

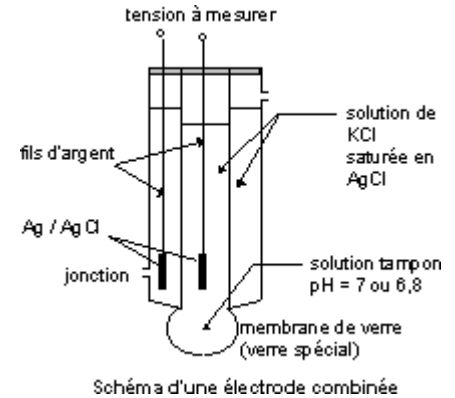
## TP de CHIMIE ENS - Révisions

### I. Chimie des solutions 1

Vous disposez d'une solution d'acide éthanöique à 0,10 mol/L. Mesurez son pH. Comparez à la valeur théorique. Faites de même avec une solution d'acide éthanöique à 0,010 mol/L, à préparer.

#### A savoir faire :

- Reconnaître une électrode de pH = électrode de verre combinée
- Savoir qu'un pH-mètre = voltmètre, mesurant une différence de potentiel, fonction affine du pH :  $\Delta E = a\text{pH} + b$
- Etalonner un pH-mètre avec des solutions tampons à pH 4,0 et pH 7,0 revient à déterminer les coefficients  $a$  et  $b$ .



#### Compléments :

- Savoir calculer le pH d'un acide faible, fort, d'une base faible, forte. Dans le cas de cette expérience, cas d'un acide faible

### II. Chimie des solutions 2

Préparer une solution saturée de sulfate de calcium. Mesurer sa conductivité. En déduire le produit de solubilité de ce solide ionique. Comparer à la valeur tabulée.

#### A savoir faire :

- Reconnaître une cellule de conductimétrie. Savoir que la mesure se fait entre deux électrodes (disques) de platine (platiné), métal inerte chimiquement et très conducteur.
- Savoir qu'un conductimètre mesure la conductance ( $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ ) d'une solution ionique.
- Savoir qu'il est possible d'étalonner un conductimètre avec une solution ionique de concentration connue (usuellement :  $\text{K}^+ + \text{Cl}^-$  à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>). Remarque : dans le cas d'un titrage conductimétrique, il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre, sachant que seules, les ruptures de pente sont utiles pour déterminer le volume équivalent.

#### Compléments :

- $G = k_{\text{cell}} \times \sigma$  où  $k_{\text{cell}} = \frac{S}{L}$  avec :

$G$  = conductance (en  $\text{S} = \Omega^{-1}$ )  
 $\sigma$  = conductivité en  $\text{S.m}^{-1}$

$S$  = surface des électrodes

$L$  = distance entre les électrodes

- Loi de Kohlrausch :  $\sigma = \sum_{i(\text{IONS})} \lambda_i C_i$  où :

-  $\sigma$  = conductivité en  $\text{S.m}^{-1}$

-  $\lambda_i$  = conductivité ionique molaire en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

-  $C_i$  en  $\text{mol.m}^{-3}$ .

### III. Chimie des solutions 3

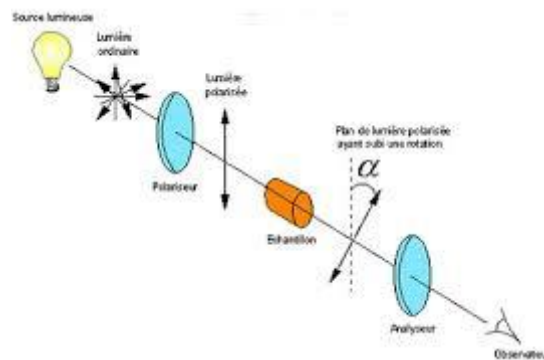
Mesurer l'angle de déviation d'une solution de saccharose à 300 g/L au polarimètre. En déduire le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose. Comparer à la valeur tabulée.

#### A savoir faire :

- Savoir mesurer un angle de déviation  $\alpha$  au polarimètre.

#### Compléments :

- Principe du polarimètre de Laurent :



- Loi de Biot :  $\alpha = \sum_i [\alpha_i] \ell C_i$  où :
  - $[\alpha_i]$  = pouvoir rotatoire spécifique en  $^{\circ} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
  - $\ell$  = longueur de la solution traversée par la lumière polarisée en cm
  - $C_i$  en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

#### IV. Chimie des solutions 4

Réaliser le titrage d'une solution d'ions chlorure (à environ 0,1 mol/L) par une solution de nitrate d'argent à 0,100 mol/L. Ce titrage sera suivi par potentiométrie (électrode au calomel saturé munie de sa protection + électrode de Ag).

