

Montages de chimie - CAPES

Pierre-Henry Suet

1^{er} août 2017

Table des matières

1	M1 : Acides carboxyliques et leurs dérivés	7
1.1	Propriété acide du proton de la fonction hydroxyde	7
1.2	Propriété électrophile de la fonction carbonyle	9
1.2.1	Synthèse d'un composé odorant : l'ester de poire	9
1.2.2	Synthèse de l'aspirine	10
1.3	Décarboxylation d'un diacide : l'acide malonique	13
1.4	Conclusion	14
2	M2 : Alcools	15
2.1	Comment synthétiser un alcool ?	15
2.2	Quels sont les produits de l'oxydation d'un alcool ?	16
2.2.1	Combustion	16
2.2.2	Oxydation par MnO_4^-	16
2.2.3	Oxydation catalytique avec Cu	17
2.3	Le H du groupe OH est il acide ?	17
2.4	Peut on couper la liaison CO ?	17
2.4.1	S_N1 , synthèse du chlorure de tertio-butyle	17
2.4.2	Déshydratation catalytique	18
2.5	Un alcool a-t-il des propriétés nucléophiles ?	18
2.6	Conclusion	19
3	M3 : Composés carbonylés	21
3.1	Caractérisation	21
3.1.1	La fonction carbonyle	21
3.1.2	Les aldéhydes	22
3.2	Propriétés oxydo-réductrices de la fonction carbonyle	23
3.2.1	Réduction du benzaldéhyde	23

3.2.2	Oxydation du benzaldéhyde	24
3.3	Labilité de l'hydrogène en α du carbonyle	28
3.3.1	Réaction haloforme	28
3.3.2	Application : dosage de l'acétone	29
3.4	Conclusion	29
4	M4 : Esters	31
4.1	Facteurs influençant la réaction d'estérification	32
4.2	Estérification/hydrolyse, un équilibre	32
4.3	Synthèse d'un savon	33
4.4	Conclusion	35
4.5	Questions	35
5	M5 : Synthèse en chimie organique	41
5.1	Synthèse d'un savon	41
5.2	Synthèse du nylon	43
5.3	Synthèse de la phénolphtaléine	44
5.4	Conclusion	45
6	M6 : Séparation, purification et caractérisation en chimie organique	47
6.1	Technique de séparation	47
6.1.1	Séparation d'un mélange de solides	47
6.1.2	Séparation liquide-liquide	48
6.1.3	Séparation solide-liquide	50
6.2	Purification par recristallisation de l'acide benzoïque	50
6.3	Caractérisation	51
6.3.1	Chromatographie sur couche mince	51
6.3.2	Température de fusion	51
6.4	Conclusion	52
7	M7 : Grandeurs thermodynamiques caractéristiques de réactions chimiques	53
7.1	Détermination d'une enthalpie de réaction	54
7.2	Détermination de l'entropie standard d'une réaction redox ?	55
7.3	Mesure d'une grandeur liée à la solubilité : le K_s	57
7.4	Vérification de la loi de Nernst	57
7.5	Détermination du pK_a d'un couple acide/base	58
7.6	Conclusion	59
7.7	Questions	59
8	M8 : Vitesse de réaction	61
8.1	2 réactions concurrentes : la bouteille bleue	61

8.2	Influence de différents facteurs	62
8.2.1	Influence de la concentration	63
8.2.2	Influence de la température	63
8.2.3	Présence d'un catalyseur	63
8.3	Analyse, suivi de la décoloration par spectrophotométrie	63
8.4	Conclusion	64
9	M9 : Catalyse	65
9.1	Mise en évidence d'un intermédiaire catalytique	67
9.2	Dismutation du peroxyde d'hydrogène	69
9.2.1	Catalyse hétérogène	70
9.2.2	Catalyse homogène	70
9.3	Autocatalyse	71
9.4	Conclusion	73
10	M10 : Réactions acido-basiques en solution aqueuse	75
10.1	Force des acides et des bases : dissociation	76
10.2	Détermination du pKa d'un couple acide/base	77
10.3	Applications	78
10.3.1	Degré d'acidité du vinaigre	78
10.3.2	Dosage d'un polyacide	81
10.4	Conclusion	85
11	M11 : Mélange d'acides et de bases ; solutions tampons	87
11.1	Dosage d'un mélange entre base forte et base faible : la soude carbonatée	87
11.2	Mélange acide faible/base conjuguée	89
11.3	Effet de la dilution sur la solution tampon	90
11.4	Pouvoir tampon	91
11.5	Conclusion	91
12	M12 : Réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse	93
12.1	Qu'est ce qu'une réaction d'oxydoréduction ?	93
12.2	Une exploitation simple des réaction rédox : Le dosage des ions Fer(II) par cérimétrie	94
12.3	Une application de tous les jours : l'accumulateur au plomb	95
12.4	Les réactions d'oxydoréductions ont seulement des propriétés thermodyna- miques ?	98
12.4.1	Comment déterminer la vitesse d'apparition d'un réactif, le diiode ?	98
12.4.2	Quel est la loi de vitesse de cette réaction ?	99
12.5	Conclusion	100
13	M13 : Diagrammes potentiel-pH	101

13.1	La nature des espèces en solution dépendent du pH : mise en évidence pour les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}	102
13.2	Tracé d'une partie du diagramme E-pH pour le fer	104
13.3	Dosage du O_2 par la méthode de Winkler	106
13.4	Application : Protection contre la corrosion : passivation du fer et anode sacrificielle	110
13.4.1	Protection contre la corrosion : passivation du fer	110
13.4.2	Protection contre la corrosion : principe de l'anode sacrificielle	111
13.4.3	Lutte contre la corrosion	112
13.5	Conclusion	113
14	M14 : Potentiel d'un couple oxydant/réducteur ; potentiel d'électrode	115
14.1	Qu'est ce qu'un potentiel d'oxydoréduction ?	116
14.1.1	Classification qualitative de couples métal/ion métallique	116
14.1.2	Classification quantitative des couples	117
14.2	Mais alors comment mesurer le potentiel standard d'un couple ?	118
14.3	Le potentiel standard nous permet il de prévoir le sens de la réaction ?	118
14.4	Quelles sont les applications des mesures de potentiels ?	119
14.5	Conclusion	120
15	M15 : Corrosion, protection contre la corrosion	121
15.1	Corrosion	122
15.2	Passivation du fer : étude de l'acide nitrique sur le fer	125
15.3	Protection contre la corrosion	126
15.3.1	Protection contre la corrosion : passivation du fer	126
15.3.2	Protection contre la corrosion : principe de l'anode sacrificielle	127
15.3.3	Lutte contre la corrosion	129
15.4	Conclusion	130
16	M16 : Propriétés d'un même élément à différents degrés d'oxydation	131
16.1	Caractérisations	132
16.2	Le fer métallique	132
16.2.1	Oxydation du fer solide en fer II	132
16.2.2	Oxydation du fer solide en fer III	134
16.2.3	Oxydation du fer solide en fer VI	134
16.3	Le fer au degré d'oxydation II	134
16.3.1	Dégradation d'une vieille solution de fer II	134
16.3.2	Anneau de Richmond	134
16.3.3	Oxydations courantes	135
16.3.4	Applications : dosages	135
16.4	Le fer au degré d'oxydation III	135

16.4.1 Réduction par le zinc	135
16.4.2 Réduction par les ions iodures	135
16.4.3 Applications : dosages	135
16.5 Conclusion	136
17 M17 : Solubilité et précipitation d'un solide dans un solvant	137
17.1 Notion de solubilité	137
17.1.1 Relation soluté/solvant	137
17.1.2 La limite de solubilité : la saturation	138
17.2 Détermination d'un K_s	138
17.3 Influence de différents facteurs	139
17.3.1 Effet d'ion commun	139
17.3.2 Influence du pH, précipitation sélective	139
17.3.3 Influence de la température	140
17.4 Conclusion	140
17.5 Questions	141
18 M18 : Complexation en chimie inorganique	143
18.1 Stabilité des complexes	144
18.1.1 Détermination de K_d de façon qualitative	144
18.1.2 Détermination d'une constante de formation	145
18.2 Applications	146
18.2.1 Dosage de la dureté de l'eau contrex	146
18.2.2 Test de reconnaissance en chimie organique	148
18.3 Conclusion	148
19 M19 : Indicateurs colorés	149
19.1 Indicateurs colorés acido-basiques	149
19.2 Indicateurs colorés redox	150
19.3 Indicateurs colorés complexométriques	151
19.4 Indicateurs colorés de fin de précipitation	153
19.5 Conclusion	154
20 M20 : Caractérisation et dosage d'ions en solution aqueuse	155
20.1 Les ions chlorure	156
20.1.1 Mise en évidence	156
20.1.2 Dosage par la méthode de Mohr	157
20.2 Les ions permanganate	158
20.3 Les ions ferriques (Fe^{3+}) et ferreux (Fe^{2+})	158
20.3.1 Caractérisation	158
20.3.2 Dosage par potentiométrie	159

20.4 Conclusion	161
21 M21 : Contrôles de qualité pour des produits d'usage courant	163
21.1 Dosage de l'acide ascorbique	164
21.2 Dosage de l'eau oxygénée	165
21.3 Dosage de la dureté de l'eau Contrex	166
21.4 Conclusion	168
22 M22 : Expériences sur la conductivité des électrolytes et ses applications	169
22.1 Mise en évidence de la conductivité	170
22.1.1 Caractère conducteur de certaines solutions	170
22.2 Migration des ions	170
22.2.1 Influence de l'électrolyte	172
22.2.2 Influence de la concentration	172
22.3 Applications	172
22.3.1 Titre en NaCl dans un sérum physiologique	172
22.3.2 Produit de solubilité du sulfate de calcium	173
22.4 Conclusion	173
23 M23 : Electrolyse en solution aqueuse	175
23.1 Electrolyse de l'eau	176
23.2 Loi de Faraday	176
23.3 Electrolyse du chlorure de sodium NaCl pour la fabrication d'Eau de Javel	178
23.4 Conclusion	179
24 M24 : Piles électrochimiques et accumulateurs	181
24.1 Les piles électrochimiques	182
24.1.1 Pile Daniell	182
24.1.2 Pile de concentration	183
24.2 L'accumulateur au plomb	184
24.2.1 Première charge	185
24.2.2 Première décharge et rendement	186
24.2.3 Nouvelle charge et décharge	187
24.3 Conclusion	187
25 M25 : Courbes intensité-potentiel	189
25.1 Systèmes rapides et lents	189
25.1.1 Un couple lent : l'eau	189
25.1.2 Un couple rapide : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	191
25.1.3 Influence des électrodes de mesure	192
25.2 Application des courbes intensité-potentiel	194
25.2.1 Protection par électrode sacrificielle	194

25.2.2 Evolution des courbes intensité-potentiels au cours d'un dosage . . .	197
25.3 Conclusion	198
25.4 Questions	199

Contrat de licence Creative Commons V2.0

BY - Paternité 2.0

Ce qui précède n'affecte en rien vos droits en tant qu'utilisateur (exceptions au droit d'auteur : copies réservées à l'usage privé du copiste, courtes citations, parodie...)

Ceci est le Résumé Explicatif du Code Juridique La version intégrale du contrat : <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/fr/legalcode>

Par ailleurs, l'auteur de ce document ne saurait être tenu responsable des éventuels dommages suite à l'utilisation des documents et à la mise en oeuvre des exemples mis à disposition des utilisateurs.



Conseils, erreurs à éviter

Je précise qu'il y a beaucoup d'emprunts à des documents que l'on trouve sur plusieurs sites internet

QUELQUES REMARQUES ET CONSEILS QUI ME SEMBLENT UTILES :

- Toujours présenter sa manip. De quoi dispose-t-on ? Comment les différents éléments sont-ils agencés ? Quels sont les éléments essentiels, les réglages importants ? Même si les réglages ont été fait avant, il est toujours bon de les rappeler.
- Il s'agit d'un montage et non d'une leçon de ce fait le jury attend de vous voir manipuler ! Effectuer un réglage, prendre un point de mesure, réaliser une expérience qualitative... Bref il faut montrer que vous êtes des expérimentateurs et que vous savez extraire des résultats de vos mesures.
- Les manip qualitatives rapportent peu de points. Ne pas en abuser et se garder une grande partie du temps pour se consacrer à des manip quantitatives.
- Essayer de varier les expériences dans différents domaines. 3-4 montages différents me semblent être une bonne moyenne. Le jury n'aime pas que l'on reste les 40 min sur un seul montage même si on fait des manip différentes dessus.
- Faire au moins un calcul d'incertitude sur la mesure proprement et complètement.
- Ne pas hésitez à mettre en relation la théorie avec l'expérience. Par exemple en vérifiant si oui ou non les hypothèses faites en théorie sont vérifiées expérimentalement.
- Ne pas hésitez à commenter chacun de vos gestes lorsque vous manipulez. A quoi faut-il faire attention pour que l'expérience soit réussie ? Cela évite d'avoir des blancs, cela vous fait gagner du temps et cela montre que vous êtes à l'aise sur ce que vous faites.
- Si une manip ne marche pas ou qu'un point ne correspond pas à ce qui a été fait en préparation. Ne pas paniquer et essayer de donner une explication sur ce qui a pu être modifié.

- Essayer de donner des applications concrètes de ce que vous faites.
- Faire attention à ce que tous les résultats soient bien visibles par le jury. (Projecteur, oscillo, multimètre...). Cela évitera au jury de se déplacer et de venir vous embêter. Troquer le 'je' par le 'on' ou le 'nous'. Vous incluez alors le jury dans votre montage il se sentira plus impliqué et plus attentif du coup.

Bulletin officiel spécial n°1 du 27 janvier 2011

Exposé s'appuyant sur la présentation d'une ou plusieurs expériences

L'exposé expérimental du candidat porte sur un sujet tiré au sort et s'appuie sur la présentation d'une ou plusieurs expériences, qualitatives ou quantitatives. Au minimum une expérience quantitative, conduisant à une ou plusieurs mesures, sera présentée. L'exposé expérimental est le moyen, pour le candidat, de démontrer sa maîtrise de la démarche expérimentale et, en particulier, ses capacités d'expérimentateur, son aptitude à porter un regard critique sur les résultats expérimentaux et leur exploitation, sa capacité à les utiliser à des fins pédagogiques et ceci dans le strict respect des règles de sécurité.

Le candidat veillera à valoriser les applications et à utiliser de manière pertinente les systèmes d'acquisition et d'exploitation informatique pour l'acquisition, le traitement des données expérimentales et la modélisation des phénomènes étudiés.

Le sujet de l'exposé expérimental porte sur l'un des thèmes suivants :

En physique

1. Réfraction de la lumière
2. Lentilles minces et miroirs sphériques
3. Principe d'un instrument d'optique choisi parmi les suivants : microscope, lunette astronomique, télescope, téléobjectif
4. Interférences lumineuses
5. Ondes acoustiques ; acoustique musicale
6. Propagation des ondes dans différents domaines de la physique ; application au câble coaxial
7. Modulation d'amplitude. Démodulation
8. Les lois de Newton
9. Oscillateurs en mécanique
10. Solide mobile autour d'un axe fixe
11. Conservation et non-conservation de l'énergie mécanique
12. Statique et dynamique des fluides
13. Mesure de puissances en électricité
14. Champs magnétiques : production et mesure
15. Induction et auto-induction
16. Régimes transitoires en électricité
17. Oscillations forcées en électricité
18. Capteurs
19. Amplification de tension en électronique

20. Transport de l'énergie électrique. Sécurité des personnes et des matériels
21. Conduction thermique, mesures de capacité thermique et d'enthalpie de changement d'état
22. Émission et absorption dans le domaine de l'optique ; mesure de longueurs d'onde
23. Diffraction dans différents domaines de la physique
24. Résonance dans différents domaines de la physique
25. Filtrage et analyse harmonique

En chimie

1. Acides carboxyliques et leurs dérivés
2. Alcools
3. Composés carbonylés
4. Esters
5. Synthèses en chimie organique
6. Séparation, purification et caractérisation en chimie organique
7. Grandeurs thermodynamiques caractéristiques de réactions chimiques
8. Vitesse de réaction
9. Catalyse
- 10 Réactions acido-basiques en solution aqueuse
11. Mélanges d'acides et de bases ; solutions tampons
12. Réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse
13. Diagrammes potentiel-pH
14. Potentiel d'un couple oxydant/réducteur ; potentiel d'électrode
15. Corrosion, protection contre la corrosion
16. Propriétés d'un même élément à différents degrés d'oxydation
17. Solubilité et précipitation d'un solide dans un solvant
18. Complexation en chimie inorganique
19. Indicateurs colorés
20. Caractérisation et dosage d'ions en solution aqueuse
21. Contrôles de qualité pour des produits d'usage courant
22. Conductivité des électrolytes
23. Électrolyse en solution aqueuse
24. Piles électrochimiques et accumulateurs
25. Courbes intensité-potentiel

Chapitre 1

M1 : Acides carboxyliques et leurs dérivés

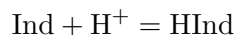
Introduction Les acides carboxyliques ont en commun le groupe fonctionnel carboxyle $R - \text{COOH}$. Leur réactivité est due à la résonance de l'ion carboxylate, base conjuguée de l'acide, et aux additions nucléophiles possibles sur le carbone fonctionnel. Un dérivé d'acide possède le groupement $\text{C} = \text{O}$ auquel on a substitué non pas un groupement $-\text{OH}$ comme dans le cas des carboxyliques mais un autre groupement électroattracteur (halogène par exemple) portant au moins un doublet libre.

1.1 Propriété acide du proton de la fonction hydroxyde

On commence par étudier l'action des ions oxonium sur les indicateurs colorés

Matériel et produits : Tubes à essai, bleu de thymol, ammoniacque, acide acétique à 1 mol/L, acide chlorhydrique à 1 mol/L

Les indicateurs colorés servant à l'étude de réactions acido-basiques sont des couples acide-base dont les deux formes ont une coloration différente (ou pas de couleur dans certains cas).



On choisit d'étudier le bleu de Thymol qui présente deux acidités :

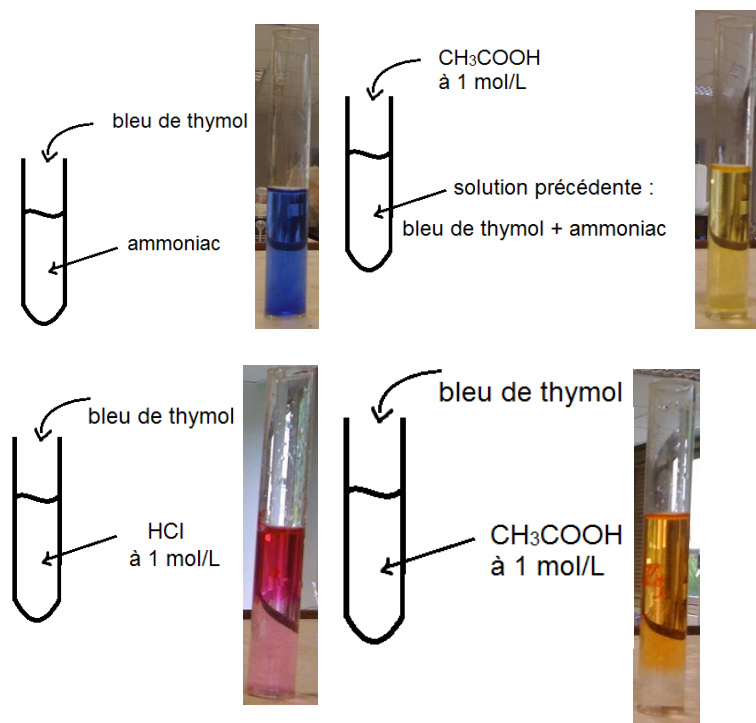
On commence par verser de l'indicateur dans une solution d'ammoniac. On observe que la solution se colore en bleu. Cela met en évidence la basicité de la solution.

Quand on rajoute à la solution un volume équivalent d'une solution d'acide éthanoïque molaire, on observe le passage progressif à une coloration jaune. Cela indique une diminution du pH et donc une réaction acido-basique entre l'ammoniac et l'acide carboxylique. Ceci met donc en évidence le caractère acide de l'espèce.

Pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, on a donc :



A présent on veut comparer le caractère acide à celui d'un autre acide, l'acide chlorhydrique que l'on sait fort. Dans une solution molaire du premier, le bleu de thymol prend une couleur rouge indiquant un pH proche de 0. Par contre quand on le verse dans l'acide éthanoïque de même concentration, la couleur est jaune. On ne peut donc pas qualifier de fort l'acide éthanoïque. Les acides carboxyliques sont des acides faibles. Leur pK_a se situe entre 4 et 5.

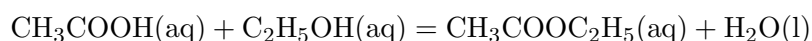


1.2 Propriété électrophile de la fonction carbonyle

1.2.1 Synthèse d'un composé odorant : l'ester de poire

Matériel : montage à reflux, pierres ponce, pH-mètre, électrode au calomel, électrode de verre, erlenmeyer, bécher, solution CH_3COOH , solution $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, solution H_2SO_4 concentrée.

On étudie la réaction suivante :



Montage à reflux

On utilise le montage à reflux suivant (on chauffe 30 minutes). On ajoute d'abord dans le ballon 5 mL d'acide sulfurique concentré, 3 pierres ponce, 12,8 g d'éthanol pur et 16,8 g d'acide éthanóique pur.

Lavage et décantation

On ajoute à la phase organique restée dans l'ampoule à décanter 50 mL de la solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium. On agite doucement après effervescence (en ouvrant le bouchon de temps en temps pour laisser échapper le gaz). On laisse décanter et on recueille la phase organique dans l'erlenmeyer.

Séchage

Il reste à ajouter un déshydratant (sulfate de magnésium anhydre) pour éliminer le peu d'eau restant et à filtrer.



On prélève $V_a=20$ mL de la solution contenue dans la fiole. Par pH-métrie, on dose l'acide acétique restant dans les 20 mL prélevés par une solution de soude à 1 mol/L. On obtient une courbe de pH-métrie avec deux sauts de pH, le premier (V_{e1}) concerne H_2SO_4 et le

second (V_{e2}) concerne CH_3COOH . On peut alors calculer la concentration en CH_3COOH dans les 20 mL de prélèvement :

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(V_{e1} - V_{e2})C_{\text{NaOH}}}{V_a}$$

Puis on peut calculer la quantité de CH_3COOH contenue dans la fiole :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}}V_{\text{fiole}}$$

On peut déterminer le rendement de la réaction d'estérification :

$$\eta = \frac{n_0 - n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{n_0}$$

avec n_0 = quantité de CH_3COOH initialement dans le ballon.

On peut augmenter le rendement d'estérification, en mettant l'un des deux réactifs en excès, en utilisant un Dean-Stark (on enlève l'eau du milieu) ou en changeant l'un des deux réactif.

1. Rôle de la pierre ponce : La pierre ponce permet d'homogénéiser le mélange pendant le chauffage. Elle régularise l'ébullition.

2. Principe du chauffage à reflux : Dans un chauffage à reflux, le réfrigérant à boules sert à condenser les composés volatils et à les récupérer ainsi dans le ballon. Le chauffage à reflux permet donc de chauffer le mélange réactionnel sans perte de matière.

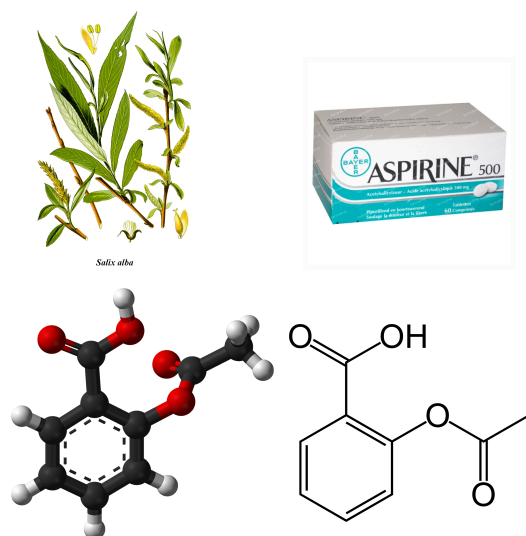
3. Qu'appelle t'on lavage de la solution ? Le lavage de la solution consiste à purifier l'ester formé et à éliminer l'acide en excès en ajoutant de l'hydrogénocarbonate de sodium et de l'eau.

4. Rôle de la solution saturée de chlorure de sodium : Le rôle de la solution saturée de chlorure de sodium est d'augmenter la densité de la phase aqueuse. De plus, l'acétate d'isoamyle est très peu soluble dans l'eau salée. De ce fait la séparation entre les deux phases est facilitée.

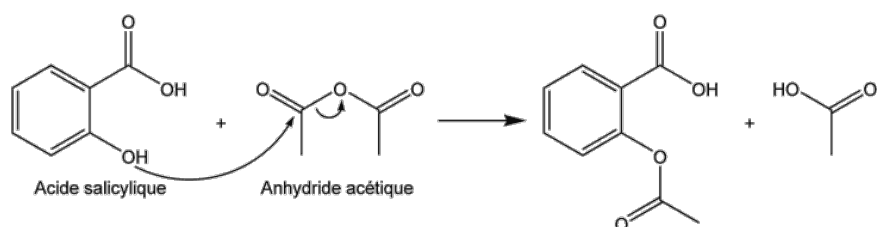
5. Qu'appelle t'on séchage de la phase organique ? Afin d'éliminer le peu d'eau susceptible d'avoir été retenue dans la phase organique, on fait agir un déshydratant. C'est l'opération de séchage. On filtre ensuite pour ne recueillir que la phase organique exempte d'eau.

1.2.2 Synthèse de l'aspirine

Biblio : "La chimie expérimentale : chimie organique et minérale", Le Maréchal, p. 149



L'aspirine, initialement obtenue à partir de l'écorce de saule, fut découverte en 1835. De nos jours, son principe actif (l'acide acétylsalicylique) est synthétisé à partir du phénol. Nous allons ici étudier la dernière étape de cette synthèse. On part pour ce faire de l'acide salicylique qui, en plus de sa fonction acide, dispose d'une fonction alcool. Cette étape correspond à l'estérification de cette fonction alcool. On n'utilise pas ici d'acide carboxylique comme pour l'ester de poire mais un anhydride d'acide. En effet la réaction d'estérification avec un acide carboxylique a un rendement moyen. Dans le cas d'un alcool secondaire comme l'acide salicylique ne dépasse pas les 60 %. Avec un anhydride d'acide en revanche, la réaction est totale. On travaille donc avec de l'anhydride acétique pour produire l'acide acétylsalicylique.

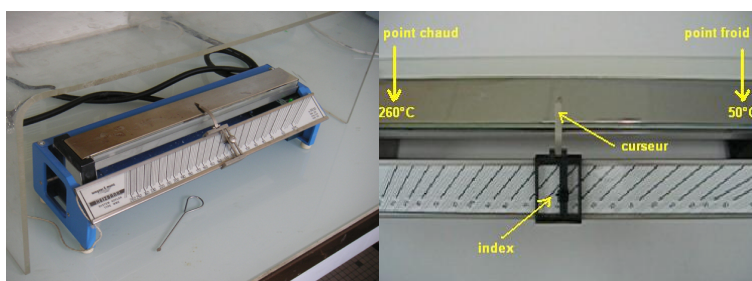


Chauffage à reflux

Dans un ballon, on place 5 g d'acide salicylique ($3,6 \cdot 10^{-2}$ mol) et 7 mL d'anhydride acétique ($7,4 \cdot 10^{-2}$ mol : large excès). Afin d'accélérer la cinétique de la réaction, on la catalyse par de l'acide sulfurique et on chauffe la solution à reflux dans un bain-marie réglé à 70°C . Après une quinzaine de minutes, la réaction peut être considérée comme terminée. On doit



alors extraire le produit formé. On verse lentement le mélange réactionnel dans 75 mL d'eau glacée tout en agitant vigoureusement. Ceci conduit à la précipitation de l'aspirine. On récupère le solide par filtration sur Buchner. Le produit ainsi obtenu n'est pas pur. On peut le vérifier en en prélevant une petite quantité que l'on sèche et dont on détermine le point de fusion sur banc Kofler. On mesure alors que la température de fusion de l'aspirine est de 138°C.



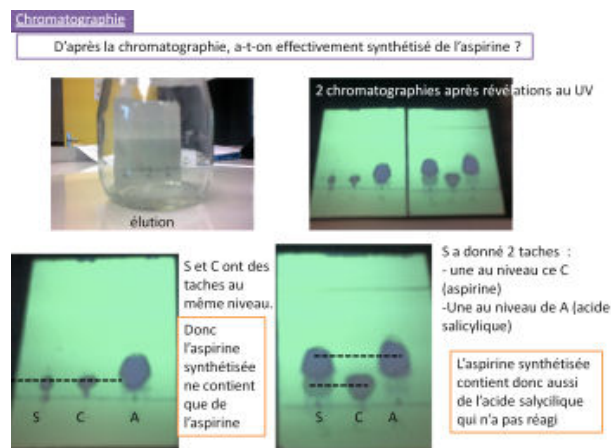
Recristallisation

On place à nouveau le brut dans un ballon et on verse quelques millilitres d'un mélange 1/5 de méthanol et d'eau. On chauffe à nouveau à reflux mais à 100°C. Une fois le solide dissout entièrement dans le solvant, on laisse le tout refroidir lentement afin que l'aspirine seule précipite à nouveau. Cette étape est appelée recristallisation. En effet, un lors d'un refroidissement brutal on forme la plupart des espèces dissoutes précipitent simultanément. Au contraire, lors d'un refroidissement progressif, l'aspirine plus concentrée est seule à précipiter, les impuretés étant en concentration suffisamment faibles pour rester dissoutes. Le solide obtenu forme de petits cristaux indiquant sa pureté. On peut alors filtrer à nouveau sur Buchner et récupérer l'aspirine ainsi purifiée. On sèche le solide en pressant

à l'aide d'un tampon afin de gagner du temps. On pèse alors le solide obtenu : pour une masse maximale de 6,52 g. On peut alors déterminer le rendement. Les pertes peuvent être attribuées aux différentes étapes de purification.

Identification

On mesure à nouveau la température de fusion des cristaux formés. Cette fois on mesure. Ceci correspond effectivement à la température de fusion de l'acide acétylsalicylique confirmant sa synthèse.



1.3 Décarboxylation d'un diacide : l'acide malonique

Biblio : 100 manip n°36, Mesplède, p.110

Lorsque l'on chauffe suffisamment un acide à l'état gazeux, il peut y avoir dismutation. Cette réaction est beaucoup plus facile avec un diacide. On chauffe dans un tube à essai bouché 1 g d'acide malonique (acide propanedioïque).

Un tube en caoutchouc fixé au bouchon permet de récupérer le gaz dégagé lors de la réaction. Il est récupéré par déplacement d'eau dans un tube à essai. Une fois le tube rempli, on interrompt le chauffage et on le retourne en le bouchant avec un doigt. Lorsqu'on verse de l'eau de chaux (solution saturée d'hydroxyde de calcium) dans le tube et que l'on agite, celle-ci se trouble (précipité de carbonate de calcium) indiquant que le gaz est effectivement du dioxyde de carbone.



1.4 Conclusion

La chimie des acides carboxyliques est très importante à cause de tous les dérivés auxquels elle conduit. Nous avons vu ici l'aspirine et l'ester de poire mais on peut en citer de nombreux autres : amides, chlorures d'acides, anhydrides d'acides (que l'on a d'ailleurs utilisé pour l'estérification) ... Mais les acides carboxyliques servent aussi énormément dans la synthèse d'autres produits comme la phénolphtaléine ou l'aspartame. Ils sont, comme on a pu le voir, très réactifs. Dans ce montage, nous avons vu qu'un acide carboxylique est un acide faible de $pK_a = 4,5$, sauf pour l'acide oléique qui est un cas particulier du à sa longue chaîne carbonée. Ensuite, nous avons vu une propriété des diacides qui est leur capacité à se décarboxyler. Puis, nous avons synthétisé un dérivé d'acide (un ester). Et enfin, nous avons étudié la réactivité des différents dérivés d'acides en réalisant leur hydrolyse sans catalyseur. En chimie organique, il est intéressant de travailler avec certains dérivés d'acides tels que les chlorures d'acide ou les anhydrides car les groupes $-Cl$ et $-OOR$ sont de meilleurs groupes partant (meilleurs nucléofuges) que le groupement $-OH$ et donc par exemple estérification : devient totale sans catalyse ni chauffage....pratique !

Chapitre 2

M2 : Alcools

Introduction Un alcool est une molécule carbonée avec une fonction $-OH$. Il existe trois types d'alcools les primaires RCH_2OH , les secondaires R_1R_2CHOH et les tertiaires $R_1R_2R_3OH$. L'alcool le plus connu dans la vie de tous les jours est le seul que l'on peut ingérer c'est l'éthanol CH_3CH_2OH (alcool I). En chimie organique se sont des molécules très utilisées car elles ont de multiples caractéristiques que l'on va exposer dans ce montage.

2.1 Comment synthétiser un alcool ?

Dans un erlenmeyer de 100 mL, on dissout sous agitation 1 mL de trans-cinnamaldéhyde ($M = 132,16$ g/mol, $d = 1,05$) dans 10 mL d'éthanol à 95 %. Refroidir cette solution dans un bain de glace et ajouter en trois fois 0,12 g de borohydrure de sodium ($NaBH_4$, $M = 37,82$ g/mol). Une fois l'addition complète, laisser agiter pendant 10 min. Vérifier la disparition du produit initial par CCM (éluant dichlorométhane).

On fait la manip en préparation, on fait la CCM en direct et on montre le résultat de la CCM faite en préparation. On voit deux tâches bien différentes pour le réactif et le produit.

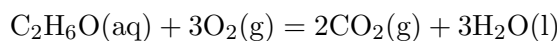
Conclusion : un alcool peut être synthétisé par réduction, il doit donc pouvoir s'oxyder.

2.2 Quels sont les produits de l'oxydation d'un alcool ?

2.2.1 Combustion

Biblio : "La chimie expérimentale : chimie organique et minérale", Le Maréchal, p. 58

On place de l'éthanol dans une coupelle au-dessus de laquelle on a placé un entonnoir relié à une garde par un tuyau en plastique et elle même relié à une trompe à eau. Dans la garde on place de l'eau de chaux et on enflamme l'éthanol à l'aide d'un briquet ou d'une allumette. On voit l'apparition d'un dépôt de carbone noir sur l'entonnoir et le trouble de l'eau de chaux. La réaction qui a lieu est :



(les réactifs obtenus ne peuvent pas être plus oxydés). Mais on a aussi une combustion incomplète (par l'apparition de dépôt de carbone sur les parois de l'entonnoir).

2.2.2 Oxydation par MnO_4^-

Biblio : "La chimie expérimentale : chimie organique et minérale", Le Maréchal, p. 51

Dans 4 tubes à essais différents on place environ 2 mL d'eau (va servir de référence), de butan-1-ol (alcool I), de butan-2-ol (alcool II) et de 2-méthylpropan-2-ol (tert-butanol, alcool III) et dans chacun des tubes environ 2 mL d'acide éthanoïque (qui permet de solubiliser les alcools ayant une chaîne carbonée de moyenne taille et fournit les ions H^+ nécessaires à l'oxydation. On ajoute ensuite dans chacun une dizaine de goutte d'une solution aqueuse de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-). On voit la décoloration du permanganate dans le tube contenant l'alcool I et l'alcool II mais pas l'alcool III.

Conclusion : Les alcools I et II s'oxydent et forment respectivement un aldéhyde et une cétone. Les alcools III ne s'oxydent pas.

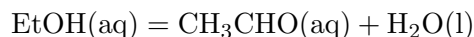
Remarque : on pourrait vérifier les produits former avec les test caractéristiques des aldéhydes et cétones (Tollens et 2,4 DNPH)

Remarque : il est possible que l'oxydation de l'alcool I soit totale et que l'on obtienne l'acide carboxylique.

2.2.3 Oxydation catalytique avec Cu

On utilise le même dispositif qu'au dessus mais à la place de l'alumine ; on met du Cuivre en poudre et dans les fioles on met de la 2,4 DNPH et le réactif de Tollens, on voit un précipité jaune se former dans la fiole de la 2,4 DNPH et un miroir d'argent sur les parois de la fiole contenant le réactif de Tollens. Ce qui prouve la synthèse d'un aldéhyde.

La réaction qui a lieu est



avec le cuivre comme catalyseur.

Remarque : Préparation du réactif de Tollens :

On solubilise AgNO_3 dans l'eau on ajoute de l'ammoniac (NH_3) il se forme un précipité noir, a partir de ce moment, on ajoute NH_3 très lentement jusqu'à disparition du précipité noir on a alors le réactif de Tollens ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$).

2.3 Le H du groupe OH est il acide ?

On va doser un alcoolate pour voir la basicité de la molécule. Pour cela on va doser 10^{-2} mol de tertiobutanolate + 10^{-2} mol de soude avec de l'acide chlorhydrique 1 mol/L par dosage pHmétrique (et colorimétrique). (BBT convient comme indicateur coloré car zone de virage pH = 7)

Si l'alcoolate est une base inactive on aura un seul saut de pH à 10mL

Si c'est une base faible on aura 2 saut de pH un à 10mL et un à 20 mL

Si c'est une base forte on aura un saut de pH à 20 mL

On voit un seul saut de pH aux alentours de 20 mL, l'alcoolate est donc une base forte, donc l'alcool est un acide inactif.

Conclusion : alcoolate base forte et nucléophile menant à des réactions de Williamson (synthèse d'étheroxyde $\text{RO}^- + \text{R}'\text{X} = \text{ROR}' + \text{X}^-$)

2.4 Peut on couper la liaison CO ?

2.4.1 S_N1 , synthèse du chlorure de tertio-butyle

Biblio : "La chimie expérimentale : chimie organique et minérale", Le Maréchal, p. 59

Dans un ballon de 250 mL refroidi dans un bain de glace, introduire 100 mL d'acide chlorhydrique concentré (1,25 mol) puis ajouter 14 mL ou 10,9 g (147 mmol) de 2 méthylpropan-2-ol (tertio-butanol) sous vive agitation. Ensuite on munit le ballon d'une courte colonne de distillation, et on chauffe le mélange à environ 80°C de façon à recueillir un distillat dont la température d'ébullition avoisine 50°C (vérification sur le thermomètre). On récupère le distillat dans un erlenmeyer.

Ensuite, on sèche le distillat avec du sulfate de sodium anhydre, on filtre le mélange et on mesure l'indice de réfraction du produit.

2.4.2 Déshydratation catalytique

Biblio : "La chimie expérimentale : chimie organique et minérale", Le Maréchal, p. 65

On chauffe l'éthanol, ses vapeurs passent sur l'alumine Al_2O_3 et on voit que l'eau de brome se décolore ce qui veut dire que l'on a synthétisé un alcène. La réaction qui a eu lieu est donc



l'alumine est un catalyseur (catalyse hétérogène).

2.5 Un alcool a-t-il des propriétés nucléophiles ?

Pour répondre à cette question on regarde la réactivité d'un alcool avec un acide carboxylique. On place 100 mmol d'acide méthanoïque (formique) ($T_b = 100,8^\circ\text{C}$, $M = 46 \text{ g/mol}$) doit donc prélever 3,8 mL) avec 100 mmol d'éthanol ($T_b = 78^\circ\text{C}$, $M = 46 \text{ g/mol}$, $d = 0,8$, on doit donc prélever 5,75 mL) dans un montage à distillation (sans solvant) on ajoute une pointe de spatule d'APTS (catalyseur), on observe le passage d'un distillat à la température $T = 52^\circ\text{C}$ qui est la température de fusion de l'ester.

Remarque : en réalité on a un azéotrope méthanoate d'éthyle-eau à la température 52,6°C.

Conclusion : Un alcool à des propriétés nucléophile.

2.6 Conclusion

Dans ce montage nous avons illustré les différentes propriétés d'un alcool. Un alcool peut être oxydé (s'il est I ou II), il peut être synthétisé par réduction ; un alcool est un acide inactif (sa base conjuguée est une base forte $pK_a = 16$) ; un alcool est un nucléophile. Ces propriétés diverses et variées expliquent la grande utilité des alcools en chimie organique, mais ils ont aussi d'autres propriétés importantes dont nous n'avons pas parlé comme ses propriétés physico chimique qui font des alcools de très bon solvants organique, ou ses propriétés de protection de composés carbonyles (formation d'acétal), ou encore ses propriétés complexante (avec manitol).

Chapitre 3

M3 : Composés carbonylés

Introduction Le groupement carbonyle est caractérisé par la double liaison d'un oxygène sur un atome de carbone. Il est commun aux aldéhydes et aux cétones. Pour les aldéhydes, il est placé en bout de chaîne carbonée, pour les cétones il est placé en milieu de chaîne carbonée. Ces deux espèces chimiques vont donc présenter certaines similitudes de réactivité mais elles vont aussi se différencier par certaines de leurs propriétés.

