Delta_{\text{cell}} H^\circ = \frac{RT}{F} \ln([\text{Ag}^{+}]_{(\text{aq})}/[\text{Cl}^{-}]_{(\text{aq})}) - \frac{RT}{F} \ln K_s$$

soit $(\Delta_{\text{cell}} H^\circ)_T = RT^2 \ln(1 + 1/K_s) \text{ ou } [\text{Cl}^{-}]_{(\text{aq})} = 10^T \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\ln K_s = \ln 10^T \cdot (\Delta_{\text{cell}} H^\circ)_T / RT$$

Pour chaque mesure $(\Delta_{\text{cell}} H^\circ)_T$, $\ln K_s$, sera calculé selon (2). En troquant ensuite $\ln K_s = \ln 10^T \cdot (\Delta_{\text{cell}} H^\circ)_T / RT$, on obtient l'équation (3) qui donne de pour $\Delta_f H^\circ$ et d'ensemble à l'équation (4).

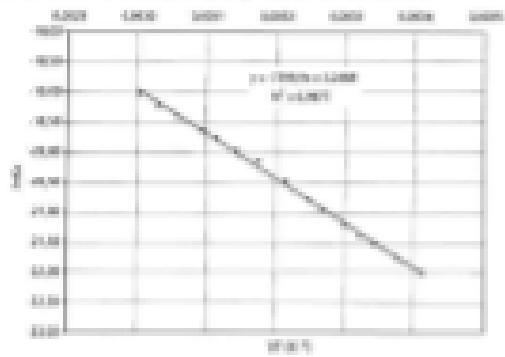
Principe de dissolution et application

Une expérience a donné les résultats suivants :

T (K)	$\Delta_{\text{cell}} H^\circ$
298	-0,000
300	-0,000
302	-0,000
304	-0,000
306	-0,000
308	-0,000
310	-0,000
312	-0,000
314	-0,000
316	-0,000
318	-0,000
320	-0,000
322	-0,000
324	-0,000
326	-0,000
328	-0,000
330	-0,000
332	-0,000
334	-0,000
336	-0,000
338	-0,000
340	-0,000

T (K)	$\Delta_{\text{cell}} H^\circ$ (mol \cdot K $^{-1}$)	$\ln K_s$
298	-0,000	0,0000
300	-0,000	0,0000
302	-0,000	0,0000
304	-0,000	0,0000
306	-0,000	0,0000
308	-0,000	0,0000
310	-0,000	0,0000
312	-0,000	0,0000
314	-0,000	0,0000
316	-0,000	0,0000
318	-0,000	0,0000
320	-0,000	0,0000
322	-0,000	0,0000
324	-0,000	0,0000
326	-0,000	0,0000
328	-0,000	0,0000
330	-0,000	0,0000
332	-0,000	0,0000
334	-0,000	0,0000
336	-0,000	0,0000
338	-0,000	0,0000
340	-0,000	0,0000

On réalise maintenant la relation $\ln K_s = \Delta_f S^\circ / R$ dans le tableau :



On voit également, on a :

$$\Delta_f H^\circ_{\text{cell}} = 1000 \times 0,000 = 0,136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ_{\text{cell}} = 1,386 \times 0,136 = 181,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Déductions

On réalise expérimentalement, pourra être comparée aux valeurs théoriques calculées d'après les données (enthalpie) des enthalpies standard de formation de complexe métallique (cf. § 109 B.)

	$\Delta_f H^\circ_{\text{cell}}$	$\Delta_f S^\circ_{\text{cell}}$	$\Delta_f G^\circ_{\text{cell}}$
exp (KJ/mol)	-0,136	181,1	-109,0
th (KJ/mol)	0,0	173,0	-106,0

On obtient :

$$\Delta_f H^\circ_{\text{cell}} = \Delta_f H^\circ(\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}) + \Delta_f H^\circ(\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}) - \Delta_f H^\circ(\text{AgCl}(s)) = 0,016 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ_{\text{cell}} = \Delta_f S^\circ(\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}) + \Delta_f S^\circ(\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}) - \Delta_f S^\circ(\text{AgCl}(s)) = 12,91 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Détermination du produit de solubilité du sulfate de calcium

1 Mesures conductimétriques

1.1 Objectif

Déterminer la constante de solubilité molaire C_{CaSO_4} et K_{sp} d'une solution saturée de sulfate de calcium à partir de mesures de conductivité purifiées en diluant le produit de solubilité K_{sp} (l'hydrogène et la conductivité sont proportionnelles).

1.2 Préparation

Préparation de la solution étalon : toutes les expériences seront faites sur une solution saturée de sulfate de calcium préparée via dilution à froid de l'acide et dilution en eau dans un équilibre de sulfat de calcium solubilité hydraté de formule $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristal de l'eau dissoute.

Diluer la conductivité :

- d'une solution saturée de sulfate de calcium,
- d'une solution de chlorure de potassium 0,100 mol L⁻¹ (pour mesurer purifiée de dilution) la constante de la cellule,
- Placer la température des solutions.
- On prendra garde aux causes d'erreur suivantes, dans les mesures conductimétriques :
- distribution de la cellule, pour cela en cours de la croche de mise du plateau à la surface des électrodes avec des solides,
- présence de bulles d'air entre les plaques,
- distance insuffisante entre la cellule de mesure et les parois du bocal,

1.3 Résumé expérimental

Les résultats sont regroupés dans la figure 1.

Differentes puissances d'eau signale :

- la constante de l'eau étalonnée est de quelques $\mu\Omega\text{cm}$, très élevée.
- la préférence de la forme varie suivant la cellule utilisée. Si au cours d'une expérience, la cellule dont l'on souhaite un peu diluer une solution de 5% de la solution de KCl.
- les valeurs de σ_0 dépassent de 10 % si l'on augmente la température de quelques minutes de 50 à 200 °C.

Dilution ^a %	σ_0 ($\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ ($\mu\Omega\text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{\text{dil}} \text{ L}^{-1}$
0	1,00	8,0	$1,00 \cdot 10^{-1}$
10	1,00	8,0	$1,00 \cdot 10^{-1}$
entre 1,00 et 1,0	entre 0,9 et 1,0	entre 1,00 $\cdot 10^{-1}$ et 1,27 $\cdot 10^{-1}$	
entre 1,00 et 0,9	entre 0,1 et 0,2	entre 0,04 $\cdot 10^{-1}$ et 0,60 $\cdot 10^{-1}$	
entre 0,9 et 0,8	entre 0,04 et 0,0	entre 0,04 $\cdot 10^{-1}$ et 0,90 $\cdot 10^{-1}$	
20	1,00	4,00	$1,00 \cdot 10^{-1}$
	1,00	4,00	$1,00 \cdot 10^{-1}$
	1,00	4,00	$1,00 \cdot 10^{-1}$
50	1,00	4,00	$0,00 \cdot 10^{-1}$
	1,00	4,00	$0,00 \cdot 10^{-1}$
	1,00	4,00	$1,00 \cdot 10^{-1}$

Figure 1. - Résumé expérimental des mesures conductimétriques σ_0 ($\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$) et σ ($\mu\Omega\text{cm}^{-1}$) réalisées avec des cellules différentes.
Densité en m^3 cellules, $(\rho/\text{m}^3)^{-1} = 1,00$. Aciditéz d'eau 0,2.