##### A savoir faire :

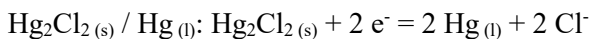
- Reconnaître les électrodes suivantes : électrode de platine, électrode d'argent, électrode de référence au calomel saturé
- Savoir qu'en potentiométrie, on mesure une différence de potentiel entre une électrode de mesure (ou de travail) et une électrode de référence (usuellement, l'électrode au calomel saturé, dont le potentiel fixe vaut 0,25 V à 25°C). L'électrode de mesure est soit l'électrode de platine (si aucune des espèces des couples d'étude n'est métallique) sinon une électrode constituée d'un des métaux d'étude.
- Un potentiomètre ne s'étalonne pas.
- Il faut savoir évaluer rapidement quel volume équivalent attend-on (lorsque c'est possible). Dans le cas, où ce volume ne « tombe » pas en milieu de burette, ajuster si nécessaire (par dilution) les concentrations des réactifs titrant ou titrés, ou choisir un volume de prélèvement du réactif titré adapté.

##### Compléments :

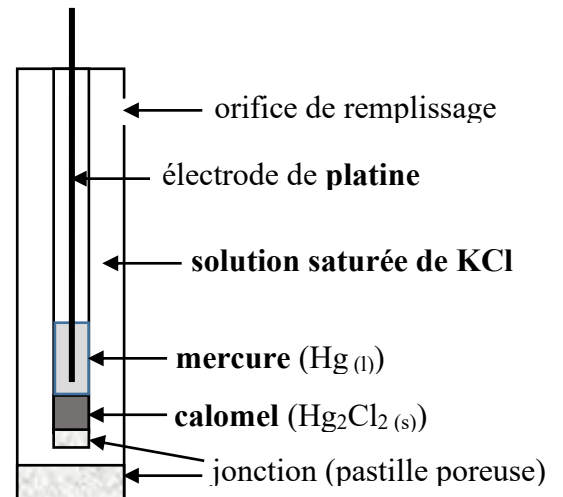
- Electrode au calomel saturé :

L'**électrode au calomel saturée**, ou ECS, est une électrode de référence, constituée d'une électrode de platine (Pt) plongée dans du mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  solide, lui-même en équilibre avec une solution saturée de chlorure de potassium ( $[\text{Cl}^-] = \text{cste}$ ).

Couple oxydant/réducteur en présence :



A 25°C,  $E_{\text{ECS}} = \text{cste} = 0,25 \text{ V}$ .



- Dans le titrage proposé lors de cette activité expérimentale :
  - Il est nécessaire de « protéger » l'ECS car sinon, les ions argent versés vont précipiter en présence des ions chlorure, présents dans l'ECS. Le potentiel de l'ECS ne sera alors plus constant.
  - Au cours de titrage des ions chlorure par les ions argent, le potentiel de la solution est donné par la formule de Nernst :  $E = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}(\text{s})) + 0,06 \log[\text{Ag}^+]$ .
    - pour  $V < V_E$  : les ions argent versés sont immédiatement consommés par les ions chlorure présent dans le bécher de titrage : le potentiel reste faible et constant.
    - pour  $V > V_E$  : les ions chlorure étant entièrement consommés, les ions argent s'accumulent, le potentiel augmente donc. On observe un saut de potentiel à l'équivalence.

## **V. Chimie des solutions 5**

Réaliser le dosage spectrophotométrique par étalonnage d'une eau de Dakin.

### A savoir faire :

- Savoir régler la longueur d'onde d'un spectrophotomètre et mesurer une absorbance (attention à placer les faces lisses de la cuve dans la direction du faisceau lumineux).
- Il faut étalonner le spectrophotomètre en réalisant le « zéro » (calibrage de l'appareil). Pour cela, si l'étude est réalisée en solution aqueuse, il faut faire ce « zéro » avec de l'eau.
- Savoir qu'un spectrophotomètre donne des mesures correctes pour des absorbances pas trop élevées ( $A < 1,5$ ).

### Compléments :

- Une étude spectrophotométrique (dosage par étalonnage, suivi spectrophotométrique) se réalise au maximum (ou proche du maximum) d'absorption. Il faut donc réaliser, au préalable, le spectre de l'espèce colorée. Penser, dans ce cas, à refaire le « zéro » pour chaque longueur d'onde étudiée.
- Une étude spectrophotométrique se réalise usuellement dans le visible (400nm-800nm), mais elle peut aussi se faire dans le proche UV (200-400nm). Dans ce cas, il est nécessaire de travailler avec des cuves en quartz, les cuves en plastique absorbant l'UV.
- Loi de Beer-Lambert avec une espèce colorée  $A = \varepsilon \ell C$

où :

- $A$  = absorbance (sans unité)
- $\varepsilon$  = coefficient d'extinction molaire (ou d'absorption) en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
- $\ell$  = épaisseur en cm de la cuve traversée par le faisceau lumineux
- $C$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La loi de Beer-Lambert est généralement vérifiée pour des concentrations (en espèce colorée) diluées ( $C < 10^{-1}$ - $10^{-2}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

- Cette activité expérimentale peut facilement être complétée par une étude de la validité de la loi de Beer-Lambert (Regressi).