3.1 Caractérisation

3.1.1 La fonction carbonyle

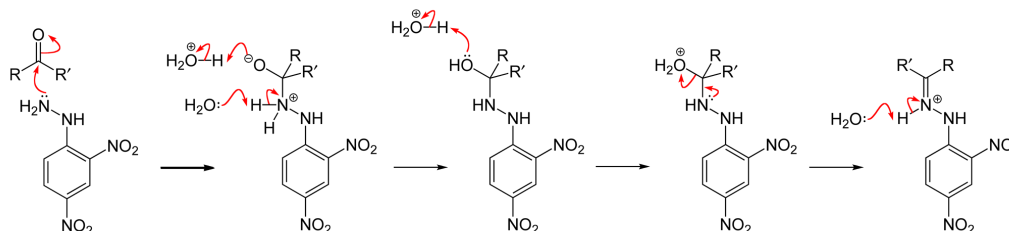
Biblio : "100 manipulations de chimie, organique et inorganique", Mesplède, p. 38

Matériel et produits : aldéhyde : benzaldéhyde, cétone : acétone, 2 béchers, 2 pipettes pasteurs, 2 tubes à essai, solution de DNPH, méthanol, acide sulfurique, entonnoir, filtre, erlenmeyer.

Préparation de la solution de DNPH : Mettre en suspension 250 mg de DNPH ($T_f = 194$ °C) dans 5mL de méthanol et ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique concentré. Filtrer éventuellement la solution chaude. Le réactif est prêt.

Mode opératoire : introduire dans un tube à essai 1 mL de la solution de DNPH et ajouter 5 gouttes du liquide. Le test de 2,4-dinitrophénylhydrazone de couleur jaune, orangée ou rouge.

La DNPH, dinitrophénylhydrazine dont la formule est rappelée plus haut réagit avec les aldéhydes ou les cétones pour donner la dinitrophénylhydrazone selon le mécanisme suivant :



On fait le test sur un aldéhyde et sur une cétone et on observe la précipitation dans chaque cas! Le test est donc positif avec les aldéhydes et les cétones. Ce test illustre aussi l'électrophilie du carbone en alpha du groupement carbonyle.

Remarque : On parle de condensation car il y a élimination d'eau au cours de la réaction composé carbonylés + DNPH hydrazone + eau. La question classique concerne la formule de la DNPH et le mécanisme de la condensation.

3.1.2 Les aldéhydes

Biblio : "100 manipulations de chimie, organique et inorganique", Mesplède, p. 41

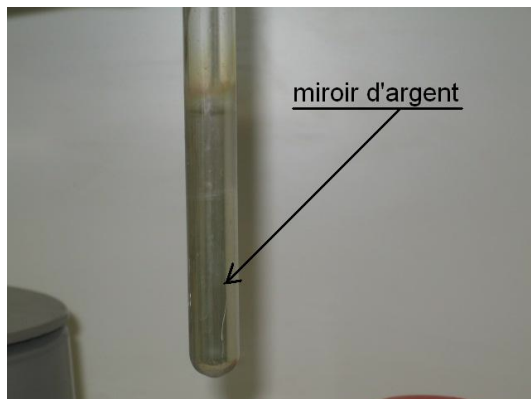
Pour différencier les aldéhydes des cétones, on peut utiliser des tests caractéristiques des aldéhydes. Il en existe plusieurs : le réactif de Schiff ou Tollens aussi appelé miroir d'Argent. On va expérimenter ce dernier dans ce montage. Le réactif de Tollens est un réactif spécifique des aldéhydes. Il ne réagit pas avec les cétones. Quelques rares composés peuvent également réagir. C'est le cas du monoxyde de carbone ou du dihydrogène. En effet, ce réactif met en évidence les propriétés réductrices des aldéhydes, donc d'autres réducteurs peuvent interférer. Le réactif de Tollens est obtenu par action de l'ammoniaque sur le nitrate d'argent.

Matériel et produits : aldéhyde : benzaldéhyde ; cétone : acétone ; deux tubes à essais très propre ; le réactif de Tollens fraîchement préparé ; un bain marie maintenu à une température d'environ 60 °C.

Préparation du réactif de Tollens : A 5 mL d'une solution environ 0,1 mol/L de nitrate d'argent, ajouter goutte à goutte une solution concentrée d'ammoniaque. Un précipité

marron d'hydroxyde d'argent apparaît dès les premières gouttes. Un léger excès fait ensuite disparaître ce précipité en le déplaçant à l'état de complexe soluble. Le réactif est prêt.

Mode opératoire : Mettre environ 4 mL de réactif au fond de chaque tube. Rajouter dans le premier tube, 1 mL d'aldéhydes et dans le second tube, 1 mL de cétone. Plonger ensuite sans agiter les tubes dans le bain marie chauffé. Un miroir d'argent se forme progressivement sur les parois du premier tube mais rien ne se passe dans le second. On vient donc de caractériser la fonction aldéhyde.



Remarque : Cette méthode est utilisée pour argenter intérieurement les vases calorimétriques de Dewar, ainsi que les miroirs.

3.2 Propriétés oxydo-réductrices de la fonction carbonyle

3.2.1 Réduction du benzaldéhyde

La réduction d'un carbonyle par NaBH_4 se déroule en deux étapes : On obtient donc un alcool. Ici, nous allons nous intéresser au benzaldéhyde. En réduisant le benzaldéhyde avec du tétrahydroborure de sodium, on produit de l'alcool benzylique.

Matériel et produits : benzaldéhyde ; méthanol ; borohydrure de sodium dissous dans de la soude puis dilué avec de l'eau ; un tube à essai et du nitrate de sodium.

Mode opératoire : dans le tube à essai, verser environ 1 mL de benzaldéhyde puis 2 mL de méthanol. Ajouter goutte à goutte du NaBH_4 jusqu'à obtenir un trouble blanc persistant. Veiller à ce que la température n'augmente pas trop, la réaction est exothermique ! Agiter. Le trouble montre que l'alcool a été produit.

Caractérisation de l'alcool produit : On peut faire un test caractéristique des alcools : le test par du cérium IV. En effet, en ajoutant quelques gouttes du réactif au nitrate de

cérium, un complexe rouge-orangé se forme :

Pour utiliser le réactif, il faut d'abord le dilué : mettre 0,5 mL de réactif avec 3 mL d'eau. Ajouter ensuite, 4 à 5 gouttes de l'alcool. Comparer avec le réactif seul en tant que témoin (on peut faire le témoin avec une solution d'un alcool connu).

Nous avons, ici, étudier la réduction du benzaldéhyde. Mais cette espèce est dite intermédiaire, c'est à dire qu'elle peut être réduite ou oxydée. On va donc maintenant étudier l'oxydation des carbonylés à travers le benzaldéhyde.

3.2.2 Oxydation du benzaldéhyde

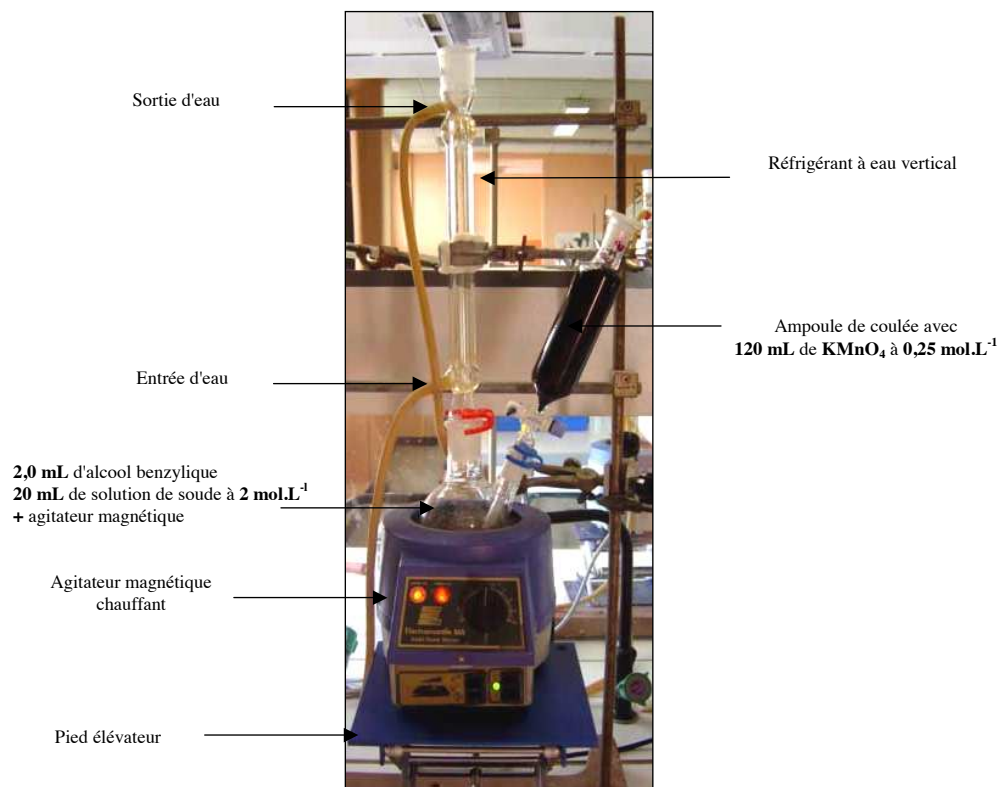
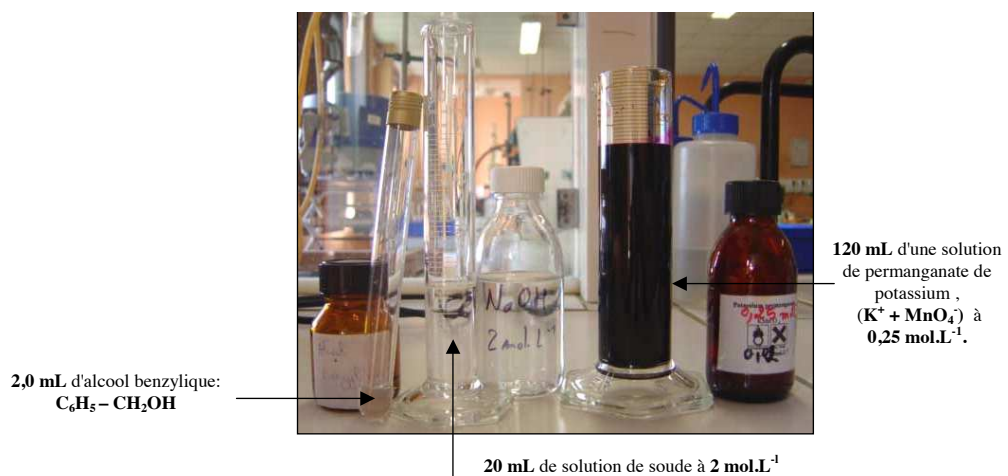
Biblio : "100 manipulations de chimie, organique et inorganique", Mesplède, p. 81

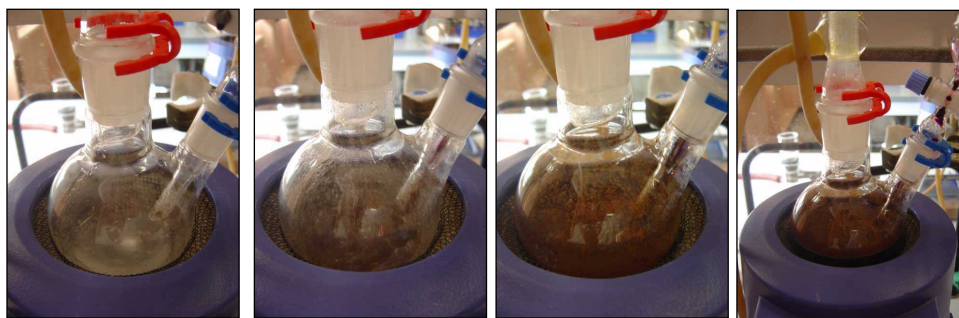
Matériel et réactif : 2 mL de benzaldéhyde (excès), 31,5 mL de permanganate de coulée, entonnoir, chauffe ballon, pince 3 doigts, pince plate, noix, réfrigérant à boules, valet, support élévateur, pierres ponce.

Mode opératoire : Dans le ballon bicol, porter à reflux le benzaldéhyde et l'acide sulfurique en présence de pierres ponce. Ensuite, ajouter goutte à goutte, le permanganate qui a été placé dans l'ampoule de coulée. Une fois l'addition terminée, le reflux est maintenu 10 min. Si tout le permanganate n'a pas réagi, on a persistance de la coloration rosée. Pour la supprimer, utiliser une solution de hydrogénosulfite de sodium qui va les neutraliser. Si un dépôt marron s'est formé au fond du ballon, le supprimer par une filtration chaude. Après avoir transvasé le contenu du ballon dans un bécher, laisser refroidir. Préférer la solution douce : filer d'eau froide et air ambiant au passage direct dans les glaçons. Le précipité s'obtiendra plus facilement. Pour séparer le précipité, réaliser une filtration sous Buchner. Rincer le solide avec des petites quantité d'eau jusqu'à obtenir un pH neutre (on aura ainsi supprimer toutes traces d'acide chlorhydrique).

Caractérisation du produit obtenu : Prendre le point de fusion du solide grâce au banc Kofler. Si ce précipité est de l'acide benzoïque, le point de fusion est proche de 122°C. Si la température trouvée est en dessous, le produit n'est sûrement pas pur ! Les impuretés faisant descendre la température de fusion.

Interprétation : Cette réaction est donc une réaction d'oxydoréduction entre le couple du permanganate et le couple du benzaldéhyde. Voici les demi-réactions et l'équation bilan de la réaction :



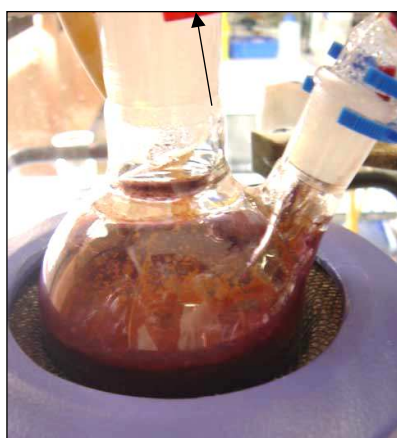


ébullition douce du mélange d'alcool benzylique et de solution de soude

Introduction du permanganate de potassium par l'ampoule de coulée au goutte à goutte

Formation du solide marron de dioxyde de manganèse

Fin d'introduction de KMnO_4 et ébullition douce pendant 20 min



Le mélange présente une teinte violacée due au permanganate de potassium en excès



Après ajout de quelques mL d'éthanol par l'ampoule de coulée, la colorée violette disparaît: les ions MnO_4^- en excès sont réduits par l'éthanol



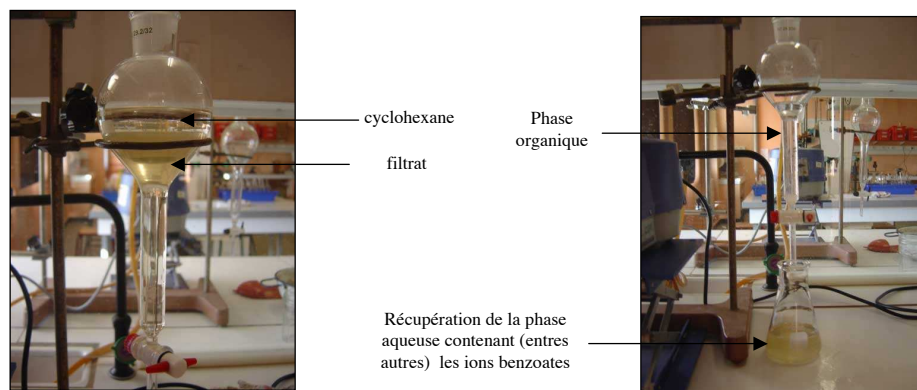
Filtration du mélange réactionnel sur filtre büchner



Le solide marron de dioxyde de manganèse reste sur le papier filtre.



Après seconde filtration sur filtre büchner



Récupération du filtrat dans une ampoule à décanter et ajout de 40 mL de cyclohexane



Filtrat placé dans un erlemeyer, le tout dans un bain d'eau glacée



Après ajout de quelques mL d'acide chlorhydrique concentré (5 mol.L^{-1}), l'acide benzoïque cristallise



Récupération de l'acide benzoïque après filtration sur büchner.



acide benzoïque après séchage à l'étuve



Pesée de l'acide benzoïque synthétisé



Etalonnage du banc Kofler avec de l'acide salicylique: $T_{\text{fus}} = 159 \text{ °C}$

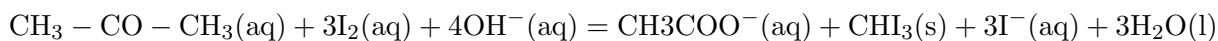
3.3 Labilité de l'hydrogène en α du carbonylé

3.3.1 Réaction haloforme

Matériel et réactifs : un tube à essai, 3 pipettes pasteur, une solution commerciale d'acétone, eau distillée, une solution de diiode dans du KI à 0,05 mol/L (obtenu en prenant 1 g de diiode + 2 g de KI + 10 mL d'eau), une solution de soude glaciale.

Mode opératoire : Dans un tube à essai, disposer 2 gouttes d'acétone puis diluer avec de l'eau (environ 2-3 mL). Ajouter ensuite quelques gouttes de diiode puis quelques gouttes de soude. Un précipité jaune apparaît : un précipité d'iodoforme (CHI_3).

Interprétation : L'acétone est transformé en iodoforme par action d'un excès de diiode en milieu basique ($\text{I}_2 = \text{IO}_3^- + \text{I}^-$) selon :



Le mécanisme complet de la réaction fait intervenir une triple substitution en alpha puis une oxydation en acide carboxylique.

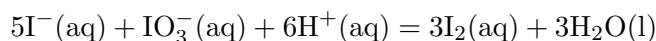


Remarque : Cette réaction est utilisée comme test caractéristique des cétones méthylées. Si le précipité apparaît, le test est positif, la solution testée contient une cétone méthylée.

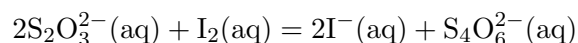
3.3.2 Application : dosage de l'acétone

Matériel et réactif : une burette graduée de 25 mL, un erlenmeyer, une pipette jaugée de 5 mL, une pipette jaugée de 50 mL, une solution d'acétone d'environ 0,1 mol/L, une solution de diiode de 0,05 mol/L, une solution de soude à 2,5 mol/L, acide sulfurique 0,1 mol/L, une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mol/L.

Mode opératoire : Préparer la réaction haloforme. Dans l'erlenmeyer, mettre 5 mL d'acétone puis 50 mL de diiode puis 5 mL de soude. TOUJOURS RESPECTER CET ORDRE POUR L'AJOUT DES REACTIFS. Le composé d'iodoforme se forme dès l'ajout de la soude. Pour avoir la réaction complète, placer l'eren à l'obscurité pendant 15 min. Ensuite, juste avant le début du dosage, on va régénérer le diiode qui n'a pas réagi (puisqu'il a été incorporé en excès). Pour cela, on va ajouter de l'acide sulfurique jusqu'à un pH acide. La solution devient marron couleur caractéristique du diiode.



Le dosage va donc consister à doser cet excès pour revenir à la concentration initiale de l'acétone. On titre donc le diiode restant par les ions thiosulfates ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) :



On peut donc calculer la concentration de l'acétone du départ.

Remarque : Pour repérer, l'équivalence, on peut utiliser de l'empois d'amidon mais il n'est pas nécessaire. De plus, il faut le rajouter quand on commence à voir le changement de couleur. Si on le met dès le départ du dosage, on obtiendra une purée pas très commode.

3.4 Conclusion

Les aldéhydes et les cétones se rencontrent souvent à l'état naturel. Ces composés carbonylés sont souvent des molécules odorantes qui interviennent dans les goûts et les arômes de beaucoup d'aliments, ils interviennent dans le mécanisme biochimique d'enzymes. Dans l'industrie, aldéhydes et cétones sont utilisés comme réactifs ou solvants lors des synthèses. C'est pour ces raisons que cette liaison est très importante en chimie organique. Nous avons essayé ici de présenter cette fonction, au travers différentes expériences montrant la nécessité de définir deux classes de composés, les aldéhydes et les cétones.

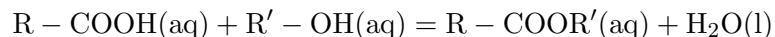
Chapitre 4

M4 : Esters

Introduction L'estérification a été étudiée pour la première fois en 1861 par Berthelot et Armand Péan de Saint- Gilles. Ils ont montré que la réaction d'estérification s'accompagnait de la réaction inverse : l'hydrolyse de l'ester. Il s'agit donc d'une réaction équilibrée. Les esters (comme l'acétate d'isoamyle) sont des espèces chimiques qui se caractérisent souvent par une odeur fruitée. Ils sont présents dans les fruits, entrent dans la composition d'huiles essentielles. Leur synthèse est meilleur marché que leur extraction. De ce fait, ils sont utilisés dans la fabrication de parfums (pour shampoings, savons, déodorants...), d'arômes alimentaires (yaourts, yaourts liquides, sauces diverses...) Certains esters sont également des constituants de phéromones d'insectes (Ex. : l'acétate d'isoamyle chez l'abeille).

La fonction ester est $R - COOR'$. La réaction d'estérification présente 3 caractéristiques principales : elle est lente, limitée (à cause de sa réaction inverse), athermique (ne dégage ni absorbe de chaleur). La réaction inverse s'appelle l'hydrolyse. La réaction de saponification est la réaction à la base de la fabrication des savons et lessives. Elle consiste en la réaction d'un corps gras avec de la soude concentrée.

Un ester résulte de la réaction entre un acide organique et un alcool selon l'équilibre suivant :



L'équilibre est atteint plus rapidement par chauffage et par l'utilisation d'acide sulfurique comme catalyseur. L'élévation de température ne modifie pas la composition de l'équilibre car les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont athermiques. Le rendement de l'estérification dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique mis en jeu, mais dépend nettement de la classe de l'alcool utilisé. On peut améliorer le rendement de l'estérification de plusieurs façons :

- En introduisant l'un des réactifs en excès,
- Par extraction de l'ester ou de l'eau formée,
- En utilisant un anhydride d'acide ou un chlorure d'acyle (réaction totale et exothermique).

Une application industrielle importante des esters lorsque ceux-ci sont à longues chaînes carbonées (ester d'acides gras ex. : triglycérides) est la fabrication de savons.

4.1 Facteurs influençant la réaction d'estérification

Matériel et produits : 4 tubes à essai, bain marie 60°C, solution d'acide acétique CH₃COOH, solution d'éthanol C₂H₅OH, solution d'acide sulfurique H₂O concentrée, saumure (NaCl saturée), solution de diode I₂.

Tube 1 : 1mL CH₃COOH + 1mL C₂H₅OH + 1mL H₂O (à température ambiante).

Tube 2 : 1mL CH₃COOH + 1mL C₂H₅OH + 1mL H₂SO₄ (à température ambiante).

Tube 3 : 1mL CH₃COOH + 1mL C₂H₅OH + 1mL H₂O (bain marie à 60°)

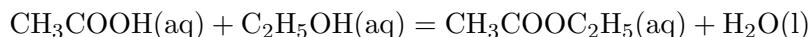
Tube 4 : 1mL CH₃COOH + 1mL C₂H₅OH + 1mL H₂SO₄ (bain marie à 60°).

On ajoute devant le jury la saumure de NaCl (relargage) et le diiode et on constate 2 phases dans les tubes 2 et 4 et 1 phase dans les tubes 1 et 3. On remarque également qu'il y a une plus grande quantité formée dans le tube 4. On remarque donc que la réaction n'est possible qu'en présence d'un catalyseur (H₂SO₄) et que la température augmente la vitesse de la réaction également. Pour avoir une assez grande quantité d'ester formé, il faut un catalyseur et une élévation de la température.

4.2 Estérification/hydrolyse, un équilibre

Matériel et produits : montage à reflux, pierres ponce, pH-mètre, électrode au calomel, électrode de verre, erlenmeyer, bécher, solution CH₃COOH, solution C₂H₅OH, solution H₂SO₄ concentrée.

On étudie la réaction suivante :



On utilise le montage à reflux suivant (on chauffe 30 minutes). On ajoute d'abord dans le ballon 5 mL d'acide sulfurique concentré, 3 pierres ponce, 12,8 g d'éthanol pur et 16,8 g d'acide éthanoïque pur.

On verse le contenu du ballon après la fin de la réaction dans une ampoule à décanter. On verse la phase aqueuse dans une fiole de 250 mL (que l'on complète avec de l'eau distillée). On prélève $V_a = 20$ mL de la solution contenue dans la fiole. Par pH-métrie, on dose l'acide acétique restant dans les 20 mL prélevés par une solution de soude à 1 mol/L. On obtient une courbe de pH-métrie avec deux sauts de pH, le premier (V_{e1}) concerne H_2SO_4 et le second (V_{e2}) concerne CH_3COOH . On peut alors calculer la concentration en CH_3COOH dans les 20 mL de prélèvement :

$$C_{CH_3COOH} = \frac{(V_{e1} - V_{e2})C_{NaOH}}{V_a}$$

Puis on peut calculer la quantité de CH_3COOH contenue dans la fiole :

$$n_{CH_3COOH} = C_{CH_3COOH}V_{fiole}$$

On peut déterminer le rendement de la réaction d'estérification :

$$\eta = \frac{n_0 - n_{CH_3COOH}}{n_0}$$

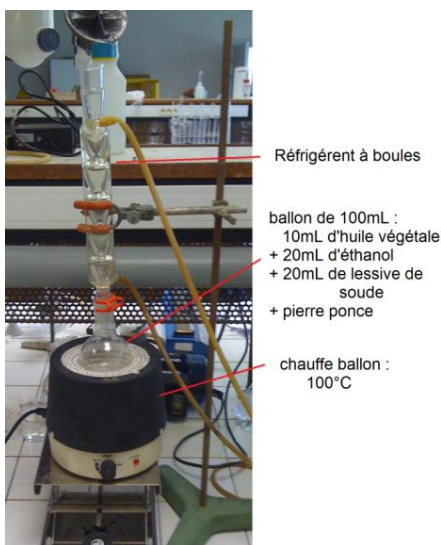
avec n_0 = quantité de CH_3COOH initialement dans le ballon.

On peut augmenter le rendement d'estérification, en mettant l'un des deux réactifs en excès, en utilisant un Dean-Stark (on enlève l'eau du milieu) ou en changeant l'un des deux réactifs.

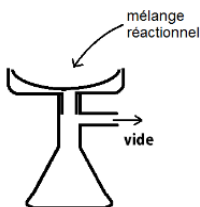
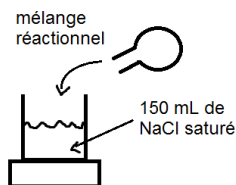
4.3 Synthèse d'un savon

Les huiles et les graisses font partie de notre vie quotidienne (cuisine, mécanique, ...). Malgré leur diversité ces substances ont une structure similaire : ce sont des triglycérides. Depuis l'antiquité, l'homme a découvert comment transformer ces substances en savon. La saponification (signifiant en latin fabrication de savon) est une réaction d'hydrolyse basique.

Dans cette expérience, on va faire réagir une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium avec de l'huile végétale. L'éthanol a pour but de rendre l'huile partiellement miscible afin de permettre à la réaction d'avoir lieu. Les pierres poncees ajoutées permettent d'agiter la solution quand celle-ci entre en ébullition. On chauffe à reflux pendant 45 minutes jusqu'à ce que la solution apparaisse homogène (l'huile restante est dissoute grâce au savon). On verse alors le mélange réactionnel dans 150 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Cette étape est appelée relargage : le sel ($RCOONa$) formé par la forme basique de l'acide carboxylique et les ions sodium est peu soluble dans l'eau. Si, en plus, l'eau contient des ions



sodium en grande quantité, cette solubilité diminue d'autant plus. On agite pour faciliter la précipitation et on place le mélange dans un bain de glace. Après cela, quand tout le savon a précipité, on le récupère en filtrant sur Büchner.



Pour terminer la synthèse, il faudrait par la suite sécher le savon en étuve. Celui-ci n'est pourtant pas utilisable par la suite. La soude en excès devrait être restée en phase aqueuse mais on ne peut pas garantir qu'il en reste une faible quantité dans le savon. On peut alors pratiquer quelques tests afin de qualifier le savon formé. On commence par dissoudre 1 g du savon dans 100 mL d'eau tiède. On verse ensuite dans trois tubes à essais 2 mL de la solution savonneuse.

Dans le premier on rajoute quelques gouttes de sel de Mohr à 1 mol/L. Un précipité vert se forme. Les ions carboxylate complexent avec de nombreux cations métalliques.

Dans le deuxième, on verse quelques gouttes d'acide sulfurique à 1 mol/L. Un précipité

blanc se forme. Il s'agit de l'acide carboxylique (passage sous sa forme acide).

Dans le troisième, on ajoute simplement de l'eau distillée avec une pissette violemment. On observe la formation d'une mousse mettant en évidence le pouvoir moussant du savon.

Les sels d'acides carboxyliques formés sont de longues chaînes carbonées. Ces chaînes sont apolaires et donc hydrophobes. A l'inverse leur tête ionique est hydrophile. En présence de substances peu solubles dans l'eau comme les graisses, celles-ci attirent à elle les queues hydrophobe pour former des structures en micelle très solubles grâce aux têtes hydrophiles en contact avec l'eau. Ces molécules sont aussi appelées tensioactifs car elles augmentent le pouvoir mouillant de l'eau en diminuant la tension superficielle.

4.4 Conclusion

Les réactions d'estérification et de saponification sont très importantes car elles permettent de synthétiser des produits d'usage courant. L'estérification permet de synthétiser les esters qui sont les principaux produits de base de l'industrie des parfums. La saponification est la réaction de base pour la préparation des savons et des lessives.

4.5 Questions

1) Rôle du réfrigérant.

Le montage est un montage dit à reflux, le réfrigérant permet la recondensation des vapeurs émanant du milieu réactionnel (vapeurs d'acide et vapeurs de l'ester formé). On évite ainsi la perte de produits.

2) Pourquoi refroidit-on le ballon avant l'ouverture ?

La trempe permet de ralentir considérablement la réaction chimique dans le ballon et également de pouvoir récupérer et manipuler le contenu du ballon en vue de réaliser l'extraction liquide/liquide de l'ester formé. Cette étape est habituellement réalisée toujours sous reflux pour les raisons indiquées en 1)

3) Certains protocoles préconisent de mettre l'acide acétique (ou l'alcool) est en excès ; pourquoi ?

L'excès d'acide acétique permet de déplacer l'équilibre d'estérification vers la formation de l'ester en faisant en sorte de consommer la totalité de l'alcool. C'est l'une des possibilités pour améliorer le rendement de la réaction.

4) A quoi sert la solution de NaCl ?

Il s'agit d'une solution ionique qui exploite le caractère hydrophobe des esters et leur quasi insolubilité dans les solutions aqueuses ioniques. On appelle cette opération : le relargage.

5) A quoi sert la solution d'hydrogénocarbonate ?

L'ajout d'hydrogencarbonate de sodium permet de former l'ion acétate dans le milieu et ainsi de débarrasser la phase organique des traces d'acide acétique encore présentes. On observe alors une effervescence due au dégagement de CO_2 . La réaction associée est la suivante :

6) A quoi sert Na_2SO_4 ou MgSO_4 ?

Il s'agit dans les deux cas de desséchants. Le but est d'éliminer au maximum les traces d'eau dans la phase organique.

7) A quoi servent les pierres ponce ?

Les pierres ponces servent au contrôle du chauffage et facilite l'homogénéisation de celui-ci.

8) Rôle de H_2SO_4 ?

H_2SO_4 sert de catalyseur. L'estérification se fait dans des conditions de catalyse acide.

9) Peut-on utiliser un autre acide que H_2SO_4 qui est à chaud un oxydant puissant qui risque de déshydrater l'alcool ou de le déshydrater ? On peut utiliser par exemple : HCl anhydre, ou l'acide phosphorique H_3PO_4 ou bien l'acide para-toluène sulfonique (APTS).

10) Donner le mécanisme d'estérification en milieu acide pour les alcools primaires et secondaires ?

11) La température et la pression ont-elles un effet sur le rendement ?

La réaction étant athermique, une variation de la température n'a aucune influence sur le rendement (loi expérimentale de Van't Hoff). De même, une variation de la pression n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre (tous les réactifs et produits sont des liquides, Loi expérimentale de Le Châtelier). Au mieux, une augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre d'estérification. On ne déplace pas l'équilibre, mais on l'atteint plus rapidement

12) La nature des réactifs a-t-elle un effet sur le rendement de la réaction ?

Le rendement dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé. Il dépend surtout de la classe de l'alcool utilisé : pour des réactifs introduits en quantités équimolaires, il est de 67 % avec un alcool primaire (méthanol par exemple), de 60 % avec un alcool secondaire (ex : isopropanol ou propan-2-ol) et de seulement 5% si l'alcool est tertiaire (ex : tertbutanol ou 2- methylpropan-2-ol).

Questions ouvrant sur des sujets connexes

13) Comment peut-on augmenter le rendement de la réaction ?

Un des réactifs (acide ou alcool, le moins cher en général) en excès, Extraire un des produits au fur et à mesure de sa formation :

-Si c'est l'ester alors : distillation fractionnée si sa température d'ébullition le permet,

-Si c'est l'eau alors : montage Dean-Stark.

Former un hétéroazéotrope avec l'eau et utiliser un montage d'entraînement à la vapeur ou hydrodistillation.

14) Comment se présente un montage Dean-Stark et quel en est le principe ?

L'appareil de Dean Stark est utilisé en synthèse organique pour extraire l'eau (ou parfois

d'autres liquides) du milieu réactionnel. Il est utilisé en association avec un réfrigérant à eau et un chauffe-ballon afin d'éliminer l'eau produite par une réaction chimique s'effectuant en chauffage à reflux. Deux types de dispositif Dean Stark existent, selon que la densité du solvant que l'on utilise est inférieure (montage de gauche) ou supérieure à celle de l'eau. Au cours de la réaction, les vapeurs contenant le solvant et l'espèce à extraire montent jusqu'au condenseur et, une fois liquéfiées, tombent dans le cylindre gradué. A l'intérieur de celui-ci les liquides non-miscibles se séparent en phases. Lorsque la phase supérieure (moins dense) atteint le niveau du bras, elle coule dans celui-ci et retourne dans le ballon réacteur, alors que la phase inférieure reste dans le cylindre. Lorsque cette phase inférieure atteint elle aussi le bras, elle pourrait elle aussi retourner dans le réacteur, il faut donc le vider (en ouvrant le robinet) autant que nécessaire. Ce dispositif est généralement utilisé pour la distillation azeotropique. Par exemple, pour éliminer l'eau produite par une réaction impliquant le toluène. Un mélange hétéroazeotropique de toluène et d'eau s'évapore du ballon, mais seul le toluène y retourne (étant de densité inférieure) puisqu'il flotte au dessus de l'eau qui elle s'accumule dans la burette. La méthode de Dean-Stark est souvent utilisée pour mesurer le taux d'humidité de produits tels que le pain dans l'industrie alimentaire. Ce dispositif peut cependant être utilisé dans des buts autres que la simple élimination de l'eau. Par exemple dans le cas de l'estérification du butanol avec de l'acide acétique catalysée par l'acide sulfurique. Les vapeurs contiennent 63 % d'ester, 24 % d'eau et 8 % d'alcool, et la phase organique recueillie contient 86 % d'ester, 11 % d'alcool et 2 % d'eau qui est réintroduite dans le milieu. La phase aqueuse est pure à 97 %. Dans ce cas, la vapeur est constituée de l'azeotrope eau/alcool qui entraîne l'ester. Un autre exemple est l'estérification de l'acide benzoïque et du butanol où l'ester produit est isolé dans la burette alors que le butanol, non-miscible avec l'ester, retourne dans le milieu réactionnel. Dans ce cas les vapeurs sont constituées de l'hétéroazeotrope butanol/benzoate de butyle. L'élimination de l'eau tout au long de ces réactions d'estérification déplace l'équilibre chimique en faveur de la formation d'ester.

15) Quelle(s) autre(s) classe(s) de réaction permettraient d'améliorer sensiblement le rendement de la réaction et pourquoi ?

Il s'agit des anhydrides d'acides et des chlorures d'acides. Dans les deux cas, la réaction d'estérification est totale et exothermique. Il n'y a donc pas formation d'équilibre chimique comme dans le cas d'une estérification par les acides carboxyliques. La réaction est cependant un peu plus délicate à contrôler industriellement et de plus les chlorures d'acides sont des réactifs plus coûteux que les acides. En revanche, en laboratoire, la réaction ne pose pas de problème particulier, pourvu qu'on n'oublie pas de refroidir le ballon réactionnel avec un cristalliseur de glace.

2° Montage à distillation

1) Rôle de la colonne vigreux ?

La colonne vigreux permet une distillation plus efficace des composés à séparer car elle

offre une surface de condensation plus importante. Les vapeurs distillées se condensent à différentes hauteurs en fonction des points d'ébullition de chaque composé. Les composés les plus volatils vont traverser la colonne et se recondenser dans le réfrigérant latéral.

2) Principe de la distillation fractionnée ?

Le but de la distillation fractionnée est de séparer les différents constituants d'un mélange de liquides miscibles, possédant des températures d'ébullition différentes (plus cette différence est grande, plus la distillation est facile). Pour cela, elle reprend la technique de distillation classique (colonne, thermomètre, réfrigérant, ...) et on ajoute au montage une colonne vigreux.

3) Comment savoir que la distillation est terminée ?

La température en tête de colonne reste constante tant que le composé ayant le point d'ébullition le plus bas distille. Si les substances distillées sont miscibles et forment un azéotrope, la température en tête de colonne est celle de l'azéotrope. La distillation est terminée lorsque la température en tête de colonne recommence à croître, signe que le composé d'intérêt qui distillait est entièrement passé.

4) Quelle propriété physique des réactifs et de produits est déterminante pour l'utilisation de ce type de montage ?

C'est la température d'ébullition. Il faut que celle du produit qui nous intéresse soit la plus basse de tous les réactifs et produits et que l'écart entre les points d'ébullition soit le plus important possible afin que le composé d'intérêt soit facilement séparé.

5) Qu'est-ce qu'un hétéroazéotrope ?

Lorsque les deux liquides (solutions non idéales) que l'on mélange ne sont pas miscibles, on forme un hétéroazéotrope et la composition de la vapeur lors de l'ébullition possède la composition de l'hétéroazéotrope. Ceci perdure jusqu'à épuisement d'un des deux composés.

6) Quelle(s) différence(s) faites-vous entre un azéotrope et un hétéroazéotrope ?

(Faire des schémas) L'un concerne les solutions miscibles non-idéales (azéotrope), alors que l'un est spécifique des solutions réelles non miscibles.

Questions ouvrant sur des sujets connexes

7) Quel est le principe de l'entraînement à la vapeur ?

L'entraînement à la vapeur est une technique basée sur l'existence d'un azéotrope de température d'ébullition inférieure aux points d'ébullition des deux composés purs pris séparément. Industriellement, l'opération s'effectue dans un alambic. Au laboratoire, on utilise un montage avec 2 ballons, l'un contient les substances (ou les matières premières aromatiques, feuilles, écorces, bois...) à extraire et l'autre contient de l'eau que l'on fait bouillir afin de produire de la vapeur qui va traverser le liquide contenu dans le second ballon et entraîner les composés les plus volatils. La vapeur détruit la structure des cellules végétales, libère les molécules contenues et entraîne les plus volatiles en les séparant du substrat cellulosique. La vapeur, chargée de l'essence de la matière première distillée, se condense dans

le serpentin de l'alambic (ou dans un condenseur) avant d'être récupérée dans un essencier (vase de décantation pour les huiles essentielles). Les parties insolubles dans l'eau de condensation sont décantées pour donner l'huile essentielle (surnageant). La partie contenant les composés hydrosoluble est appelée eau de distillation (ou hydrolat). On recueille alors un mélange de composition défini de ces deux produits. En parfumerie, des vocables spécifiques sont donnés aux parties qui distillent selon leur ordre de passage, on recueille dans l'ordre d'abord un hydrolat dit note de tête, puis un hydrolat dit note de coeur et enfin une note de queue.

L'entraînement à la vapeur est applicable aux composés peu ou pas solubles dans l'eau.

8) Quel autre mode d'extraction peut-être utilisé pour les composés (ou matières premières) fragiles vis-à-vis de la température que l'industrie des arômes et parfums utilise couramment ?

Toutes les matières premières aromatiques naturelles ne peuvent pas fournir une huile essentielle par le procédé d'entraînement à la vapeur. C'est le cas par exemple des fleurs de Jasmin car les composés formant son parfum sont en grande partie détruits par hydrolyse à la température d'ébullition de l'eau (et même en dessous). Dans ce cas, on préfère utiliser des procédés d'extraction aux solvants volatils. Au 19^{me} et jusqu'au milieu du 20^{me} siècle, on utilisait une méthode par contact avec des corps gras appelée enfleurage remplacée depuis par l'extraction par solvant. (La fleur de jasmin, le rosier cent-feuilles, la violette, la fleur d'oranger et la cassie étaient traités par enfleurage).