2 Détermination des relations entre mesures conductimétriques

2.1 Détermination de la concentration de la base $C(\text{NaOH})$

2.1.1 Déterminer la conductibilité σ_0 pour l'expression des conductibilités épurées des cellules

On peut multiplier la conductivité de l'eau pure diluée celle de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour avoir celle de KCl d'autre part. En conséquence, les deux termes dans les termes σ_0 et σ :

Ainsi pour la solution saturée, indiquée (a), on a $\sigma_0 = (1,00 \cdot 10^{-1}) + (0,00 \cdot 10^{-1})$ et il dépendent les conductivités molaires purifiées du Ca^{2+} et du SO_4^{2-} .

Ensuite pour la solution de KCl , indiquée b, on a $\sigma_0 = (1,00 \cdot 10^{-1}) + (0,00 \cdot 10^{-1})$.

2.1.2 Calcul de la concentration en base diluée

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la figure 2 (§ 1).

Les valeurs sont dispersées de 0,00 à 1,00 $\cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ avec 6 réalisations par稀释度 entre 0,00 et $0,50 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹. Le tableau des résultats montre que les réalisations sont assez proches.

On voit la valeur moyenne dans le tableau groupé : $x_0 = 0,00 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹.

On voit également la valeur moyenne de l'ensemble : $x_1 = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹.

On peut constater que l'influence de la température sur la concentration en base diluée n'est pas significative sur les points de température correspondants.

2.2 Détermination du produit de solubilité, K_{sp} du sulfate de calcium

L'équation mise en jeu pour épurées diluées

$$(a) \quad \text{Conductivité} = C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{1/2} + C_{\text{NaOH}}^{1/2}$$

Pour déterminer, le produit de solubilité à pour expression

$$K_{\text{sp}} = (C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{1/2}) \cdot (C_{\text{NaOH}}^{1/2})$$

2.2.1 Détermination du produit des ions présents

Les deux paramètres ayant une charge électrique, l'équation montre qui concernant à la fois la concentration et la tension n'est pas satisfaisante.

En raison des tensions hydrostatiques, les concentrations peuvent ne pas être proportionnelles. Mais le théorème de Delays et Michel permet d'obtenir les coefficients d'activité des espèces purifiées en fonction de la force ionique. La force ionique est définie par la relation

$$F = 0,01 \text{ mol}^2$$

et détermine la concentration en mol L⁻¹ et α_i la charge de l'ion i.

Les coefficients d'activité sont obtenus par la formule suivante

$$\log \alpha_i = -\log \frac{\sqrt{F}}{1 + \sqrt{F}} \text{ pour } F < 0,1$$

et dépend de la température et de la constante diélectrique. Pour l'eau à 20 °C et $\sigma = 8,00$, pour des molécules non chargées, on peut admettre que leur coefficient d'activité est égal à 1, c'est-à-dire que des concentrations sont égales à l'unité de 1 mol L⁻¹ (§ 10).

On appelle cette correction le coefficient d'activité des ions $C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{1/2}$ et $C_{\text{NaOH}}^{1/2}$, on obtient alors :

$$x_2 = (C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{1/2} \cdot \alpha_{\text{Ca}(\text{OH})_2^{1/2}}) \cdot (C_{\text{NaOH}}^{1/2} \cdot \alpha_{\text{NaOH}^{1/2}})$$

2.2.2 Constante de cellule, relation entre x_2 et x_0

(voir C la conductivité de la solution, k la constante de la cellule, $C_0 = x_0 \cdot \frac{F}{1}$ l'on a / dans les caractéristiques de la cellule unit $C_0 = \frac{x_0}{k}$.

On a donc $x_2 = x_0 \cdot \frac{F}{C_0}$.

2.2.3 Relation entre x_2 , concentration en base diluée, et conductivité

On fait une hypothèse que la concentration à saturation pour l'eau, on peut admettre conductivités molaires isotropes et conductivités molaires isotropes isotropes à dilution infinie. La relation devient alors

$$x_2 = (x_0^2 C(\text{NaOH}) + x_0^2 C(\text{KCl}))^{1/2} \cdot 1$$

On obtient alors

$$x_2 = \frac{x_0}{(C(\text{NaOH}) + C(\text{KCl}))^{1/2}} = \frac{x_0}{C_0 \cdot (x_0^2 C(\text{NaOH}) + x_0^2 C(\text{KCl}))^{1/2}}$$

2.2.4 Correction de température sur les σ_0

On peut d'après les données métropolitaines faire (figure 3), déterminer les constantes molaires isotropes à une température différente de 20 °C, en connaissant une certaine isolée sur l'intervalle de température étudiée (§ 1).

On obtient alors $C(\text{NaOH}) = C(\text{KCl}) = 1,00 \cdot 10^{-1}$

$$x_2 = \frac{1}{(1 + \frac{F^2}{C_0^2})^{1/2}}$$

soit pour $C(\text{NaOH})^2 / C(\text{KCl})^2 / F = 1,00 \cdot 10^{-2} = 0,001$ (11 – T) / (11 + T)

ou pour $100 \cdot 10^{-2} / (11 + T) = 0,001 \cdot 10^{-2} / (11 + T) = 0,0001 / (11 + T)$

Dilution ^a %	$10^2 C(\text{NaOH})^2 / C(\text{KCl})^2 / F$	$10^2 C(\text{NaOH})^2 / C(\text{KCl})^2 / F + 1$	$10^2 C(\text{NaOH})^2 / C(\text{KCl})^2 / F + 1 / 11$
10	100/100	100/100	100/100
20	100/100	100/100	100/100
50	100/100	100/100	100/100
70	111/107	106/103	101/100

Figure 3. - Constantes molaires C en fonction de T .

Les résultats expérimentaux donnent les valeurs suivantes :

chlor. L ⁻¹	1	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	pH ₁
0,04 M ⁻¹	0,01 M ⁻¹	-0,001 M ⁻¹	0,0001 M ⁻¹	0,00001 M ⁻¹	1,00
1,11 M ⁻¹	0,04 M ⁻¹	-0,144 M ⁻¹	0,004 M ⁻¹	0,0004 M ⁻¹	0,99

Réponse : ces tables (A) permettent de déterminer très rapidement la constante d'acidité.

On peut constater que les valeurs calculées préalablement sont comparables à celles obtenues (1) et (2), cf. figure 1.b.

3.1.2 Résultats sur l'approximation mathématique utilisée à concentration

On calcule des coefficients d'activité avec une programme des deux préparations et du DMSO. Il est important de demander dans des problèmes de détermination d'un produit de stabilité, d'une stabilité, ou prenant des coefficients d'acidité depuis le pH₁, cette approximation consiste à :

$$K_s = \left(\text{CaCl}_2\right) \cdot \left(\text{NaCl}\right) = x^2 \\ pK_s = -\log K_s$$

Les résultats expérimentaux obtenus en 3.1.1 conduisent alors à :

chlor. L ⁻¹	pH ₁
0,04 M ⁻¹	4,04
1,11 M ⁻¹	3,99

Ces valeurs s'éloignent sensiblement des valeurs calculées, cf. figure 1.b. La raison, rappelle sur l'assumption de l'activité nulle de concentration n'est pas vérifiée.