## VI. Chimie des solutions 6

Réaliser une pile avec :

- dans le bécher 1 : 20mL d'une solution aqueuse de chlorure de potassium à 0,10 mol/L + quelques gouttes d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 0,10 mol/L + électrode d'argent
- dans le bécher 2 : 20mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 0,10 mol/L + électrode d'argent

Mesurer la force électromotrice de la pile et en déduire le produit de solubilité du chlorure d'argent.

Correction : Ecrivons le potentiel de chaque bécher par rapport au même couple :  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}$

$$\text{Bécher 1} : E_1 = E_1(\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \log([\text{Ag}^+]_1)$$

$$\text{Bécher 2} : E_2 = E_2(\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \log([\text{Ag}^+]_2)$$

Or :  $[\text{Ag}^+]_1 \ll [\text{Ag}^+]_2$ , on en déduit :  $E_1 < E_2$ .

Pôle + : demi-pile 2

Pôle - : demi-pile 1

Représentation conventionnelle de la pile : -  $\text{Ag}_{(s)} / \text{K}^+ + \text{Cl}^- (\text{C}), \text{Ag}^+ (\varepsilon \approx 0) + \text{NO}_3^- // \text{Ag}^+ (\text{C}) + \text{NO}_3^- / \text{Ag}_{(s)}$  +

2. Calculer la valeur du produit de solubilité  $K_S$  du chlorure d'argent à 25°C.

$$\text{La force électromotrice s'écrit : } e = E_+ - E_- = E_2 - E_1 = 0,06 \log \left( \frac{[\text{Ag}^+]_2}{[\text{Ag}^+]_1} \right) = 0,06 \log \left( \frac{C}{[\text{Ag}^+]_1} \right)$$

Or dans le bécher 1, on peut écrire :  $K_S = [\text{Ag}^+]_1 [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]_1 C$ , les ions chlorure étant en large excès. On en déduit :  $[\text{Ag}^+]_1 = \frac{K_S}{C}$ .

Bilan :

$$e = 0,06 \log \left( \frac{C}{[\text{Ag}^+]_1} \right) = 0,06 \log \left( \frac{C^2}{K_S} \right) \Rightarrow K_S = C^2 \times 10^{-\frac{e}{0,06}} \Rightarrow \text{A.N. : } K_S = (5,0 \times 10^{-3})^2 \times 10^{-\frac{0,298}{0,06}} \\ = 2,7 \times 10^{-10}$$

## **CHIMIE ORGANIQUE**

### **I. Chimie organique 1**

- 1- **Recristalliser** l'acide benzoïque (= **PURIFICATION D'UN SOLIDE**) dans l'eau. On utilisera, pour cela un **montage de chauffage à reflux** avec ampoule de coulée.
- 2- **Filtrer sous vide** le produit obtenu sur **Büchner**.
- 3- Mesurer le **point de fusion** au banc **Köfler**. Comparer à la valeur attendue.

### **II. Chimie organique 2**

Vous disposez d'un mélange d'acide benzoïque et d'alcool benzylique dans une solution étherée.

- 1- **Extraire** l'acide benzoïque (qui sera alors sous la forme de sa base conjuguée) avec de la soude à 1,0 mol/L.
- 2- a. Recueillir la phase aqueuse dans un erlenmeyer. Placer cet erlenmeyer dans un bain d'eau glacée. Faire **précipiter** l'acide benzoïque avec une solution d'acide chlorhydrique concentrée (bain de glace).  
  
b. **Filtrer sous vide** le solide obtenu.
- 3- a. **Laver** la phase organique avec de l'eau jusqu'à obtenir un pH neutre. Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer.  
  
b. **Sécher** la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre.  
  
c. **Evaporer** l'éther à l'évaporateur rotatif.

### **III. Chimie organique 3**

- 1- Mesurer l'indice de réfraction de chacun de XXX avec un **réfractomètre**.
- 2- a. Réaliser la **chromatographie sur couche mince** (CCM) du mélange..... L'éluant utilisé sera.....  
  
b. **Révéler** la plaque aux UV. Conclure.