Chapitre 5

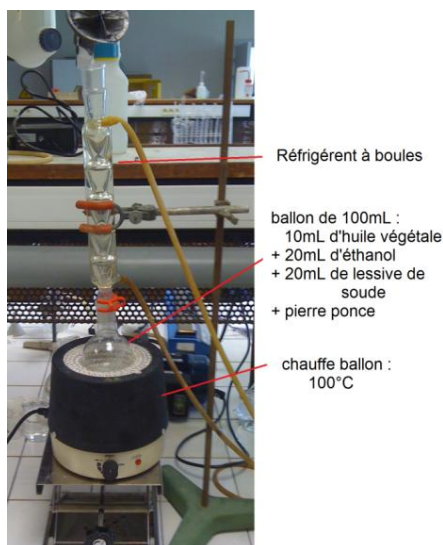
M5 : Synthèse en chimie organique

Introduction Une synthèse chimique est un enchaînement de réactions chimiques mis en œuvre pour l'obtention d'un ou plusieurs produits finaux. Ce processus en chimie va permettre de créer des produits nouveaux à partir de produits de bases très accessibles mais aussi de copier des molécules que l'on trouve dans la nature en quantités insuffisantes ou dont l'exploitation est chère, non-écologique, polluante, etc ... Nous verrons, au cours de ce montage, trois exemples de synthèses de produits courants ou que nous utilisons fréquemment en chimie.

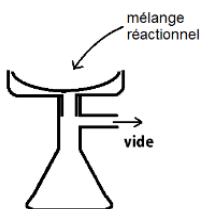
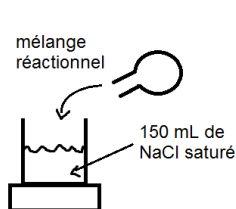
5.1 Synthèse d'un savon

Les huiles et les graisses font partie de notre vie quotidienne (cuisine, mécanique, ...). Malgré leur diversité ces substances ont une structure similaire : ce sont des triglycérides. Depuis l'antiquité, l'homme a découvert comment transformer ces substances en savon. La saponification (signifiant en latin fabrication de savon) est une réaction d'hydrolyse basique.

Dans cette expérience, on va faire réagir une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium avec de l'huile végétale. L'éthanol a pour but de rendre l'huile partiellement miscible afin de permettre à la réaction d'avoir lieu. Les pierres poncees ajoutées permettent d'agiter la solution quand celle-ci entre en ébullition. On chauffe à reflux pendant 45 minutes jusqu'à ce que la solution apparaisse homogène (l'huile restante est dissoute grâce au savon). On verse alors le mélange réactionnel dans 150 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Cette étape est appelée relargage : le sel (RCOONa) formé par la forme basique de l'acide carboxylique et les ions sodium est peu soluble dans l'eau. Si, en plus, l'eau contient des ions



sodium en grande quantité, cette solubilité diminue d'autant plus. On agite pour faciliter la précipitation et on place le mélange dans un bain de glace. Après cela, quand tout le savon a précipité, on le récupère en filtrant sur Büchner.



Pour terminer la synthèse, il faudrait par la suite sécher le savon en étuve. Celui-ci n'est pourtant pas utilisable par la suite. La soude en excès devrait être restée en phase aqueuse mais on ne peut pas garantir qu'il en reste une faible quantité dans le savon. On peut alors pratiquer quelques tests afin de qualifier le savon formé. On commence par dissoudre 1 g du savon dans 100 mL d'eau tiède. On verse ensuite dans trois tubes à essais 2 mL de la solution savonneuse.

Dans le premier, on rajoute quelques gouttes de sel de Mohr à 1 mol/L. Un précipité vert se forme. Les ions carboxylate complexent avec de nombreux cations métalliques.

Dans le deuxième, on verse quelques gouttes d'acide sulfurique à 1 mol/L. Un précipité

blanc se forme. Il s'agit de l'acide carboxylique (passage sous sa forme acide).

Dans le troisième, on ajoute simplement de l'eau distillée avec une pissette violemment. On observe la formation d'une mousse mettant en évidence le pouvoir moussant du savon.

Les sels d'acides carboxyliques formés sont de longues chaînes carbonées. Ces chaînes sont apolaires et donc hydrophobes. A l'inverse leur tête ionique est hydrophile. En présence de substances peu solubles dans l'eau comme les graisses, celles-ci attirent à elle les queues hydrophobe pour former des structures en micelle très solubles grâce aux têtes hydrophiles en contact avec l'eau. Ces molécules sont aussi appelées tensioactifs car elles augmentent le pouvoir mouillant de l'eau en diminuant la tension superficielle.

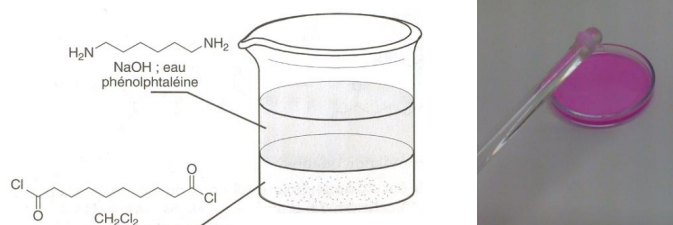
5.2 Synthèse du nylon

Les polymères sont des macromolécules possédant un motif de taille largement inférieure, le monomère, qui se répète un grand nombre de fois. Les réactions de polymérisations se divisent en deux catégories. La première est la polyaddition. Elle est caractérisée par un polymère fruit d'additions successives de monomères sur une chaîne s'allongeant au fur et à mesure. Une telle réaction nécessite l'activation du premier monomère pour former un site réactif (carbanion, carbocation ou radical). L'addition se fait alors sur ce site déplaçant le site réactif. A chaque addition, le site réactif reste en bout de chaîne. Le produit servant à l'activation est donc introduit en très faible quantité (ex : AIBN pour produire des radicaux dans le cas de la synthèse du polystyrène). Le second cas est une polycondensation. Elle se déroule par étapes successives d'addition et d'élimination. Le monomère n'est pas une molécule introduite mais le fruit d'une réaction. On étudie la formation du nylon-6,10. Il est qualifié ainsi car il est préparé à partir d'une diamine possédant 6 atomes de carbone et d'un dichlorure d'acide en possédant 10. On dispose de deux solutions :

- Une solution aqueuse basique (contenant de la soude) à 5% de diaminohexane
- Une solution de chlorure de sebacoyl à 5% dans le cyclohexane

Dans une petite de Pétri, on verse quelques millilitre de la solution organique (plus dense). On doit avoir une couche suffisante dans la boîte. On peut rajouter quelques gouttes de phénolphthaléine pour colorer la solution et bien distinguer le nylon une fois formé. On verse ensuite tout doucement une couche similaire de la solution aqueuse. Les deux solutions ne sont pas miscibles. Ceci permet à la réaction d'avoir lieu strictement à l'interface entre les deux. A l'aide d'une baguette,

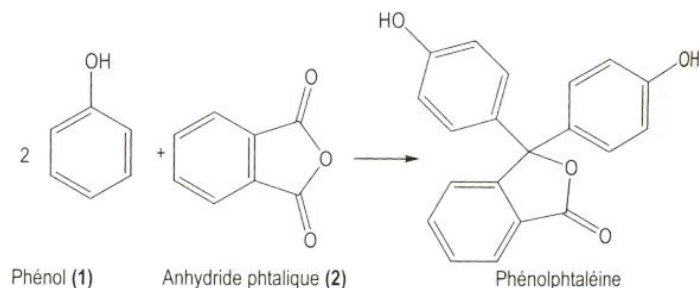
Le nylon-6,6 a été la première fibre synthétique découverte en 1937. Le fil obtenu présente une grande résistance à la traction. On doit cela à la formation de liaisons hydrogènes tout le long des macromolécules. Le nylon a permis l'élaboration de parachutes plus résistants mais est surtout connu pour les bas. Dans chaque cas, le nylon a permis de remplacer la soie plus fragile mais surtout beaucoup plus chère.



5.3 Synthèse de la phénolphtaléine

Biblio :La chimie expérimentale : chimie organique et minérale, J-F. Le Maréchal 100 manipulations de chimie organique et inorganique, J. Mesplède

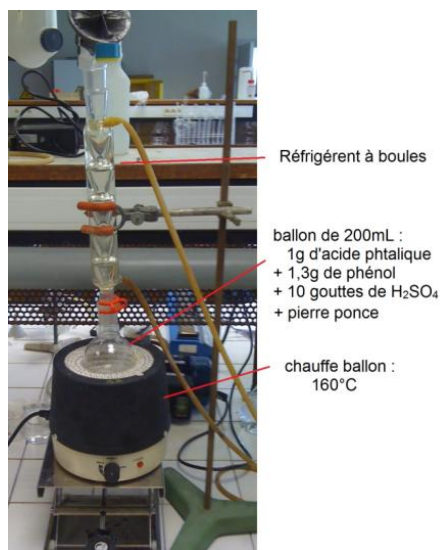
On a déjà utilisé plusieurs fois la phénolphtaléine en TP. Il s'agit d'un indicateur coloré utilisé pour des dosages acido-basiques. La phénolphtaléine forme un couple acide/base dont les deux formes ont une coloration différente : la forme basique est rose alors que la forme acide est incolore.



On peut synthétiser la phénolphtaléine à partir de phénol et d'anhydride phtalique qui sont des produits courants (obtenus par craquage du pétrole).

La synthèse nécessite de chauffer les réactifs à reflux à 160°C pendant 3 minutes. Les réactifs sont introduits dans des proportions proches de la stœchiométrie : $1,38 \cdot 10^{-2}$ mol de phénol pour $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide phtalique.

Une fois le chauffage terminé on a une solution rouge vive. On y ajoute lentement 15mL d'eau distillée par le haut du réfrigérant. Afin de récupérer la phénolphtaléine solide, on place le ballon dans un bain d'eau glacée en agitant vigoureusement. Ceci permet de diminuer la solubilité de la phénolphtaléine qui précipite dans le ballon. Cette étape prend de



10 à 20 minutes. On peut ensuite filtrer sur Buchner et faire sécher le solide. Pour mettre en évidence les propriétés de la phénolphtaléine, on peut en dissoudre un peu dans de l'éthanol (dans lequel elle est soluble en faible quantité). Si on n'a pas eu le temps d'achever la précipitation, on peut aussi verser quelques gouttes du mélange réactionnel dans de l'éthanol. Dans deux tubes à essai on verse une solution de soude à 1 mol/L d'une part et d'acide chlorhydrique à 1 mol/L d'autre part. Quand on verse quelques gouttes de la solution dans les deux tubes, celui de soude se colore en rose et celui d'acide chlorhydrique reste incolore. La coloration rose est attribuée aux électrons libres faisant partie de liaisons conjuguées dans la molécule. La forme basique amène une charge pouvant se déplacer.

5.4 Conclusion

Les synthèses sont l'application même des connaissances de chimie organique. Le but initial du chimiste est de produire des molécules dont les propriétés sont recherchées (médecine, cuisine, combustibles, ...). Elaborer une synthèse nécessite de connaître les mécanismes réactionnels mais aussi de savoir choisir le matériel approprié. On a mis ici en application les techniques de chauffage à reflux, de filtration, de relargage. On pourrait citer de nombreux autres montages qui pourraient être utilisés au cours d'une synthèse comme la chromatographie sur colonne (pour séparer deux produits obtenus), la distillation fractionnée, ... Certaines synthèses utilisent des produits de base très simples et comportent de nombreuses étapes. Mais dans la plupart des cas, on recherche des produits naturels de structure proche

de celle désirée. C'est le cas par exemple du paclitaxel agissant contre le cancer et dont la synthèse débute à partir d'une molécule extraite des feuilles d'if.

Chapitre 6

M6 : Séparation, purification et caractérisation en chimie organique

Introduction La synthèse en chimie (organique le plus souvent) a pour but de fabriquer ou de dupliquer des produits que la nature soit qui n'existe pas soit qui le produit en de trop faibles quantités. Pendant ces synthèses on se retrouve avec des impuretés, des réactions parasites ou encore le bon produit mais enfouie sous le solvant et les impuretés. C'est pour cela que les chimistes ont cherché des techniques de purifications, de séparation et de caractérisation pour extraire et reconnaître un produit pur. Les réalisations de synthèses ou l'extraction d'un composé provenant d'une substance naturelle comportent généralement plusieurs étapes. Il est fréquent de devoir isoler le produit parce que celui-ci se trouve mélangé à d'autres composés non désirés, on utilise alors une technique dite de séparation. Afin d'éliminer les impuretés, on effectue une purification du produit puis on le caractérise pour vérifier qu'il s'agit bien du composé souhaité. A chaque étape, plusieurs méthodes s'offrent à nous et le choix de l'une d'entre elles est guidé par la connaissance des propriétés physico-chimiques du produit à recueillir. On ne s'intéressera ici qu'à des montages de chimie organique.

6.1 Technique de séparation

6.1.1 Séparation d'un mélange de solides

Matériel : boîte de Pétri, aimant, limaille de fer, sable.



Toute la limaille de fer vient se coller à la feuille sous l'effet du champ magnétique de l'aimant, se séparant ainsi du sable.

6.1.2 Séparation liquide-liquide

Matériel et produits : acide benzoïque, alcool benzilique, erlenmeyer, soude concentrée, bécher, ampoule à décanter.

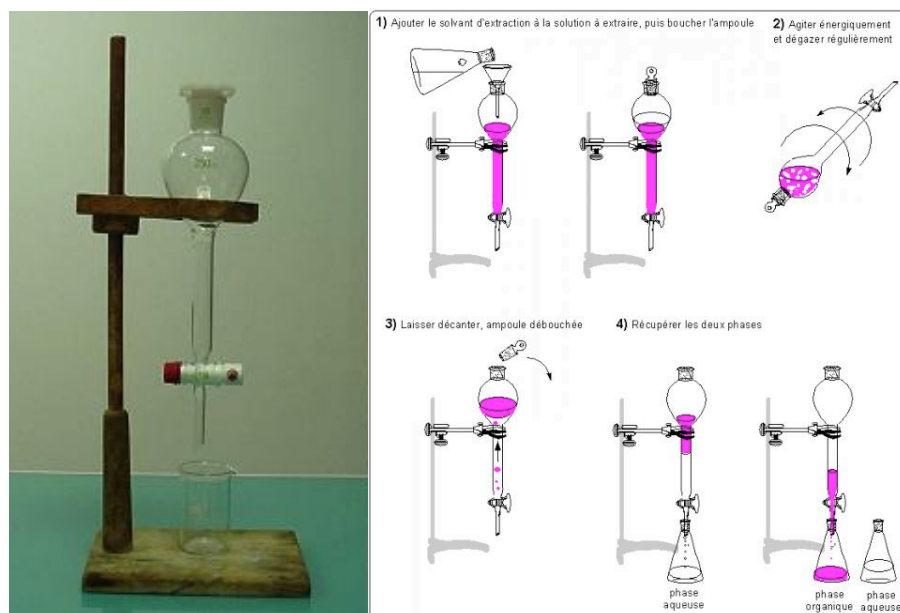
On prépare le mélange simulant l'équilibre de la réaction de Cannizzaro (2 réactions d'oxydoréduction avec le benzaldéhyde qui est oxydant et réducteur).

Les aldéhydes dépourvus d'hydrogène en alpha (non énolisables) se dismutent en présence d'une base forte. De telles réactions n'ont pas lieu avec des aldéhydes ayant un hydrogène en alpha, car la condensation aldolique, catalysée par les bases, se fait beaucoup plus rapidement. Le but de la manipulation est de séparer l'acide benzoïque.

Manipulation : mélanger dans de l'éther diéthylique :

1 g d'acide benzoïque 1 mL d'alcool benzylique 8 mL de NaOH à 1 mol/L

Exploitation : La soude sert à transformer l'acide benzoïque en benzoate de sodium. Le benzoate de sodium étant la seule entité du mélange soluble dans l'eau nous effectuons donc son extraction simplement en récupérant la phase aqueuse. Pour l'extraire, on va utiliser le fait que les 2 liquides sont dans 2 phases différentes et que ces 2 phases n'ont pas la même densité. On effectue donc une extraction liquide-liquide à l'aide d'une ampoule à décanter. (densité de l'éther : 0,7) On récupère la phase aqueuse, puis on lave la phase organique avec de l'eau (20 mL), et on récupère à nouveau les phases aqueuses.



L'extraction liquide-liquide est un procédé physique permettant la récupération ou la purification d'un composé en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides. Soit un composé, appelé soluté, dissout dans un liquide, l'éluant, l'ensemble formant un brut, et un tiers produit le solvant. Le solvant dissout le soluté mais non l'éluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles (comme l'huile et l'eau). En mélangeant au brut du solvant, on obtient un système instable qui se sépare en deux phases, dans lesquelles le soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre. (Phénomène du partage). Après équilibration de l'ensemble, on peut, par une décantation, séparer les deux phases : l'extrait (riche en solvant) et le raffinat (riche en éluant). Si le solvant a judicieusement été choisi, on peut le séparer facilement du soluté, et obtenir ce dernier pur. Généralement, il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération. L'opération s'effectue dans une ampoule à décanter, le volume de celle-ci doit être égal à 2 ou 3 fois le volume à extraire. Elle se compose, d'une boule de verre dotée d'un bouchon rodé à un pôle et à l'autre, d'une tige droite large terminée par un robinet avec une tubulure relativement longue. Les volumes disponibles vont de quelques litres à quelques millilitres. La partie sphérique assure un bon mélange des composés liquides, la partie droite permet, après décantation, une séparation relativement fine des différentes phases.

De façon simplifiée, l'extraction se déroule comme suit.

- 1° Ajouter le solvant pur au brut dans l'ampoule (utiliser un entonnoir).
- 2° Agiter et équilibrer les pressions interne et externe.
- 3° Laisser décanter.

4° Séparer les deux phases dans des erlens différents.

6.1.3 Séparation solide-liquide

Matériel : mélange précédent, filtre Büchner, béchers.

Manipulation : On fait précipiter le benzoate de sodium en acide benzoïque en ajoutant HCl (6 mol/L) dans un bain de glace. On contrôle le pH (il doit être inférieur au pK_a).

Exploitation : L'acide benzoïque est insoluble dans l'eau, il précipite et donne un solide blanc qu'il est facile de filtrer sur büchner pour le séparer de la phase liquide.

Remarque : Garder un peu d'acide et faire chromatographie et T_{fusion} pendant qu'on attend l'ébullition du .

6.2 Purification par recristallisation de l'acide benzoïque

Matériel : mélange précédent, filtre Büchner, montage à reflux, béchers, filtre plissé, entonnoir.

Manipulation : recristallisation de l'acide benzoïque (1 g) dans l'eau (environ 25 mL).

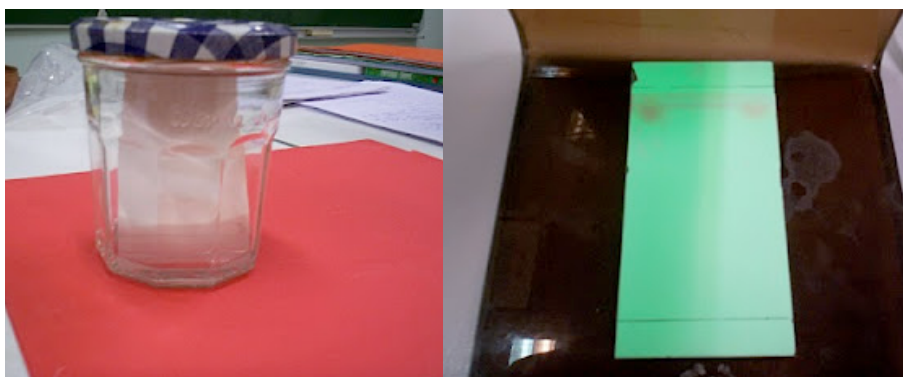
La recristallisation basée sur la différence de solubilité d'un soluté (acide) dans un solvant (eau) à chaud et à froid. On supprime les impuretés insolubles à chaud, on récupère l'acide en solution à chaud donc on filtre sur filtre plissé. Après recristallisation, on élimine les impuretés solubles à froid donc on filtre sur Büchner.



6.3 Caractérisation

6.3.1 Chromatographie sur couche mince

Matériel : mélange précédent, acide benzoïque pur, isolé, alcool benzilique, cyclohexane, acétone, cuve à CCM, couche mince de silice.



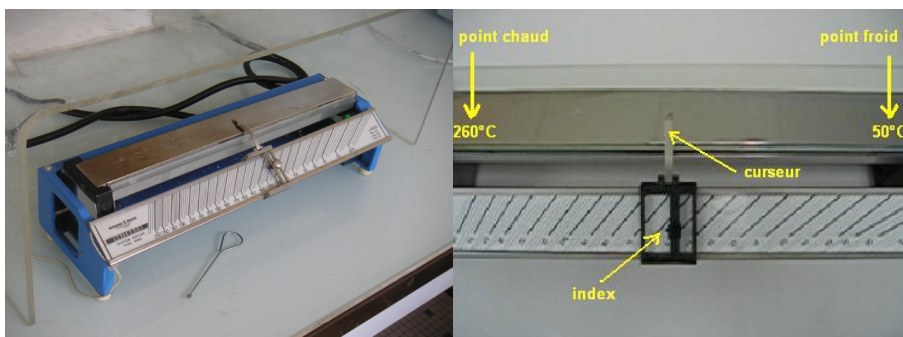
On révèle sous une lampe à U.V. et on calcul pour chaque tache, le rapport frontal, défini par :

$$R = \frac{d}{D}$$

d est la distance parcourue par la tache et D est la distance parcourue par l'éluant.

6.3.2 Température de fusion

Matériel : acide benzoïque isolé, banc Köfler



On mesure au banc Köfler de la température de fusion de l'acide benzoïque (T_f table = 122°C).

6.4 Conclusion

La liste est non exhaustive. Ces techniques sont basées sur les différences de propriétés physiques ou chimiques des constituants : densité, polarité... On s'est seulement intéressés ici à des techniques de séparation et de purification en chimie organique. Il existe néanmoins des méthodes de séparation en chimie inorganique (précipitation sélective de cations) mais aussi des méthodes de purification (purification du cuivre par électrolyse).

M7 : Grandeurs thermodynamiques caractéristiques de réactions chimiques

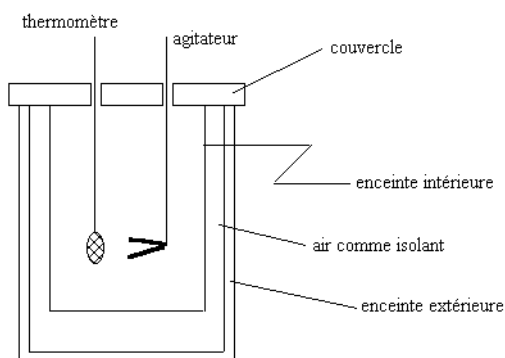
Introduction La thermodynamique est la science qui nous permet de rendre compte de la faisabilité ou non d'une réaction chimique. Elle nous permet de rendre compte des échanges énergétiques d'un système. Lors d'une réaction chimique, on quantifie la faisabilité de la réaction par une constante appelée constante d'équilibre reliée à la thermodynamique par la relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$. Ces constantes peuvent être déterminées en partie par calorimétrie.

Tout d'abord la thermodynamique est l'étude de la chaleur (calorimétrie développée sur Marseille) et des systèmes à l'équilibre. Les scientifiques ont donc été amenés à introduire des grandeurs thermodynamiques. Lavoisier est un des pionniers en la matière il a essayé de définir la notion de chaleur, ce n'était pas une définition correcte mais l'idée était là. La thermodynamique a connue son explosion au XIXème siècle lors du développement de l'industrie et des machines (cycles de Carnot). Cette fois-ci il a fallu établir des lois entre les grandeurs thermodynamiques, ce qui conduisit aux principes connus actuellement : Le 1er principe : l'énergie se conserve dans l'univers (U). " Rien ne se perd, rien ne se gagne, tout se transforme" (Lavoisier). Le 2nd principe : l'entropie ne peut augmenter spontanément (S) entropie vient du grec " thalpien" qui signifie chauffer. Or, pour compléter ces grandeurs dans les lois, les chercheurs en ont introduit d'autres dont : l'enthalpie H , l'enthalpie libre de Gibbs G , les grandeurs de réactions K_a , K_s .

7.1 Détermination d'une enthalpie de réaction

La calorimétrie est science qui s'occupe des mesures des quantités de chaleur. Elle repose sur le principe de l'égalité des échanges de chaleur : lorsque deux corps n'échange que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée par l'un est égale à celle perdue par l'autre (en valeur absolue). Un calorimètre encore appelé vase Dewar du nom de son inventeur écossais est constitué de 2 parois argentées intérieurement et entre lesquels on a fait le vide. Pour faire des mesures de constantes on doit étalonner le calorimètre en déterminant la capacité calorifique du calorimètre.

Matériel : calorimètre, eau froide, agitateur magnétique chauffant, pastilles de soude, thermomètre.



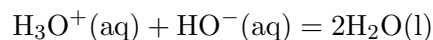
On peut déterminer la capacité calorifique (valeur en eau) du calorimètre de différentes façons mais la plus précise est la suivante : On introduit une masse M_f d'eau froide dans le calorimètre. On met la sonde de température à l'intérieur et on attend l'équilibre thermodynamique. On relève la température appelée T_i . On met de l'eau à chauffer jusqu'à environ 40°C . On mesure la température T_c et on pèse la masse d'eau chaude M_c que l'on introduit dans le calorimètre. On attend l'équilibre thermodynamique et on relève la température finale T_f .

On met ensuite 50 g d'eau pesés précisément dans le calorimètre et 4 g de pastilles de soude. On place le thermomètre dans le calorimètre et on mesure T_i après 5 bonnes minutes d'agitation.

$$\Delta_r H^\circ = \frac{m_{tot} C_{eau} (T_i - T_f)}{n_{\text{HO}^-}}$$

On s'abstiendra de faire un calcul d'erreur trop délicat à mettre en oeuvre et on comparera seulement la valeur à celle des tables.

Protocole : on a établi la capacité calorifique du calorimètre pour 200 mL de liquide, il faut donc garder ce même volume. Ainsi on va étudier la réaction entre l'acide chlorhydrique 1 mol/L et la soude 1 mol/L pour avoir des quantités stoechiométriques et à ne pas calculer le réactif limitant. On prendra la précaution de diluer les deux réactifs dans de l'eau. Ainsi, on met dans le calorimètre : 50 mL de soude, 50 mL d'acide et 100 mL d'eau à température ambiante. On mélange le tout en agitant ; et on relève la température finale. Ainsi on a obtenu un écart de température que l'on note T . Donc la réaction étudiée est l'autoprotolyse de l'eau :



Expérimentalement on a mesuré $\Delta T = 3^\circ\text{C}$.

$$Q = (m_{\text{solution}} \cdot C_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) \cdot \Delta T$$

$Q = 2910 \text{ J}$. Q étant positif, la réaction est exothermique. $\Delta_r H^\circ = -Q/n$

$$\Delta_r H^\circ = -58.2 \text{ kJ/mol.}$$

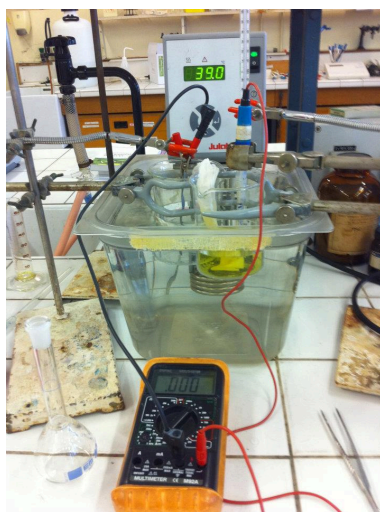
Les tables donnent une enthalpie de -56 kJ/mol . On en est très proche mais ce résultat pourrait être amélioré en prenant un calorimètre bien isolé et en prenant les véritables masses de produits et non assimiler 1 kg à 1 L pour tout liquide. On peut donc s'investir dans un calcul d'incertitude :

$$\Delta(\Delta_r H^\circ) = -6.2 \text{ kJ/mol.}$$

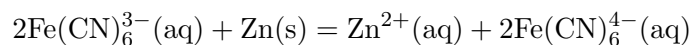
Notre valeur est donc bien dans le domaine d'incertitudes.

7.2 Détermination de l'entropie standard d'une réaction redox ?

Dans un bain thermostaté on introduit 2 béchers de 100 mL (on les maintient à quelques cm du fond à l'aide de pinces). On les relie par un pont salin (papier filtre imbibé de KNO_3). Dans le premier bécher on place 100 mL d'une solution de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ à 0,1 mol/L, avec une électrode de Zinc (de grande surface). Dans le second on place 50 mL d'une solution d'hexacyanoferrate III ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) 0,1 mol/L et 50 mL d'une solution d'hexacyanoferrate II ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) 0,1 mol/L avec une électrode de platine (ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique 1 mol/L).



On mesure la température dans les béchers et la fem. On augmente petit à petit la température de l'eau (et donc des solutions des béchers). Quand la nouvelle température est stabilisée on mesure à nouveau la fem. On recommence cette manip plusieurs fois entre 20 et 45°C. Interprétation : l'électrode de platine est le pôle + . L'équation de la réaction mise en jeu est :



2 mol d'électrons sont échangées pour une 1 mole de Zinc. La fem mesurée s'exprime en fonction des potentiels redox mis en jeu :

$$\Delta E = E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} + \frac{T\Delta_r S}{n\mathcal{F}}$$

Lorsque l'on trace $\Delta_r E = f(T)$, on trouve une droite de pente $\frac{\Delta_r S}{n\mathcal{F}}$.

Conclusion : L'entropie de réaction est la grandeur qui mesure le gain d'ordre. Or dans une réaction on gagne le $n\mathcal{F}$ plus souvent du désordre donc.

7.3 Mesure d'une grandeur liée à la solubilité : le K_s

Matériel et produits : électrode d'argent, électrode au calomel saturée en KCl, 1 bécher, un potentiomètre, solution de KCl à 0,1 mol/L, solution de nitrate d'argent à 0,05 mol/L.

Principe : La réponse d'une électrode en argent dépend de l'activité en ions argent dans la solution dans laquelle plonge l'électrode, en accord avec la relation de Nernst :

$$E = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06 \log [Ag^+]$$

or en présence d'ions Cl^- , il y a formation de chlorure d'argent, sel peu soluble donnant lieu à l'équilibre de dissociation :

$$K_s = [Ag^+] [Cl^-]$$

Le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E = E^\circ + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [Cl^-]$$

Manipulation : mettre dans un bécher 10 mL d'une solution de nitrate d'argent à 0,05 mol/L et 10 mL d'une solution de chlorure de potassium à 0,1 mol/L. On trempe les électrodes dans le bécher ; la concentration en ions est connue. On lit la ddp :

$$\Delta E = E^\circ + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [Cl^-]$$

d'où

$$\log K_s = \frac{\Delta E - E^\circ + 0,06 \log [Cl^-]}{0,06}$$

7.4 Vérification de la loi de Nernst

Matériel : électrode d'argent, potentiomètre, électrode au calomel saturée en KCl, allonge au nitrate de potassium, nitrate d'argent à 0,1 mol/L.

On trace $E = f(\log[Ag^+])$

Comme

$$E = E_{Ag^+/Ag}^\circ + 0,06 \log [Ag^+]$$

On identifie le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine. Le potentiel standard tabulé est de 0,80 V/ENH. Donc la loi de Nernst est vérifiée. Une électrode associée à une électrode

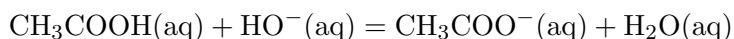
de référence permet donc de mesurer un potentiel (potentiel de Nernst). Le potentiel de Nernst est relié à la thermodynamique (enthalpie libre) par

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$$

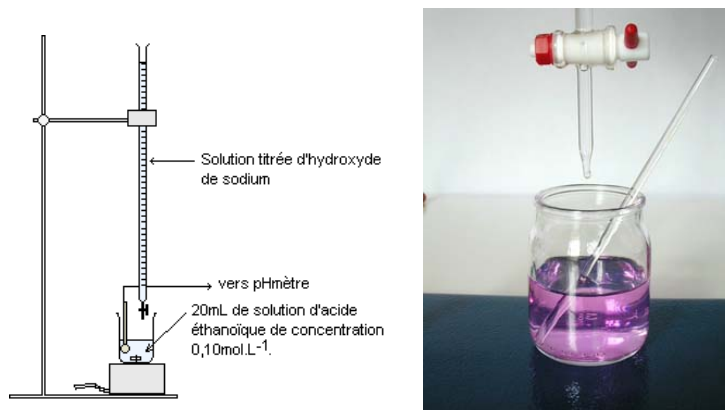
Cette mesure de potentiel permet différentes applications notamment d'effectuer des dosages.

7.5 Détermination du pK_a d'un couple acide/base

Matériel : pH-mètre, burette, électrode au calomel, électrode de verre, soude à 0,1 mol/L, acide acétique à 0,1 mol/L, eau distillée, bécher, burette, agitateur magnétique
La réaction du dosage est la suivante :



On dose une prise d'essai de 20 mL.

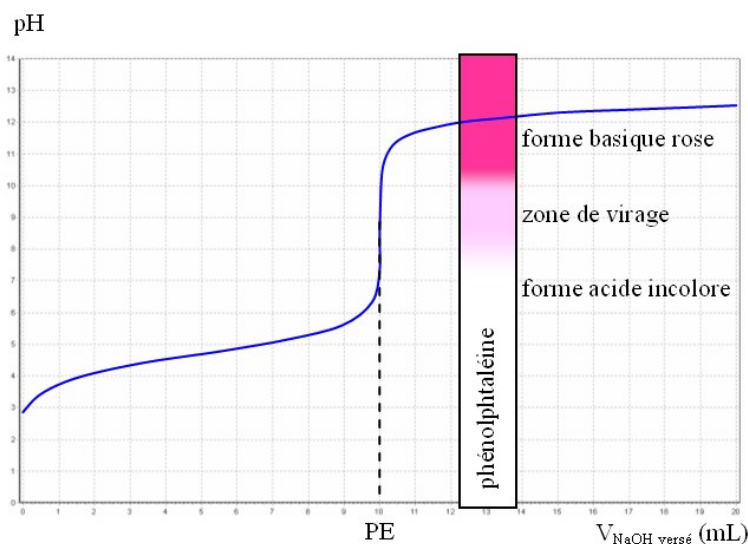


On trace la courbe du suivi pH métrique et on détermine le volume versé à l'équivalence grâce à la méthode des tangentes.

On relève le pH à la demi équivalence et on vérifie la loi d'Henderson qui spécifie que :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

soit $\text{pH} = \text{p}K_a$ à la demi équivalence. Le $\text{p}K_a$ tabulé pour le couple acide acétique/acétate est de 4,8.



7.6 Conclusion

La thermodynamique nous permet donc bien de prévoir le sens des réactions mais aussi son aspect thermique (endo ou exo thermique). Ceci permet au chimiste de prendre les dispositions nécessaires pour faire une réaction et également de voir si le dosage sera possible ou non.

7.7 Questions

-De quelle grandeur physique l'enthalpie rend-elle compte ?
La grandeur physique concernée ici est la chaleur, l'énergie.

-Quelle est la différence entre énergie interne et enthalpie ?
L'enthalpie est calculée à pression constante et l'énergie interne à volume constant. Dans les milieux condensés, $H = U$.

-Quand ne doit-on pas confondre H et U ?
Dans les milieux gazeux, on est plus en phases dites condensées donc on ne peut pas assimiler H et U.

-Quand est-ce qu'un calorimètre peut être vraiment adiabatique ?

L'adiabaticité n'est jamais parfaite, c'est un idéal. Pour avoir un système le plus adiabatique possible, on doit placer la calorimètre dans une enceinte isotherme où la température T_0 est proche de la différence de température que l'on veut calculer.

Chapitre 8

M8 : Vitesse de réaction

Introduction Il existe des réactions chimiques lentes et des réactions chimiques rapides : si on met de l'eau sur du sulfate de cuivre anhydre, on aura tout de suite une coloration bleue. Au contraire, l'oxydation du fer (rouille sur certains grillages ou bateaux) peut s'observer après des mois ou même des années.

Pour une réaction : $aA + bB = cD + dD$

La vitesse de réaction s'écrit :

$$v = \frac{d[D]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

8.1 2 réactions concurrentes : la bouteille bleue

Matériel et produits : erlenmeyer, potasse, glucose, eau distillée, bleu de méthylène

On réalise l'expérience en suivant le protocole suivant :

Dans un erlenmeyer introduire :

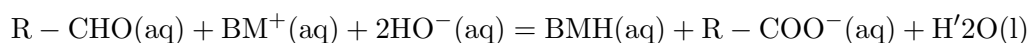
- 0,5 g de potasse KOH
- 1 g de glucose
- 25 mL d'eau
- bleu de méthylène

Ajouter le bleu de méthylène jusqu'à ce que la solution prenne une couleur bleu foncé. On bouche l'erlenmeyer, on attend. La solution devient incolore. On agite la solution, elle

redevient bleue.



Passage de 1 à 2, on a la réaction suivante qui se produit :



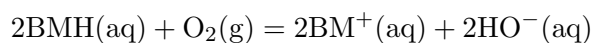
avec

RCHO : glucose

BM⁺ : forme oxydée du bleu de méthylène de couleur bleue

BMH : forme réduite du bleu de méthylène incolore

Passage de 2 à 3 on a la réaction suivante :



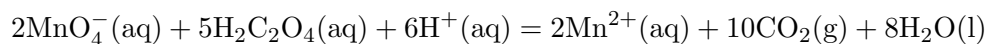
En effet, le dioxygène de l'air oxyde rapidement BMH (incolore) en BM⁺ (bleu).

La 1ère réaction est lente et la 2ème est rapide. On a donc un concours de 2 réactions chimiques.

8.2 Influence de différents facteurs

Matériel et produits : 3 béchers, éprouvette, permanganate de potassium à 0,02 mol/L, acide oxalique à 0,01 mol/L, cristaux d'oxyde de manganèse, turbulents, 3 agitateurs ma-

gnétiques chauffants, acide sulfurique concentré. On s'intéresse à la décoloration du permanganate de potassium par l'acide oxalique selon la réaction suivante :



On place dans 3 béchers 20 mL de permanganate de potassium à 0,02 mol/L et 5mL d'acide sulfurique et un barreau aimanté.

Le bécher (a) est placé sur un agitateur chauffant à 50°C

Le bécher (b) est placé sur un agitateur magnétique.

Le bécher (c) bénéficie de l'ajout de quelques cristaux d'oxyde de manganèse.

On ajoute 10 mL d'acide oxalique dans chacun des 3 béchers.

8.2.1 Influence de la concentration

On réalise en fait 2 béchers (b) et on ajoute 100 mL d'eau distillée dans l'un des 2 béchers. On reviendra en fin de partie sur ce facteur.

8.2.2 Influence de la température

On comparera donc ici le bécher (a) et le bécher (b). La décoloration est bien évidemment plus rapide pour le bécher (a). On peut citer la loi d'Arrhenius :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

On remarque donc que plus E_a , l'énergie d'activation est faible, plus la vitesse est rapide. Qu'est ce que l'énergie d'activation ? C'est la barrière énergétique à franchir pour passer des réactifs aux produits : on a ici une réaction en plusieurs étapes.

8.2.3 Présence d'un catalyseur

On va comparer ici la décoloration qui a lieu dans le bécher (b) et le bécher (c). La décoloration est beaucoup plus rapide dans le bécher (c). On en déduit que l'oxyde de manganèse est un catalyseur de la réaction. Un catalyseur accélère une réaction sans intervenir dans son bilan.

8.3 Analyse, suivi de la décoloration par spectrophotométrie

Matériel et produits : un spectrophotomètre et une cuve, bécher (b) tableur.

On relève l'absorbance en fonction du temps toutes les 20 secondes pendant 15 minutes. Reprendre éventuellement quelques points devant le jury. On obtient la courbe suivante :

Comme la vitesse et la dérivée par rapport au temps de la concentration en permanganate de potassium, on trace la courbe de la vitesse en fonction du temps. En effet d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance avec c la concentration en permanganate de potassium. On peut donc aisément obtenir la vitesse en fonction du temps car

On voit que la vitesse augmente en fonction du temps au début. La réaction est auto catalysée : elle produit des ions Mn^{2+} qui catalysent la réaction. La vitesse baisse pour un temps très long car on a alors très peu de réactifs et les chocs entre les molécules sont de plus en plus rares donc la vitesse diminue.

8.4 Conclusion

La vitesse d'une réaction est un facteur important à prendre en compte par le chimiste. En effet, des solutions se détitrent lentement au cours du temps (eau de Javel, eau oxygénée). Il faut donc aviser en fonction des caractéristiques des réactifs. De plus, le chimiste doit s'assurer qu'une réaction thermodynamiquement possible est aussi cinétiquement rapide afin de pouvoir réaliser des dosages par exemple.

Chapitre 9

M9 : Catalyse

Introduction Le fait qu'une réaction soit thermodynamiquement favorable n'est pas suffisant pour qu'elle soit observable. En effet, le facteur cinétique est tout aussi important dans l'étude d'une réaction chimique. Certaines réactions, dont nous verrons plus tard des exemples, ne peuvent avoir lieu sur une durée raisonnable que si l'on rajoute au mélange réactionnel une espèce chimique extérieure que l'on appelle catalyseur.