3.2 Détermination de la stabilité de sodium-chlorure

3.2.1 Calcul dans l'hypothèse de seul équilibre (1)

La stabilité dans l'eau peuvent identifier à la concentration en ions chlorure

$$x = \left[\text{Cl}^{\text{-}}\right] = \left[\text{Na}^{\text{+}}\right]$$

Concentration de la masse molaire de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 111,14 g mol⁻¹, les rapports de la stabilité entrent dans la partie de (1) en y remettant

chlor. L ⁻¹	mol L ⁻¹
0,04 M ⁻¹	1,64
1,11 M ⁻¹	1,01

La stabilité sous ce milieu de solution la saturation est alors :

$$x = \left[\text{ClO}_4^{\text{-}}\right] = \left[\text{Cl}^{\text{-}}\right], \text{mol L}^{-1}$$

chlor. L ⁻¹	stabilité mol L ⁻¹	stabilité mol L ⁻¹ pour l'activité nulle
0,04 M ⁻¹	1,34 M ⁻¹	1,00
1,11 M ⁻¹	1,01 M ⁻¹	0,99

Figure 3. - Résultat obtenu depuis des résultats expérimentaux en cours comparé des taux théoriques et expérimentaux.

Ces résultats expérimentaux montrent les valeurs obtenues figure 1.b. On a donc environ 30 % de milieu de solution différent avec forme de parties d'eau; ce résultat n'apparaît pas directement dans une mesure chromatographique.

3.2.2 Résultats sur les approximations également rencontrées

On considère préalablement, que les solutions apprennent progressivement d'assimilée stabilité et concentration en ions chlorure x et x. On connaît, avec cette expérience, que cela n'est pas nécessairement avec les lois de charge élevée qui peuvent être trouvées en physico-chimie.

Quand cette hypothèse se vérifie la celle formulée au § 1.1.2, on obtient

$$K_s = x^2$$

Etant donné, nous déterminer K_s connaissant x en mesurant la concentration pH₁. En appliquant une hypothèse, on obtient :

* le pH₁ par la relation $\text{pH}_1 = -\log x$ à partir des données de la figure 1.a.

supplément	0,01	0,001	0,0001	0,00001	0,000001
x/mol L ⁻¹	1,21 M ⁻¹	1,23 M ⁻¹	1,24 M ⁻¹	1,25 M ⁻¹	1,26 M ⁻¹
pH ₁ ≈ -log x	0,01	0,001	0,0001	0,00001	0,000001

Figure 4. - Tableau de pH₁ en fonction de T

Des valeurs diffèrent des valeurs tabulées figure 1.b. et des valeurs expérimentales.

* la stabilité par la relation $x = \sqrt{K_s}$ à partir des données de la figure 1.b pour T = 298 K

pH ₁	0,01	0
[ClO ₄ ⁻] (mol L ⁻¹)	1,09 M ⁻¹	1,11 M ⁻¹

Ces valeurs sont indiscutables aux valeurs tabulées, cf. figure 1.a.

L'hypothèse du seul équilibre (1) n'est donc pas vérifiée.

3.2.3 Proposition d'un nouveau modèle

* Les ions Cl⁻ et SO₄²⁻ participent aux rapports entre les charges nulles :

$$\text{Cl}^{\text{-}} / \text{ClO}_4^{\text{-}} \text{ pH}_1 = 1,17 \quad (1)$$

$$\text{SO}_4^{2-} / \text{ClO}_4^{\text{-}} \text{ pH}_1 = 0,9$$

La réaction prépondérante résultante serait alors :

$$\text{pH}_1 (\text{ClO}_4^{\text{-}} + \text{SO}_4^{2-}) + \text{pH}_1 = 1,17 \quad (2)$$

On aurait alors deux équilibres pour déplacer avec $\text{Cl}^{\text{-}} / \text{ClO}_4^{\text{-}} = 1,09 M^{-1}$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{ClO}_4^{\text{-}} = 1,11 M^{-1}$.

Cela est très bien et ne semble donc pas de façon importante les ratios de Cl⁻/ClO₄⁻ et SO₄²⁻/ClO₄⁻ de modifier les propriétés de stabilité. Ces deux ratios sont alors Cl⁻/ClO₄⁻ et SO₄²⁻/ClO₄⁻.

* Existence de parties d'eau et conséquence sur la stabilité.

Le déterminisme de l'effet de solvant peut être démontré par deux façons (cf. chapitre 2 § 1.1.1, la première). Précisément, consiste en la formation de parties d'eau, la seconde consiste la décomposition en ions libres.

$$\text{Cl}^{\text{-}} \text{ClO}_4^{\text{-}} \text{water} = \text{Cl}^{\text{-}} \text{ClO}_4^{\text{-}} \text{ water} \text{ équilibre d'ionisation}$$

$$\text{Cl}^{\text{-}} \text{ClO}_4^{\text{-}} \text{ water} = \text{Cl}^{\text{-}} \text{ClO}_4^{\text{-}} \text{ water} \text{ équilibre de dispersion}$$

$$\text{Cl}^{\text{-}} \text{ClO}_4^{\text{-}} = \text{Cl}^{\text{-}} \text{ClO}_4^{\text{-}}$$

On ne trouve pas que de l'équation (2), on a supposé que la concentration en parties d'eau était négligeable. Cela est un résultat classique pour les ions monovalents en solution dans l'eau, de constantes d'équilibre relativement élevées. Cela apparaît cependant plus difficile pour des ions divariés. La literature donne pour l'équation (2)

$$\text{pH}_1 = \frac{\text{pH}_1 (\text{ClO}_4^{\text{-}} + \text{SO}_4^{2-})}{\text{pH}_1 (\text{ClO}_4^{\text{-}})} = 0,9 \text{ M}^{-1} \quad (3)$$

On admettra que la coefficient d'ionisation d'une eau n'a pas changé contre une partie d'eau équivalente à 1, ou solution.

$$\text{pH}_1 (\text{ClO}_4^{\text{-}}) = \frac{\text{pH}_1 (\text{ClO}_4^{\text{-}})}{0,9}$$

Ceci conduit en reprenant les valeurs obtenues au § 2.1.5.1:

chlor. L ⁻¹	[ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻] (mol L ⁻¹)
0,04 M ⁻¹	3,09 M ⁻¹
1,11 M ⁻¹	4,00 M ⁻¹

Ces deux valeurs peuvent indiquer la la stabilité totale et la celle dépendante de l'assimilation.

3.3 Conclusion

Pour déterminer un produit de stabilité, connaissant la concentration en ions libres, on doit faire compte de la force ionique de la solution qui détermine les rapports des concentrations d'ions libres.

Pour déterminer la stabilité d'une eau, il faut faire compte des facteurs peuvent qui ne sont pas toujours négligeables :

* assimilation de Cl⁻ avec H₂O (cf. § 2.1.2);

* équilibre d'hydrolyse d'eau;

* formation de parties d'eau;

* réaction de complexation;

En utilisant des relations simplificatrices entre la stabilité et le produit de stabilité, on obtient souvent des résultats incertains.

Orga 1

mercredi 9 avril 2025 13:18



orga1

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE ORGANIQUE 1

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

- 3. Structure spatiale des molécules (Lycée)
- 10. Synthèses, séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
- 11. Stratégie de synthèse (Lycée)
- 13. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)
- 14. Distillation et diagrammes binaires (Lycée)

PROTOCOLES

I- EXTRACTION DE MOLECULES NATURELLES

Hydrodistillation du limonène _____ 2

II- MOLECULES DE LA SANTE

II.A Synthèse du paracétamol _____ 4

II.B Synthèse de l'aspirine _____ 6

Durant cette séance de TP, chaque binôme
doit faire une manipulation de chaque grande partie.