Définition : Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. Il participe à la réaction mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation bilan.

Les catalyseurs sont largement utilisés dans l'industrie et au laboratoire. Dans la nature, certaines protéines possèdent une activité catalytique. Ils s'agit des enzymes. Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation. Ce faisant il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Il est important de noter que le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du système et n'a donc aucun effet sur la constante d'équilibre. En plus d'augmenter la vitesse de réaction, le choix d'un catalyseur peut reposer sur d'autres choix :

-la sélectivité :

Un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Par exemple, quand on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accom-

pagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO_2 et H_2O . C'est pour cette raison qu'il est important de trouver un catalyseur favorisant le produit désiré.

-La durée de vie, une faible quantité de catalyseur doit pouvoir survivre à plusieurs cycles de réaction

Exemple simple d'un catalyseur :

La cendre sur le sucre est un bon catalyseur : Essayez d'allumer un sucre avec un briquet. Cela fait au mieux du caramel. Maintenant, mettez un peu de cendre sur le sucre, et essayez d'allumer à l'endroit où vous avez mis la cendre. le sucre brûle alors avec une flamme bleue, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que de la cendre.

Différents types de catalyseurs :

-Catalyseur homogène

Un catalyseur est dit homogène lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs. Jouant son rôle de catalyse, il est consommé lors de la première étape de la réaction, puis il est restitué sous sa forme initiale. Il n'apparaît donc pas dans la réaction globale. On distingue deux catégories de catalyseurs homogènes, selon qu'il s'agit de :

-acides ou bases. On la qualifie de catalyse homogène acido-basique.

-oxydants ou réducteurs. On la qualifie de catalyse homogène oxydo-réductrice.

-Catalyseur hétérogène

Un catalyseur hétérogène est généralement un catalyseur à l'état solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz. Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie. Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur (souvent par des liaisons non covalentes ou par adsorption) ; les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs.

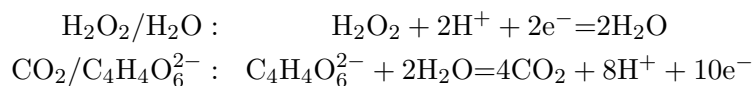
Une réaction autocatalytique est une réaction chimique dont le catalyseur figure parmi les produits de la réaction. On dit que cette transformation est "autocatalysée". De ce fait, l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps est peu habituelle, particulièrement pour les transformations chimiques lentes ou très lentes. Par exemple la réaction des ions permanganates avec l'acide oxalique la réaction est autocatalysée par les ions Mn^{2+}

Ce montage va permettre de mettre en évidence le principe de fonctionnement d'un catalyseur dans une réaction chimique ainsi que les différents types de catalyses.

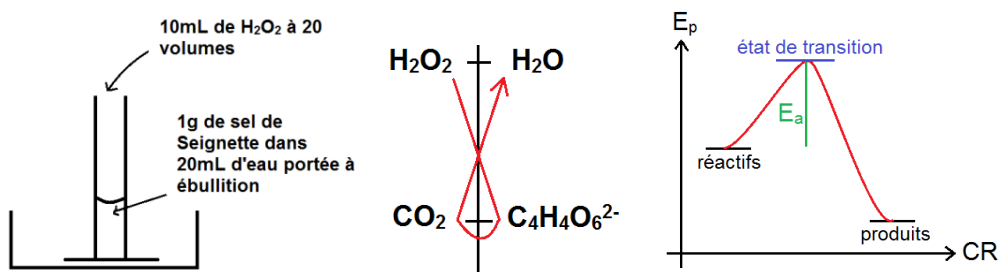
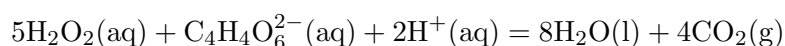
9.1 Mise en évidence d'un intermédiaire catalytique

Oxydation de l'ion tartrate par l'eau oxygénée, catalysée par le cobalt II

La réaction des ions tartrate avec l'eau oxygénée met en jeu les deux couples redox :

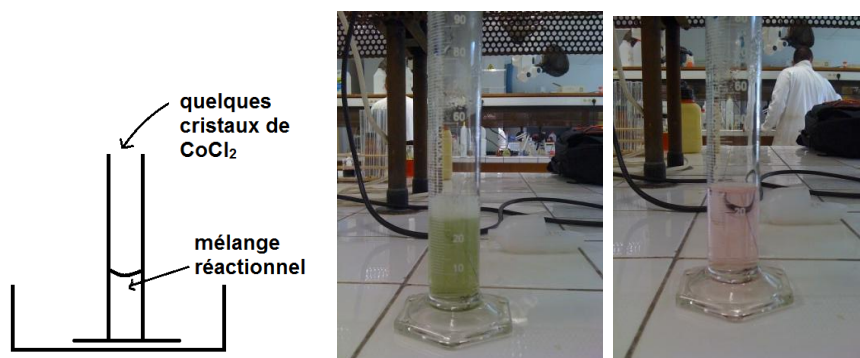


Si on place ces deux couples sur une échelle de potentiel, on constate que la réaction thermodynamiquement privilégiée est effectivement :



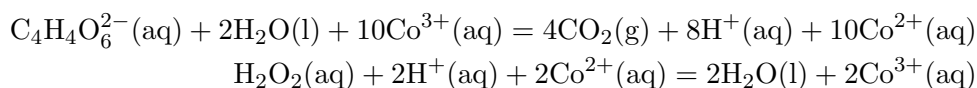
Dans un bécher, on dissout dans 20 mL d'eau 1g de sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium). On porte le mélange à ébullition puis on en transvase le contenu dans une éprouvette de 100 mL. Par mesure de sécurité, on place l'éprouvette dans un cristalliseur au cas où la réaction s'emballerait et le contenu de l'éprouvette déborderait. On ajoute alors à la solution 10 mL d'eau oxygénée à 20 volumes (environ 2 mol/L). On ne constate aucun dégagement gazeux dans l'éprouvette. La réaction peut pourtant thermodynamiquement être considérée quantitative. Le problème est lié à sa cinétique. La réaction est beaucoup trop lente pour être observée même en prenant en compte le fait que l'on a porté le mélange réactionnel à ébullition. On peut expliquer l'absence apparente de réaction en traçant l'évolution de l'énergie potentielle des réactifs et produits le long du chemin réactionnel. On peut déjà constater que l'énergie associée aux produits est inférieure à celle associée aux réactifs (ce qui explique la faisabilité de la réaction). Le mécanisme de la réaction passe par un état de transition où les produits s'associent. Cet état instable a une énergie nettement supérieure à l'état initial. Ainsi, même si la réaction est spontanée, elle nécessite une énergie d'activation E_a pour débiter. C'est cette barrière énergétique qui joue un rôle dans la cinétique de la réaction. La loi expérimentale d'Arrhenius permet de

calculer la constante de vitesse de la réaction. Plus l'énergie d'activation est grande et plus la réaction est lente.



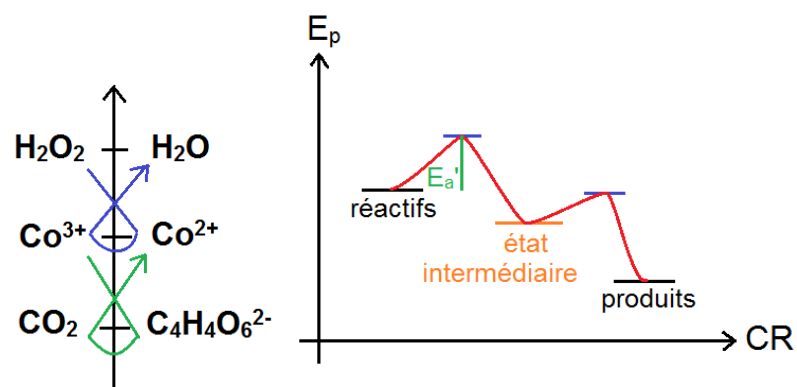
On va à présent rajouter une très petite quantité de chlorure de cobalt à la solution. Le solide est rouge sombre à cause des ions Co^{2+} . Au contact de la solution, on constate que des bulles se forment autour du sel alors que celui-ci se dissout. La réaction accélère de plus en plus et la mousse générée par le dégagement gazeux peut entraîner un débordement. La solution prend une coloration verte indiquant la présence d'ions Co^{3+} . La réaction finit par se calmer et le mélange réactionnel devient rose. Les ions Co^{3+} ont été à nouveau réduits en Co^{2+} .

Le potentiel du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ se trouve entre les potentiels des deux couples précédents. Les réactions qui vont se produire sont alors :

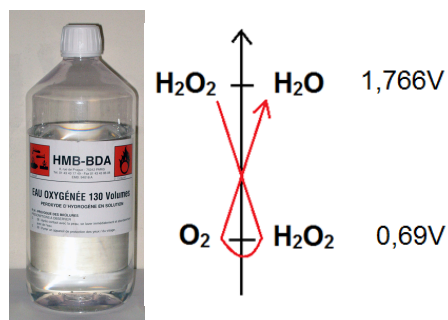


Ces réactions ne sont pas celles qui sont le plus favorisées thermodynamiquement. Cependant la réaction en l'absence des ions cobalt est si lente que ces réactions sont favorisées. Au final, si on les combine, on se rend compte que le cobalt n'intervient plus dans l'équation globale qui est celle donnée au départ entre le peroxyde d'hydrogène et les ions tartrates. Le cobalt intervenant dans la réaction pour l'accélérer mais étant régénéré à la fin, il est qualifié de catalyseur.

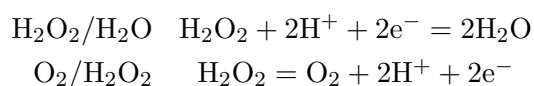
D'un point de vue énergétique, le catalyseur donne lieu à un état intermédiaire sur le chemin réactionnel. Cet état correspond à l'oxydation des ions tartrate et à la réduction des ions Co^{3+} mais pas encore à la réduction de H_2O_2 . L'énergie d'activation pour atteindre cet état est moindre que celle de la première réaction. Ceci explique la vitesse nettement supérieure. Ce raisonnement est aussi applicable à toute autre catalyse.



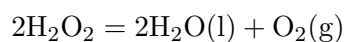
9.2 Dismutation du peroxyde d'hydrogène



L'eau oxygénée est une espèce instable. L'espèce H_2O_2 appartient à deux couples rédox :



Au vu des potentiels standards, l'eau oxygénée se dismute selon la réaction



On ne constate pourtant pas de dégagement gazeux de O_2 . Comme dans le cas de la réaction avec les ions tartrates, la réaction, bien que quantitative, est très lente. Avec l'exemple de la dismutation de l'eau oxygénée, nous allons étudier deux catégories de catalyses. Cette distinction va dépendre de la phase dans laquelle appartient le catalyseur.

Catalyse homogène : le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs

Catalyse hétérogène : le catalyseur et les réactifs n'appartiennent pas à la même phase

9.2.1 Catalyse hétérogène

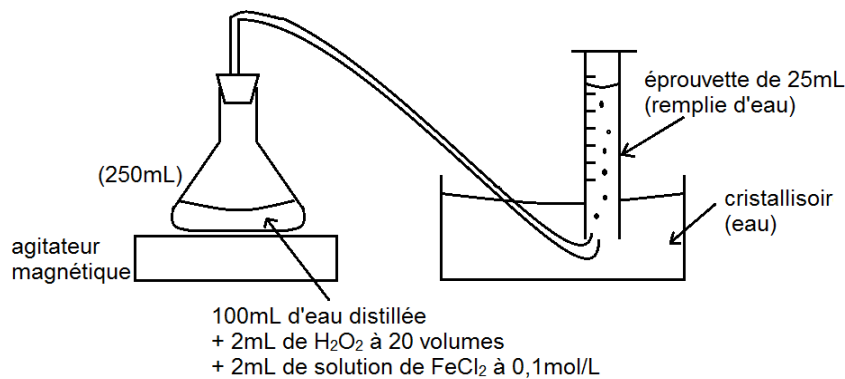
Biblio : 100 Manipulation de chimie générale et analytique, J. Mesplède

On verse 4 mL d'eau oxygénée à 110 volumes dans un tube à essai. Après avoir montré qu'elle apparaît inerte, on rajoute quelques cristaux de dioxyde de manganèse. On observe alors un dégagement gazeux au niveau du solide. En bouchant le tube et en y fixant un tube de verre, on peut récupérer le gaz. On approche un morceau de charbon incandescent au-dessus du tube. Celui-ci est ravivé par le gaz prouvant que celui-ci est du dioxygène. Le dioxyde de manganèse étant un solide, il n'appartient pas à la phase du réactif. En conséquence la réaction se produit au contact des deux phases. Plus ce contact est grand et plus la catalyse est efficace. Lors d'une catalyse hétérogène, on prend donc un solide réduit en une poudre aussi fine que possible. On peut aussi recouvrir un matériau de catalyseur en faisant en sorte que la surface de celui-ci soit poreuse pour être maximisée.

9.2.2 Catalyse homogène

Biblio : 100 MG et du Maréchal

On utilise cette fois-ci les ions Fe^{2+} pour catalyser la dismutation de l'eau oxygénée. Les ions sont alors dans la même phase que le réactif. La catalyse est homogène et a lieu dans toute la solution (si celle-ci est bien mélangée).



Dans un erlenmeyer de 250 mL, on verse 100 mL d'eau distillée et 2mL d'une solution de chlorure de fer II à 0,1 mol/L. On verse alors deux 2mL d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes avant de refermer rapidement le récipient. Un tube permet d'extraire le gaz par déplacement de fluide et une éprouvette graduée permet la mesure du volume de dioxygène dégagé au cours du temps. Dès que le volume de dioxygène atteint la première graduation,

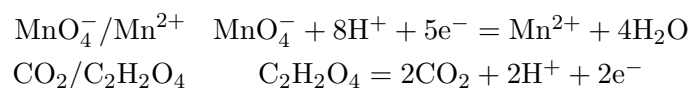
on commence à relever les valeurs de $V(O_2)$ en fonction du temps. Au départ on prend un point chaque seconde puis toute les 20 quand la réaction ralentit. On recommence alors l'opération une seconde fois en doublant la concentration en catalyseur (on verse 4mL de chlorure de fer II). On trace les deux courbes sur un même graphique et on mesure la pente à l'origine. On constate que $k_2 = 2.k_1$. On en déduit l'ordre partiel de la réaction par rapport à Fe^{2+} . Ceci nous montre que le catalyseur se retrouve dans l'expression de la vitesse de réaction au même titre que le réactif bien qu'il ne fasse pas partie de l'équation bilan.

9.3 Autocatalyse

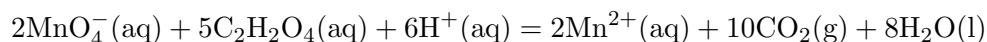
Réaction de l'acide oxalique (acide éthanedioïque) avec les ions permanganate.

Biblio : 100 Manipulation de chimie générale et analytique, J. Mesplède

La réaction que l'on va étudier met en jeu les deux couple rédox suivants :

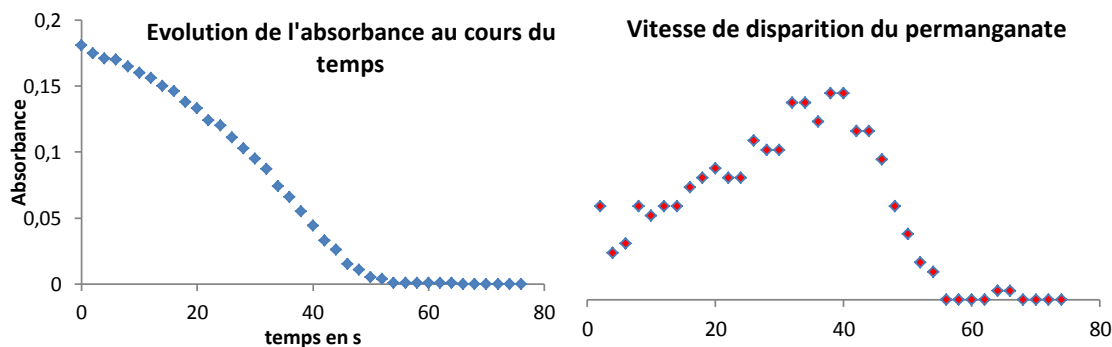


La réaction globale s'écrit alors :

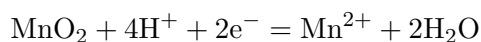


La spectrophotométrie est un outil de choix pour suivre l'évolution cinétique d'une réaction chimique dans le cas où l'un des réactifs ou produits est une espèce colorée. En effet cette méthode est non invasive et permet la mesure d'un grand nombre de points. Qui plus est, elle est bien plus précise que le suivi que l'on a effectué au cours de l'expérience précédente. Dans le cas de cette réaction, l'espèce colorée est le permanganate de potassium. La première étape consiste à étalonner le spectrophotomètre. On commence par tracer le spectre d'une solution de permanganate de potassium diluée. On observe un pic d'absorbance à 525 nm. On choisira donc de travailler à cette valeur pour minimiser l'incertitude lors du calcul de la concentration associée (explication possible avec un graphique). On réalise ensuite un blanc en prenant le solvant seul (c'est-à-dire l'eau). On peut alors commencer les mesures. On programme le logiciel pour mesurer l'absorbance toutes les 3 secondes pendant 100 secondes. Dans un bécher, on verse 5 mL d'une solution d'acide oxalique à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et 10 mL d'une solution d'acide sulfurique à 2 mol/L. On ajoute alors rapidement au mélange 5 mL d'une solution de permanganate de potassium à 10^{-3} mol/L. On agite le mélange avec une baguette en verre puis on en verse une partie dans une cuve de spectrophotométrie. On peut alors lancer les mesures. Cette manipulation nécessite une grande rapidité car la

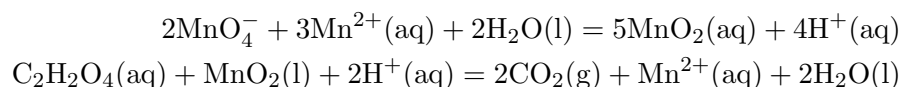
réaction a déjà commencé et on risque de manquer le début de la courbe qui a une grande importance lors de l'étude que l'on cherche à effectuer. On peut alors tracer l'évolution de l'absorbance au cours du temps. La concentration en ions permanganate est proportionnelle à cette valeur. Il est aussi intéressant de tracer l'opposé de la dérivée au cours du temps de l'absorbance. Celle-ci sera ainsi proportionnelle à la vitesse de disparition du permanganate. Le tracé des courbes n'est pas de très bonne qualité ici. On peut attribuer les défauts à une erreur de calibration du spectrophotomètre. Le logiciel, d'une série de mesures à l'autre, perd les réglages que l'on a effectués. Ici l'absorbance est insuffisante et il en résulte des erreurs de mesure non négligeables. On constate que la vitesse de réaction est lente au départ puis accélère jusqu'à un maximum avant de décroître. Dans une réaction chimique simple, la vitesse de réaction dépend généralement des concentrations des réactifs. On s'attendrait donc à avoir une vitesse maximale au départ décroissante au cours du temps. Le phénomène qui se produit ici est que la réaction est catalysée par son propre produit : Mn^{2+} . Au fur et à mesure que la concentration en ions augmente, la réaction s'accélère même si les concentrations en réactifs décroissent. Il vient cependant le moment où les deux phénomènes se compensent (vitesse maximale), puis, où la disparition prend le dessus et la réaction ralentit.

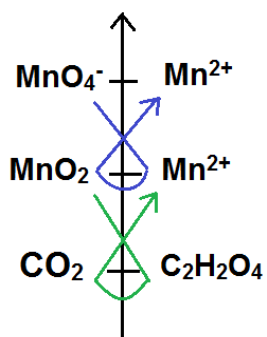


Le couple redox entrant en jeu dans la catalyse est $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ selon



Les réactions entrant en jeu sont alors :





9.4 Conclusion

Nous avons vu, au cours de ce montage, l'importance des catalyseurs. Ils rendent certaines réactions possibles et offrent le contrôle cinétique d'autres. On peut aussi citer d'autres exemples de catalyses. La catalyse en phase gazeuse permet la réaction entre le dihydrogène et le dioxygène. Le catalyseur est alors une mousse de platine. On terminera en abordant la catalyse enzymatique. Ces catalyseurs, produits par des organismes vivants, sont très efficaces et fonctionnent à des températures spécifiques (37 °C pour les notre). L'une d'entre elles, l'amylase, présente dans le sang, peut être utilisée pour catalyser la dismutation de l'eau oxygénée.

Chapitre 10

M10 : Réactions acido-basiques en solution aqueuse

Introduction L'acidité fut d'abord définie par Svante August Arrhenius à la fin du XIX^{ème} siècle : un acide est un composé chimique pouvant libérer des protons H^+ en solution aqueuse et une base un composé chimique pouvant libérer des ions hydroxydes OH^- en solution aqueuse. Mais cette définition n'était pas assez générale et n'expliquait pas la basicité de certains composés chimiques ne libérant pas de OH^- en solution aqueuse. La seconde définition, la Théorie de Brønsted-Lowry (1923) nous dit qu'un acide libère un ou des protons et une base capte un ou des protons : Par la définition de Joannes Brønsted et Thomas Lowry, un acide est un composé chimique qui tend à donner un proton à une entité complémentaire, la base. Les réactions qui vont avoir lieu entre un acide et une base sont nommées : réactions acido-basique, ou réactions acide-base. Un tel acide est appelé acide de Brønsted. Ainsi, dans l'eau un couple acide/base réagit avec un autre couple en s'échangeant des ions, ici les couples acido-basiques sont AH/A^- et BH/B^- . Mais la définition de Lewis (1923) est de loin la plus large : un acide de Lewis est accepteur de doublets, ayant donc une orbitale vide, et une base de Lewis est un donneur de doublet, ayant un doublet libre. Par la définition de Lewis, un acide est un composé chimique qui peut, au cours d'une réaction, accepter une paire d'électrons (un doublet). C'est donc un composé chimique électrophile, qui possède une lacune électronique dans sa structure. On peut aisément reconnaître un acide grâce à des tests de pH (potentiel hydrogène). Une solution acide a un pH inférieur à 7, à 25°C. Plus le pH est bas, plus l'acidité est forte. Pour mesurer le pH, on peut effectuer différents tests... (papiers pH, indicateurs colorés, utilisation d'un pH-mètre...). Pour les réactions dans l'eau, on utilise habituellement la définition de Bronsted. Un acide peut être représenté par la formule générique AH. On établit une distinction entre les acides faibles et les acides forts. Ces derniers sont caractérisés par le fait que lorsqu'ils sont placés dans

l'eau, l'entité AH n'existe plus en solution car la réaction de dissociation est totale. Parmi les acides forts, on retrouve les hydracides (HCl, HBr, HI) et les oxacides (molécules acides possédant un atome central avec un haut degré d'oxydation entouré d'atomes d'oxygène) : (acide nitrique, acide sulfurique, acide perchlorique... On classe les acides faibles (acide formique, acide acétique) en fonction de leur constante d'acidité. Dans l'eau, l'acidité est mesurée à l'aide de l'échelle des pH. Notons que l'eau est à la fois un acide faible et une base faible (c'est un amphotère ou ampholyte). On ne parle plus d'acide/base fort(e)s mais d'acide ou base totalement dissociée. Il y a un effet nivelant de l'eau (c'est pour cela que l'échelle de pH dans l'eau va de 0 à 14). Pour comparer les forces des acides/bases totalement dissociés, on utilisera un autre solvant (ex : éthanol...). Dans l'eau, l'acide le plus fort est H_3O^+ (H(aqueux)+ solvaté) et la base la plus forte est HO^- . Il convient de garder en mémoire que ces notations (H_3O^+ et HO^-) ne constituent qu'une simplification schématique du système. Dans la réalité, H^+ et HO^- sont tous deux entourés par une sphère de solvatation (plusieurs molécules d'eau, polaires, établissant des liaisons de type électrostatique avec les ions). Une notation plus rigoureuse devrait donc être $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ et $\text{HO}(\text{H}_2\text{O})_n^-$. Cependant, cette notation plus rigoureuse n'apporte rien à la compréhension des phénomènes acido-basiques.

10.1 Force des acides et des bases : dissociation

Le pH d'une solution traduit sa teneur en ion oxonium (H_3O^+) par la relation

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \simeq -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}$$

Ainsi, plus le pH augmente moins il y a d'ions oxonium et donc plus la solution est basique et inversement. Ainsi moins il y a d'ions oxonium, moins l'acide est dissocié donc moins l'acide est fort contrairement à une base ou moins d'ions oxonium implique plus d'ion hydroxyde (car le $\text{p}K_e$ est constant à une température donné $K_e(25^\circ\text{C}) = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-]$) et donc plus la base est dissociée et est ainsi plus forte. Nous avons comparés des solutions acides 0.1 mol/L :

$$\text{pH}_{(\text{HCl})} = 1.12$$

$$\text{pH}_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 2.93$$

On en conclut donc que l'acide fort très dissocié est l'acide chlorhydrique et que l'acide faible est l'acide acétique. On cherche à regarder l'influence de la dilution sur le pH avec des solutions 0.0 mol/L :

$$\text{pH}_{(\text{HCl})} = 2.08$$

$$\text{pH}_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 3.45$$

On peut constater que pour l'acide chlorhydrique qui est un acide fort le pH évolue comme

$-\log C$ alors que l'acide acétique se rapproche avec la dilution de cette comparaison (on mettra en évidence cette théorie dans le diagramme de Flood).

Pour l'acide acétique il n'y a pas eu simple dilution ; de nouvelles molécules d'acides se sont dissociées : la dissociation augmente avec la dissolution de l'acide faible c'est la dilution d'Ostwald. Nous avons comparés des solutions basiques 0.1 mol/L :

$\text{pH}(\text{NaOH}) = 12.57$

$\text{pH}(\text{NH}_3) = 10.01$

On constate que la soude est une base forte alors que l'ammoniac est une base plus faible.

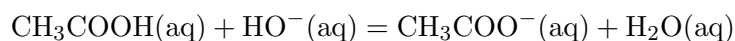
On étudie également le pH d'un mélange acide chlorhydrique-acide acétique. On met un mélange équimolaire avec 20 mL de HCl 0,1 M et 20 mL de CH_3COOH 0,1 M.

Le pH d'une telle solution est $\text{pH} = 1,30$. On s'attendrait normalement à ce que le pH soit de $(2.08+3.45)/4$ soit de 1.38. C'est très proche de ce qu'on attend.

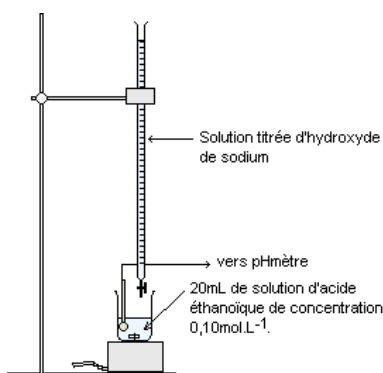
10.2 Détermination du pKa d'un couple acide/base

Matériel et produits : pH-mètre, burette, électrode au calomel, électrode de verre, soude à 0,1 mol/L, acide acétique à 0,1 mol/L, eau distillée, bécher, burette, agitateur magnétique.

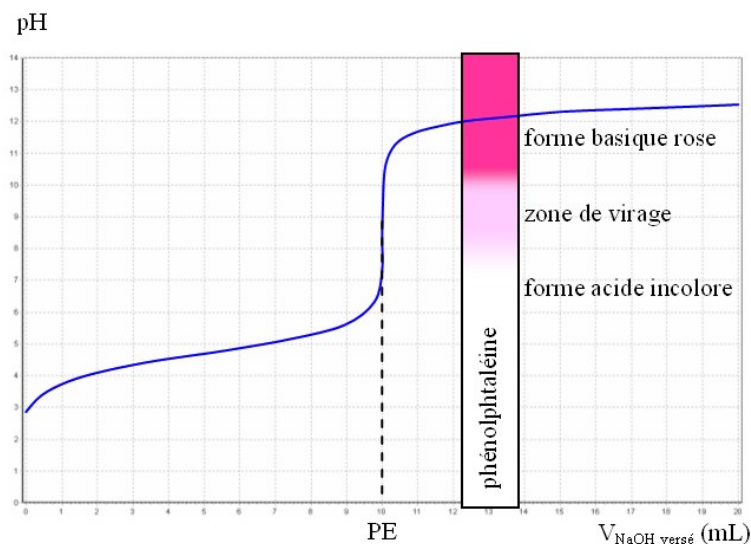
La réaction du dosage est la suivante :



On dose une prise d'essai de 20 mL.



On trace la courbe du suivi pH métrique et on détermine le volume versé à l'équivalence grâce à la méthode des tangentes.



On relève le pH à la demi équivalence et on vérifie la loi d'Henderson qui spécifie que :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

soit $\text{pH} = \text{p}K_a$ à la demi équivalence. Le $\text{p}K_a$ tabulé pour le couple acide acétique/acétate est de 4,8.

10.3 Applications

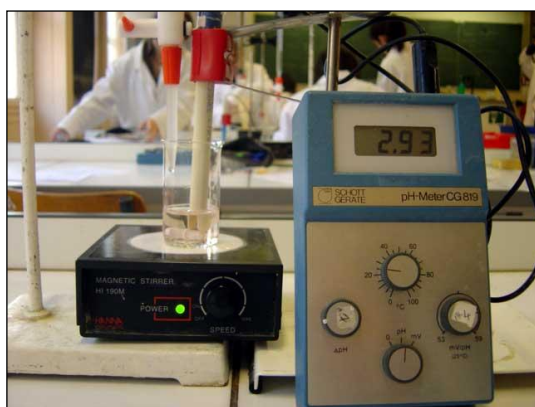
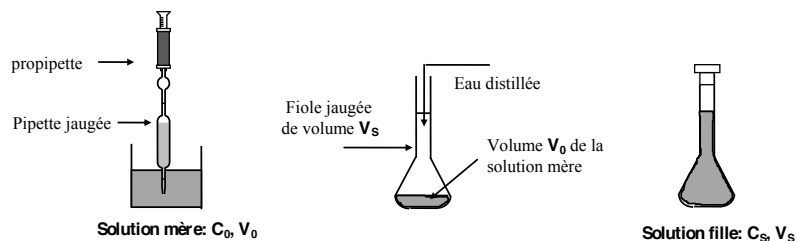
10.3.1 Degré d'acidité du vinaigre

Degré d'un vinaigre :

Le vinaigre est essentiellement une solution aqueuse diluée d'acide éthanoïque : CH_3COOH . Les concentrations commerciales de vinaigre sont exprimées en degrés.

Le degré d'un vinaigre est égal à la masse, en gramme, d'acide éthanoïque contenue dans 100 g de solution de vinaigre.

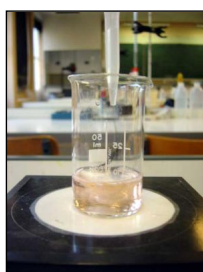
Par exemple un vinaigre à 6° d'acidité contient 6 g d'acide éthanoïque pour 100 g de solution de vinaigre.



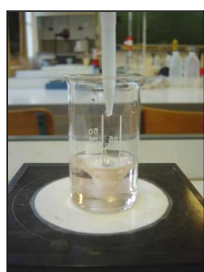
Avant le titrage: $V_A = 10,0$ mL de S plus ajout d'eau distillée pour que la sonde pH-métrique plonge entièrement dans la solution.



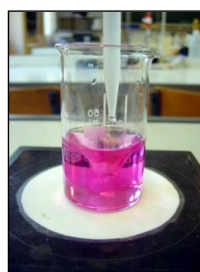
Dispositif pour le titrage pH-métrique



Avant le titrage

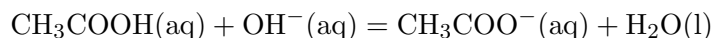


Avant l'équivalence



A l'équivalence

Equation bilan du dosage



L'équivalence est un état du dosage où le nombre de mole d'acide initialement présent est égal au nombre de mole de base versé dans la solution à doser.

On utilise la méthode des tangentes pour déterminer le point d'équivalence E.

Les tracés effectués sur la figure ci dessus indiquent que les coordonnées du point d'équivalence sont : $E(V_{Beq} = 24 \text{ cm}^3; \text{pH} = 8, 8)$

A la demi équivalence, le volume de base versé est tel que le pH du mélange est égal au $\text{p}K_a$ du couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

A la demi équivalence, on détermine à partir du graphe ci-dessus le point de demi-équivalence et le pH du mélange qui est égal au $\text{p}K_a$

On trouve $\text{p}K_a = 4,8$ pour le couple acide éthanoïque / ion éthanoate.

A l'équivalence $n_B = n_A$ soit $C_B V_B = C_1 V_1 = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$

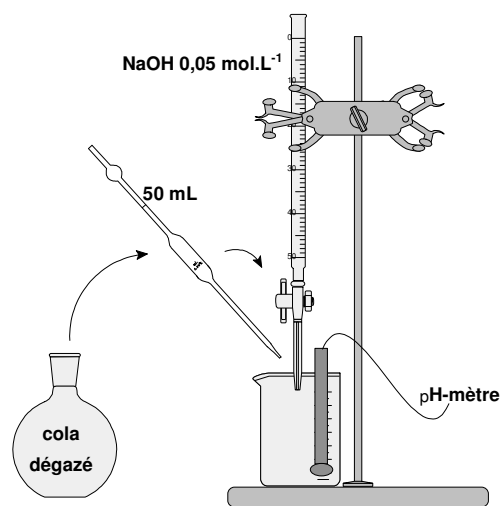
La solution S_1 est une solution diluée au 1/10 du vinaigre étudié donc concentration du vinaigre $C_A = 10C_1 = 1,2 \text{ mol/L}$

Le degré d'acidité est le pourcentage massique d'acide contenu dans la solution c'est à dire la masse d'acide contenu dans 100 g de solution.

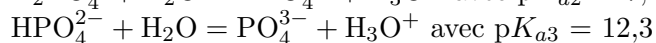
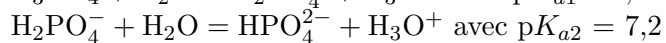
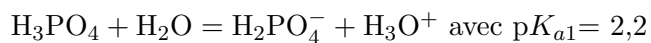
Dans m , on trouve 72 g de vinaigre donc le degré d'acidité du vinaigre est : $d = 7^\circ$

Cette valeur est égale à la valeur donnée sur l'étiquette.

10.3.2 Dosage d'un polyacide



D'après la table des pK_a , on a :

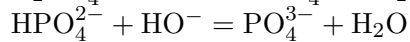
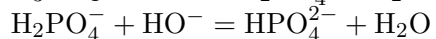
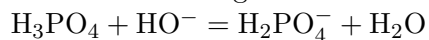


Pour $\text{pH} = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$, il correspond le volume V_{eq1} .

Pour $\text{pH} = pK_{a1}$, il correspond le volume $1/2V_{eq1}$

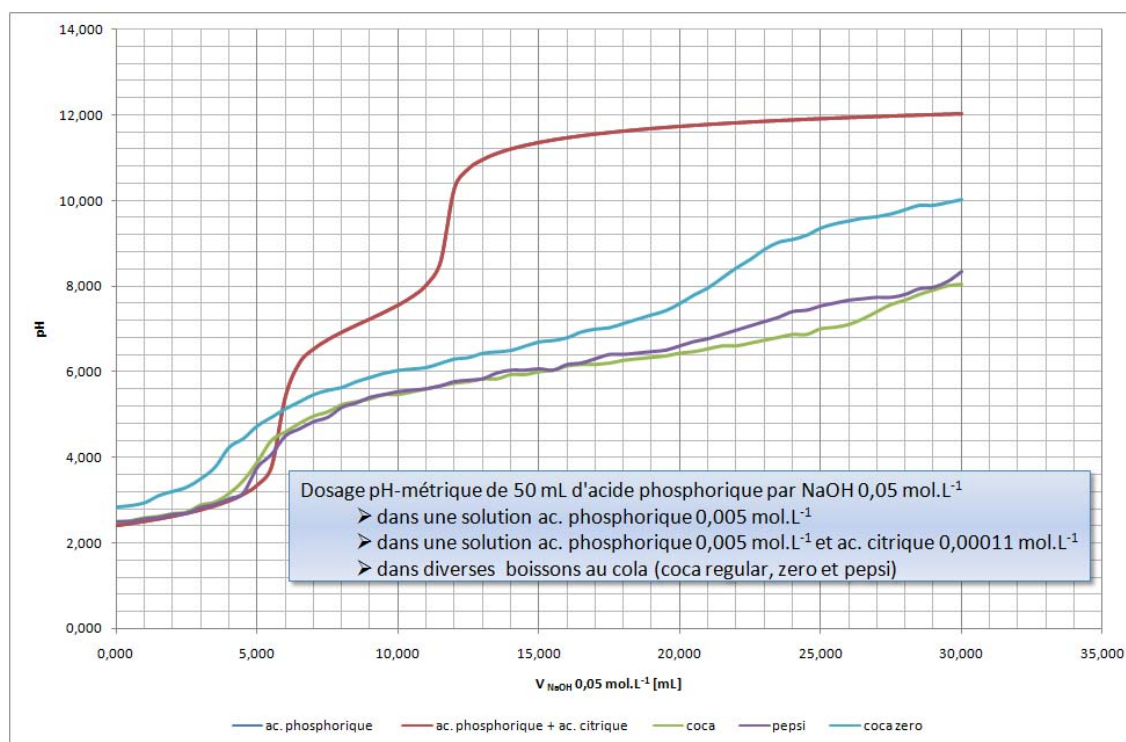
Pour $\text{pH} = pK_{a2}$, il correspond le volume $1/2(V_{eq2} + V_{eq1})$

Au cours du dosage on a les réactions successives :



Avec le pK_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- = 15,7$ si on calcule les ΔpK_a entre chaque espèces qui réagissent,

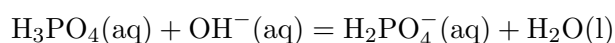
Pour la réaction (1) : $\Delta pK_a = 15,7 - 2,2 = 13,5 > 4$ donc la réaction a lieu, on visualisera un volume équivalent relatif au dosage de la première acidité.



Pour la réaction (2) : $\Delta pK_a = 15,7 - 7,2 = 8,5 > 4$ le mélange est réactif et on observera un volume équivalent correspondant au dosage de la deuxième acidité.

Pour la réaction (3) : $\Delta pK_a = 15,7 - 12,3 = 3,4 < 4$, cette troisième acidité est trop faible pour qu'on puisse l'observer graphiquement.

Au premier point équivalent on a la réaction globale de dosage :



D'après l'équation bilan de la réaction, à l'équivalence, le nombre de moles de H_3PO_4 est égal au nombre de moles de HO^- :

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{NaOH}}$$

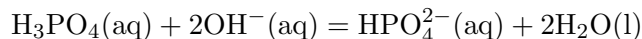
$$[\text{H}_3\text{PO}_4]V = [\text{NaOH}]V_{\text{eq1}}$$

$$\text{Soit } [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NaOH}]V_{\text{eq1}}/V$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,099 \text{ mol/L} = 9,7 \text{ g/L}$$

On trouve $[\text{H}_3\text{PO}_4] = (0,099 \pm 0,008)\text{mol/L} = (9,7 \pm 0,8) \text{ g/L}$

Au deuxième point équivalent, la réaction bilan du dosage est :



D'après l'équation bilan de la réaction, à l'équivalence, le nombre de moles de H_3PO_4 est égal à $1/2$ du nombre de moles de OH^- :

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/2 n_{\text{NaOH}}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]V = 1/2[\text{NaOH}]V_{\text{eq}2}$$

$$\text{Soit } [\text{H}_3\text{PO}_4] = 1/2[\text{NaOH}]V_{\text{eq}2}/V$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1/2 \times 0,2V_{\text{eq}2}/0,01(\text{mol/L})$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = (1/2 \times 0,2V_{\text{eq}2}/0,01)98(\text{g/L})$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,114\text{mol/L} = 11,17\text{g/L}$$

On trouve $[\text{H}_3\text{PO}_4] = (0,114 \pm 0,008) \text{ mol/L} = (11,2 \pm 0,8) \text{ g/L}$

Remarque : d'après l'équation bilan de dosage, pour le 2^{me} saut de pH on devrait trouver $V_{\text{eq}2} = 2V_{\text{eq}1}$. Or, on trouve $V_{\text{eq}2}$ légèrement supérieur à $2V_{\text{eq}1}$, ceci peut s'expliquer par le fait que la soude a tendance à dissoudre des carbonates avec le temps. Il semblerait que la soude utilisée pour le dosage ait une quantité de carbonates dissous qui entraînent un dosage légèrement faussé. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'utiliser une soude fraîche pour les dosages.

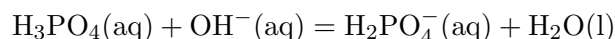
Les indicateurs colorés qu'on pourrait choisir pour ce dosage sont : l'hélianthine (pour le 1er point équivalent) et la phénolphtaléine (pour le 2ème point équivalent).