I.A- Hydrodistillation du limonène

Référence :

- G. Valette, J.C. Capon, V. Courtois-Haverland, *Chimie des odeurs et des couleurs, Cultures et techniques* (547.078)

Réaction : Extraction du limonène à partir d'écorces d'oranges

Techniques : hydrodistillation, extraction/lavage

Caractérisations : indice de réfraction, pouvoir rotatoire, IR

Durée : 2h30 (dont 1h30 de reflux)

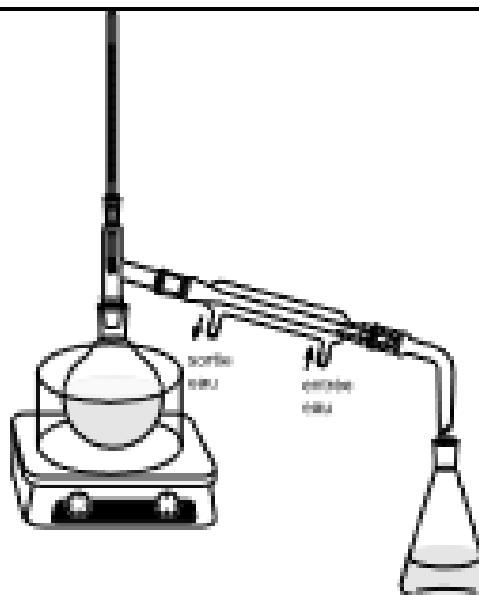
Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

3. Structure spatiale des molécules (Lycée)
10. Synthèses, séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
14. Distillation et diagrammes binaires (Lycée)

Mode opératoire :

Remarque

Faire un MONTAGE D'HYDRODISTILLATION et pas de distillation fractionnée



Montage d'hydrodistillation

Données :

(+)-limonène : indice de réfraction : $n_D = 1,471$ à 20°C

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +106^\circ$ ($c=1$ dans MeOH à 20°C)

Éplucher les six oranges. On essaiera, dans la mesure du possible de laisser la peau blanche sur le fruit. Couper ces peaux en dés de 1 cm de côté environ. Pendant ce temps, faire bouillir dans le bêcher de 2 dm³, 500 cm³ d'eau distillée. Hors du feu, mettre dans ce bêcher les morceaux de peaux d'oranges afin qu'ils ramollissent. Couvrir le bêcher. Laisser 5 minutes. Puis réduire les peaux en purée. Si on ne dispose pas de mixer, couper les peaux en dés les plus petits possibles. Mettre la purée dans le ballon. Bien rincer le bêcher avec de l'eau que l'on rajoute à la purée. On distille ainsi ce mélange directement à la flamme du bec Bunzen pendant 1 heure ou 1 heure 30. On récupère environ 200 cm³ de distillat. Noter alors l'apparence du liquide et son odeur. Le distillat est composé d'eau sur laquelle surnage une mince couche d'huile. Le mettre dans une ampoule à décanter et récupérer l'huile. La sécher sur sulfate de magnésium anhydre. La fraction ainsi recueillie (environ 3 cm³) suffit à faire les analyses nécessaires. On peut aussi extraire la phase aqueuse avec 50 cm³ de dichlorométhane CH₂Cl₂ trois fois de suite. Les extraits organiques sont réunis et stérilisés sur sulfate de magnésium

anhydre, puis filtrés et transvasés dans un ballon à col roulé s'emboutant sur l'évaporateur rotatif. Tout le solvant est ainsi évaporé sous vide. Attention, il faut bien évaporer tout le solvant sinon les résultats seront faussés par la présence de CH₂Cl₂.

- Réaliser un spectre infra-rouge de l'huile obtenue
- Mesurer l'indice de réfraction de l'huile obtenue
- Mesurer le pouvoir rotatoire de l'huile obtenue à 589 nm (aire D du sodium) à 1% dans l'éthanol absolu. Déterminer les proportions de (+)-limonène et de (-)-limonène.

Remarque :

- Garder l'eau qui a servi à ramollir l'écorce d'orange et la mettre dans le ballon, car le limonène a déjà commencé à diffuser.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- a) Donner le principe d'une hydrodistillation et expliquer le déroulement de la manipulation à l'aide d'un diagramme binaire.
- b) Pourquoi n'utilise-t-on pas de colonne de Vigreux ?
- c) Que signifie « être optiquement actif » ?
- d) Quelle est la différence entre pouvoir rotatoire spécifique et pouvoir rotatoire ?
- e) De quels facteurs dépend le pouvoir rotatoire spécifique ?

Autres manipulations possibles :

Extraction de l'eugénol du clou de girofle ou extraction de la piperidine de poivre

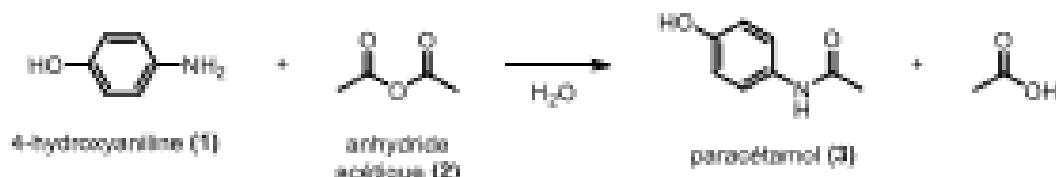
J. Mespléde, C. Saluzzo, 100 manipulations de chimie organique et inorganique, Bréal (640.79ME 3P)

III.A- Synthèse du paracétamol

Références :

- Physique Chimie TS collection Sirus (540.78/PRÉV)
- J. Aymard et C. Saluzzo, 100 manipulations de chimie organique et inorganique (540.78/ME 8P)

Réaction : Synthèse du paracétamol



Techniques : montage à reflux, filtration sur fritté, recristallisation, point de fusion, IR, CCM

Caractérisation : point de fusion, IR, CCM

Durée : 1h

Lignes dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

3. Structure spatiale des molécules (Lycée)
10. Synthèses, séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
11. Stratégie de synthèse (Lycée)
13. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)
14. Distillation et diagrammes binaires (Lycée)

Mode opératoire :

Remarques :

Diviser les quantités par 3 par rapport au protocole initial

Cette réaction peut s'effectuer à température ambiante dans un erlenmeyer pour un gain de temps

Ne pas ajouter d'acide éthanoïque avec les réactifs.

Composé	M	Quantité	mmol	T _m (°C)	ρ (g/cm ³)	T _f (°C)
(1)	109,13	5,5 g	50,4	Déc.	1,02	186,7
(2)	102,09	7 mL	74	140	1,06	-73,1
(3)	131				1,39	171
CH ₃ COOH pur	60	5 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon de 200 mL garni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulissé, introduire : 5,45 g de 4-hydroxyaniline ; 50 mL d'eau et 5 mL d'acide éthanoïque pur.

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

Apuler ensuite, goutte à goutte, 7 mL d'anhydride éthanoïque, en maintenant l'agitation pendant 5 minutes.

Rafraîchir le ballon dans un bain d'eau glaciée. Le paracétamol précipite. Filtrer sur Buchner ou sur verre frit. Rincer avec de l'eau froide. Sécher sous courant d'air. Recueillir les cristaux, les peser et établir le rendement brut.

• Purification

Le paracétamol est éventuellement recristallisé avec de l'eau.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du naphtalène.

Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : Eluent CH₂Cl₂/acétone (50/50 v/v).

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

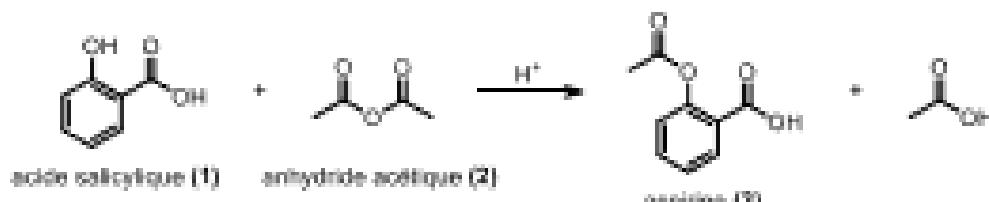
- a) Quel est le nom de la réaction effectuée ? Quel est l'intérêt d'utiliser un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique ?
- b) Écrire le mécanisme de la réaction.
- c) Pourquoi cette réaction pourra-t-elle illustrer la notion de sélectivité ?
- d) Pourquoi a-t-on ajouté un excès d'anhydride éthanoïque ?
- e) Représenter la technique de filtration sur fritte et détailler le matériel nécessaire.
- f) Pourquoi faut-il couper le vide avant de laver le solide placé sur fritte ? Pourquoi faut-il casser le vide avant d'amener la trompe à eau ?
- g) Comment vérifier que le produit est sec après filtration ?
- h) Que signifie l'expression environ exactement ?
- i) Quel est le principe d'une recristallisation ?
- j) Représenter un montage de recristallisation et détailler le matériel nécessaire.
- k) Expliquer pourquoi la recristallisation peut éliminer des impuretés qui auraient la même solubilité que le paracétamol.
- l) Comment évolue le point de fusion après recristallisation ? Commenter.

III.B- Synthèse de l'aspirine

Références :

- La Chimie Expérimentale - 2. Chimie organique et minérale (643.078/BARB)
- Florilège de chimie pratique- 69 expériences commentées (643.078/DAUM)

Réaction : Synthèse de l'acide acétylsalicylique



Techniques : montage à reflux, filtration sur fritte, recristallisation, point de fusion, IR, CCM

Caractérisation : point de fusion, IR, CCM

Durée : 1h

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

3. Structure spatiale des molécules (Lycée)
10. Synthèses, séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
11. Stratégie de synthèse (Lycée)
13. Molécules d'intérêt biologique (Lycée)
14. Distillation et diagrammes binaires (Lycée)

Mode opératoire :

Remarque

Diviser les quantités par 3 par rapport au protocole initial

Composé	M	Quantité	mmol	T _d (°C)	ρ^{20}	T _f (°C)
(1)	136,12	10 g	72,4	Dès	1,443	169
(2)	102,09	15 mL	74	140	1,04	- 73,1
(3)	180,17					135
H ₂ SO ₄ 67%	98	1 mL				

■ Mode opératoire

Dans un ballon de 200 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux, introduire : 10 g d'acide salicylique, 15 mL d'anhydride éthanoïque. Ajouter, avec précaution, 1 mL d'acide sulfurique concentré (à 16 mol L⁻¹). Le mélange est placé sous agitation au moyen d'un agitateur magnétique chauffé dans un bain-marie à environ 60°C pendant 20 minutes.

Retirer le ballon du bain-marie et verser aussitôt par le sommet du réfrigérant 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement. Quand l'ébullition est calmée, ajouter 50 mL d'eau froide et agiter, à température ambiante jusqu'à l'apparition des cristaux.

Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacee. L'aspirine précipite. Filtrer sur Buchner ou sur verre frité. Rincer avec de l'eau froide. Sécher sous courant d'air. Recueillir les cristaux, les peser et établir le rendement brut.

■ Purification

L'aspirine est éventuellement recristallisé dans un mélange eau/éthanol (90/10 en volume) ou dans une solution d'acide éthanoïque.

■ Caractérisation

- Point de fusion.
- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, ou dispersion dans la vaseline ou dans du naphtalène.
- Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.
- CDM : fluant (heptane/éthylchlorure d'éthyle/éthanol : 60/20/20 en volume).

Questions :

- a) Quel est le nom de la réaction effectuée ? Quel est l'intérêt d'utiliser un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique ?
- b) Écrire le mécanisme de la réaction.
- c) À quoi sert l'acide sulfurique ajouté ?
- d) Pourquoi a-t-on ajouté un excès d'anhydride éthanoïque ?
- e) Représenter la technique de filtration sur fritte et détailler le matériel nécessaire.
- f) Pourquoi faut-il couper le vide avant de laver le solide placé sur fritte ? Pourquoi faut-il casser le vide avant d'amener la trompe à eau ?
- g) Comment vérifier que le produit est sec après filtration ?
- h) Que signifie l'expression environ exactement ?
- i) Quel est le principe d'une recristallisation ?
- j) Représenter un montage de recristallisation et détailler le matériel nécessaire.
- k) Expliquer pourquoi la recristallisation peut éliminer des impuretés qui auraient la même solubilité que le paracétamol.
- l) Comment évolue le point de fusion après recristallisation ? Commenter.

Orga 2

mercredi 9 avril 2025 13:18



orga2

TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE ORGANIQUE 2

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

- LC 9 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- LC 10 : Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
- LC 15 : Solvants (CPGE)
- LC 12 : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
- LC 13 : Stratégie de synthèse (Lycée)
- LC 14 : Molécules d'intérêt biologique (Lycée)
- LC 22 : Evolution et équilibre chimique (CPGE)
- LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

PROTOCOLES

I- PROTECTION DE FONCTION

Protection de fonction _____ 2

II- ESTERIFICATION

II.A Déplacement d'équilibre par retrait d'un produit _____ 4
II.B Activation par chauffage micro-onde _____ 6

III- METHODES DE CHROMATOGRAPHIE

Purification par chromatographie sur colonne _____ 8

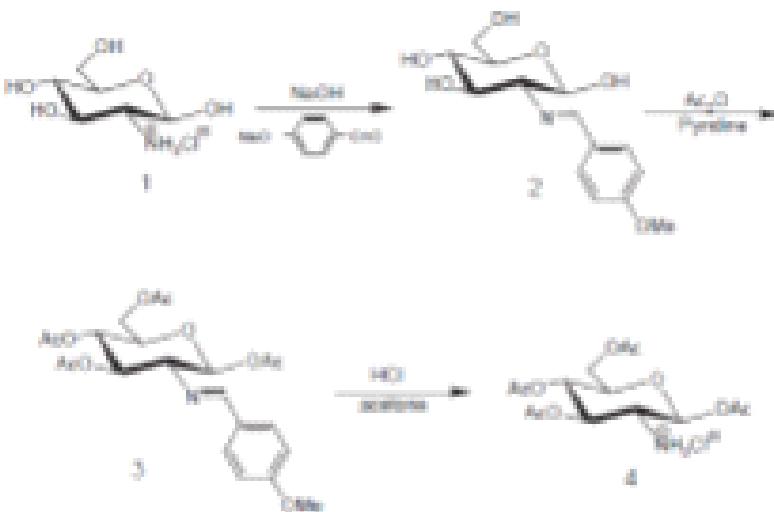
Durant cette séance de TP, il est conseillé de faire une des deux expériences du II et vous avez le choix entre l'expérience du I et la colonne de la partie III

I- Protection de fonction

Référence :

J. Chim. Educ. 1999, vol 76, n°1, page 79

Réaction : Protection de la fonction amine d'un dérivé de sucre. On s'intéresse à la première étape de la synthèse suivante, qui présente une séquence de protection pour protéger différemment les fonctions alcools et hémi-acétale de la fonction imine.