Pour le coca brut : $V_{\text{eq}1} = 4,6 \text{ mL}$

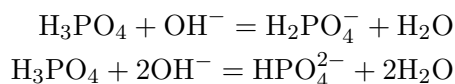
Pour le coca dégazé : $V_{\text{eq}1} = 5,2 \text{ mL}$ et $V_{\text{eq}2} = 13,6 \text{ mL}$

Comparaison des courbes :

La courbe de dosage de la solution de l'acide orthophosphorique fait apparaître 2 sauts de pH correspondant aux deux premières acidités de cet acide. Pour cette courbe, on remarque que $V_{\text{eq}2} = 2V_{\text{eq}1}$. Dans le cas du dosage du coca cola brut, on n'observe qu'un seul saut de pH et pour le coca cola dégazé, on observe 2 sauts de pH mais le rapport entre les volumes équivalents est différent de 2. Pour le coca cola brut, on n'observe que le 1er saut de pH correspondant au dosage de la première acidité de H_3PO_4 , soit la réaction :



Pour le coca cola dégazé, on observe 2 sauts de pH correspondant au dosage des 2 acidités de H_3PO_4 , soit les réactions bilans :



On devrait trouver ici $V_{eq2} = 2V_{eq1}$, ce qui n'est pas le cas dans ce dosage. Le coca cola est une boisson gazeuse et l'étape de dégazage de cette boisson permet d'éliminer une grande partie du gaz. Le gaz introduit dans les boissons pour les rendre gazeuses est en fait du CO_2 . Au contact du liquide, le CO_2 se dissout et on obtient de l'acide carbonique noté H_2CO_3 (ou $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) qui est un diacide.

Les couples correspondants à l'acide carbonique sont :

$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ avec $\text{p}K_{a1} = 6,4$;

et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ avec $\text{p}K_{a2} = 10,3$.

Ainsi l'acide carbonique contenu dans la boisson est également susceptible d'être dosé par la soude. Si l'on compare la force des différents acides présents dans la boisson on a par ordre décroissant :

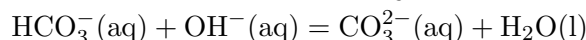
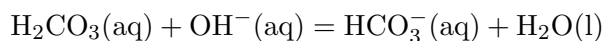
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ avec ($\text{p}K_a = 2,2$)

$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{p}K_a = 7,2$)

$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ avec ($\text{p}K_a = 12,3$) $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ avec ($\text{p}K_a = 6,4$)

$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ avec ($\text{p}K_a = 10,3$)

On a donc :

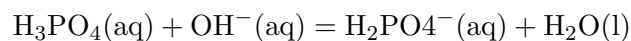


Ces différentes espèces seront donc dosées successivement par la soude. Dans le cas du coca cola brut, la concentration en H_2CO_3 est élevée, et chaque volume de soude versé après le 1er point équivalent est consommé par la réaction mettant en jeu le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$. Une fois la totalité de l'acide carbonique dosée, on dose la deuxième acidité de l'acide orthophosphorique (pour un volume $\gg 25$ mL de NaOH).

Dans le cas du dosage du coca dégazé, on a débarrassé la boisson d'une partie du gaz carbonique donc la teneur en acide carbonique est très inférieure à celle contenue dans le coca cola brut. Toutefois, l'étape de dégazage n'ayant pas un rendement de 100%, il reste une certaine quantité d'acide carbonique qui est consommé par le NaOH après le 1er point équivalent. Une fois cette quantité d'acide carbonique consommée par la soude, on observe le

2eme saut de pH correspondant à la deuxième acidité de l'acide orthophosphorique. Le fait que V_{eq2} soit supérieur à $2V_{eq1}$ est alors expliqué par la présence d'une faible quantité d'acide carbonique qui décale la courbe de dosage au niveau du deuxième point équivalent.

Au premier point équivalent on a la réaction totale de dosage :



D'après l'équation bilan de la réaction, à l'équivalence, le nombre de moles de H_3PO_4 est égal au nombre de moles de OH^- :

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{NaOH}}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]V = [\text{NaOH}]V_{eq1}$$

$$\text{Soit } [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NaOH}]V_{eq1}/V$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,0046\text{mol/L} = 0,45\text{g/L}$$

$$\text{Coca dégazé : } [\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,0052\text{mol/L} = 0,5\text{g/L}$$

Calcul d'incertitude :

$$\Delta[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,1267 \text{ pour coca brut}$$

$$\Delta[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,1242 \text{ pour coca dégazé}$$

Coca brut :

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = (0,0046 \pm 0,0006)\text{mol/L} = (0,45 \pm 0,06)\text{g/L}$$

Coca dégazé :

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = (0,0052 \pm 0,0007)\text{mol/L} = (0,50 \pm 0,07)\text{g/L}$$

Ici, il est préférable de faire les calculs de concentration pour le 1er volume équivalent puisque l'espèce dosée n'est pas interférée par l'acide carbonique, on obtient donc une concentration plus précise.

Conclusion : Le coca cola répond bien aux normes fixées.

10.4 Conclusion

Après avoir vu qu'un équilibre existe entre une forme acide et une forme basique d'une espèce ce qui définit un couple acide-base, caractérisé par son pK_a , nous avons vu qu'il existait différentes forces d'acides (et donc de bases). Nous avons donc dosé un mélange d'acides fort et faible et avons remarqué que l'acide fort réagissait en premier. De même

pour le retour on observe la réaction de la base forte en premier. Enfin, nous avons étudié la réactivité d'un polyacide en le dosant avec une base forte et avons vu l'existence de pK_a distincts pour une même fonction.

Chapitre 11

M11 : Mélange d'acides et de bases ; solutions tampons

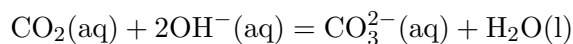
Introduction Les définitions d'acidité et de basicité ont beaucoup évoluées depuis leur apparition. Aujourd'hui, on retient deux définitions valables. Celle donnée par Bronsted décrit un acide comme une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons et une base comme une pouvant en capter un. Une autre définition est celle de Lewis qui repose sur la possibilité de céder (acide) ou de recevoir (base) un ou plusieurs électrons. On se place alors dans le cadre de réactions d'oxydoréduction. Lors de ce montage, nous allons nous intéresser uniquement aux acides de Bronsted (qui sont aussi des acides de Lewis selon la définition générale). Nous tâcherons d'étudier le comportement de différents mélanges acido-basiques. Dans un premier temps, un dosage permettra de mettre en évidence la différence entre une base qualifiée de forte et une qualifiée de faible. Ensuite on étudiera un mélange entre un acide faible et sa base conjuguée nous permettant de conclure sur les propriétés d'une solution tampon de pH.

11.1 Dosage d'un mélange entre base forte et base faible : la soude carbonatée

Biblio : 100 manipulations de chimie générale et analytique, J. Mesplède et J. Randon

Lors d'expériences en chimie, et tout particulièrement lors de dosages acido-basiques, on peut être amené à utiliser une solution plus ou moins concentrée de soude comme solution titrante. Il faut donc savoir qu'une telle solution a une durée de vie limitée. En effet, exposée

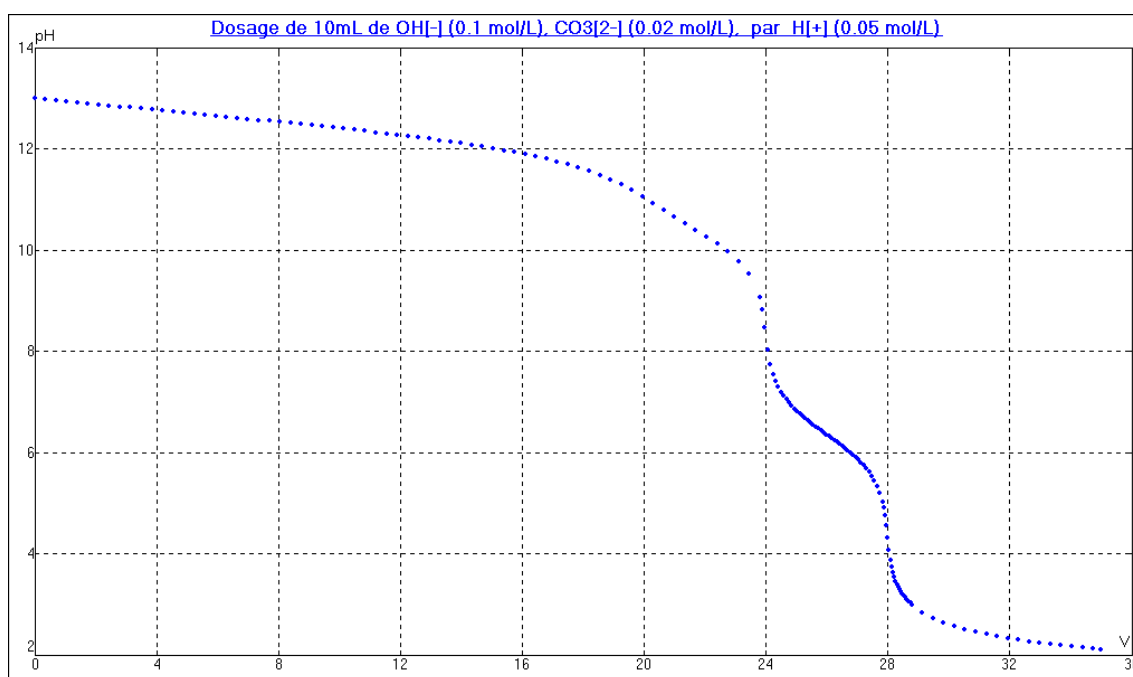
à l'air, la soude se carbonate partiellement. C'est-à-dire qu'elle réagit avec le dioxyde de carbone de l'air selon la réaction :



C'est donc la solution de soude carbonatée qui nous intéresse. Idéalement, on travaillerait avec une solution laissée à l'air libre pendant quelques jours. Puisqu'on ne dispose pas nécessairement d'une telle solution, on égale à $C \simeq 0,05 \text{ mol/L}$.

On va tacher de mesurer expérimentalement la concentration C . On dose un volume $V_i = 10 \text{ mL}$ de la solution obtenue avec une solution d'acide chlorhydrique à $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$.

On suit l'évolution du pH avec une sonde pH-métrique.



On utilise une solution de soude dans laquelle on dissout des cristaux de carbonate de sodium pur.

On dissout environ 1,4 g de carbonate de sodium hydraté dans 100 mL de soude à 0,1 mol/L. On obtient une solution de concentration en ions CO_3^{2-} à peu près

On observe sur le graphique trois équivalences successives. On les associe aux trois réactions. Au vu de leur coefficients, on peut dire qu'elles ont lieu l'une après l'autre. Cependant la forte basicité des ions carbonates rend la première équivalence beaucoup moins évidente à mesurer.

Le volume nécessaire pour passer de la seconde à la troisième permet de déterminer la concentration en ions carbonates.

Soit $C = 0,058$ mol/L.

Cette méthode est applicable à une solution inconnue de soude et permet de savoir si la solution est encore utilisable (si la concentration mesurée est négligeable devant celle de la soude).

Remarque :

-Attention à ne pas trop diluer la solution initiale, le premier saut de pH sera d'autant plus faible que la dilution sera importante.

-On a ici le mélange de deux bases, une monobase (la soude) et une dibase (le carbonate)

-Si la soude fournie n'est pas carbonatée, prenez une paille et soufflez dedans, elle le sera très rapidement.

-Dans le cas d'un dosage de la soude fraîche comparé à de la soude carbonatée à l'air, le volume équivalent de la soude fraîche sera égale à V_{eq3} (au troisième volume équivalent de la soude carbonatée).

-Bien expliqué qu'en fait le dosage à priori complexe de la soude carbonatée se décompose en fait en trois dosage simple. La courbe peut être vu en tranche. Une tranche correspondant à un dosage d'une base simple.

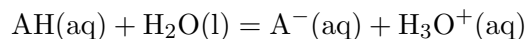
-On dose en premier la base la plus forte, soit OH^- . On ne peut pas déterminer de pKa pour une base forte!

-On fait un dosage, c'est une expérience de précision, donc on prendra les différents volumes à la pipette.

11.2 Mélange acide faible/base conjuguée

Biblio : La chimie expérimentale : chimie générale, J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq

Lorsque l'on place en solution un mélange d'un acide et de sa base conjuguée, il existe un équilibre entre les deux espèces.



Dans le cas d'acides forts (ou de bases fortes), le passage en solution aqueuse déplace l'équilibre quantitativement vers la production de la base (ou l'acide) conjuguée quant à elle faible. Par contre quand on place un mélange acide faible et base conjuguée faible, il n'y aura pas de réaction notable changeant les concentrations. On étudie le couple de l'acide éthanoïque et de l'ion éthanoate. On part de deux solutions d'acide éthanoïque et

d'éthanoate de sodium à la même concentration de 0,1 mol/L et on fabrique plusieurs solutions en mélangeant différents volumes de chacune. On mesure leurs pH. On constate qu'il s'agit d'une droite. On trouve par régression linéaire, $pK_a = 4,69$. Ceci est cohérent avec la valeur tabulée de 4,76.

11.3 Effet de la dilution sur la solution tampon

Biblio : La chimie expérimentale : chimie générale, J-F. Le Maréchal et B. Nowak-Leclercq

Certaines réactions chimiques sont favorisées (ou parfois uniquement possibles) si on se place dans une zone particulière de pH. Il est donc important de pouvoir créer un milieu réactionnel conservant un pH fixe même si le volume total de solution est amené à varier à cause de l'ajout de réactifs comme lors d'un dosage. C'est l'une des conditions pour avoir une bonne solution tampon ; la seconde étant d'avoir un pH stable même lors de l'ajout de faibles quantités d'une base ou d'un acide. C'est au phénomène de dilution que l'on s'intéresse ici. On prend la solution (A) étant parmi les solutions obtenues précédemment du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (en égales proportions) et ayant un $\text{pH} = 4,8$. On se place suffisamment proche du pK_a du couple afin que la solution tampon soit efficace. En effet le pH devient moins stable lorsque l'une des espèces est en concentration largement supérieure à la seconde. En parallèle on crée une solution de pH proche à partir de 30 mL d'eau distillée auxquels on ajoute goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-3} mol/L (il faut environ 2 mL). Cette solution (B) de $\text{pH} = 5,3$ va servir de témoin. Dans la solution (B) on ajoute progressivement de l'eau distillée jusqu'à la diluer 10 fois. Le pH diminue progressivement puis, une fois la dilution terminée atteint une valeur de 5,7. Le pH est ici lié à une concentration d'ions H_3O^+ provenant de l'acide chlorhydrique entièrement dissocié (car c'est un acide fort). La quantité d'ions ne variant pas, la concentration diminue d'un facteur 10 et le pH devrait à peu près diminuer d'une unité. Ce n'est pas vraiment le cas. L'erreur peut être attribuée au fait que l'on est poché du $\text{pH} = 7$. L'autoprotolyse de l'eau peut aussi entrer en jeu. En revanche, quand on verse quelques gouttes seulement de la solution (A) dans un bécher contenant 250 mL d'eau distillée (c'est-à-dire une dilution largement plus importante que la précédente), on mesure un $\text{pH} = 4,7$ toujours très proche de 4,6. En effet comme les concentrations des deux espèces varient proportionnellement, leur rapport ne varie pas. Ceci reste vrai tant que l'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau. En effet lorsque les concentrations en acide éthanoïque et en ion éthanoate diminuent fortement, on ne peut plus négliger la concentration en ions H_3O^+ . L'élément important à retenir de cette expérience est que la stabilité de la solution tampon implique de toujours bien rincer l'électrode de verre du pH-mètre après l'avoir étalonné dans une solution tampon.

11.4 Pouvoir tampon

Biblio : Florilège de chimie pratique, F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard

La seconde propriété d'une solution tampon que l'on a mentionnée plus tôt est la stabilité du pH lorsqu'il y a ajout d'une base ou d'un acide à la solution. Lors de l'ajout d'ions H_3O^+ , ceux-ci réagissent avec la forme basique A^- du couple servant de tampon et lors de l'ajout d'ions HO^- , ceux-ci réagissent avec la forme acide AH . Au final, tant que les concentrations ajoutées ne sont pas trop importantes, le rapport varie peu et le pH reste constant. Dans un bécher, on verse 100 mL d'une solution d'acide éthanoïque à 0,87 mol/L et 100 mL d'une solution d'éthanoate de sodium à 1 mol/L. À l'aide d'une burette graduée, on verse progressivement (1 mL à la fois) une solution de soude à $C_0 = 1$ mol/L. On mesure le pH en fonction de la concentration en soude versée (car $V_0 \gg V$). À partir des données précédentes, on trace alors C en fonction du pH. On obtient une droite dont la pente permet de définir la valeur qui est le pouvoir tampon de la solution. Moins le pH de celle-ci est sensible à l'ajout de soude et plus le pouvoir tampon sera important.

Par régression linéaire, on mesure $\beta = 0,377$ mol/L. À présent on utilise une solution dix fois moins concentrée (obtenue par dilution d'une partie du tampon précédent avant étude). En suivant le même protocole avec la soude à 1 mol/L, on trace pour la solution diluée C en fonction de ΔpH . Cette fois-ci les points ne sont pas parfaitement alignés. On voit la limite de l'efficacité du tampon. Par régression linéaire sur les premiers points, on mesure $\beta = 4,39 \cdot 10^{-2}$ mol/L. L'effet tampon est d'autant plus grand que les concentrations des espèces de la solution tampon sont importantes. On s'aperçoit qu'une dilution par 10 entraîne une diminution d'un facteur équivalent du pouvoir tampon. Ceci implique que pour qu'un tampon soit efficace, la concentration des espèces du couple doit être suffisante. Cela va dépendre de la concentration en ions HO^- (dans le cas présent mais aussi H_3O^+ introduits en solution lors d'une éventuelle réaction).

11.5 Conclusion

Il faut retenir de ce montage la notion de force pour les acides et les bases. On les compare par leurs $\text{p}K_a$. Certains acides ou bases ne sont pas stables en milieux aqueux et réagissent avec l'eau quantitativement pour former leur conjugué. Ce sont les acides et bases forts. Alors que ces derniers permettent de réaliser des réactions acido-basiques de dosage plus facilement, les acides et bases faibles formant des couples permettent la création de solution tampons qui maintiennent un pH constant dans le milieu réactionnel quand cela peut être nécessaire. On citera comme exemple le dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans une eau minérale (mesure de sa dureté) par l'EDTA. L'indicateur coloré marquant l'équivalence (NET) n'est efficace que sous sa forme HT_2^- prédominante à $\text{pH}=10$. Un tampon

ammoniacal fait l'affaire et permet de maintenant le pH même lorsque l'EDTA du dosage amènerait à une augmentation de la concentration en ions oxonium. Enfin, le cas le plus simple d'utilisation des solutions acido-basiques tampon est l'étalonnage du pH-mètre. On utilise un tampon à $\text{pH} = 7$ et un à $\text{pH} = 4$ ou à $\text{pH} = 10$ en fonction du domaine de pH (acide ou basique) dans lequel on travaille.

Chapitre 12

M12 : Réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse

Introduction Qu'est ce qu'une réaction d'oxydoréduction ? et quelles sont ses caractéristiques ? c'est ce que nous allons voir dans ce montage. Mais avant tout nous savons que ce sont des réactions qui mettent en jeu des oxydants et des réducteurs appartenant à des couples Ox/Red (leur différence est leur degré d'oxydation). Ce sont donc des réactions où il y a un échange d'électrons.

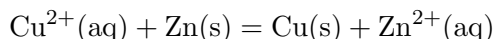
12.1 Qu'est ce qu'une réaction d'oxydoréduction ?

On va s'intéresser ici à deux couples redox (caractérisés par leurs potentiels d'oxydoréduction $E_{\text{ox/red}}$).

Remarque : Ce potentiel quantifie l'aptitude de l'oxydant ou du réducteur du couple à intervenir dans des réactions d'oxydoréduction.

On utilise des colonnes pour que l'expérience soit visuelle, dans la première on place un bout de coton puis du zinc en poudre que l'on mouille avec de l'eau puis on ajoute une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4) à 0,1 mol/L. On observe l'apparition de cuivre métallique (couleur cuivre) à l'interface entre la poudre métallique et la solution (si l'on touche la colonne on sent de la chaleur, ce qui prouve qu'il y a réaction). De plus, il sort de la colonne une solution incolore contenant des ions Zn^{2+} (que l'on peut caractériser avec HO^- grâce à l'apparition d'un précipité blanc $\text{Zn}(\text{OH})_2$). Dans la seconde après avoir inséré un bout de coton, on ajoute du cuivre en poudre (attention poudre très légère... pas facile) que l'on mouille puis on ajoute une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) 0,1 mol/L. On n'observe

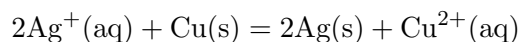
pas de formation de zinc métallique et la solution qui sort est incolore (il n'y a donc pas d'ion Cu^{2+} en solution car ils sont de couleur bleu) on peut vérifier qu'il n'y a pas eu de réaction en ajoutant de la soude s'il y a apparition d'un précipité bleu (signification de présence d'ions Cu^{2+}) il y a eu réaction, s'il y a apparition d'un précipité blanc (signification de présence d'ions Zn^{2+}) il n'y a pas eu de réaction (c'est ce que l'on observe). Cette manipulation nous permet de voir qu'une réaction spontanée a lieu :



(et pas sa réaction inverse) (ce qui nous permet par la même occasion de classer les potentiels des couples $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ l'un par rapport à l'autre) d'après la règle du gamma le potentiel du couple du cuivre est plus élevé que le potentiel du couple du zinc.

Pour visualiser une autre réaction d'oxydoréduction on peut placer un tortillon de cuivre dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) et on voit l'apparition de cristaux d'argent se former sur le tortillon de cuivre.

La réaction est alors :



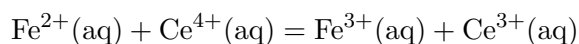
Ainsi, le potentiel du couple de l'argent est plus élevé que celui du cuivre (si l'on considère que la réaction inverse n'est pas spontanée).

Conclusion : une réaction d'oxydoréduction est une réaction entre deux couples redox pendant laquelle il y a un transfert d'électrons. Il existe entre deux couples redox seulement une réaction spontanée thermodynamique de réaction.

12.2 Une exploitation simple des réaction rédox : Le dosage des ions Fer(II) par cériométrie

Biblio : Dunod p.149

Réaction de dosage :



Indicateur coloré : Ortho-phénantroline $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$

A l'aide d'une pipette on prélève précisément 10 mL d'une solution de sel de Mohr de

concentration voisine de $C = 0,1$ mol/L et on l'introduit dans un bécher de 100 mL. On positionne une électrode de platine (électrode de travail) et une électrode de calomel (électrode de référence). On ajoute de l'eau pour que les électrodes soient bien immergées. On relie les électrodes au potentiomètre. On ajoute quelques gouttes d'ortho-phénantroline de fer(II) ; la solution devient rouge. Dans la burette on place une solution de sulfate de cérium(IV) ou de nitrate de cérium(IV) de concentration $C_{ox} = 0,1$ mol/L. On verse mL par mL la solution de cérium dans le bécher on note à chaque fois la couleur et le potentiel de l'électrode de platine. On va repérer le volume équivalent grâce au saut de potentiel et on pourra remarquer que le l'indicateur coloré vire effectivement pendant le saut de potentiel. Comme dans le dosage précédent à l'équivalence

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{eq}} = n(\text{Ce}^{4+})_{\text{eq}}$$

donc

$$C_{\text{Ce}^{4+}} \cdot V_{\text{eq}} = C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}$$

Remarque : à la demi équivalence on trouve $E^\circ = 660$ mV ce qui est plus faible que le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cela s'explique par la complexation des ions Fe^{3+} par les ions sulfates présents en solution ; en effet, on a $E = E^\circ + 0,06 \log[\text{Fe}^{2+}]$ Or, comme les ions sulfates préfèrent complexer avec les ions fer 3 plutôt qu'avec $[\text{Fe}^{3+}]$ les ions fer 2 cela diminue la concentration en ions fer 3 et donc diminue la valeur du potentiel. A la double équivalence, on ne trouve pas non plus le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ cela s'explique par les courbes i-E. On trouve un potentiel commun entre les potentiels de l'eau et du cérium égal à 1,4 V.

12.3 Une application de tous les jours : l'accumulateur au plomb

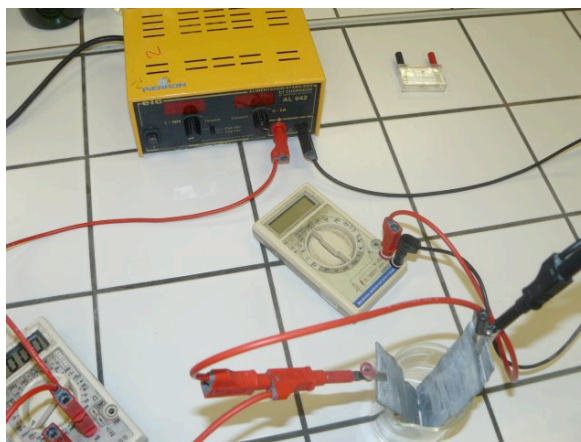
Biblio : Dunod p.201

En 1960 G. Planté (un français) réalise le premier accumulateur au plomb en enroulant sur elles mêmes de grandes plaques de plomb recouvertes par une toile épaisse et en les plongeant dans des flacons remplis d'acide sulfurique concentré. Ces batteries sont utilisées pour le démarrage des véhicules, pour le fonctionnement des moteurs électriques, les signalisations, les éclairages (SNCF) ou pour fournir de l'énergie lorsque les réseaux font défaut (important pour les hôpitaux, les centraux téléphoniques...)

Montage de l'accumulateur :

On fixe deux lames de plomb aux bords d'un bécher, on introduit une solution d'acide sulfurique 1M dans le bécher. On note qu'il n'y a pas de ddp entre les deux plaques (Le E de Pb^{2+}/Pb vaut -0,126, il est attaqué par H^+ , il se forme donc Pb^{2+} dans ces conditions

PbSO_4 est peu soluble et recouvre le métal. De plus, les deux plaques plongent dans la même solution il ne peut pas y avoir de ddp car le système est symétrique). On relie ensuite les électrodes à un générateur, un ampèremètre (et une résistance variable). On met aussi un voltmètre aux bornes de la cellule électrochimique.



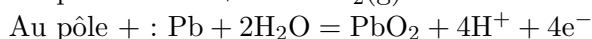
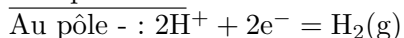
Première charge :

On applique une tension de 0,3 V, il ne se passe rien (pas de courant). On augmente progressivement la ddp aux bornes des plaques de Pb et on note à partir de quelle tension un courant passe (sans résistance $V = 3,7$ V). On observe alors un dégagement gazeux de H_2 à la cathode (au pôle -) et une oxydation du plomb en PbO_2 à l'anode (un léger brunissement au pôle +). On laisse l'électrolyse se faire pendant un temps t (on note ce temps et on note la valeur de l'intensité notée i charge afin d'effectuer un rendement électrochimique)

$$Q = I_{\text{charge}} \Delta t_{\text{charge}}$$

Au bout de quelques minutes on déconnecte le générateur et on note qu'il y a une ddp aux bornes des plaques de Pb.

Interprétation :

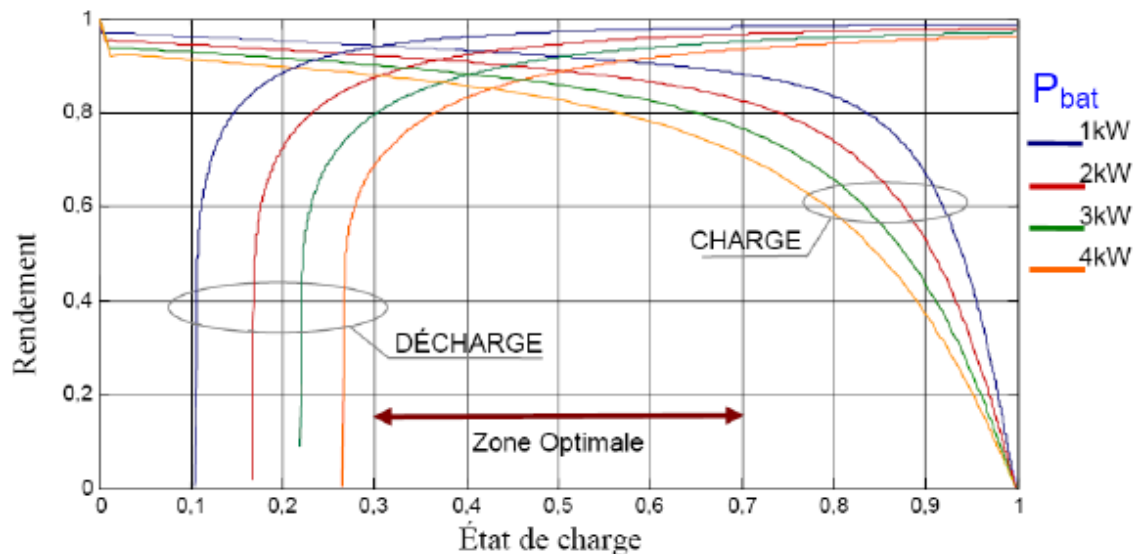


Phase de décharge :

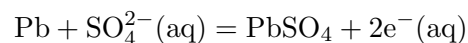
On laisse le voltmètre aux bornes de la cellule, et on met en série la cellule, la résistance variable et l'ampèremètre. On place une ampoule (2,5 V) en série avec l'accumulateur, on voit qu'elle s'allume. On peut mettre un voltmètre aux bornes de l'accumulateur on voit

une ddp de 2 V environ, puis au bout de quelques minutes on observe une chute brutale de la tension et de l'intensité et la lampe s'éteint. L'accumulateur est alors déchargé.

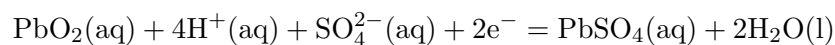
Pour mesurer un rendement : On ajuste R tel que $I_{decharge} = I_{charge}$ et on note combien de temps pendant lequel un tel courant peut être débité.



Les réactions : L'électrode où la charge a provoquée une réduction était la cathode maintenant il y a une oxydation :



Après la décharge, l'accumulateur n'est pas à l'identique à ce qu'il était avant la première charge (initialement Pb maintenant PbSO_4) A l'autre électrode il se passe une réduction :



Attention : ce ne sont pas les équations inverses de la première charge. On note le temps de décharge et l'intensité débitée. On peut alors calculer le rendement

$$\eta = \frac{Q'}{Q}$$

avec $Q' = I_{decharge} \Delta t_{decharge}$

Remarque : le rendement ne marche pas bien....ne pas le faire.... mais il faut savoir comment faire si on pose la question.

Phase de deuxième charge :

On fait comme à la première charge, mais ici on ne voit pas de dégagement gazeux. Les réactions qui ont lieu cette fois sont les réactions inverses des réactions de la décharge.

Remarque : au bout de plusieurs minutes on voit tout de même un dégagement gazeux (en effet il n'y a plus de PbSO_4 on fait la même réaction qu'à la première charge).

Remarque : les batteries au plomb sont des assemblages de plusieurs accumulateurs Le plomb est le produit le plus utilisé pour la production de batteries automobiles et de camions. C'est l'un des métaux reconnus parmi les plus toxiques. Il fond à basse température et est sublimé en vapeur à partir de $900\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui est fait un des contaminants très toxiques de fumées et cendres d'incendies de véhicules, qui peut être dispersées dans l'environnement par les eaux d'extinction quand les pompiers interviennent. Il est cause d'intoxications. Mais La gestion des acides et des métaux tels que le nickel et le cadmium contenus dans les nouvelles batteries posent aussi des problèmes.

Conclusion : Les accumulateurs ont une phase de charge (électrolyse) et une phase de décharge (pile). Lors de la charge le pôle (-) subit une réduction c'est la cathode, lors de la décharge il subit une oxydation et devient l'anode. Le rendement est de en règle générale un accumulateur au plomb peut être rechargé 500 fois.

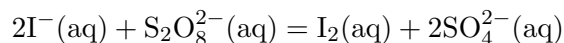
Remarque : Le rapport énergie/masse de l'accumulateur au plomb est mauvais. Donc pour des soucis de légèreté pour les ordinateurs portables ou les téléphones on à cherché des accumulateurs moins lourds. Aujourd'hui les accumulateurs les plus utilisés sont les accumulateurs au lithium.

12.4 Les réactions d'oxydoréductions ont seulement des propriétés thermodynamiques ?

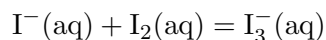
12.4.1 Comment déterminer la vitesse d'apparition d'un réactif, le diiode ?

Tout d'abord on prépare 200 mL d'une solution d'iodure de potassium (KI) à 1 mol/L. Et une solution de peroxodisulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) à 10^{-3} M. Sur le spectrophotomètre on clique sur cinétique on règle sur 415 nm et le nombre de points (un point toutes les 20s pendant 10 min, on règle le zéro (autozéro on), on clique sur autozéro puis on enlève l'autozéro (autozéro off) . On mélange ensuite 15 mL de solution de KI avec 5 mL de solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ il faut être très rapide, verser de cette solution dans une cuve et la placer dans le spectro avant les 20 premières secondes... A la fin de l'acquisition on reporte les points dans le logiciel Regressi.

La réaction qui a lieu est :



Or, I^{-} étant en excès la réaction suivante à lieu :



et cette espèce est colorée (jaune) et absorbe donc dans le violet (couleur complémentaire sur le cercle chromatique).

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l[\text{I}_3^{-}]$$

Remarque : le maximum d'absorption de I_3^{-} se trouve à 362 nm or on se place à 415 nm car le pic d'absorption est trop intense il y aurait saturation . La vitesse de réaction est égale à la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate mais aussi à la vitesse d'apparition du diiode.

$$v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

La vitesse de réaction est donc proportionnelle à la dérivée de l'absorbance par rapport à t . On peut déterminer le temps de demi-vie $t_{1/2}$, qui est le temps au bout duquel la moitié de la quantité initiale d'un réactif a été consommée. Ici $t_{1/2} = 2$ min soit 120 s.

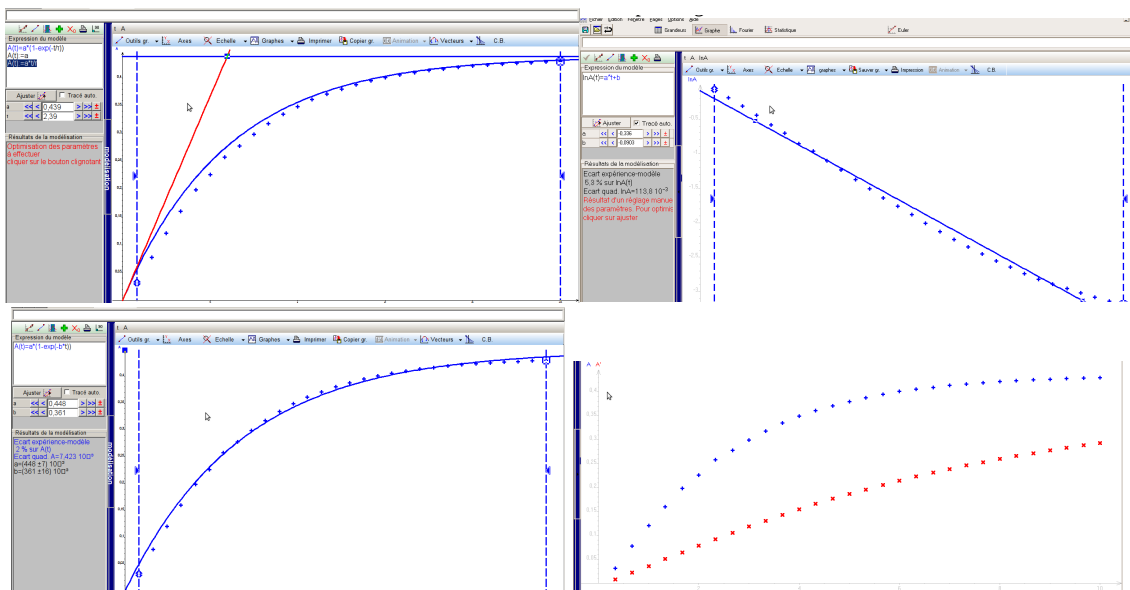
12.4.2 Quel est la loi de vitesse de cette réaction ?

La vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme

$$v = k[\text{I}^{-}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = k'[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

En effet, la concentration en ions I^{-} est quasi constante car en grand excès devant les ions peroxydisulfates. On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre global de la réaction.

Ainsi, on a :



Si l'on se trouve à l'ordre zéro alors le tracé de la courbe $x = f(t)$ soit $A = f(t)$ devrait donner une droite (ce n'est pas le cas).

12.5 Conclusion

Dans ce montage nous avons tout d'abord étudié ce qu'était une réaction d'oxydoréduction (2 couples redox échangeant des électrons) nous avons vu qu'il y avait un facteur thermodynamique. Puis nous avons montré une utilisation usuelle des réactions d'oxydoréduction (un dosage). Suivie d'une application à la vie de tous les jours (l'accumulateur à plomb). Enfin, après avoir étudié toutes ces réactions, nous nous sommes intéressés à la cinétique d'une réaction d'oxydoréduction par suivi spectrophotométrique. Donc 2 facteurs interviennent pour qu'une réaction redox ait lieu, non seulement la thermodynamique intervient, mais aussi la cinétique.

Chapitre 13

M13 : Diagrammes potentiel-pH

Introduction Les diagrammes E-pH dits aussi diagrammes de Pourbaix ont pour but de déterminer, dans le plan E-pH, la (ou les) forme(s) prédominante(s) d'un élément en solution aqueuse. Il s'agit d'une généralisation des diagrammes de prédominance. Un diagramme de Pourbaix se construit à partir des équations de Nernst des couples rédox mis en présence en fonction du pH. Dans la pratique, on utilise un montage à 3 électrodes (Pt, ECS et pH).

On se propose ici de montrer l'intérêt de ces diagrammes et d'illustrer par l'expérience la construction (partielle) d'un tel diagramme pour l'élément Fer. On présentera deux applications différentes qui découlent des notions combinées de potentiels et de pH mis en oeuvre dans un cas, pour le dosage du dioxygène dans une eau minérale et dans l'autre cas pour la passivation du fer vis-à-vis de la corrosion.

Les diagrammes de Pourbaix, aussi appelés diagrammes potentiel-[pH] (ou E,pH), furent initialement développés par Marcel Pourbaix en 1938. Ils indiquent sur un plan E – pH les domaines d'existence ou de prédominance d'un élément. Le diagramme s'appuie sur les relations de Nernst.

Pour tracer les courbes présentes sur les diagrammes, on considère que :

-activité et concentration sont égales pour les espèces en solution.

-la température est prise égale à 25°C

Au niveau de la courbe, on a alors les propriétés suivantes.

-Sur la courbe, la concentration totale dissoute pour un élément donné est fixée. On peut donc trouver sur un diagramme un réseau de courbes, chaque courbe correspondant à une concentration donnée. Dans le domaine de la corrosion, on considère généralement par convention qu'un métal M se corrode si $[Mn^+] > 1.10^{-6}$ mol/L. On ne trouve alors qu'une série de courbes correspondant à une concentration dissoute égale à 1.10^{-6} mol/L.

-Toujours au niveau de la courbe, il y a égalité des concentrations des espèces oxydée et réduite.

Précautions autour de leurs utilisations :

-Les diagrammes de Pourbaix sont construits à partir de données thermodynamiques : ils n'apportent donc aucune donnée quant à la vitesse des réactions de transformations qu'ils peuvent indiquer. Par exemple, lorsqu'on utilise le diagramme de Pourbaix d'un métal pour prévoir sa stabilité dans différents milieux, même si on se situe dans un domaine où le métal est censé se corroder, cela ne nous indique rien sur la vitesse de cette corrosion. Elle peut en fait être très lente.

-Les diagrammes de Pourbaix dépendent de la température.

-La grande majorité des diagrammes de Pourbaix disponibles dans la littérature technique ne tiennent compte que de la formation d'ions simples ou d'oxydes. On se rappellera donc lorsqu'on souhaite les utiliser pour prévoir la durabilité d'un métal qu'ils ne tiennent donc pas compte de l'éventuelle présence de complexants dans le milieu environnant.

13.1 La nature des espèces en solution dépendent du pH : mise en évidence pour les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

Objectif : Montrer que selon le pH, les espèces présentes en solution changent de forme.

Matériel : porte tube, 4 béchers 50 mL, 1 burette, 2 pipettes, 1 pH-mètre, agitateur magnétique, barreau aimanté.

Produits : solution de thiocyanate de potassium KSCN (0,1M), solution d'orthophénantroline (0,1 mol/L), acide nitrique (0,1 mol/L), eau distillée, solution de soude (10 mol/L).

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$\text{p}K_{\text{S}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = 15$$

$$\text{p}K_{\text{S}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = 38$$

Manipulation :

Introduire 10 mL d'eau distillée acidifiée à $\text{pH} < 1,67$ (utiliser la burette et le pH-mètre pour ajouter de l'acide tel que HCl et contrôler le pH) et respectivement 1 mL de sulfate de fer II (FeSO_4 -sels de Mohr) et 1 mL de chlorure de ferIII FeCl_3). Ajouter quelques gouttes d'orthophénantroline dans le bécher contenant initialement FeSO_4 et KSCN dans l'autre. Si les colorations obtenues sont peu intenses, augmenter la concentration des réactifs ajoutés.

Introduire 10 mL d'eau acidifiée à $\text{pH} < 1,67$ puis ajouter dans les deux béchers respectivement 1 mL de FeSO_4 dans l'un et 1 mL de FeCl_3 dans l'autre. A l'aide de la burette remplie verser successivement dans les béchers (sans se préoccuper des volumes versés, la burette sert ici seulement de réserve de soude) et progressivement de la soude à 10 mol/L jusqu'à ce qu'un précipité apparaisse. Noter alors le pH de précipitation.

Observations :

Le bécher contenant l'orthophénantroline devient rouge-orangé relativement foncé alors que le bécher contenant le thiocyanate devient rouge sang.

Dans le bécher contenant FeCl_3 , apparaît immédiatement un précipité rouille alors que dans l'autre la solution reste limpide et non colorée ou peu colorée. Lorsqu'on continue d'ajouter la soude un précipité verdâtre apparaît alors dans le bécher contenant initialement FeSO_4 . (on note $\text{pH}_1 = 1,67$ et $\text{pH}_2 = 7$)

Interprétation :

La solution de chaque bécher étant acide et de $\text{pH} < 1,67$ (pH de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$), les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont libres en solution dans leur bécher respectif. L'orthophénantroline se complexe avec les ions Fe^{2+} présents en solution à pH très acide. La molécule d'orthophénantroline est un ligand bidentate et le complexe formé est un complexe octaédrique.

Le thiocyanate se complexe avec les ions Fer III en solution aqueuse pour former un complexe thiocyanatofer (III) rouge sang. En cas d'absence de thiocyanate de potassium, on peut utiliser du cyanure de potassium, la coloration est également rouge et caractéristique des ions Fe^{3+} (complexe formé : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)

Conclusion :

Ces expériences ont montré d'une part que les espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} se comportent différemment selon la valeur du pH et d'autre part, que les produits de solubilité des 2 espèces étudiées dépendent du pH et sont très différents. On est en mesure de tracer un diagramme n.o. = $f(\text{pH})$ qui résume le comportement de Fe^{2+} et de Fe^{3+} en fonction du pH.

Nous venons de tracer le diagramme de prédominance des espèces ioniques du fer en solution, mais nous n'avons aucune information de la répartition de ces espèces en fonction du potentiel pris par la solution. C'est l'objet de la partie suivante du montage.

13.2 Tracé d'une partie du diagramme E-pH pour le fer

Objectifs :

- Tracer les frontières des différents domaines de prédominance des espèces
- Retrouver les pentes de ces droites et déterminer les pKs.

Conventions :

- L'activité des espèces solides et du solvant est de 1,
- La concentration de chacune des formes dissoutes dans son domaine de prédominance acido-basique ou rédox est égale à la concentration C_0 fixée dite concentration de tracé.
- Les segments frontières entre une forme en solution et une forme solide correspondent à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute ayant la concentration C_0 de tracé.

Précautions d'utilisation :

Les diagrammes de Pourbaix sont construits à partir de données thermodynamiques et n'apportent donc aucune information quant à la cinétique des transformations qu'ils permettent d'étudier. Ex. : lorsqu'on utilise un diagramme E – pH pour prévoir la stabilité d'un métal dans différents milieux, même si l'on se situe dans le domaine de corrosion d'un métal, cela n'indique rien sur la vitesse de cette corrosion. Elle est peut être très rapide comme très lente. Seule l'expérience permet d'obtenir des indications sur cette vitesse. Les diagrammes E – pH dépendent de la température. La plupart des diagrammes E – pH ne tiennent compte que de la formation d'ions simples ou d'oxydes. Ils ne tiennent pas compte de la présence éventuelle de complexants dans le milieu.

Matériel : Agitateur magnétique + barreau aimanté, millivoltmètre, électrode de platine, électrode de référence (ECS), pH-mètre + sonde de pH-métrie, potence + 3 pinces, bécher 100 mL, 4 béchers 50 mL, 2 pipettes pasteur, 2 pipettes jaugées 20 mL, 1 pipette jaugée 5 mL, propipette.

Produits : solution de chlorure de fer(III) (0,1 mol/L), solution de sel de Mohr (0,1 mol/L), solution d'acide sulfurique (1 mol/L), solution d'hydroxyde de sodium (5 mol/L et 1 mol/L).

Manipulation : Dans un bécher de 100 mL, verser 20 mL de la solution de chlorure de fer(III), 20 mL de la solution de sel de Mohr, et 5 mL de la solution d'acide sulfurique. Positionner les 3 électrodes de façon à pouvoir mesurer la différence de potentiel et le pH. Ajouter de la soude concentrée à l'aide de la pipette pasteur. Mesurer à chaque fois, le pH et la ddp. Quand le précipité rouille se forme, ajouter de la soude molaire et faire les mesures.

Observations : La solution initialement jaune clair, devient orange, puis un précipité rouille apparaît.

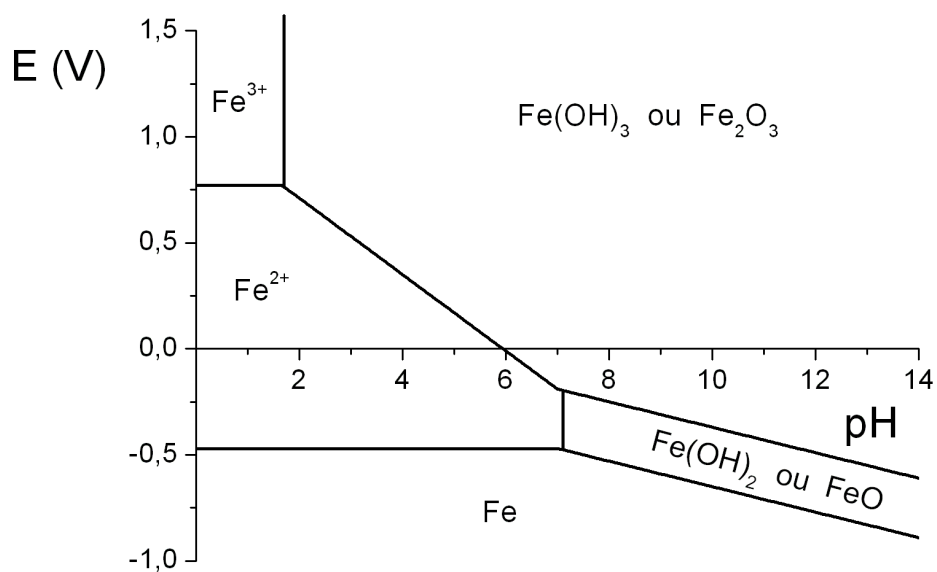
Données :

$$C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1};$$

$$E = 0,77 \text{ V};$$

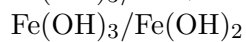
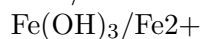
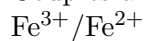
$$\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38;$$

$$\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 16$$

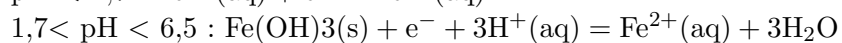
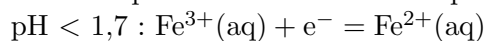


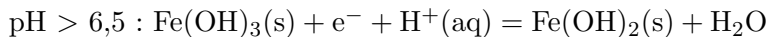
Interprétation :

Couples à considérer en fonction du pH :



Demi-couple redox en fonction du pH :





A la frontière :

$$E = 0,77 \text{ V}$$

$$E = 1,07 - 0,18\text{pH}$$

$$E = 0,29 - 0,06\text{pH}$$

Prendre quelques mesures de points pour vérifier la valeur des pentes pour les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Conclusion : Les pentes, bien qu'approximatives permettent la mise en évidence des changements d'espèces majoritaires.

13.3 Dosage du O_2 par la méthode de Winkler

Objectif :

Evaluer la qualité d'une eau en mesurant la quantité de O_2 dissous.

Matériel et produits :

grand cristalliseur ou cuvette, erlenmeyer 250 mL + bouchon, agitateur magnétique + barreau aimanté, balance, coupelle de pesée, spatule, pipette pasteur, papier pH, béchers 50 mL, pipette 50 mL, erlenmeyer 150 mL, burette, potence + pince. Produits : eau du robinet, NaOH (pastilles), chlorure de manganèse (solide), acide sulfurique (9 mol/L), KI (solide), thiosulfate de sodium (0,01 mol/L), thiodène.

La teneur en dioxygène est déterminante pour la qualité des eaux :

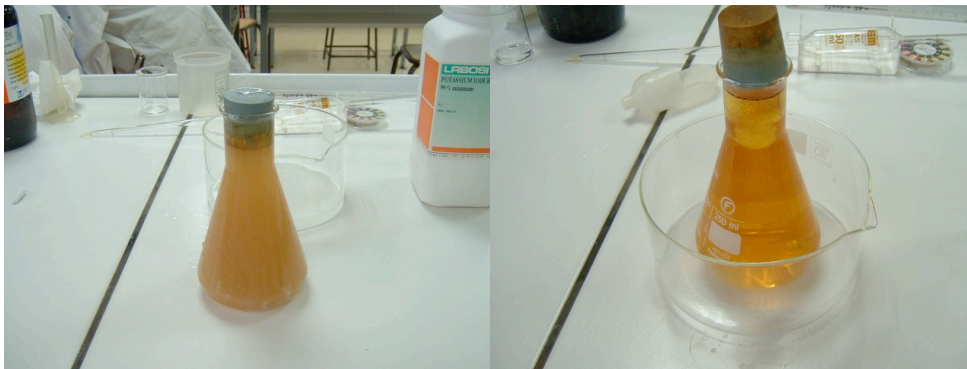
- les eaux polluées renferment peu ou pas de dioxygène (O_2 dissous) parce que les microorganismes qui font fermenter les déchets organiques consomment cet oxygène massivement.
- les eaux non polluées renferment des quantités importantes du dioxygène parce que le gain du dioxygène par la dissolution de ce gaz en surface ainsi que par la photosynthèse des plantes aquatiques est plus important que sa perte par la putréfaction des rares déchets.

Comme le dioxygène est un oxydant, on peut songer à réaliser un titrage par oxydoréduction. Or, il n'existe pas de réducteur qui change de couleur en passant à l'état oxydé et qui réagit assez rapidement avec l'oxygène. Il faudra donc opérer par voie détournée : on utilise la méthode de Winkler. (Cette méthode a permis un grand nombre d'observations des teneurs en oxygène dans l'océan mondial. Elle a fait depuis son introduction l'objet de nombreuses études, qui ont apporté des améliorations successives et elle reste encore actuellement la méthode la plus précise. Elle est toujours utilisée pour contrôler et étalonner

les capteurs électrochimiques.) On oxyde du manganèse II par O_2 dissous en On fixe le dioxygène, dissous dans l'eau, par $MnSO_4$, sous forme de $Mn(OH)_3(S)$. Cette réaction est lente. En milieu suffisamment acide, ce précipité oxyde des ions iodures en excès. On dose alors l'iode ainsi formée par une solution de thiosulfate, en présence d'amidon (la coloration bleue de l'amidon en présence d'iode disparaît au virage).

Manipulation :

- Faire couler l'eau du robinet pendant 3 minutes.
- En se plaçant au-dessus d'un grand cristalliseur (afin de maîtriser les débordements) remplir à ras bord d'eau à analyser un erlenmeyer rôdé de 250 mL contenant 4 billes de verre (elles aideront à la solubilisation des solides). Veiller à ce qu'aucune bulle d'air gazeux ne reste fixée contre la paroi, sinon la chasser à l'aide d'une baguette de verre.
- Laisse l'erlenmeyer dans le cristalliseur.



Réaction 1 : introduction de Mn^{2+} et passage en milieu basique

-Peser environ 2 g de sulfate de manganèse MnSO_4 (électrolyte fort) dans une coupelle de plastique souple. Les introduire dans l'erenmeyer avec un entonnoir à solide. Ce n'est pas grave si de l'eau déborde dans le cristalliseur.

-Ajouter 8 pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH (électrolyte fort) avec une spatule métallique

-Boucher alors rapidement l'erenmeyer sans emprisonner de bulle d'air (ajouter un peu d'eau du robinet si nécessaire). L'essuyer avec un chiffon puis agiter énergétiquement jusqu'à dissolution totale des deux solides.

-Noter la couleur et l'aspect (limpide ou précipité) du contenu de l'erenmeyer.

Réaction 2 (lente) : oxydation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par O_2 en Mn_2O_3

-Laisser reposer au moins 20 minutes et noter la couleur et l'aspect (limpide et précipité) du mélange réactionnel.

-Pendant ce temps, travailler les questions de la partie II.

Réaction 3 : retour en milieu acide et dismutation de Mn_2O_3

-Port de gants obligatoire pour cette étape. Aller sous une hotte avec l'erenmeyer, l'ouvrir et acidifier son contenu avec de l'acide sulfurique concentré ajouté goutte à goutte, mais assez rapidement tout de même, tout en homogénéisant le contenu de l'erenmeyer avec une baguette de verre, jusqu'à ce que le pH devienne inférieur à 2. Pour cela, on contrôlera régulièrement le pH de la solution au papier pH (un professeur vous expliquera comment réaliser ce contrôle).

-Noter la couleur et l'aspect (limpide ou précipité) du contenu de l'erenmeyer après acidification.

-En milieu acide, O_2 n'oxyde que très lentement Mn^{2+} .

Réaction 4 : réduction du MnO_2 par I^-

-Ajouter environ 2 g d'iodure de potassium KI (électrolyte fort). Reboucher et agiter jusqu'à dissolution de tout le précipité (si nécessaire ajouter quelques gouttes d'acide) et persistance d'une coloration jaune-orangée de la solution devenue limpide.

Réaction 5 : dosage colorimétrique du diiode I_2 apparu par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

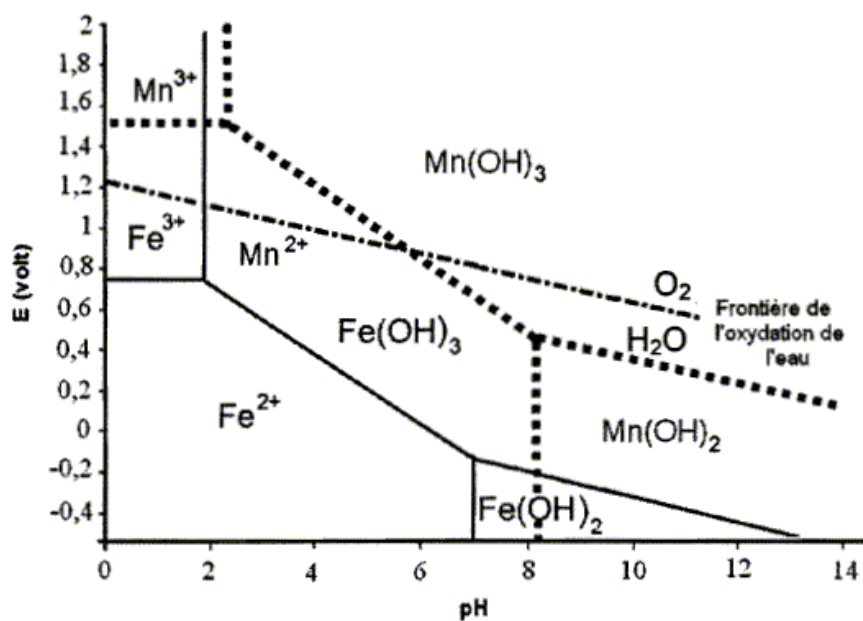
-Le changement de couleur du jaune vers l'incolore étant peu contrasté, on ajoutera, dès que la solution sera devenue jaune pâle, de l'empois d'amidon qui forme un composé bleu-vert avec le diiode. La décoloration du bleu à l'incolore est plus visible.

-Prélever précisément $V_0 = 50.0$ mL de la solution de l'erenmeyer avec une pipette jaugée et la délivrer dans un bécher adapté. Installer une agitation magnétique.

-Remplir la burette graduée de solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (électrolyte fort) de concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

-Commencer le dosage et verser du thiosulfate jusqu'à obtention d'une coloration jaune pâle. Ajouter de l'empois d'amidon jusqu'à obtenir une coloration plus contrastée et continuer le dosage. Après l'équivalence, la solution est incolore. Noter le volume équivalent V_{eq1} avec son incertitude colorimétrique. Jeter le contenu du bécher dans le bidon de récupération adéquat. Réaliser un deuxième dosage pour confirmer la valeur précédente et noter V_{eq2} . Ranger la paille. Jeter le contenu de l'erlenmeyer dans le bidon de récupération en prenant soin d'enlever auparavant les billes de verre avec une spatule.

Interprétation :



1ère étape : oxydation de $Mn(OH)_2$ en $Mn(OH)_3$ par le dioxygène en milieu basique.
Equation de la réaction : $4Mn(OH)_2(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) = 4Mn(OH)_3(aq)$ (1)

2ème étape : dissolution des hydroxydes en milieu acide, puis oxydation de I^- en I_2 .
Equation de la réaction : $4Mn^{3+}(aq) + 4I^-(aq) = 4Mn^{2+}(aq) + 2I_2(aq)$ (2)

3ème étape : Dosage du diiode par le thiosulfate.
Equation de la réaction : $I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 4I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$ (3)

13.4 Application : Protection contre la corrosion : passivation du fer et anode sacrificielle

Pour des compléments sur la corrosion et les méthodes de protection.

Matériel : pince en bois, 2 béchers (petits 50 mL), 2 clous en fer, une toile émeri pour poncer le clou.

Produits : Acide nitrique dilué à 50% et HNO₃ fumant (au moins à 65%)

Prévoir (le jour de l'oral) de manipuler sous la hotte car il y a dégagement de vapeurs rousses de NO₂ durant l'expérience.

Objectifs : Il s'agit de montrer ici comment protéger les métaux tels que le fer de la corrosion

13.4.1 Protection contre la corrosion : passivation du fer

Manipulation, observations et interprétation :

1) Dans un petit bécher, introduire de l'acide nitrique dilué à 50%. A l'aide de la pince en bois, y plonger la moitié inférieure d'un clou préalablement poncé à la toile émeri afin d'enlever la rouille, pendant environ une vingtaine de secondes. On observe l'attaque rapide du fer, la solution prend une teinte rouille (Fe³⁺) et d'abondantes vapeurs rousses se forment.

Objectifs :

Il s'agit de montrer ici comment protéger les métaux tels que le fer de la corrosion humide, c'est-à-dire celle qui se produit au contact de l'eau et de l'oxygène de l'air ou dissout dans l'eau. On illustre la question avec l'attaque d'un clou en fer par de l'acide nitrique dilué puis fumant avec formation d'une couche d'oxyde protecteur. On montre ensuite une autre méthode de protection : l'anode sacrificielle.

2) Dans le second bécher, introduire de l'acide nitrique fumant et ensuite un autre clou poncé. On observe une attaque quasi immédiate du clou par l'acide, mais celle-ci s'arrête très rapidement. Retirer le clou et constater que celui-ci, contrairement à l'autre resté dans l'acide nitrique dilué, présente un aspect argenté provenant de la formation de l'oxyde de fer Fe₂O₃ qui recouvre maintenant le clou. Il s'agit là du phénomène de passivation. On peut montrer cependant, que dans le cas présent du clou en fer, la couche d'oxyde formée

qui le protège est fragile et que la passivation n'est pas très solide ou efficace car il suffit de rayer le clou avec un objet métallique et ou une tige en verre pour que l'attaque par l'acide reprenne (il se produit un phénomène de micro-pile). Néanmoins, ce procédé est utilisé pour le transport de l'acide nitrique fumant dans des futs en fer.

13.4.2 Protection contre la corrosion : principe de l'anode sacrificielle

Manipulation, observations et interprétation :

Reprendre l'expérience précédente avec le clou et l'acide nitrique dilué dans un bécher de 100 mL ou 150 mL et y ajouter une plaque de zinc reliée au clou par un fil conducteur. On observe alors que le clou n'est plus oxydé mais que la plaque de zinc, elle, s'oxyde. On a constitué une pile dite d'Evans avec une cathode en zinc qui protège le clou car le zinc est un métal plus électropositif que le fer et a donc tendance à s'oxyder plus rapidement que le fer car son potentiel standard est plus faible. C'est le principe de l'anode sacrificielle, couramment utilisée sur les bateaux sur lesquels on place des blocs de zinc sur la coque et on les remplace quand ils sont presque totalement oxydés. On peut évaluer la masse de zinc nécessaire pour protéger une certaine quantité de fer pendant un temps déterminé par la loi de Faraday. Avec n la valence du métal (2 pour le zinc), M la masse molaire du zinc, \mathcal{F} le faraday (96500 C/mol), i l'intensité du courant de corrosion (en A) et t le temps (en s).

Protection physique

Une solution simple est d'éviter que le fer soit au contact du milieu corrosif grâce à une pellicule protectrice de peinture par exemple : on utilisait autrefois des peintures anti-rouille à base de minium Pb_3O_4 . Aujourd'hui ces peintures ont été abandonnées car elles sont source de pollution de l'environnement. De manière générale, la couche protectrice doit être très adhérente et recouvrir l'ensemble du métal : la protection dure aussi longtemps que la couche de peinture perdure. Cette technique simple permet de protéger les ouvrages métalliques (ponts, pylônes électriques, ferronnerie...). On peut également déposer sur le fer un revêtement plastique permettant de réaliser des clôtures = grillage plastifié.

Protection chimique

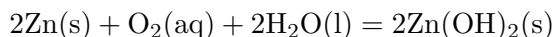
On crée une couche de phosphate de fer imperméable et protectrice en plongeant l'objet métallique dans un bain chaud de phosphate de zinc. On appelle cette technique la parkérisation. Elle est utilisée dans l'industrie de l'automobile.

Protection métallique en surface par micropile

On veut ici protéger le fer par un autre métal recouvrant toute sa surface. 2 cas sont

envisageables selon la nature du métal : Choix d'un métal plus électropositif que le fer = le zinc Le principe de la micropile consiste à recouvrir le fer avec du zinc. Lorsque la pellicule de zinc est détériorée, le zinc étant plus électropositif que le fer s'oxyde en premier et les produits d'oxydation du zinc colmate la fissure. Il y a passivation du zinc par ses propres produits d'oxydation et par la même occasion protection du fer. Ne pas confondre cette méthode avec la méthode de l'anode sacrificielle. Le résultat est le même (le fer est protégé) mais la mise en oeuvre et la réalité physicochimique un peu différente.

Le bilan de la réaction est ici :

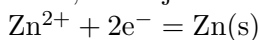


Galvanisation

C'est l'opération qui consiste à recouvrir le fer d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain de zinc fondu de l'ordre de 450°C (à cette température le fer est solide tandis que le zinc est liquide). Il se forme un alliage Fe – Zn en surface. On protège ainsi les carrosseries des voitures.

Electrozingage

C'est l'opération qui consiste à déposer le zinc par électrolyse d'une solution concentrée de Zn^{2+} , le fer jouant le rôle de cathode siège de la réduction du zinc selon la réaction :



La couche obtenue est homogène et d'épaisseur environ 10 μm . Choix d'un métal moins électropositif = chrome ou étain. Le dépôt de chrome ou d'étain sur le fer s'appelle respectivement le chromage et l'étamage.

13.4.3 Lutte contre la corrosion

Si une fissure apparaît dans la couche de métal protecteur, les conditions de fonctionnement d'une pile de corrosion sont remplies et le fer s'oxyde. Contrairement à la galvanisation, il n'y a alors plus protection du fer par la couche protectrice et la fissure n'est pas comblée par les produits d'oxydation du fer ni de la couche métallique protectrice car le métal est moins électropositif que le fer et c'est le fer qui s'oxyde d'abord. Cependant, le chromage est beaucoup utilisé car en présence d'oxydant développe tout de même à sa surface un film d'oxyde de chrome très résistant à la corrosion. Par ailleurs, si l'on ajoute du chrome à de l'acier et qu'on le recouvre de chrome par électrolyse, on obtient un acier inoxydable. De même, l'étamage est utilisé pour la protection interne des boîtes de conserve, ce qui correspond à une protection physique vue précédemment.

Protection électrochimiqueLiaison avec une source de tensionProtection cathodique

On relie le fer à protéger au pôle négatif d'un générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du fer, le pôle positif étant relié à une anode inerte. Protection : canalisations enterrées, carène de navires, plateformes métalliques...

Protection anodique

Cette fois le fer est relié au pôle positif du générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine de passivité du fer, le pôle négatif étant relié à une cathode inerte. Protection fragile car la couche obtenue n'est pas toujours parfaitement imperméable.

Utilisation d'une anode sacrificielle

Le fer à protéger est relié électriquement à du zinc par exemple (ou un métal plus électropositif que lui : Mg ou Al). On réalise ainsi une pile de corrosion dans laquelle le fer est la cathode sur laquelle il y a réduction de l'eau pour former H_2 et HO^- , et le zinc est l'anode sur laquelle il y a oxydation de lui-même. On constate qu'il y a consommation du zinc d'où l'appellation d'anode sacrificielle. La durée de vie d'une anode dépend de la surface métallique cathodique protégée. Protection de coques de navires, pipelines, cuves en acier enterrées ou immergées.

13.5 Conclusion

Bien qu'ils ne donnent aucune information sur les aspects cinétiques d'une transformation, les diagrammes potentiel-pH permettent de savoir si une réaction en solution aqueuse est thermodynamiquement possible ou non selon le pH. Ils permettent également de visualiser simplement la nature des produits formés dans le plan E- pH et sont d'une importance capitale d'un point de vue industriel et notamment dans l'étude de la corrosion des métaux et dans le domaine de l'hydrométallurgie pour la la préparation du zinc métallique par exemple.

Chapitre 14

M14 : Potentiel d'un couple oxydant/réducteur ; potentiel d'électrode

Introduction Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volt et notée E . Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard E° est mesuré par rapport au couple eau/hydrogène (H^+/H_2), de potentiel nul.

La mesure d'un potentiel d'électro-réduction se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles. Pour obtenir le potentiel standard d'un couple redox, l'une de ces piles doit mettre en oeuvre le couple de référence H^+/H_2 , et l'autre celui dont on veut mesurer le potentiel. Concrètement, les deux demi-piles sont constituées chacune d'un soluté et d'une électrode, les solutés sont reliés entre eux par un pont salin qui leur permet d'échanger des ions (donc des électrons), et les électrodes sont reliées entre elles par un circuit électrique sur lequel est placé un voltmètre. Les deux demi-piles, une fois reliées, forment une pile électrique fournissant un courant continu, alimenté par les réactions chimiques qui ont lieu spontanément aux électrodes dès lors qu'est formée la pile. Le sens du courant indique le couple de plus fort potentiel et la mesure de la force électromotrice (exprimée en volt) correspond au potentiel d'oxydo-réduction. Ce potentiel peut dépendre du contexte chimique et notamment du pH, et même du contexte physique : les effets de la lumière sont mis à profit aussi bien par la nature dans la photosynthèse, que par l'homme dans la photographie. Les chimistes utilisent des tables déjà définies, elles fournissent les potentiels mesurés dans les conditions standards de pression et de température (25 °C, 1 bar) par rapport au couple H^+/H_2 .

La référence du potentiel d'oxydo-réduction est celui de l'eau pure, conventionnellement fixé à zéro. Les corps dits oxydants sont les oxydants des couples ayant un potentiel négatif (ils absorbent des électrons, ce qui se traduit par une charge électrique négative) ; les corps dits réducteurs sont les réducteurs des couples ayant un potentiel positif (ils cèdent des électrons, d'où potentiel positif). Les valeurs caractéristiques des potentiels sont de l'ordre de quelques volts. On voit là que l'on a deux significations différentes pour les termes oxydant et réducteur :

-la signification liée à une réaction d'oxydo-réduction donnée (accepteur ou donneur d'électron dans la réaction) ;

-la signification liée au potentiel d'oxydo-réduction : un réducteur est un corps qui joue le rôle de réducteur dans de nombreuses réactions, un oxydant est un corps qui joue le rôle d'oxydant dans de nombreuses réactions, mais un oxydant peut parfois être un réducteur s'il est face à un oxydant plus fort et qu'il peut encore s'oxyder.

C'est cette deuxième signification qui est utilisée ici. Les oxydants les plus forts ne peuvent eux-même pas s'oxyder et sont donc toujours des oxydants, les réducteurs les plus forts ne peuvent eux-même pas se réduire et sont donc toujours des réducteurs. Mais certains corps peuvent être alternativement oxydants et réducteurs, comme par exemple l'eau ou le monoxyde de carbone.

Les oxydants les plus forts dans cette échelle sont les halogènes (F_2 , Cl_2 ...), l'ion permanganate (MnO_4^-) en milieu acide, l'ion hypochlorite (ClO^-), le dioxygène (O_2), le soufre(S). Les réducteurs classiques sont les métaux, dont le carbone et l'hydrogène

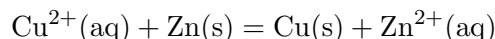
14.1 Qu'est ce qu'un potentiel d'oxydoréduction ?

Un couple redox donné est caractérisé par son potentiel d'oxydoréduction $E_{ox/red}$. Ce potentiel quantifie l'aptitude de l'oxydant ou du réducteur du couple à intervenir dans des réactions d'oxydoréduction.

14.1.1 Classification qualitative de couples métal/ion métallique

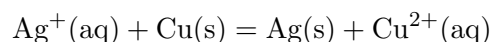
On utilise des colonnes pour que l'expérience soit visuelle, dans la première on place un bout de coton puis du zinc en poudre que l'on mouille avec de l'eau puis on ajoute une solution de sulfate de cuivre ($CuSO_4$) à 0,1 mol/L. On observe l'apparition de cuivre métallique (couleur cuivre) à l'interface entre la poudre métallique et la solution (si l'on touche la colonne on sent de la chaleur, ce qui prouve qu'il y a réaction). De plus il sort de la colonne une solution incolore contenant des ions Zn^{2+} (que l'on peut caractériser avec HO^- grâce à l'apparition d'un précipité blanc $Zn(OH)_2$). Dans la seconde après avoir inséré un bout de coton, on ajoute du cuivre en poudre (attention poudre très légère... pas facile) que l'on mouille puis on ajoute une solution de sulfate de zinc ($ZnSO_4$) 0,1 mol/L. On n'observe pas

de formation de zinc métallique et la solution qui sort est incolore (il n'y a donc pas d'ion Cu^{2+} en solution car ils sont de couleur bleu) on peut vérifier qu'il n'y a pas eu de réaction en ajoutant de la soude s'il y a apparition d'un précipité bleu (signification de présence d'ions Cu^{2+}) il y a eu réaction, s'il y a apparition d'un précipité blanc (signification de présence d'ions Zn^{2+}) il n'y a pas eu de réaction (c'est ce que l'on observe). Cette manipulation nous permet de classer les potentiels des couples $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ l'un par rapport à l'autre car seul la réaction



a lieu et pas sa réaction inverse d'après la règle du gamma le potentiel du couple du cuivre est plus élevé que le potentiel du couple du zinc.

Pour visualiser une autre réaction d'oxydoréduction on peut placer un tortillon de cuivre dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) et on voit l'apparition de cristaux d'argent se former sur le tortillon de cuivre. La réaction est alors :



Ainsi, le potentiel du couple de l'argent est plus élevé que celui du cuivre (si l'on considère que la réaction inverse n'est pas spontanée).

14.1.2 Classification quantitative des couples

Biblio : Dunod p.59

On réalise une série de demi-piles métal/ion métalliques, on prendra les couples (Fe^{2+}/Fe , Pb^{2+}/Pb , Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn). Au centre on place un bécher avec une solution de nitrate de sodium à (NaNO_3) à 0,1 mol/L, on relie les demi-piles avec cette solution par des ponts salins (papier filtre préalablement plongé dans la solution de nitrate de sodium). Les ponts salins servent à garantir l'électroneutralité des différents bécher (comparaison avec électricité : on ferme le circuit pour qu'un courant passe). On mesure les différences de potentiels entre les différents couples, pour mesurer le potentiel d'une électrode (demi-pile) on a besoin d'une référence telle que l'électrode au calomel saturée qui a un potentiel connu : $E^\circ = 0,24 \text{ V}$. Ainsi on peut mesurer les potentiels d'électrode des demi-piles ci dessus :

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0, 185 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,126 \text{ V}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0, 228 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0, 440\text{V}$$

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0, 252 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0, 337\text{V}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0, 727 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,763\text{V}$$

Ces potentiels ne sont pas les potentiels standards des couples!!!!

14.2 Mais alors comment mesurer le potentiel standard d'un couple ?

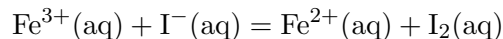
Le potentiel standard est le potentiel d'une électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène, dans laquelle les constituants sont pris dans leur état standard de référence à la température considérée. (état standard : 1 mol/L, 1 bar). Or, l'électrode normale à hydrogène composée d'ion oxonium (H_3O^+) en contact avec du dihydrogène (H_2) et une tige de platine (Pt) qui a un potentiel égal au potentiel standard du couple $\text{H}^+/\text{H}_2 = 0$ V est une électrode théorique ce n'est donc pas une méthode pour mesurer le potentiel standard d'autres couples. On utilise donc la relation de Nernst :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

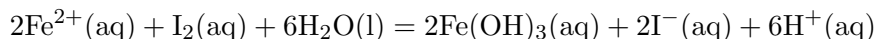
Pour trouver le potentiel standard du couple Ag^+/Ag , on prépare des solutions de concentrations égales à 10^{-6} mol/L, 10^{-5} mol/L, 10^{-4} mol/L, 10^{-3} mol/L, 10^{-2} mol/L, 10^{-1} mol/L. Pour cela on prend une solution de nitrate d'argent à 10^{-1} mol/L, puis on fait des dilutions successives dans une solution de KNO_3 à 10^{-1} mol/L pour que le facteur ? (coefficient d'activité ne change pas... sinon relation de Nernst plus juste, on peut assimiler activité et concentration uniquement en solution très diluée). Puis, on mesure la différence de potentiels entre l'électrode d'argent et l'électrode de calomel saturée. Attention!!! Penser à protéger l'électrode au calomel avec une rallonge à KNO_3 molaire, sinon on crée AgCl dans l'électrode au niveau du fritté. On trace $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = f(\log[\text{Ag}^+])$ sur Regressi on trouve une magnifique droite de pente = 0,059 et d'ordonnée à l'origine = 0,77 V. Ainsi, on trouve le potentiel standard du couple Ag^+/Ag qui est égal à 0,77 V. (Dans les tables 0,799 V!!! Trop bien!!!)

14.3 Le potentiel standard nous permet il de prévoir le sens de la réaction ?

D'après les potentiels standard des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et I_2/I^- , la réaction spontanée est



car $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ V et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54$ V. Or si l'on place 2 mL de solution de sel de Mohr à 0,1M dans un tube à essai avec 2 mL de solution tampon (pH = 4,7) on observe la formation d'un précipité rouille caractéristique de l'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) selon l'équation bilan :

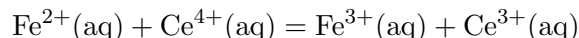


pour comprendre tracer le diagramme potentiel/pH.

14.4 Quelles sont les applications des mesures de potentiels ?

Biblio : Dunod p.149

Dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} en présence d'un indicateur coloré redox, l'orthophénantroline. Le couple redox de l'indicateur est $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$ les couleurs sont verte pour la forme oxydée et rouge pour la forme réduite. La réaction de dosage est



Dans un bécher on place 10 mL de solution de sel de Mohr (contenant des ions Fe^{2+}) de concentration voisine de 0,1M puis on ajoute environ 90 mL d'eau distillée (pour pouvoir plonger les électrodes) ainsi que quelques goutte d'orthophénantroline. On positionne une électrode de platine (électrode de travail) et une électrode au calomel (électrode de référence) dans le bécher relié à un potentiomètre. On ajoute via une burette graduée une solution de nitrate de cérium(IV) de concentration $C_{\text{ox}} = 0,1 \text{ M}$, mL par mL. Après chaque ajout on note la différence de potentiel mesurée et la couleur de la solution.

Au départ la solution est orange, à l'équivalence il y a changement de couleur puis elle devient verte. Le diagramme obtenu lorsqu'on rentre les valeur dans le logiciel Regressi à l'allure ci à côté, le saut de potentiel correspond au volume équivalent. A la demi équivalence on a le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et a la double équivalence le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Les équations mises en jeu sont :

Avant l'équivalence : $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Autour de l'équivalence : $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+}$

Les potentiels standard des couples mis en jeu sont :

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77\text{V}$$

$$E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$$

$$E(\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}) = 1,06 \text{ V}$$

Remarque : à la demi équivalence on trouve $E^\circ = 660 \text{ mV}$ ce qui est plus faible que le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cela s'explique par la complexation des ions Fe^{3+} par les ions sulfates présents en solution en effet on a

$$E = E^\circ + 0,06\log[\text{Fe}^{2+}]$$

or comme les ions sulfates préfère complexer avec les ions fer 3 plutôt qu'avec $[\text{Fe}^{3+}]$, les ions fer (II) cela diminue la concentration en ions fer (III) et donc diminue la valeur du potentiel. A la double équivalence on ne trouve pas non plus le potentiel standard du couple

$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ cela s'explique par les courbes i-E. On trouve un potentiel commun entre les potentiels de l'eau et du cérium égal à 1,4 V.

14.5 Conclusion

Un couple redox est caractérisé car son potentiel d'oxydoréduction, appelé potentiel d'électrode si l'on considère que chaque couple forme une électrode autrement appelé demi-pile. On ne peut mesurer que des différences de potentiels entre deux demi-piles qui constituent donc une pile. Le potentiel standard d'un couple qui est égale à la fem d'une pile ou l'électrode de référence serait l'électrode normale à hydrogène est mesurable grâce à l'équation de Nernst ou à la demi équivalence d'un dosage, mais il n'est pas très intéressant car il ne suffit pas pour prédire le sens de réaction.

Chapitre 15

M15 : Corrosion, protection contre la corrosion

Introduction La norme ISO 8044 définit la corrosion comme suit :

”La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs...”

La corrosion représente la perte de 100 millions de tonne d’acier par an (5 fois la production totale française, 15% de la production mondiale !) Elle frappe essentiellement les matériaux métalliques mais touche aussi :

- les bétons par attaque chimique
- les minéraux (granite, calcaire, briques ...)
- les polymères.

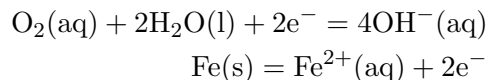
La corrosion désigne l’altération d’un objet manufacturé par l’environnement. Il faut en exclure les effets purement mécaniques (cela ne concerne pas, par exemple, la rupture sous l’effet de chocs) mais la corrosion intervient dans certaines formes d’usure des surfaces dont les causes sont à la fois physicochimiques et mécaniques. Les phénomènes de corrosion des métaux sont surtout de nature électrochimique. En présence d’une solution de type électrolyte, le potentiel métal-solution varie selon les points de la surface et de ce fait, des courants électriques apparaissent et provoquent l’endommagement du métal. La résistance à la corrosion dépend de la valeur de ces potentiels et surtout de leur répartition sur les surfaces. Toutes les hétérogénéités donnent naissance à des couples électriques, à commencer par celles qui résultent des différences de structure et de composition des microcristaux

qui constituent le matériau lui-même. D'autres hétérogénéités sont dues à la présence de soudures, de rivets, de façonnages locaux entraînant un écrouissage (dans les tôles pliées par exemple), mais aussi au frottement contre des pièces antagonistes ou même à de simples rayures. A chaud, la diffusion des agents corrosifs dans l'épaisseur du métal peut compliquer encore le problème. La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante dans beaucoup de domaines industriels. Une solution relativement simple consiste à recouvrir la surface à protéger par un matériau insensible au milieu agressif, matériau qui peut être métallique ou non. Les peintures, les vernis, certains traitements de surface, les revêtements métalliques de plomb, de zinc, de nickel, de chrome, etc. peuvent être souvent utilisés avec succès. Il est possible également de remplacer les métaux par d'autres matériaux de plus grande inertie chimique comme le graphite, la céramique, le verre, les matières plastiques, etc.

15.1 Corrosion

Corrosion d'un clou dans l'Agar-Agar

Lorsqu'on plonge du fer dans une solution saline concentrée, le métal commence à se corroder. Il réagit en effet au dioxygène dissout dans la solution. On peut expliquer le phénomène en étudiant sur un même graphique la courbe intensité-potentiel de la réduction du dioxygène en ion hydroxyde sur le fer et la courbe de l'oxydation du fer lui-même. Les deux couples suivent les demi-équations de réaction suivantes :



On en déduit leur potentiel en l'absence de courant électrique.