Techniques : Essorage

Caractérisations : point de fusion, IR, (CCM : conditions à trouver; révélation KMnO_4)

Durée : 2h30

Liegue dans lequel cette manipulation peut être intégrée :

- LC 9 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lydie)
- LC13 : Stratégie de synthèse (Lydie)
- LC 14 : Molécules d'intérêt biologique (Lydie)

Données sur les composés chimiques :

Produit	Masse molaire	Sécurité	
Formule brute	M (g/mol)	Pictogrammes	Phrases H & P
D-(+)-Glucosamine hydrochloride $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \text{ (s)}$	215,6	-	-
4-anisaldéhyde $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 \text{ (l)}$	136,1		H361fd, H412
diméthyléther $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \text{ (l)}$	66,11		H224, H302, H338, P210, P243, P261, P303+P361+P353, P304+P340, P312

Mode opératoire :

Dissoudre 1,0 g d'hydrochlorure de D-(+)-Glucosamine dans 5 mL d'une solution aqueuse de soude à 1 mol/L. Ajouter 560 µL d'anisaldehyde et agiter **vigoureusement** (le milieu est hétérogène) pendant 2h. Essorer le solide obtenu puis le laver avec :

- de l'eau froide
- un mélange éthanol/diéthyle éther (1 : 1)
- du diéthyle éther

Sécher le produit à l'air et le caractériser.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- a) Qu'est-ce qui caractérise un sucre d'un point de vue chimique ?
- b) Pourquoi des étapes de protection sont-elles nécessaires pour cette molécule ?
- c) Quel est le rôle de la soude dans cette réaction ?
- d) Proposer un mécanisme pour la réaction de protection.
- e) A quoi servent les différents lavages ?

II.A- Estérification par déplacement d'équilibre – retrait d'un produit à l'aide d'un Dean Stark

Référence :

- La Chimie Expérimentale - 2. Chimie organique et minérale (643.075BARE)

Réaction : Synthèse de l'éthanolate d'isooamyle



Techniques : utilisation d'un Dean Stark, extraction/lavage

Caractérisation : indice de réfraction, IR.

Durée : 1h

Légende dans lequel cette manipulation peut être intégrée :

- LC 9 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- LC 12 : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique (Lycée)
- LC 22 : Evolution et équilibre chimique (CPGE)
- LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

Données sur les composés chimiques (manipulations II.A et II.B) :

Produits	Masse molaire	Sécurité	Phrases H & P
Formule brute	M (g/mol)	Pictogrammes	
3-méthylbutan-1-ol C ₅ H ₁₂ O (l)	89,09		H226, H315, H318, H332, H335, P210, P233, P260, P303+P361+, P363, P304+P340+P312, P305+P351+P338
acide éthanoïque C ₂ H ₄ O ₂ (l)	60,05		H226, H314, P210, P233, P240, P260, P303+P361+P353, P306+P351+P338
acide sulfurique H ₂ SO ₄ (l)	98,08		H290, H314, P234, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P363
cyclohexane C ₆ H ₁₂ (l)	84,16	 	H225, H304, H315, H336, H410, P210, P233, P273, P301+P310, P303+P361+P353, P331
éthanol	-		H225, H319, P210, P233, P240, P241, P242, P306+P351+P338

Mode opératoire :



Schéma d'un montage Dean-Stark

Mode opératoire

Assembler l'appareil de Dean-Stark avec un ballon biconique de 100 mL. Remplir de cyclohexane le collecteur latéral (partie droite sur la figure 5.3).

En utilisant un entonnoir, introduire par le col latéral du ballon :

- 11,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol (0,1 mol),
- 6,0 mL d'acide éthanoïque (0,1 mol),
- 15 mL de cyclohexane.

Retirer l'entonnoir et ajouter, à l'aide d'une pipette graduée, goutte à goutte et sous vive agitation, 1,00 mL d'acide sulfurique concentré.

Mettre à reflux (bain d'huile à 130 °C).

Calorifuger (avec une feuille d'aluminium par exemple) le tube en verre qui conduit les vapeurs vers le réfrigérant à eau.

Observer que le liquide qui se forme dans la partie latérale du Dean-Stark forme deux phases.

Quand le volume d'eau recueilli est stable (au bout de 45 minutes à une heure), arrêter le chauffage.

Mesurer le volume d'eau.

Commentaires

- Le remplissage du collecteur latéral au début de l'expérience permet au volume du système chimique de ne pas être modifié lors du reflux.

- On se place dans les proportions équimolaires d'acide et d'alcool pour ne pas être dans la situation où l'équilibre est déplacé par excès de l'un des réactifs.

- On opère ainsi pour que le mélange soit le plus homogène possible : une forte concentration locale d'acide sulfurique conduit à des réactions parasites (dont la déshydratation de l'alcool).

- La phase inférieure est l'eau extraite sous forme d'hétéroazeotrope. C'est le point essentiel qui permet de mettre en évidence, d'une part, l'avancement de la réaction et, d'autre part, l'extraction d'un des produits de la réaction : l'eau.

- On attend 0,1 mol d'eau soit 1,8 mL. On récupère 2 mL car la phase aqueuse récupérée contient un peu d'alcool et d'acide carboxylique.

Veser le mélange dans une ampoule à décanter et lever la phase organique avec 20 ml. d'eau distillée. Récepter la phase organique dans un erlenmeyer et y ajouter 20 ml. d'une solution saturée de NaHCO₃. Agiter et séparer les deux phases à l'aide de l'ampoule à décanter. Sécher la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, filtrer par gravité et évaporer le cyclohexane sous pression réduite dans un ballon tarié. Pesar le brut de réaction et calculer le rendement.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit) :

- a) Sur quel principe repose le Dean-Stark ?
- b) Quel autre moyen peut-on utiliser pour retirer de l'eau d'un système ?
- c) Calculer la quantité théorique d'eau produite. Proposer une explication si une différence est observée expérimentalement.
- d) A quoi sert le lavage avec NaHCO₃? Pourquoi faut-il l'ajouter dans un erlenmeyer et pas directement dans l'ampoule à décanter ?

II.B- Estérification avec un autre mode d'activation : chauffage micro-onde

Référence :

- Flotrage de chimie pratique : (CAPES - Agrégation), Florence DAUJARTE , page 13

Réaction : Synthèse de l'éthanoate d'isobutyle



Techniques : Synthèse au micro-onde, extraction/lavage

Caractérisation : indice de réfraction, IR

Durée : 1h

Liens dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 9 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)
- LC 22 : Evolution et équilibre chimique (CPGE)
- LC 24 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)

Mode opératoire :

Remarque

De manière évidente, contrairement à ce qui est proposé dans le protocole on ne sentira pas le mélange réactionnel pour évaluer son avancement !

On priviliera plusieurs chauffages de 30 s environ pour éviter un échauffement trop important du milieu.

On effectuera les mêmes traitements que ceux décrits dans la manipulation précédente en fin de réaction.

Dans cette réaction l'évaporation de l'eau lors du chauffage déplace l'équilibre dans le sens de formation des produits.

II.2 Manipulation

Prélever 1,5 ml. d'acide éthanoïque glacial¹⁰ (L+G+H) et 3,0 ml. d'alcool (réaction 1a à 1c), les mettre dans l'eksomoyen. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré¹¹ (L+G) et placer dans le four à micro-ondes pendant 3 à 4 min (puissance 500 W). Arrêter le four et vérifier à l'odorat caractéristique de l'ester formé que la réaction est bien terminée (aucune odeur désagréable d'acide éthanoïque persiste). Noter la température de refroidissement et laisser refroidir.

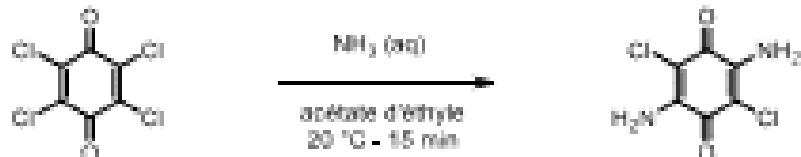
Questions :

- a) En quoi le chauffage micro-onde est-il plus efficace ?
- b) Quel est le rendement moyen d'une estérification avec un alcool primaire ?
- c) Comment pouvez-vous calculer le rendement de la réaction ?
- d) Quel autre catalyseur que l'acide sulfurique pouvez-vous utiliser ?
- e) Proposer une technique de purification de l'ester obtenu.

III – Purification par chromatographie sur colonne

Référence : Danielle L. Pearson, Russel R. A. Alison, Quinone Synthesis and a Visual Introduction to Column Chromatography : An Undergraduate Experiment, *Journal of Chemical Education*, 2022, pages 3731-3734 (DOI:10.1021/acs.jchemed.1c00840)

Expérience : Amination du chloranil et purification par colonne chromatographique



Techniques : Extraction liquide-liquide, chromatographie sur colonne.

Caractérisations : Chromatographie sur couche mince (CCM).

Durée : 1h

Liens dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

LC 10 : Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)

LC 15 : Solvants (CPGE)

Données sur les composés chimiques :

Produit	Masses molaires	Sécurité	Phases H & P
Formule brute	M (g/mol)	Photogrammes	
chloranil C ₆ Cl ₄ O ₂ (s)	245,9	!!	H315, H319, H410, P273, P330, P302+P352, P305+P351+P338
ammoniaque NH ₃ (aq)	17,03	!!	H314, P250, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310
acétate d'éthyle C ₂ H ₃ O ₂ (l)	60,11	!! !	H226, H319, H336, P210, P233, P240, P241, P242, P305+P351+P338
éther de pétrole	-	!! !! !!	H226, H304, H315, H336, H411, P210, P233, P273, P301+P310, P303+P361+P353, P331

Mode opératoire :

Note. Le protocole a été adapté à partir de la publication originelle.

Dans un ballon bicol de 50 mL, introduire environ exactement 100 mg de chloranil dans 10 mL d'acétate d'éthyle. Sous agitation vigoureuse, ajouter au goutte-à-goutte 5 mL de solution ammoniacale à environ 1 mol/L. Maintenir l'agitation du milieu réactionnel pendant 15 minutes. Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince de silice du réactif et du mélange réactionnel avec un mélange d'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle en proportion volumique 80/20. Introduire le milieu réactionnel dans une ampoule à décanter pour recueillir la phase organique. Laver la phase organique avec deux fois 10 mL d'eau distillée. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Évaporer le solvant de la phase organique à

l'évaporateur rotatif. **Appeler l'encaadrant avant de commencer le dressage de la colonne de chromatographie.** Dresser une colonne de chromatographie en déposant préalablement un échantillon de colon ainsi que du sable de Fontainebleau. Introduire un gel de silice formé à partir d'un mélange d'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle en proportion volumique 80/20 et s'assurer de son tassement homogène. Solubiliser le brut de synthèse dans un volume minimal d'éluant et procéder au dépôt sur gel de silice. Assécher la surface de la colonne, déposer du sable de Fontainebleau en tête de colonne et ajouter à l'aide d'une pipette Pasteur un volume minimal d'éluant. Éluer avec le mélange d'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle 80/20 pour séparer le produit du réactif restant. Collecter des fractions de l'ordre de 5 mL dont on évaluera la composition par chromatographie sur couche mince. Réunir les fractions pertinentes dans un ballon rodé préalablement taré et de taille adaptée. Évaporer à l'évaporateur rotatif.

Analyse des fractions obtenues :

À l'aide d'un spectrophotomètre, tracer les spectres d'absorption des fractions obtenues.

Questions :

- a) Donner le principe de la chromatographie d'adsorption.
- b) Quelles sont les 2 principaux types de phases stationnaires utilisées ?
- c) Quel lien existe-t-il entre CCM et chromatographie sur colonne ?
- d) Sur quels phénomènes repose la séparation ?
- e) Faire un schéma annoté de la manipulation.
- f) Quel est le rôle du colon ? Du sable ?
- g) Pourquoi ne faut-il pas de bulle d'air ?
- h) Déterminer les rapports frontaux R_f du réactif et du produit. Quel est le composé dont l'élution est la plus rapide ? Justifier.

Orga 3

mercredi 9 avril 2025 13:18



orga

Travaux pratiques

Chimie organique 3

Les manipulations présentées peuvent illustrer les capacités expérimentales :

- Mesurer une température de fusion.
- Réaliser une recristallisation.
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique.
- Mettre en œuvre une hémisynthèse à partir d'une espèce naturelle
- Réaliser un montage à reflux.
- Réaliser une synthèse mettant une réduction de cétone.
- Isoler, purifier et analyser un produit formé.
- Utiliser des banques de données pour identifier ou confirmer des structures à partir de spectres.
- Utiliser une ampoule de coulée,

Table des matières

1. Réaction sans solvant (synthèse d'une chalcone)	2
2. Synthèse d'un polymère	4
3. Réaction de Cannizzaro	5
4. Synthèse de l'Indigo	6

1. Réaction sans solvant (synthèse d'une chalcone)

Référence bibliographique :

Manipulations commentées de chimie organique, Jacques Drouin, manipulation 90.

Réaction : condensation de Claisen-Schmidt (sous-classe des réactions d'aldolisation-crotonisation).

Capacités expérimentales :

- Mesurer une température de fusion.
- Réaliser une recristallisation.
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique.
- Utiliser des banques de données pour identifier ou confirmer des structures à partir de spectres.

Caractérisations : point de fusion, spectroscopie infrarouge (IR), chromatographique sur couche mince (CCM), RMN.

Durée : 1 h 30.

Mode opératoire :



Réactifs	M (g/mol)	T _f (°C)	d	Sécurité
p-Anisaldehyde	136,15	-1	1,119	H302 P301 + P330 + P331
4'-Méthylacétophénone	134,18	22-24	1,005	H302
Ethanol 95 %	46,07	-	0,789	H225 P210
Ether diéthylique	74,12	<16	0,713	H319 P305 + P351 + P338
Hydroxyde de sodium	40,00	918	-	H314 P280-P305 + P351 + P338-P339

Dans un mortier, placer 680 mg (5,0 mmol) de p-anisaldehyde, 670 mg (5,0 mmol) de 4'-méthylacétophénone et 200 mg (5,0 mmol) de NaOH solide. Broyer le mélange pendant environ 5-10 min jusqu'à ce que mélange se solidifie et se morcelle en petits fragments.

Ajouter 10 mL d'eau distillée et mélanger le tout soigneusement en délogant le solide se trouvant sur les parois du mortier à l'aide du pilon ou d'une spatule.

Filtrer la suspension à l'aide d'un verre fritté.

Rincer le mortier et le pilon avec 5 mL d'eau distillée qui sont aussi filtrés. Laver le solide avec une nouvelle portion de 5 mL d'eau distillée, tasser à l'aide d'un tampon et laisser sécher sous pression réduite pendant 10 min.

Résultats :

Masse de produit brut de réaction : $m = 1,50 \text{ g}$ soit 118 % de la masse théorique (1,26 g). Tf = 78 °C.
CCM. Eluant : pentane/éther 2/1. Révélations UV. RI = 0,30 (α -anhydride), 0,33 (chalcone),
0,42 (N' -méthylacétophénone).