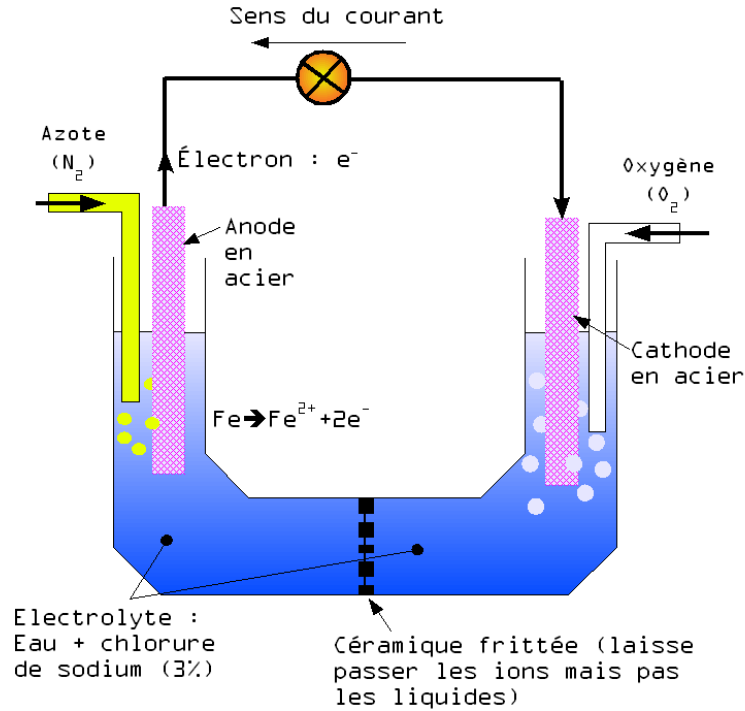
On constate que les deux courbes partagent un domaine de potentiel dans lequel le courant est non nul. On repère sur le graphique le pour lequel les courants anodique (oxydation du fer) et cathodique (réduction du dioxygène) sont de même intensité (en vert sur le graphique). Ce courant justifie la corrosion du clou en fer qui sert à la fois d'anode et de cathode dans le cas de cette réaction. La solution saline accélère la réaction. Les ions facilitent la corrosion et la dissolution de la couche d'oxyde qui peut se trouver sur le fer et diminue la surface où a lieu la réaction. Dans 100 mL d'eau, on ajoute deux spatules de chlorure de sodium, quelques gouttes de phénolphtaléine et une petite spatule de ferricyanure de potassium. On chauffe le mélange jusqu'à être proche de l'ébullition et on rajoute deux spatules d'Agar-Agar. On remue jusqu'à obtenir un mélange homogène puis on arrête le chauffage. On obtient ainsi un gel qui va solidifier.



On place un clou bien décapé (pour éliminer la couche d'oxyde et maximiser la surface) dans une coupelle. On y verse le gel pour recouvrir la totalité du clou. Après plusieurs heures, on observe l'apparition d'une coloration d'une coloration bleue sur une partie et rose sur une autre. La couleur bleue correspond aux ions ferricyanure qui forment avec les ions fer II un complexe bleu ($[\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}, 14\text{H}_2\text{O}]$). Il s'agit donc de la partie du clou où a lieu la corrosion. La couleur rose est quant à elle due à la présence d'ions HO^- résultant de l'oxydation du dioxygène. Les parties les plus exposées sont plus prônes à la corrosion. Dans un clou cela correspondrait normalement à la pointe et à la tête. Dans le cas de l'image ci-contre, le clou était rouillé et la partie qui a été le plus efficacement décapée est la tige. Elle joue donc le rôle d'anode et on y aperçoit donc la coloration bleue du complexe. La tête joue alors de rôle de la cathode.

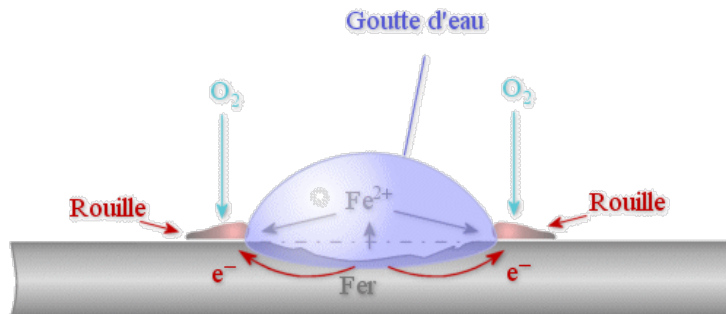
Aération différentielle

La corrosion par aération différentielle se produit lorsqu'un même matériau est en contact avec deux milieux de teneurs en oxydant différentes. Par exemple, si un piquet est planté dans la terre ou la vase, la partie proche de la surface est en contact avec plus de dioxygène que la partie profonde, il peut donc se créer une pile entre la partie profonde et la partie en surface. La corrosion par aération différentielle se rencontre aussi pour les pièces immergées, lorsque la concentration en dioxygène évolue avec la profondeur. C'est parfois le cas des coques de bateaux. La couche d'eau proche de la surface est plus riche en oxygène que les couches profondes. Il peut y avoir corrosion au niveau de la ligne de flottaison. Le problème d'aération différentielle peut se poser lorsqu'une pièce n'est peinte qu'en partie, ou lorsque la peinture est rayée.



Goutte d'Evans

Il y a une épaisseur d'eau plus importante au centre, donc le dioxygène sera plus diffusé au centre qu'aux bords, et donc la concentration en dioxygène au centre sera inférieure à celle aux bords. On aura donc une corrosion du fer au centre.



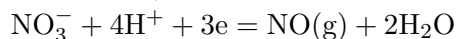
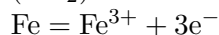
On assiste à la réduction de l'oxygène sur l'électrode de fer plongeant dans la solution la plus riche en oxygène et à l'oxydation du fer plongeant dans la solution la plus pauvre en oxygène. Ceci explique pourquoi les ouvrages métalliques immergés se corrodent d'autant plus que la profondeur d'immersion est grande (concentration en dioxygène faible). Ces

phénomènes peuvent se produire également à la surface de pièces métalliques au contact de l'eau ou au fond de rayures. De la même façon les diagrammes d'Evans peuvent permettre une prévision quantitative de phénomènes mis en jeu. Ainsi, la corrosion par piqure concerne toutes les structures métalliques qui sont au bord de la mer. Ceci est dû à la différence de l'épaisseur de la goutte d'eau sur les pièces métalliques. En effet, la partie située au centre de la goutte est la zone la moins aérée (zone anodique). Quand la goutte s'évapore, on remarque la formation d'un point de rouille au centre.

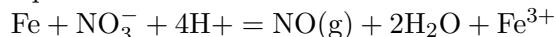
15.2 Passivation du fer : étude de l'acide nitrique sur le fer

a) Action de l'acide nitrique dilué sur le fer :

Dans un petit becher introduire de l'acide nitrique à 50 %. A l'aide d'une pince en bois y plonger la moitié inférieure d'un clou pendant quelques secondes. On observe l'attaque rapide du fer, la solution prend une teinte rouille (Fe^{3+}) et d'abondantes vapeurs rousses (NO_2) se forment.



équation bilan :



b) Action de l'acide nitrique fumant sur le fer :

Procéder exactement de la même manière que précédemment. Quand le clou entre en contact avec l'acide fumant l'attaque a lieu mais elle s'arrête presque immédiatement. Retirer le clou et comparer son aspect avec le précédent. On constate qu'il prend un aspect très brillant (presque argenté). L'oxydation a produit ici une pellicule d'oxyde magnétique de fer Fe_3O_4 qui protège le fer et la réaction s'arrête, c'est le phénomène de passivation. Montrer cette protection en replongeant le clou dans l'acide dilué, l'attaque n'a plus lieu. On peut montrer la fragilité de cette protection, il suffit de percer la pellicule d'oxyde en touchant le clou avec une baguette de verre ou un fil métallique pour que l'attaque reprenne immédiatement. (Il se produit un phénomène de micro-pile). Cette passivation permet le transport de l'acide nitrique fumant dans des fûts de fer.

Remarques :

Cette expérience est délicate à réaliser. Il suffit d'un peu d'humidité pour que la passivation n'ait pas lieu, surtout si l'acide utilisé n'est pas vraiment "fumant". S'exercer plusieurs fois pour bien la réussir. Utiliser des clous neufs et propres et bien les essuyer avec un papier filtre juste avant de les plonger dans l'acide. De même ne verser l'acide dans le bécher qu'au dernier moment pour éviter qu'il ne prenne l'humidité. Enfin ne pas hésiter à changer le bain d'acide si on désire refaire l'expérience car au bout d'une ou deux fois l'acide ne sera

plus assez pur pour que la passivation soit possible. Si l'acide utilisé est vraiment fumant et pas trop "éventé" l'expérience est plus facile.

15.3 Protection contre la corrosion

Matériel : pince en bois, 2 béchers (petits 50 mL), 2 clous en fer, une toile émeri pour poncer le clou.

Produits : Acide nitrique dilué à 50 % et HNO₃ fumant (au moins à 65%)

Prévoir (le jour de l'oral) de manipuler sous la hotte car il y a dégagement de vapeurs rousses de NO₂ durant l'expérience.

Objectifs : Il s'agit de montrer ici comment protéger les métaux tels que le fer de la corrosion

15.3.1 Protection contre la corrosion : passivation du fer

Manipulation, observations et interprétation :

1) Dans un petit bécher, introduire de l'acide nitrique dilué à 50%. A l'aide de la pince en bois, y plonger la moitié inférieure d'un clou préalablement poncé à la toile émeri afin d'enlever la rouille, pendant environ une vingtaine de secondes. On observe l'attaque rapide du fer, la solution prend une teinte rouille (Fe³⁺) et d'abondantes vapeurs rousses se forment.

Objectifs : Il s'agit de montrer ici comment protéger les métaux tels que le fer de la corrosion humide, c'est-à-dire celle qui se produit au contact de l'eau et de l'oxygène de l'air ou dissout dans l'eau. On illustre la question avec l'attaque d'un clou en fer par de l'acide nitrique dilué puis fumant avec formation d'une couche d'oxyde protecteur. On montre ensuite une autre méthode de protection : l'anode sacrificielle.

2) Dans le second bécher, introduire de l'acide nitrique fumant et ensuite un autre clou poncé. On observe une attaque quasi immédiate du clou par l'acide, mais celle-ci s'arrête très rapidement. Retirer le clou et constater que celui-ci, contrairement à l'autre resté dans l'acide nitrique dilué, présente un aspect argenté provenant de la formation de l'oxyde de fer Fe₂O₃ qui recouvre maintenant le clou. Il s'agit là du phénomène de passivation. On peut montrer cependant, que dans le cas présent du clou en fer, la couche d'oxyde formée qui le protège est fragile et que la passivation n'est pas très solide ou efficace car il suffit de rayer le clou avec un objet métallique et ou une tige en verre pour que l'attaque par l'acide reprenne (il se produit un phénomène de micro-pile). Néanmoins, ce procédé est

utilisé pour le transport de l'acide nitrique fumant dans des futs en fer.

15.3.2 Protection contre la corrosion : principe de l'anode sacrificielle

Manipulation, observations et interprétation :

Reprendre l'expérience précédente avec le clou et l'acide nitrique dilué dans un bécher de 100 mL ou 150 mL et y ajouter une plaque de zinc reliée au clou par un fil conducteur. On observe alors que le clou n'est plus oxydé mais que la plaque de zinc, elle, s'oxyde. On a constitué une pile dite d'Evans avec une cathode en zinc qui protège le clou car le zinc est un métal plus électropositif que le fer et a donc tendance à s'oxyder plus rapidement que le fer car son potentiel standard est plus faible. C'est le principe de l'anode sacrificielle, couramment utilisée sur les bateaux sur lesquels on place des blocs de zinc sur la coque et on les remplace quand ils sont presque totalement oxydés. On peut évaluer la masse de zinc nécessaire pour protéger une certaine quantité de fer pendant un temps déterminé par la loi de Faraday. Avec n la valence du métal (2 pour le zinc), M la masse molaire du zinc, \mathcal{F} le faraday (96500 C), i l'intensité du courant de corrosion (en A) et t le temps (en s).

On qualifie ici le zinc d'anode sacrificielle car la corrosion a lieu sur ce métal au lieu du fer avec lequel il est en contact. On se sert de cette méthode pour protéger des métaux contre la corrosion. On retrouve de telles électrode sur certaines carcasses de voiture par exemple. On peut expliquer le phénomène en rajoutant au graphique précédent la courbe d'oxydation du zinc ainsi que la courbe de réduction du dioxygène sur le zinc.



Protection physique

Une solution simple est d'éviter que le fer soit au contact du milieu corrosif grâce à une pellicule protectrice de peinture par exemple : on utilisait autrefois des peintures anti-rouille à base de minium Pb_3O_4 . Aujourd'hui ces peintures ont été abandonnées car elles sont source de pollution de l'environnement. De manière générale, la couche protectrice

doit être très adhérente et recouvrir l'ensemble du métal : la protection dure aussi longtemps que la couche de peinture perdure. Cette technique simple permet de protéger les ouvrages métalliques (ponts, pylônes électriques, ferronnerie...). On peut également déposer sur le fer un revêtement plastique permettant de réaliser des clôtures = grillage plastifié.

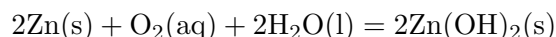
Protection chimique

On crée une couche de phosphate de fer imperméable et protectrice en plongeant l'objet métallique dans un bain chaud de phosphate de zinc. On appelle cette technique la parkérisation. Elle est utilisée dans l'industrie de l'automobile.

Protection métallique en surface par micropile

On veut ici protéger le fer par un autre métal recouvrant toute sa surface. 2 cas sont envisageables selon la nature du métal : Choix d'un métal plus électropositif que le fer = le zinc. Le principe de la micropile consiste à recouvrir le fer avec du zinc. Lorsque la pellicule de zinc est détériorée, le zinc étant plus électropositif que le fer s'oxyde en premier et les produits d'oxydation du zinc colmatent la fissure. Il y a passivation du zinc par ses propres produits d'oxydation et par la même occasion protection du fer. Ne pas confondre cette méthode avec la méthode de l'anode sacrificielle. Le résultat est le même (le fer est protégé) mais la mise en œuvre et la réalité physicochimique un peu différentes.

Le bilan de la réaction est ici :

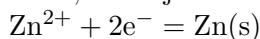


Galvanisation

C'est l'opération qui consiste à recouvrir le fer d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain de zinc fondu de l'ordre de 450°C (à cette température le fer est solide tandis que le zinc est liquide). Il se forme un alliage Fe – Zn en surface. On protège ainsi les carrosseries des voitures.

Electrozingage

C'est l'opération qui consiste à déposer le zinc par électrolyse d'une solution concentrée de Zn^{2+} , le fer jouant le rôle de cathode siège de la réduction du zinc selon la réaction :



La couche obtenue est homogène et d'épaisseur environ 10 μm . Choix d'un métal moins électropositif = chrome ou étain. Le dépôt de chrome ou d'étain sur le fer s'appelle respectivement le chromage et l'étamage.

15.3.3 Lutte contre la corrosion

Si une fissure apparaît dans la couche de métal protecteur, les conditions de fonctionnement d'une pile de corrosion sont remplies et le fer s'oxyde. Contrairement à la galvanisation, il n'y a alors plus protection du fer par la couche protectrice et la fissure n'est pas comblée par les produits d'oxydation du fer ni de la couche métallique protectrice car le métal est moins électropositif que le fer et c'est le fer qui s'oxyde d'abord. Cependant, le chromage est beaucoup utilisé car en présence d'oxydant développe tout de même à sa surface un film d'oxyde de chrome très résistant à la corrosion. Par ailleurs, si l'on ajoute du chrome à de l'acier et qu'on le recouvre de chrome par électrolyse, on obtient un acier inoxydable. De même, l'étamage est utilisé pour la protection interne des boîtes de conserve, ce qui correspond à une protection physique vue précédemment.

Protection électrochimique

Liaison avec une source de tension

Protection cathodique

On relie le fer à protéger au pôle négatif d'un générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du fer, le pôle positif étant relié à une anode inerte. Protection de : canalisations enterrées, carène de navires, plateformes métalliques...

Protection anodique

Cette fois le fer est relié au pôle positif du générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine de passivité du fer, le pôle négatif étant relié à une cathode inerte. Protection fragile car la couche obtenue n'est pas toujours parfaitement imperméable.

Utilisation d'une anode sacrificielle

Le fer à protéger est relié électriquement à du zinc par exemple (ou un métal plus électropositif que lui : Mg ou Al). On réalise ainsi une pile de corrosion dans laquelle le fer est la cathode sur laquelle il y a réduction de l'eau pour former H_2 et HO^- , et le zinc est l'anode sur laquelle il y a oxydation de lui-même. On constate qu'il y a consommation du zinc d'où l'appellation d'anode sacrificielle. La durée de vie d'une anode dépend de la surface métallique cathodique protégée. Protection de coques de navires, pipelines, cuves en acier enterrées ou immergées.

15.4 Conclusion

Dans ce montage nous avons étudié uniquement la corrosion du fer et ses méthode de protection. La corrosion est donc le passage du métal à son état ionique autrement dit l'oxydation du métal par le dioxygène. On peut éviter cette réaction par protection par un matériaux exemple oxyde (passivation) , ou plastique... une autre méthode très utilisé est la protection cathodique par anode sacrificielle. Sur le diagramme potentiel-pH du fer on peut discerner différentes zones :

- zone d'immunité qui correspond au domaine du métal dans son état métallique.
- zone de corrosion correspondant aux domaines où le fer est sous forme ionique.
- zone de passivation où on trouve les oxydes du métal.

Remarque : on parle de métal noble quand son domaine d'immunité correspond en grande partie au domaine de stabilité de l'eau. Ils ne subissent alors pas de corrosion la cinétique d'oxydation est trop lente.

Chapitre 16

M16 : Propriétés d'un même élément à différents degrés d'oxydation

Introduction Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée. Le fer est le dernier élément pouvant être produit par les réactions de fusion au coeur des étoiles (si celles-ci pèsent au moins 5 masses solaires) et donc l'élément le plus lourd dont la formation ne nécessite pas un évènement cataclysmique comme une supernova.

Propriétés physiques du fer

C'est un métal qui, en fonction de la température, se présente sous plusieurs formes allotropiques. Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (fer α ou ferrite) ; à partir de 950°C, il devient cubique à faces centrées (fer γ ou austénite). Au-delà de 1 400°C, il redevient cubique centré (fer α). Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ. Des courants de convection riches en fer liquide dans la couche externe du noyau terrestre (noyau externe) sont supposés être à l'origine du champ magnétique terrestre.

Propriétés chimiques du fer

Laissé à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille Fe_2O_3 . La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au coeur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable. En solution, il présente deux valences principales :

Fe^{2+} qui présente une faible couleur verte ;

Fe^{3+} qui possède une couleur rouille caractéristique. Fe^{3+} peut être réduit par du cuivre métallique, par exemple, réaction à l'origine du procédé de gravure des circuits imprimés

par le perchlorure de fer, FeCl_3 . L'hémoglobine du sang, qui permet aux globules rouges de transporter le dioxygène, contient du fer.

16.1 Caractérisations

Le fer se présente dans plusieurs états notamment :

-le fer solide (que l'on ne caractérise par sa forme solide et le fait qu'on peut l'aimanter).

-l'ion Fe^{2+} peut être caractérisé par : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^{-}(\text{aq}) = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ c'est un précipité vert pâle.

L'orthophénantroline donne $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{o} - \text{phe}(\text{aq}) = [\text{Fe}(\text{o} - \text{phe})_3]^{2+}(\text{aq})$ c'est un complexe rouge sang.

-l'ion Fe^{3+} peut être caractériser par la soude : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{HO}^{-}(\text{aq}) = \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ c'est un précipité brun.

L'orthophénantroline donne $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = (\text{FeIII}_4[\text{FeII}(\text{CN})_6]_3)$ (bleu de Prusse)

-l'ion FeO_4^{2-} peut être caractérisé par l'ion Baryum : $\text{FeO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) = \text{BaFeO}_4(\text{s})$, c'est un précipité rouge foncé.

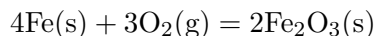
16.2 Le fer métallique

16.2.1 Oxydation du fer solide en fer II

Par voie sèche

On dispose de paille de fer que l'on dispose dans un bocal rempli de dioxygène (combustion)

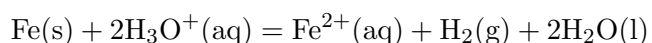
De la paille de fer sert à enflammer du grillage ne brûlant pas dans l'air. Ce grillage brûle dans le dioxygène. Ne pas oublier le sable. La réaction est très vive avec des étincelles. Des globules d'oxydes de fer en fusion tombent au fond du bocal comme sur le dessin. L'eau sert à protéger le bocal. Quel est le rôle du sable il sert à amortir les vibrations des parois du flacons lorsque les petites boules d'oxyde de fer viennent heurter les parois de celui-ci. On obtient alors un mélange d'oxyde Fe_3O_4 , mélange (Fe_2O_3 , FeO). l'oxydation du fer qui produit la rouille (hématite) :





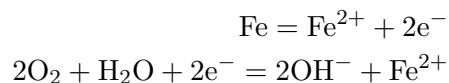
En solution

En solution d'acide sulfurique : oxydation du fer solide en fer II

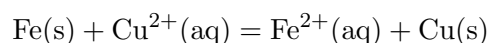


Par une pile Evans :

L'existence de la corrosion par aération différentielle a été démontrée en réalisant l'expérience suivante : Deux électrodes en acier strictement identiques sont plongées dans un bain salin (avec du chlorure de sodium par exemple). Ce bain est séparé en deux moitiés par une céramique qui laisse passer les ions mais pas les molécules. Comme pour une pile, les deux électrodes sont reliées par un conducteur électrique. Dans une moitié du bain, on fait barboter de l'oxygène et dans l'autre de l'azote. Un courant électrique apparaît alors, la cathode étant du côté où l'eau est plus riche en oxygène.

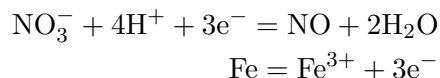


Par action du cuivre II : oxydation du fer solide en fer II

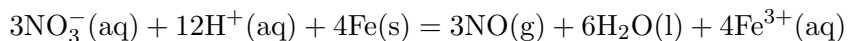


16.2.2 Oxydation du fer solide en fer III

En présence d'acide nitrique 6 mol/L sur le fer solide on observe une réaction d'oxydoréduction :



Equation bilan :



Le NO formé incolore entre en contact avec l'air et s'oxyde en vapeurs rousses de dioxyde d'azote NO₂.

16.2.3 Oxydation du fer solide en fer VI

On réalise l'électrolyse d'une solution de soude 10M avec une anode de fer. On obtient un composé oxydé de fer l'ion ferrate rose : $\text{Fe}(\text{s}) + 8\text{HO}^- + 6\text{H}_2\text{O} = \text{FeO}_4^{2-} + 6\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O}$. On peut également obtenir l'ion tétraoxoferrate par action d'hypochlorite en milieu alcalin sur le fer solide.

16.3 Le fer au degré d'oxydation II

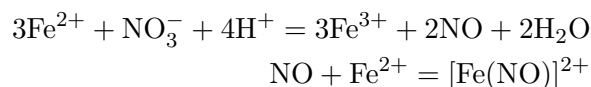
La réduction est difficile on va donc s'intéresser à l'oxydation de celui-ci en fer III.

16.3.1 Dégradation d'une vieille solution de fer II

Une vieille solution de laboratoire de fer II est mise en présence d'ions SCN⁻, la solution devient rouge, il y a donc présence d'ions Fer III, c'est une oxydation naturelle des ions fer II instables en solution, c'est pour cela que l'on prépare des solutions de sel de Mohr.

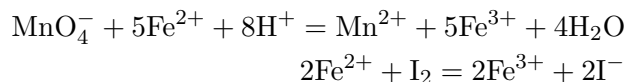
16.3.2 Anneau de Richmond

En présence d'acide sulfurique concentré, l'anion nitrate est réduit par les sels ferreux en NO, qui avec l'excès de sel ferreux, forme le cation complexe [Fe(NO)]²⁺ brun foncé.



16.3.3 Oxydations courantes

Les ions fer II sont très facilement oxydables notamment avec les ions hypochlorites ClO^- , avec le diiode I_2 , ou encore l'eau oxygénée en ions Fe^{3+} .



16.3.4 Applications : dosages

On peut donc effectuer différents dosages (voire dans toutes les manipulations sur l'oxydo-réduction et sur le fer) comme par le permanganate et le césium IV par exemple.

16.4 Le fer au degré d'oxydation III

L'oxydation du fer III est assez difficile et donc la réduction est assez simple et c'est ce que nous allons étudier.

16.4.1 Réduction par le zinc

On met dans un bécher une solution de FeCl_3 auquel on ajoute du zinc en poudre, on observe la consommation de celui-ci et la présence d'ions Fe^{2+} .

16.4.2 Réduction par les ions iodures

On applique la réaction inverse d'oxydation courante du fer II et on obtient ainsi la réduction du fer III :

16.4.3 Applications : dosages

On peut donc effectuer différents dosages (voire dans toutes les manipulations sur l'oxydo-réduction et sur le fer) comme par le thiosulfate et le complexe hexacyanoferrate(III) par exemple.

16.5 Conclusion

Comme nous venons de voir, le fer est un élément facilement oxydable. Ceci pose un problème considérable au niveau mondial : la corrosion du fer qui coûte chaque année des milliards à l'économie mondiale. Un des désavantages du fer est en effet la formation de rouille qui ne possède pas les propriétés intéressantes du fer. La rouille ronge le fer. Le fer est également un élément prépondérant du sang. En effet, l'hémoglobine est un complexe formé autour du cation ferreux.

Chapitre 17

M17 : Solubilité et précipitation d'un solide dans un solvant

Introduction La solubilité permet de quantifier l'aptitude qu'a un soluté (solide considéré) à se dissoudre dans un solvant. On peut ainsi montrer que la solubilité dépend du soluté utilisé : le diiode reste insoluble dans un erlenmeyer rempli d'eau alors que l'on peut dissoudre du sel. Certains facteurs influencent la solubilité et un des plus remarquable est la température. Un sucre fond beaucoup mieux dans un café chaud que dans un café froid. On étudiera certains facteurs dans la suite du montage.

Remarque :

Si on veut faire apparaître un précipité ou un complexe, on a intérêt à prendre des solutions très concentrées, les couleurs arriveront plus vite et seront plus intenses. En revanche, si on veut montrer la disparition d'une couleur, il vaut mieux prendre des solutions peu concentrées

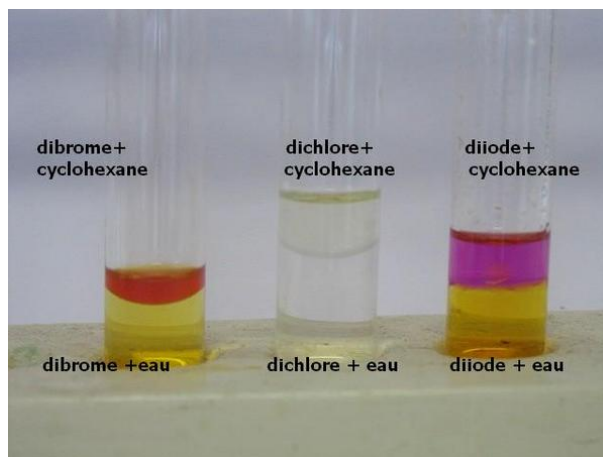
17.1 Notion de solubilité

17.1.1 Relation soluté/solvant

Matériel : 4 tubes à essais, chlorure de sodium, 2 cristaux de diiode, cyclohexane.

Dans 2 tubes à essais, on mélange nos 2 solutés et un seul solvant, l'eau. On remarque que le diiode ne se dissout pas du tout dans l'eau. C'est un sel insoluble dans l'eau. Le chlorure de sodium quand à lui se dissout très bien dans l'eau. Dans 2 autres tubes à essais, on

mélange nos 2 solutés et un autre solvant, le cyclohexane. On remarque que le chlorure de sodium ne se dissout pas du tout dans le cyclohexane. C'est un sel insoluble dans l'eau. Le diiode quand à lui se dissout très bien dans le cyclohexane. Un soluté ionique se dissout mieux dans un solvant polaire alors qu'un soluté moléculaire se dissout mieux dans un solvant apolaire.



17.1.2 La limite de solubilité : la saturation

On a vu dans l'expérience précédente que le sel se dissolvait dans l'eau. Est-il miscible en toutes proportions ? Pour répondre à cette question, on met une saumure de NaCl dans un tube à essais et on rajoute des cristaux de sel. Ces cristaux ne se dissolvent pas dans la saumure. On met en évidence le phénomène de saturation. Si on ajoute du sulfate de cuivre, on remarque outre le fait de la coloration verte du au complexe que les cristaux de sel sont dissous en solution. Ceci est dû à la concurrence des 2 équilibres. La formation du complexe

17.2 Détermination d'un K_s

Matériel : électrode d'argent, électrode au calomel saturée en KCl, 1 bécher, un potentiomètre, solution de KCl à 0,1 mol/L, solution de nitrate d'argent à 0,05 mol/L.

Principe : La réponse d'une électrode en argent dépend de l'activité en ions argent dans la solution dans laquelle plonge l'électrode, en accord avec la relation de Nernst :

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,06 \log [Ag^+]$$

Or, en présence d'ions Cl^- , il y a formation de chlorure d'argent, sel peu soluble donnant lieu à l'équilibre de dissociation :

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Le potentiel d'électrode s'écrit :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

Manipulation : mettre dans un bécher 10 mL d'une solution de nitrate d'argent à 0,05 mol/L et 10 mL d'une solution de chlorure de potassium à 0,1 mol/L. On trempe les électrodes dans le bécher ; la concentration en ions est connue. On lit la ddp :

$$\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

d'où

$$\log K_s = \frac{\Delta E - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log [\text{Cl}^-]}{0,06}$$

17.3 Influence de différents facteurs

17.3.1 Effet d'ion commun

Matériel : tube à essais, saumure de chlorure de sodium, acide chlorhydrique concentré, Quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à la saumure, on observe la formation d'un précipité. En fait, on augmente la concentration en ions chlorure, ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens de la précipitation. On obtient donc un précipité. L'ajout d'un ion commun déplace donc l'équilibre dans le sens de la précipitation.

17.3.2 Influence du pH, précipitation sélective

Matériel : entonnoir, erlenmeyer, chlorure de fer III, sulfate de magnésium, bécher, soude, tampon acétique.

On verse dans un bécher du sulfate de magnésium et du chlorure de fer. Quand on ajoute la solution de tampon acétique, on obtient un précipité brun symbolisant l'hydroxyde de fer III. On filtre et on obtient donc un filtrat limpide. L'ajout de soude fait précipiter les ions magnésium II en hydroxyde de magnésium. On peut ainsi séparer 2 ions en solution grâce à la précipitation sélective.

17.3.3 Influence de la température

Matériel : tube à essais, pistolet chauffant, cristalliseur, glaçons, nitrate de plomb à 0,2 mol/L, iodure de potassium à 0,1 mol/L.

On observe directement la formation d'un précipité.



Lorsque l'on chauffe, le précipité se redissout. Si l'on refroidit, le précipité se reforme. Cette différence de solubilité s'explique par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Quand on chauffe, donc comme la réaction est endothermique, le logarithme est supérieur à 0. La conséquence est la suivante :

Une augmentation de la température solubilise donc bien notre précipité.

17.4 Conclusion

L'étude des précipités et de leur solubilité est essentielle pour le chimiste qui doit savoir maîtriser les conditions opératoires lorsqu'il fait de l'analyse. Il doit par exemple pour faire un dosage, avoir un réactif titré totalement en solution. La précipitation d'un sel peut poser des problèmes dans la vie quotidienne (formation de calcaire qui bouche la robinetterie). La précipitation peut être utilisée également en chimie organique pour le test suivant qui est en fait le test à la DNPH qui précipite en présence de composés carbonylés.

17.5 Questions

-Qu'est-ce qui fait la cohésion des cristaux de diiode et de chlorure de sodium ?

Diiode : les liaisons sont de type Van der Waals

NaCl : liaisons ioniques

-Auriez-vous pu utiliser un autre ion commun ?

On aurait pu utiliser l'ion Na^+ contenu dans l'acétate de sodium.

-Quand il sort des marais salants, le sel est parfois noir. Comment pourrait-on le purifier ?

On met le sel en solution, on le filtre et ensuite, on le fait précipiter grâce à l'acide chlorhydrique et on le rince avec de l'alcool éthylique.

-Avez-vous un autre exemple de l'influence du pH sur la précipitation ?

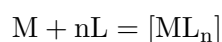
L'ion aluminium III précipite en hydroxyde d'aluminium à $\text{pH} = 4$ et se redissout en formant un complexe vers $\text{pH} = 11$

-Si une dissolution est exothermique, que se passe-t-il si on augmente la température ? On aurait alors la formation d'un précipité.

Chapitre 18

M18 : Complexation en chimie inorganique

Introduction Un complexe est un édifice moléculaire résultant d'une association de type acide base de Lewis entre un donneur et un accepteur de doublets d'électrons, généralement entre un cation métallique central (métal de transition faisant intervenir ses orbitales d pour construire l'édifice) et un nombre défini de molécules appelés ligands ou coordinats. La formation d'un complexe ML_n résulte d'un équilibre régi par une constante d'équilibre appelée constante de stabilité β du complexe et qui, en solution diluée est donnée par : D'une façon générale, la formation d'un complexe à partir d'un métal M et de n ligand L s'écrira :



À cette réaction est associée :

K_f : constante de formation qui s'écrit

$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

K_d : constante de dissociation qui s'écrit

$$K_d = \frac{1}{K_f}$$

Ces constantes s'expriment de façon approximative en faisant apparaître les concentrations au lieu des activités chimiques des ions (ou molécules) présents à l'équilibre, on n'y fait

jamais apparaître les solides et le solvant (le plus souvent de l'eau).

Au K_d , on associe un $pK_d = -\log K_d$. Plus le pK_d est petit, moins le complexe est stable.

18.1 Stabilité des complexes

18.1.1 Détermination de K_d de façon qualitative

Matériel : 6 tubes à essais, ammoniaque concentré, acide chlorhydrique concentré, sulfate de cuivre, chlorure de cobalt.

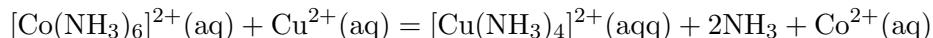
Les valeurs des constantes de dissociation K_d ou de pK_d permettent de comparer les stabilités des différents complexes d'un même ion central avec différents ligands ou d'un même ligand avec différents ions centraux. Cela nécessite toutefois de déterminer les valeurs numériques de ces K_d . Néanmoins de simples expériences qualitatives peuvent permettre de conclure quant à la stabilité relative des divers complexes étudiés et de définir l'influence de divers paramètres sur la stabilité de ces complexes.

Influence de la nature du ligand

Dans un tube à essai contenant une solution aqueuse d'ions cuivres II (Cu^{2+}), introduire quelques gouttes d'HCl concentré : il se forme un complexe vert de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (pK_{d1}) qui est plus stable que le complexe bleu pâle de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (pK_{d2}). On ajoute alors quelques gouttes d'ammoniaque concentrée : il se forme un complexe bleu céleste de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (pK_{d3}) qui est plus stable que le complexe vert de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Influence de la nature de l'ion central

Dans un tube à essais contenant une solution aqueuse d'ions Co^{2+} à 0,1 mol/L introduire quelques gouttes d'ammoniaque concentrée : il se forme un complexe marron de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (pK_{d4}) qui est plus stable que le complexe rose $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (pK_{d5}). Ajouter alors à cette solution des ions Cu^{2+} : on observe une évolution de la coloration de la solution vers le bleu céleste, couleur caractéristique du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (pK_{d6}). L'ajout d'ions Cu^{2+} fait se déplacer l'équilibre suivant la formation du complexe le plus stable.



On peut donc mettre en évidence les complexes formés par leur couleur. Toutefois attention avec l'ajout d'ammoniaque à la compétition entre précipité et complexe (notamment ici on observe un précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en même temps que le précipité de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. On ne peut néanmoins pas conclure quand à l'ordre des pK_d des complexes, car si on ajoute un large excès d'ammoniaque on va forcément faire le complexe mais rien ne nous indique que le complexe formé sera plus stable que le précédent pour autant.

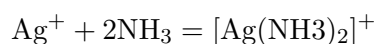
18.1.2 Détermination d'une constante de formation

Matériel : nitrate d'argent à 0,01 mol/L, ammoniaque pur, voltmètre, électrode au calomel, allonge, électrode d'argent, pipette jaugée, béchers.

On s'intéresse ici à la formation du complexe diamine-argent. Dans un bécher introduire à l'aide d'une pipette jaugée 10 mL de nitrate d'argent à 0,01 mol/L et 50 mL d'eau distillée. Relever le potentiel de la solution à l'aide du voltmètre et des électrodes appropriées ΔE_1 . Dans un second bécher introduire à l'aide d'une pipette jaugée 10 mL de nitrate d'argent et 50 mL d'ammoniaque concentrée. Relever le potentiel de la solution ainsi obtenue ΔE_2 . La réponse de l'électrode d'argent dépend de la concentration en ions Ag^+ suivant le potentiel de Nernst. Par conséquent dans le premier bécher :

$$\Delta E_1 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log[\text{Ag}^+]_1$$

Dans le second bécher la concentration des ions Ag^+ libres est fonction de la constante globale de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ selon l'équilibre :



avec

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]_2 [\text{NH}_3]^2}$$

D'où

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_2}{[\text{Ag}^+]_1}$$

Soit finalement,

$$\beta = \frac{1}{[\text{NH}_3]^2 \times 10^{\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{0,06}}}$$

18.2 Applications

18.2.1 Dosage de la dureté de l'eau contrex

Matériel et produits : un erlenmeyer, une burette, solution titrante d'EDTA à 0,01 mol/L, tampon ammoniacal, indicateur coloré NET, eau minérale Contrex barreau aimanté, agitateur magnétique.

On réalise le dosage des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} d'une eau minérale par l'EDTA en présence d'un tampon ammoniacal et d'un indicateur coloré : le Noir Eriochrome T

Utilité du tampon ammoniacal :

1) Eviter d'être à pH trop basique pour 2 raisons :

- La formation d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxyde de calcium est indésirable.
- La forme prédominante du NET à pH basique est de la même couleur que le complexe MgI^- formé avec le magnésium.

Les complexes MgI^- et CaI^- sont rose violacés.

2) Eviter d'être à pH trop acide pour 2 raisons :

- La forme prédominante du net à pH acide est de la même couleur que le complexe MgI^- formé avec le magnésium.
- L'EDTA est un tétraacide de formule générale H_4Y et seule sa forme la plus basique Y^{4-} est complexante car elle possède 6 sites de coordination.

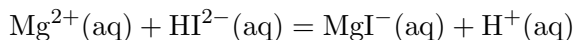
Le réactif titrant : l'EDTA

Il est ajouté sous forme disodique H_2Y^{2-}

Et il est ici présenté sous sa forme H_4Y

Le bécher : On place dans un bécher 5 mL d'eau minérale, 20 mL de tampon ammoniacal et quelques gouttes de NET.

On a la réaction suivante :



Descente de burette : Dosage par l'EDTA disodique à 0,01mol/L

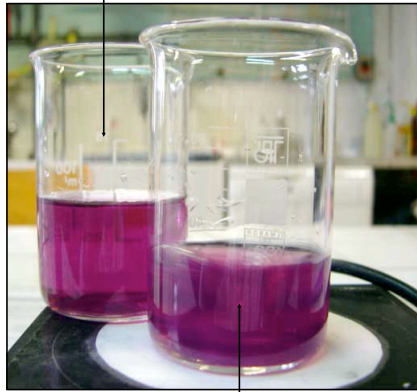
On a la réaction suivante :



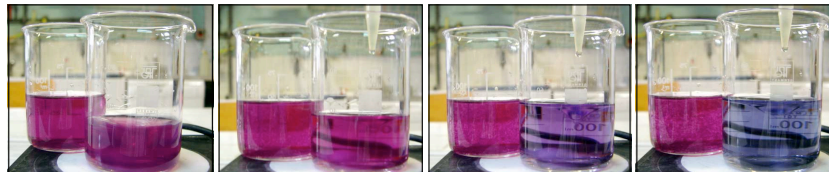
Les réactions sont analogues avec Ca^{2+} . Le fait que le sel soit disodique libère dans le milieu 2 protons qui sont consommés par le tampon.

Burette graduée contenant une solution d'E.D.T.A. de concentration $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

Bécher témoin



$V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau minérale Hépar
+ 20 mL de solution tampon de pH = 10
+ 10 gouttes de solution de NET



Calculer à partir du volume équivalent la concentration en ions alcalinoterreux et faire un calcul d'incertitude si besoin est.

Comparer avec les valeurs de l'étiquette.

Multiplier la concentration en ions alcalinoterreux par 10^4 pour obtenir le degré hydrotimétrique de l'eau minérale exprimé en degrés français ($^{\circ}f$).

Conclure que l'eau est trop dure pour être potable au sens chimique.

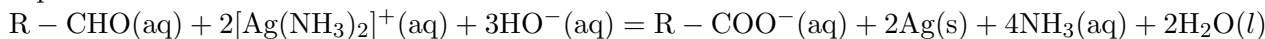
Rassurer son auditoire en précisant qu'il est normal qu'une eau Contrex soit dure.

18.2.2 Test de reconnaissance en chimie organique

Matériel : tubes à essais, réactif de Tollens, liqueur de Fehling, pistolet chauffant, benzaldéhyde.