Purification (30 min) :

Recristalliser le solide dans l'éthanol à 95 %. Environ 6 ml/g de produit brut.
 $m = 0,92 \text{ g}$ (poudre jaune brillante). Rdt = 70 %, Tf = 94 °C [lit., 94-96 °C].

Caractéristiques spectrales :

IR (cm⁻¹) : 3003 (f), 2967 (f), 2933 (f), 2839 (f), 1655 (F), 1604 (FF), 1595 (FF), 1572 (F), 1510 (F), 1292 (F), 1252 (F), 1223 (F), 1173 (F), 3035 (F).

RMN ¹H : 2,42 (s, 3H), 3,84 (s, 3H), 6,92 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,28 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,40 (d, J = 15,6 Hz, 1H), 7,58 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,76 (d, J = 15,6 Hz, 1H), 7,91 (d, J = 7,9 Hz, 2H).

Questions auxquelles il faut savoir répondre (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit) :

- a) Donner le mécanisme de cette réaction.
- b) Quelles sont les rôles d'un solvant ? Ses propriétés ?
- c) Pourquoi faut-il broyer ?
- d) Quel est le rôle de la scoudre ?
- e) À quoi servent les lavages à l'eau ?
- f) Quel est le principe d'une recristallisation ?

2. Synthèse d'un polymère

Référence bibliographique : Kit polymère biodégradable, Jeulin.

Réactions : Synthèse de polymères.

Capacités expérimentales :

- Mettre en œuvre une hémisynthèse à partir d'une espèce naturelle

Caractérisation : IR.

Durée : 2 h. (long temps d'attente)

Mode opératoire : Synthèse d'un polymère biodégradable à base d'amidon de maïs [polysaccharide].

Préparer un bain-marie à une température de 90 °C.

Dans un bêcher de 100 ml, poser 2,5 g d'amidon de maïs. Ajouter 2 ml de glycérol. Ajouter trois gouttes de colorant alimentaire liquide, 20 ml d'eau distillée et 5 ml d'acide chlorhydrique 0,1 M tout en agitant. Chauffer la préparation au bain-marie à une température de 90 °C jusqu'à épaississement (15 min environ).

Ajouter hors du bain-marie 3 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,1 M sous agitation, puis verser le contenu du bêcher dans une boîte de Pétri en verre préalablement graissée qui sera placée 1 h à l'étuve.

Questions auxquelles il faut savoir répondre (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit) :

- Décrire le mécanisme réactionnel d'obtention du polymère.
- Justifier les conditions expérimentales utilisées.
- Donner des exemples d'utilisation de ce polymère
- Justifier son caractère biodégradable

3. Réaction de Cannizzaro

Référence bibliographique : Chimie organique expérimentale, Blanchard p501.

Réaction : Réaction de Cannizzaro, réaction d'oxydo-réduction

Capacités expérimentales :

- Réaliser un montage à reflux.
- Réaliser une synthèse mettant une réduction de cétone.
- Isoler, purifier et analyser un produit formé.
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique.
- Utiliser des banques de données pour identifier ou confirmer des structures à partir de spectres.
- Mesurer une température de fusion.

Caractérisations : point de fusion, spectroscopie infrarouge (IR), chromatographie sur couche mince (CCM), RMN.

Durée : 2h.

Leçons associées : voir la liste

Mode opératoire :



Réactifs	M (g·mol ⁻¹)	T _f (°C)	d	Sécurité
KOH	55,10	360		H302, H314 P280-P305 + P311 + P338-P310
Benzaldéhyde	106,12	-26	1,04	H302, H332, H314, H335 P280, P301, P310
Éther diéthylique	74,12	-116	0,713	H319 P305 + P351 + P338
HCl (conc) (37%)	36,46	-30	1,19	H290, H314, H305, P260, P280, P303+P361+P353, P3104+P340=P310 P305+P311+P310

Dissoudre 10 g (0,18 mol) de potasse dans 10 mL d'eau dans un erlenmeyer plongé dans un bain de glace.

Après dissolution, introduire la solution dans un ballon de 50 mL. Ajouter 10 mL de benzaldéhyde (0,1 mol). Porter le mélange à reflux pendant 1h. A l'arrêt du reflux, ajouter 10 à 20 mL d'eau jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

Extraire avec 3 x 30 mL d'éther diéthylique. Sécher la phase organique sur Na₂SO₄, filtrer et évaporer à l'évaporateur rotatif. L'huile obtenue est l'alcool benzyllique.

Refroidir la phase aqueuse dans un bain de glace. Acidifier avec une solution d'acide chlorhydrique concentrée, virifier à l'aide de papier pH. A pH = 6, un solide blanc apparaît. Filtrer le solide blanc sur verre fritté, en lavant à l'eau. Les cristaux blancs sont des cristaux d'acide benzolique.

Caractérisation :

Température de fusion : T_f (acide benzolique) = 122°C

IR : Acide benzolique 1690 cm^{-1} ; Alcool benzyllique 3300 cm^{-1} , 1090 cm^{-1}

Questions :

- a) Quel type de réaction est mis en jeu ici ?
- b) Quel est le mécanisme de la réaction ?
- c) Donner des exemples d'autres réactions du même type.
- d) Comment pourrait-on purifier l'acide benzolique ?

4. Synthèse de l'indigo

Référence bibliographique : IFRM tome 2, Chimie organique et minérale, p135

Capacités expérimentales :

- Utiliser une ampoule de coulée;
- Réaliser une filtration, un lavage pour isoler et purifier une espèce chimique.

Caractérisations : IR.

Durée : 1h

Mode opératoire :



Réactifs	M (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)	d	Sécurité
2-nitrobenzaldehyde	151,12	39,3	1,27	H302, H315, H319, H335 P280, P302+P352, P305+P350+P338
Acétone	58,09	-94,6	0,784	H225, H319, H336 P280, P210,
NaOH	40,00	308	-	H314 P280-P305 + P351 + P338-P310
EtOH (95 %)	46,07	-	0,789	H225 P210
Na ₂ S ₂ O ₈	174,11	52	-	H251, H302 P255

Synthèse : Dans un ballon tricol de 50 mL, ajouter 0,50 g de 2-nitrobenzaldehyde (3,3 mmol) et 5 mL d'acétone (68 mmol). Refroidir dans un bain d'eau glaciée. Ajouter via une ampoule de coulée, 2,5 mL de NaOH à 1 M goutte à goutte. Agiter pendant 5 min puis repasser à température ambiante. Agiter 5 min supplémentaires. Essorer le solide sur fritté et le laver avec 10 mL d'eau distillée puis 10 mL d'EtOH (95 %). Sécher à l'étuve dans un récipient tari.

Caractérisation : IR.

Coloration : Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, ajouter 0,5 g de Na₂S₂O₈, 40 mL d'eau distillée et 3 pastille d'hydroxyde de sodium. Chauffer jusqu'à ébullition puis ajouter 0,1 g d'Indigo. Si la solution reste verte, ajouter Na₂S₂O₈ de nouveau. Boucher et refroidir le mélange. Ajouter un morceau de coton, agiter pendant 30 s puis sortir le morceau de coton et laisser le sécher à l'air. Rincer le tissu à l'eau.

Questions :

- Pourquoi lave-t-on le solide à l'eau puis à l'éthanol ?
- Quelle réaction effectue-t-on lors de l'étape de coloration avant l'introduction du coton ?
- Pourquoi doit-on boucher le milieu réactionnel ?
- L'Indigo est-il un pigment ou un colorant ? Quelle est son utilisation industrielle majeure ?