Réactif de Tollens

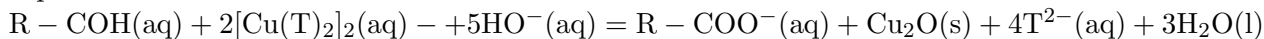
Equation bilan :



Test à la liqueur de Fehling

On réalise ce test en tube à essai sur le glucose

Equation bilan :



18.3 Conclusion

Les complexes ont de nombreuses applications en biochimie et en chimie. Par exemple, le sang est un complexe formé autour du cation fer II. L'échange de ligands est au centre de l'expérience quand l'individu ingère du cyanure. Le complexe le plus stable est le complexe formé avec le cyanure donc l'individu devient bleu et le sang n'achemine plus le dioxygène vers les organes.

Chapitre 19

M19 : Indicateurs colorés

Introduction Dans ce montage, nous allons nous intéresser aux indicateurs colorés. Qu'est ce que c'est ? Ce sont des substances qui mettent en évidence l'évolution d'une propriété à travers un changement de couleur.

19.1 Indicateurs colorés acido-basiques

Un indicateur coloré est constitué par un couple acide faible / base faible dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. La couleur observée lorsqu'on met quelques gouttes d'indicateur coloré dans une solution dépend du pH de cette solution. Par exemple pour l'hélianthine dont le $pK_a = 3,4$ la forme acide est rouge et la forme basique est jaune. La zone de virage est comprise entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$ environ (soit entre 2,4 et 3,4).

Les indicateurs Acide - Base (aussi connus comme indicateurs de pH) sont des substances qui changent de couleur avec le pH. Ce sont généralement des acides ou des bases faibles, qui dans l'eau se dissocient faiblement et forment des ions. Considérons un indicateur qui est un acide faible, de formule HIn. A l'équilibre, l'équilibre suivant est établi avec la base conjuguée : L'acide et sa base conjuguée ont des couleurs différentes. A un pH bas, la concentration en H_3O^+ est grande et ainsi l'équilibre évolue vers la gauche et la solution a la couleur A. A pH élevé, la concentration en H_3O^+ est faible, la position d'équilibre évolue vers la droite et la solution prend la couleur B.

-Estimation d'un pH par échelle de teintes

-Indicateur universel, papier pH



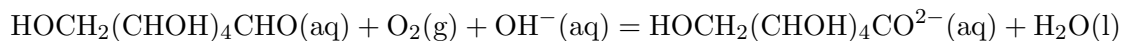
-Détermination du pKa du BBT par spectrophotométrie

19.2 Indicateurs colorés redox

Expérience de la bouteille bleue :

Matériel et produits : erlenmeyer, potasse, glucose, eau distillée, bleu de méthylène.

Placer 50 mL de solution de potasse dans un erlen de 100 mL muni d'un bouchon. Ajouter 1 gramme de glucose puis 1 à 1,5 mL de solution de bleu de méthylène. Homogénéiser et boucher l'erlenmeyer. La solution initialement bleue devient rapidement incolore (en quelques dizaines de secondes au maximum). Agiter le flacon : la solution devient bleue puis se décolore lentement. On peut recommencer le cycle jusqu'à épuisement de l'atmosphère au-dessus de la solution si le flacon est bouché ou jusqu'à épuisement du glucose. La solution devient progressivement jaunâtre. Le bleu de méthylène est initialement réduit par le glucose. La cinétique est observable à notre échelle (quelques secondes), et la couleur disparaît progressivement. Puis, lorsqu'on agite la fiole, du dioxygène gazeux présent dans l'air contenu dans la fiole s'y dissout (on augmente en agitant la cinétique de dissolution du dioxygène dans la solution : $O_2(g) = O_2(d)$). Le dioxygène alors dissous réoxyde la forme réduite du bleu de méthylène, et la couleur bleue réapparaît ! Tant qu'il reste du glucose en solution et du dioxygène dans la fiole bouchée, le cycle peut reprendre... Finalement, le bleu de méthylène sert de catalyseur à la réaction globale :



En effet, son potentiel apparent à pH=14 (0,1 V) est compris entre ceux des deux autres couples (O_2/HO^- : 0,39 V et ion gluconate/glucose : - 0,95 V).



19.3 Indicateurs colorés complexométriques

Matériel et produits : un erlenmeyer, une burette, solution titrante d'EDTA à 0,01 mol/L, tampon ammoniacal, indicateur coloré NET, eau minérale Contrex barreau aimanté, agitateur magnétique.

On réalise le dosage des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} d'une eau minérale par l'EDTA en présence d'un tampon ammoniacal et d'un indicateur coloré : le Noir Eriochrome T

Utilité du tampon ammoniacal :

1) Eviter d'être à pH trop basique pour 2 raisons :

- La formation d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxyde de calcium est indésirable.
- La forme prédominante du NET à pH basique est de la même couleur que le complexe MgI^- formé avec le magnésium.

Les complexes MgI^- et CaI^- sont rose violacés.

2) Eviter d'être à pH trop acide pour 2 raisons :

- La forme prédominante du net à pH acide est de la même couleur que le complexe MgI^- formé avec le magnésium.
- L'EDTA est un tétraacide de formule générale H_4Y et seule sa forme la plus basique Y^{4-} est complexante car elle possède 6 sites de coordination.

Le réactif titrant : l'EDTA

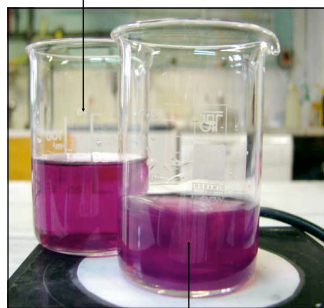
Il est ajouté sous forme disodique H_2Y^{2-}

Et il est ici présenté sous sa forme H_4Y

Le bécher : On place dans un bécher 5 mL d'eau minérale, 20 mL de tampon ammoniacal et quelques gouttes de NET.

Burette graduée contenant une solution d'E.D.T.A. de concentration $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

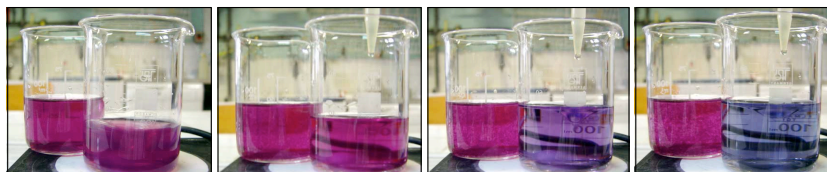
Bécher témoin



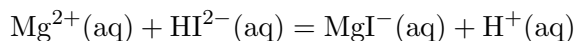
$V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau minérale Hépar
+ 20 mL de solution tampon de $\text{pH} = 10$
+ 10 gouttes de solution de NET



Dispositif de dosage



On a la réaction suivante :



Descente de burette : Dosage par l'EDTA disodique à $0,01 \text{ mol/L}$

On a la réaction suivante : $\text{MgI}^{-} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MgY}^{2-} + \text{H}^{+} + \text{HI}^{2-}$

Les réactions sont analogues avec Ca^{2+}

Le fait que le sel soit disodique libère dans le milieu 2 protons qui sont consommés par le tampon.

Calculer à partir du volume équivalent la concentration en ions alcalinoterreux et faire un calcul d'incertitude si besoin est.

Comparer avec les valeurs de l'étiquette.

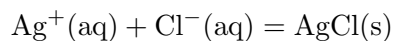
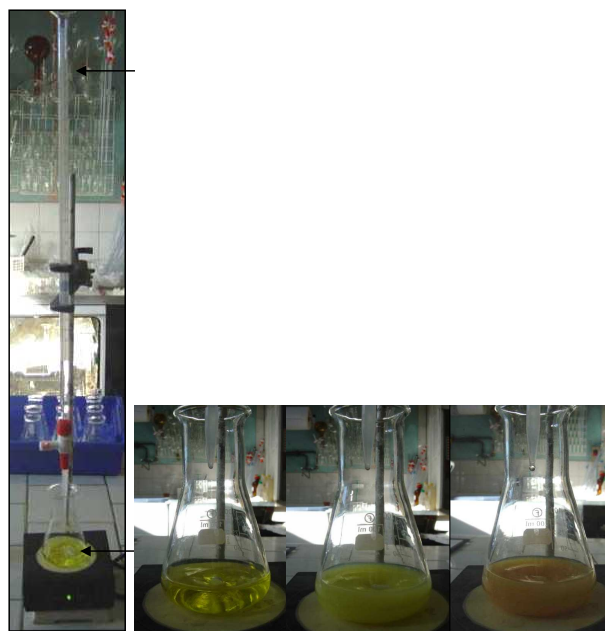
Multiplier la concentration en ions alcalinoterreux par 10^4 pour obtenir le degré hydroti-métrique de l'eau minérale exprimé en degrés français ($^{\circ}f$).

Conclure que l'eau est trop dure pour être potable au sens chimique.
Rassurer son auditoire en précisant qu'il est normal qu'une eau Contrex soit dure.

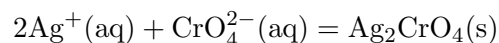
19.4 Indicateurs colorés de fin de précipitation

Méthode de Mohr :

Principe : on précipite à l'état de chlorure d'argent les ions chlorures d'une solution de chlorure de sodium par addition d'une solution de nitrate d'argent à étalonner.



On doit posséder un indicateur de fin de réaction : les ions chromate $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ qui donnent avec les ions argent un précipité rouge brique de chromate d'argent.



En milieu basique $\text{pH} > 7,5$, il y a précipitation des ion argent en hydroxyde d'argent $\text{AgOH}(\text{s})$. En milieu acide $\text{pH} < 6,5$, le chromate d'argent est soluble. La réaction de dosage ne doit pas être concurrencée par une autre réaction (celle de précipitation de AgOH). D'autre part l'indicateur coloré doit conduire à un changement de couleur (précipitation

chromate d'argent) à une goutte près pour être efficace. En conséquence le domaine d'utilisation de la méthode de Mohr est $6,5 < \text{pH} < 7,5$. la méthode de Mohr correspond à un dosage direct, en une seule étape.

Dans un erlenmeyer de 100 mL à col large placer une prise d'essai $V_1 = 20,0$ mL de la solution connue de chlorure de sodium de concentration $c_1 = 4,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Ajouter 5 gouttes de la solution de chromate de potassium. Faire couler la solution de nitrate d'argent contenue dans une burette jusqu'à l'obtention d'une coloration orange de la solution. Le virage est obtenu pour un volume de solution de nitrate d'argent versé $V_{eq1} = 18,2$ mL.

Concentration de la solution de nitrate d'argent :

$$C_1 V_1 = C_2 V_{eq1}$$

Soit $C_2 = C_1 V_1 / V_{eq1} = 0,04 \times 20 / 18,2 = 4,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

19.5 Conclusion

Dans ce montage, nous avons étudié tout d'abord les grandes caractéristiques d'un indicateur coloré. Nous avons aussi montré une autre caractéristique d'un indicateur coloré qui est sa zone de virage. Nous avons parlé des indicateurs acide-base, redox, de complexation (tel que le NET), de précipitation (méthode de Mohr).

Chapitre 20

M20 : Caractérisation et dosage d'ions en solution aqueuse

Introduction Un ion (du grec *iôn*, qui va) est un atome ou un groupe d'atomes (molécule) qui a gagné (charges positives) ou perdu un ou des électrons (charges négatives). Le noyau d'un ion monoatomique a le même nombre de protons (Z) et le même nombre de neutrons que l'atome correspondant, c'est pourquoi on le note avec le même symbole mais complété par la charge. Ce nom a été donné vers 1830, par Michael Faraday, aux espèces chimiques responsables de la conductivité électrique des liquides. Il fallu attendre 1885 pour que le suédois Svante August Arrhenius propose une explication du mécanisme de conduction, qui lui apportera son prix Nobel en 1903. Un anion est un atome (ou groupement) ayant gagné un ou plusieurs électron(s) ; il possède une charge électrique négative car il contient alors plus d'électrons (-) que de protons (+). Par exemple, l'ion chlorure, noté Cl^- , est l'atome de chlore (Cl) ayant gagné un électron. Un cation est un atome (ou groupement) ayant perdu un ou plusieurs électron(s) : il possède une charge électrique positive car il contient alors moins d'électrons (-) que de protons (+). Par exemple, l'ion sodium, noté Na^+ , est l'atome de sodium (Na) ayant perdu un électron. Tout composé chimique étant électriquement neutre, s'il contient des ions, il contient alors nécessairement à la fois des cations et des anions. La matière étant globalement neutre, la charge des cations est compensée par celles des anions. Les ions sont des espèces chimiques chargés. Ils peuvent avoir plusieurs charges de même signe et selon la nature de celles-ci ils ont classés différemment : les anions (chargés négativement) et les cations (chargés positivement). Les charges dépendent bien évidemment du tableau périodique de Mendeleïev. En solution on trouve ainsi beaucoup d'ions il est donc important de les quantifier et de les extraire. Ainsi on peut les caractériser, leurs donner des propriétés acido-basiques, oxydoréduction, précipitation ou encore complexation, ce qui est le but de ce montage.

Prérequis : Spectrophotométrie, conductimétrie et potentiométrie

Biblio : 100 manipulations de chimie (générale et analytique) La chimie expérimentale (générale), Le Maréchal

Les ions sont des molécules ou atomes portant une charge. On ne les retrouve qu'en solution. En effet, dans le cas d'une solution aqueuse, c'est la polarité de la molécule d'eau qui permet la séparation et la stabilisation des charges positives et négatives. On distingue deux catégories d'ions : les cations (chargés positivement) et les anions (chargés négativement). Ces ions rentrent en jeu lors de réactions de précipitation et de complexation qui permettent leur caractérisation et leur dosage dans certains cas. De plus, ils assurent la conductivité d'une solution permettant aussi une étude conductimétrique. Nous allons, au cours de cette leçon, étudier quelques ions et monter des méthodes de dosage ainsi que leurs applications.

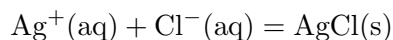
20.1 Les ions chlorure

On retrouve des ions chlorure dans de nombreux milieux et produits. L'eau de mer en est naturellement riche (32 g/L). On va ici s'intéresser à la présence de ces ions dans une eau minérale dégazéifiée. Pour ces expériences, on choisira de préférence une eau minérale contenant une haute concentration en ions chlorures. L'eau de Vichy en est un bon exemple.

20.1.1 Mise en évidence

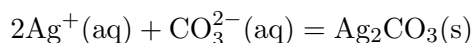
Biblio : Le Maréchal

Dans un tube à essai, on verse un peu d'eau minérale dégazéifiée que l'on acidifie. L'eau étant parfaitement claire, quand on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent, on constate l'apparition d'un précipité blanc de chlorure d'argent.



avec $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$

La réaction avec des ions carbonates présents en solution peut concurrencer celle avec les ions chlorure. C'est la raison pour laquelle on doit dégazéifier au préalable l'eau minérale.

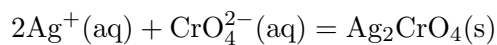


avec $K_s = 8,1 \cdot 10^{-12}$

20.1.2 Dosage par la méthode de Mohr

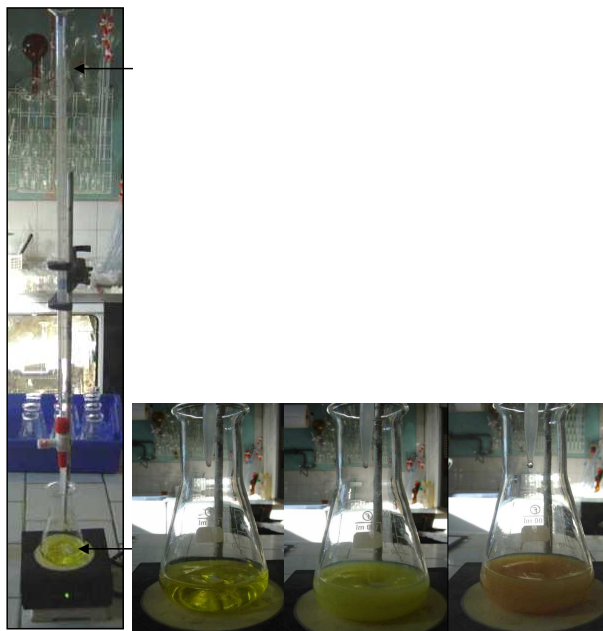
Biblio : Le Maréchal (p.88)

Ce protocole est adapté pour les concentrations et volumes sont donnés pour le cas de l'eau de Vichy (riche en ions chlorure). Dans le cas d'autres eaux minérales, il est nécessaire d'adapter l'expérience. On dose 10 mL d'eau minérale avec une solution de nitrate d'argent. Comme on l'a vu ci-dessus, la réaction forme un précipité blanc. Pour repérer l'équivalence, on ajoute quelques gouttes de dichromate de potassium. Les ions chromate forment un complexe rouge avec les ions argent lorsque ceux-ci sont en excès.



avec $K_s = 10^{-12,4}$

On peut démontrer par le calcul que la solubilité des ions chromates au contact d'ions argent est nettement supérieure à celle des ions chlorure.

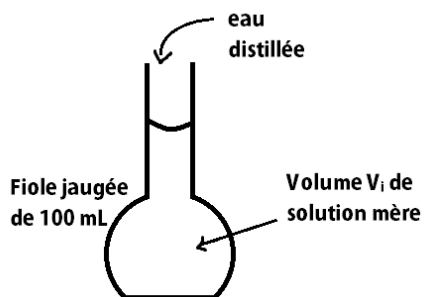


On mesure. On a donc $[\text{Cl}^-] = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Ceci correspond à une concentration massique. On est très proche de la valeur indiquée sur l'emballage (235 mg/L).

20.2 Les ions permanganate

Biblio : Le Maréchal

Les ions MnO_4^- sont caractérisés par leur coloration violette. On les retrouve dans la Liqueur de Dakin, un antiseptique dont le principe actif est l'ion hypochloreux. Ils y jouent un rôle stabilisateur. On va réaliser un dosage spectrophotométrique. Celui-ci nécessite la création d'une courbe d'étalonnage à partir de plusieurs solutions de permanganate de potassium à différentes concentrations. On part d'une solution mère de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ pour fabriquer les solutions filles dont on va mesurer l'absorbance. Pour ce faire, on choisit de se placer à 525 nm où l'absorbance est maximale.



20.3 Les ions ferriques (Fe^{3+}) et ferreux (Fe^{2+})

20.3.1 Caractérisation

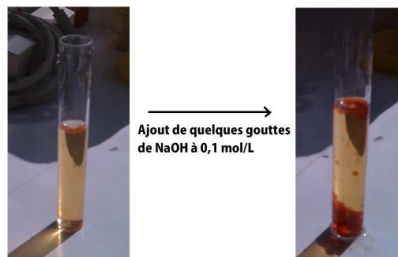
Biblio : Le Maréchal

On cherche à mettre en évidence la présence de ces ions dans différentes solutions. Pour cela on utilise une solution de soude de concentration similaire.

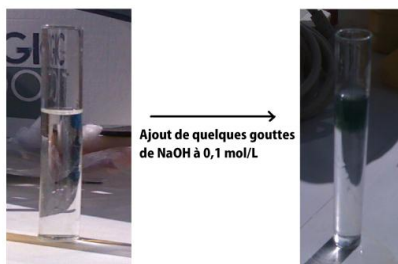
$$C = 5,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

On verse une solution de chlorure de fer dans un tube à essai. Les ions Fe^{3+} forment un précipité orange de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec HO^- . Ceci nous permet de les mettre en évidence. Dans un second tube à essai, on verse une solution de sel de Mohr. Cette solution contient des ions Fe^{2+} . En présence de ces derniers, un précipité vert de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se forme.

Solution de chlorure de fer III



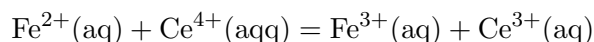
Solution de sel de Mohr



20.3.2 Dosage par potentiométrie

Biblio : 100 manip (p.92)

Les ions ferriques et ferreux forment un couple oxydant-réducteur dont le potentiel standard est $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$. On dose les ions Fe^{2+} d'une solution de sel de Mohr (d'une concentration d'environ 1 mol/L à doser avec précision). Le dosage est effectué par une solution de sulfate de cérium IV. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction impliquant le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ de potentiel standard $E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$.



On verse progressivement la solution de sulfate de cérium en notant l'évolution du potentiel mesuré à l'électrode de platine.

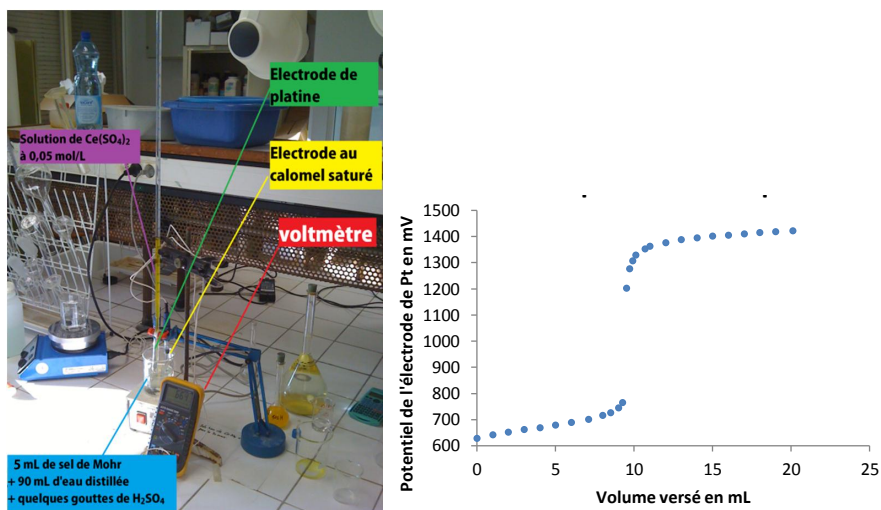
Avant l'équivalence, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ détermine le potentiel :

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

Après l'équivalence, le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ détermine le potentiel :

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

L'équivalence est donc marquée par un brusque saut de potentiel.



On repère plus facilement ce changement en traçant la dérivée de la courbe ci-dessus. On en déduit un volume à l'équivalence.

Exploitation complémentaire du graphique :

A la demi-équivalence, les concentrations $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$. En théorie ceci implique de le potentiel mesuré soit $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$. On mesure pourtant ici 0,68 mV.

$$[\text{Fe}^{2+}] = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

L'écart avec la théorie peut être associé au fait qu'il existe des équilibres de complexation entre les ions ferrique, ferreux et sulfate (introduits avec les ions cériques). Les concentrations ne sont donc plus exactement égales. Lorsque le volume versé de solution titrante est deux fois celui de l'équivalence, on a cette fois l'égalité de concentrations $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ce}^{4+}]$. On mesure un potentiel de 1,42 V. Ce résultat est proche de la valeur tabulée du potentiel standard du couple.

20.4 Conclusion

Les espèces ioniques sont présentes dans de nombreux produits lorsque l'on travaille en solution aqueuse. Il est donc important de savoir les identifier mais aussi de les doser. Nous avons ici vu trois méthodes de dosage différentes (colorimétrie, spectrophotométrie et potentiométrie). Il en existe bien entendu d'autres. Il faut savoir, pour chaque espèce, sélectionner la plus pratique et la mettre en jeu.

Chapitre 21

M21 : Contrôles de qualité pour des produits d'usage courant

Introduction La chimie permet d'accéder à la détermination de concentrations ou de quantités de matière d'espèces chimiques données (solides, liquides et gazeuses). L'élève est d'abord sensibilisé, à partir de quelques exemples pris dans la vie courante, à la nécessité de disposer de différentes techniques de mesure. Puis, il est amené à mesurer des grandeurs physiques liées aux quantités de matière, d'une part pour la préparation de solutions électrolytiques et d'autre part pour le suivi de transformations chimiques. La détermination des concentrations est d'abord réalisée par une méthode directe d'étalonnage, sans intervention de réactions chimiques (analyses non destructives) ; la méthode de mesure proposée est la conductimétrie. En classe de première, la conductimétrie est choisie parce qu'elle met en jeu, dans certaines limites de concentration, une grandeur physique, la conductance, proportionnelle à la concentration d'espèces ioniques présentes en solution. Lorsqu'il n'est pas possible ou trop long de procéder par étalonnage, les quantités de matière sont déterminées à partir de dosages mettant en jeu une transformation chimique n'impliquant qu'une réaction chimique (analyses destructives). Les réactions chimiques de dosage que l'on aborde en classe de première sont limitées à des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydo-réduction. Les objectifs sont la maîtrise du bilan de matière, la compréhension du dosage qui permet la mesure sélective de la quantité de matière d'une espèce chimique donnée et la compréhension de l'équivalence.

Ainsi, dans de nombreux produits quotidiens on peut quantifier des éléments chimiques bénéfiques en certaines quantités et toxiques lorsqu'elles sont en excès ; c'est pour cela qu'on dispose de contrôles de qualité pour vérifier si les entités chimiques respectent les normes en vigueur. Nombre de produits d'usage courant sont synthétisés de manière industrielle :

le contrôle qualité permet de vérifier que ces produits sont conformes à la législation et au cahier des charges définit. Ce contrôle est d'autant plus important en chimie que certaines substances peuvent présenter un caractère nocif, nuire à l'environnement ou à la qualité d'un produit en concentration excessive. Il est donc essentiel d'effectuer des dosages afin d'en vérifier leur teneur.

21.1 Dosage de l'acide ascorbique

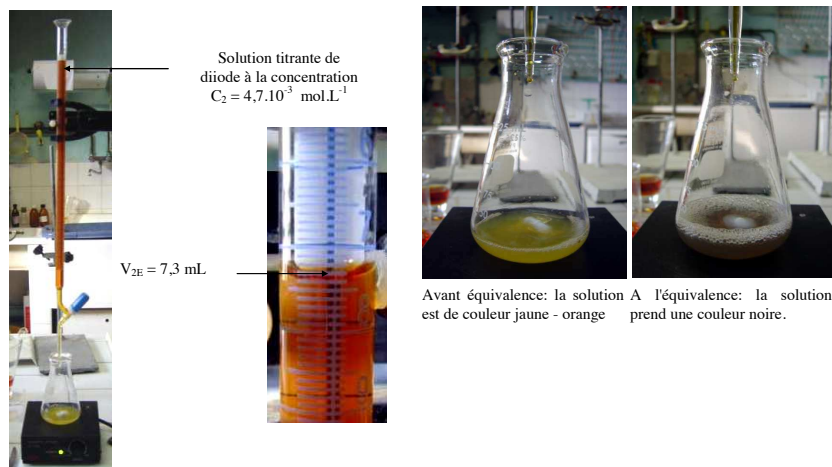
Matériel : 1 comprimé de vitamine C tamponné UPSA, 2 fioles jaugées de 100 mL, eau distillée, pipettes jaugées, erlenmeyer, soude à 0,1 mol/L, pH-mètre, une burette, électrode de verre, électrode au calomel saturée en KCl.

La vitamine C est indispensable au corps humain notamment pour la synthèse des hématies. Une carence en vitamine C provoque une maladie appelée le scorbut. La vitamine C est présente dans un grand nombre de fruits comme les agrumes par exemple.

L'acide ascorbique possède 2 acidités : les 2 hydrogènes entourés. On ne va en fait doser que l'acidité 1 (voir formes limites de résonance).

On prépare une solution de soude à 0,02 mol/L afin de titrer l'acide ascorbique. On dissout ensuite un comprimé de vitamine C dans 100 mL d'eau et on dose une prise d'essai de 10 mL.

On réalise le dosage et on trace la courbe du titrage en mettant une barre d'erreur grâce à Excel. On peut ainsi revenir à la masse d'acide ascorbique présente dans les 10 mL et donc dans le comprimé car $M_{ac} = 176$ g/mol.



Remarque : l'excipient n'est forcément soluble dans l'eau, il peut donc rester un peu de solide en suspension, ce n'est pas grave.

21.2 Dosage de l'eau oxygénée

On souhaite doser l'eau oxygénée (H_2O_2) 20 volumes par oxydation par l'ion permanganate MnO_4^- , ou par iodométrie. Une solution d'eau oxygénée 20 volumes correspond au volume de dioxygène (O_2) que peut dégager 1 L de cette solution par dismutation à 0 °C et 1.013 bar.

Ainsi on dilue 20 fois la solution mère pour obtenir la solution S . On prend 10 mL de la solution S , 10 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1 mol/L et 40 mL d'eau distillée on laisse reposer quelques minutes que l'on dose par une solution de KI de concentration $5 \cdot 10^{-1}$ M (dosé par le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ou de KMnO_4 de concentration $1 \cdot 10^{-1}$ M avec l'empois d'amidon comme indicateur coloré selon les réactions suivantes :

Pour le permanganate on verse la solution de permanganate de potassium dans la solution à doser et on note le volume nécessaire pour que la coloration rose persiste. On note $V_q = 17.8$ mL.

A l'équivalence on a :

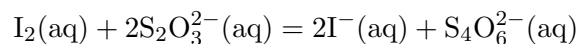
$$n(\text{MnO}_4^-) = 2/5n(\text{H}_2\text{O}_2).n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5([\text{MnO}_4^-]V_q)/2 = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{O}_2) = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = V_m n(\text{O}_2) = 0,0997 \text{ L}$$

Donc dans la solution mère il y a 200 fois plus de degré volumique donc $D = 200 \times 0,0997 = 19,94$ volumes. On trouve un degré volumique très proche de la théorie.

Pour la iodométrie, on verse la solution acidifiée car si le milieu n'est pas suffisamment acidifié, ce ne sont pas les ions Mn^{2+} qui se forment mais de l'oxyde de manganèse MnO_2 qui est un solide brun. Le diiode formé lors de cette réaction est ensuite réduit à nouveau à l'état d'anion iodure I^- par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. La connaissance de la quantité de thiosulfate versé permet de connaître la quantité de diiode formé et, partant, la quantité de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 , présent dans la prise d'essai. La réaction de dosage est la suivante :



Couple redox $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ avec $E^\circ = 1,77$ V.

Couple redox I_2/I^- avec $E^\circ = 0,53$ V.

Pour la première réaction on attend 15 minutes. On a $V_{\text{eq}} = 17.7 \text{ mL}$.

$$n(\text{I}_2) = 1/2n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

or,

$$n(\text{I}_2) = 1/2n(\text{I}^-) = n(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$\text{Donc } 1/2 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{H}_2\text{O}_2). n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]V_q) = 4,425 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{O}_2) = 4.425 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = V_m \times n(\text{O}_2) = 0.0912 \text{ L}$$

Donc dans la solution mère il y a 200 fois plus de degré volumique donc $D = 19.82$ volumes. On trouve un degré volumique très proche de la théorie.

21.3 Dosage de la dureté de l'eau Contrex

Matériel : un erlenmeyer, une burette, solution titrante d'EDTA à 0,01 mol/L, tampon ammoniacal, indicateur coloré NET, eau minérale Contrex barreau aimanté, agitateur magnétique. On réalise le dosage des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} d'une eau minérale par l'EDTA en présence d'un tampon ammoniacal et d'un indicateur coloré : le Noir Eriochrome T

Utilité du tampon ammoniacal :

1) Eviter d'être à pH trop basique pour 2 raisons :

-La formation d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxyde de calcium est indésirable.

-La forme prédominante du NET à pH basique est de la même couleur que le complexe MgI^- formé avec le magnésium.

Les complexes MgI^- et CaI^- sont rose violacés.

2) Eviter d'être à pH trop acide pour 2 raisons :

-La forme prédominante du NET à pH acide est de la même couleur que le complexe MgI^- formé avec le magnésium.

-L'EDTA est un tétraacide de formule générale H_4Y et seule sa forme la plus basique Y^{4-} est complexante car elle possède 6 sites de coordination.

Le réactif titrant : l'EDTA

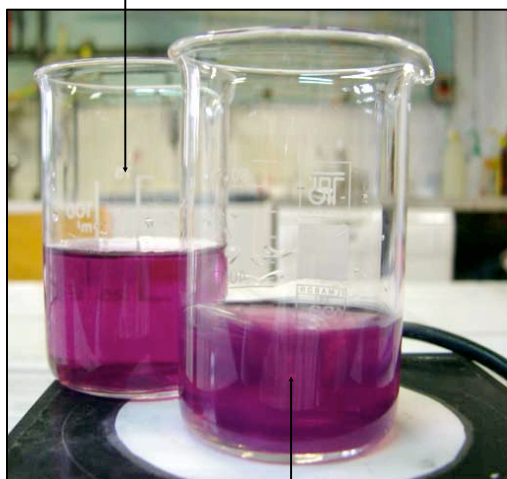
Il est ajouté sous forme disodique H_2Y^{2-}

Et il est ici présenté sous sa forme H_4Y

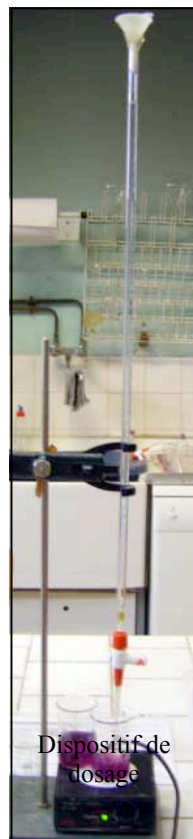
Le bécher : On place dans un bécher 5 mL d'eau minérale, 20 mL de tampon ammoniacal et quelques gouttes de NET.

Burette graduée contenant une solution d'E.D.T.A. de concentration $C_2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

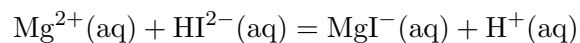
Bécher témoin



$V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau minérale Hépar
+ 20 mL de solution tampon de $\text{pH} = 10$
+ 10 gouttes de solution de NET



On a la réaction suivante :



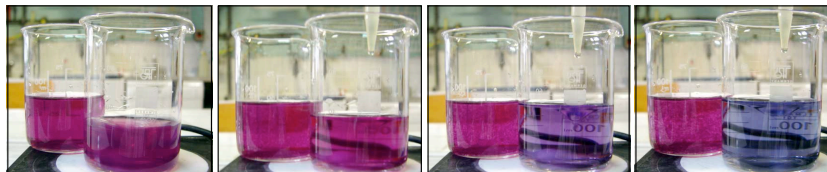
Descente de burette : Dosage par l'EDTA disodique à $0,01 \text{ mol/L}$

On a la réaction suivante :



Les réactions sont analogues avec Ca^{2+}

Le fait que le sel soit disodique libère dans le milieu 2 protons qui sont consommés par le



tampon.

Calculer à partir du volume équivalent la concentration en ions alcalinoterreux et faire un calcul d'incertitude si besoin est.

Comparer avec les valeurs de l'étiquette.

Multiplier la concentration en ions alcalinoterreux par 10^4 pour obtenir le degré hydrotimétrique de l'eau minérale exprimé en degrés français ($^{\circ}f$).

Conclure que l'eau est trop dure pour être potable au sens chimique.

Rassurer son auditoire en précisant qu'il est normal qu'une eau Contrex soit dure.

Remarque : Connaître la formule de l'EDTA

21.4 Conclusion

Le contrôle de qualité permet d'éviter des désagréments du quotidien : empoisonnement, intoxication, pollution en obéissant à des réglementations strictes. Il peut être intéressant d'étudier des produits d'usage courant devant des élèves afin de rendre la chimie utile.

Remarque générale :

- 1) Faire au moins un calcul d'incertitude
- 2) Pour tous les dosages colorimétriques, il sera bon de faire une solution témoin qui possédera la couleur de la solution en fin de dosage.

Chapitre 22

M22 : Expériences sur la conductivité des électrolytes et ses applications

Introduction La conductivité électrique est la grandeur caractérisant l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement en son sein, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section. On appelle σ la conductivité de la solution. Cette grandeur est caractéristique de la solution : elle dépend de la concentration et de la nature des ions qui la composent, ainsi que de la température.

La valeur de la conductance G d'une solution ionique dépend de la nature de la solution, ainsi que de la géométrie de la cellule de mesure. Elle peut être déterminée par la relation :

$$\sigma = K_{cell}G = \frac{l}{S}G$$

avec G en siemens (S), S en mètre carré (m²), l en mètre (m) et σ en siemens par mètre (S/m). Par ailleurs la conductance est l'inverse de la résistance. La valeur de la conductivité σ peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques λ_i des ions qui composent cette solution par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ C_i$$

avec σ en S/m, λ_i en S.m².mol⁻¹ et $[X_i]$ en mol.m⁻³. Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les métaux pour lesquels les porteurs de charge sont les électrons libres et, les solutions

d'électrolytes (ayant des ions en solution). Pour ces dernières, la valeur de la conductivité dépend de la nature des ions présents dans la solution et de leurs concentrations. La conductivité d'une solution peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre. Un électrolyte est une substance ou composé qui, à l'état liquide ou en solution, permet le passage du courant électrique par déplacement d'ions.

22.1 Mise en évidence de la conductivité

22.1.1 Caractère conducteur de certaines solutions

Matériel : eau salée, eau distillée, lampe, alimentation continue, fils, ampèremètre, électrodes de graphite

On place en série les composants suivants : une ampoule, un ampèremètre, un générateur de tension continue et une solution d'eau distillée. Faire de même avec une solution d'eau salée.

Pour la solution d'eau distillée, la lampe reste éteinte. Pour l'eau salée, la lampe s'allume. L'eau douce ne contient pratiquement que des molécules d'eau. La présence d'ions est nécessaire au passage du courant électrique. Une solution qui contient des ions est conductrice et elle est appelée électrolyte.

22.2 Migration des ions

Matériel : 1 tube en U, 3 solutions A, B et C, 2 électrodes de graphite, 1 générateur de tension continue

Les solutions contiennent :

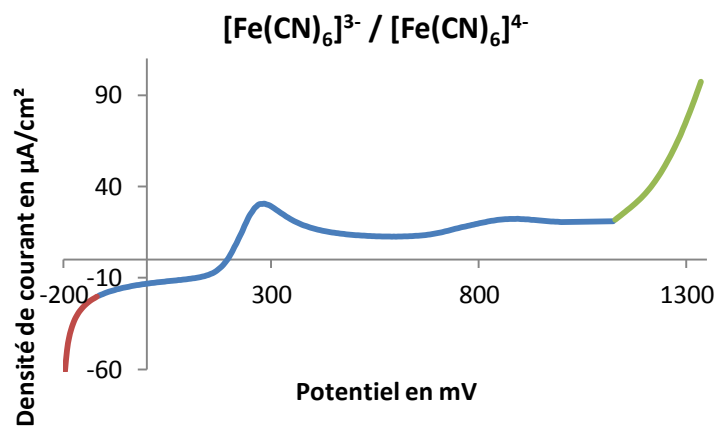
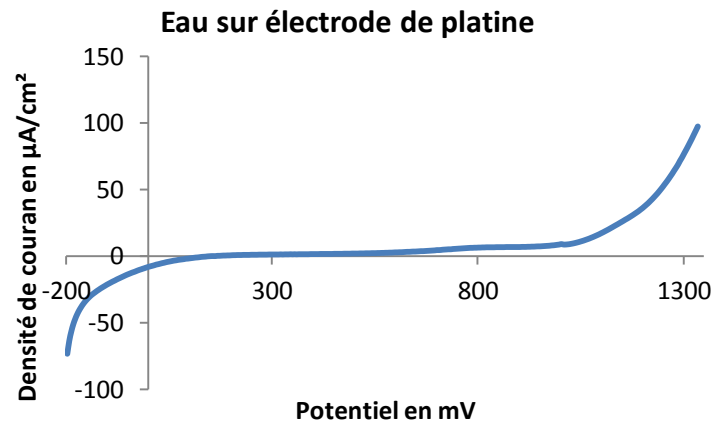
A : sulfate de cuivre CuSO_4

B : dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

C : acide sulfurique dilué H_2SO_4

On réalise ce montage en remplissant à moitié le tube en U d'acide sulfurique molaire et on complète jusqu'en haut du tube en ajoutant lentement par en dessous un mélange de solutions A et B. On fait passer un courant pendant quelques minutes. On envoie une tension assez importante...

L'électrode reliée à la borne + est appelée anode. L'électrode reliée à la borne - est appelée cathode. Les ions cuivre Cu^{2+} sont attirés par l'anode. Les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont attirés par la cathode. La cathode qui est reliée à la borne - attire les anions. L'anode qui est reliée à la borne + attire les ions ou cations. Il y a double circulation d'ions dans la solution. Le courant électrique dans une solution est un déplacement d'ions. Les ions + ou



cations se déplacent vers la cathode. Les ions ou anions se déplacent vers l'anode. Le sens de parcours des cations et le sens inverse de parcours des anions.

22.2.1 Influence de l'électrolyte

Matériel et produits : conductimètre, solution étalon, cellule à conductimétrie, solution de KCl, NaCl et HCl décimolaires.

On mesure la conductivité de différentes solutions de concentration 0,1 mol/L : solution de KCl, NaCl et HCl.

On relève des valeurs différentes de conductivités, ce qui signifie que les ions ne conduisent pas de la même manière. Chaque ion est caractérisé par une grandeur qui indique sa capacité à conduire le courant : la conductivité molaire ionique λ .

22.2.2 Influence de la concentration

Matériel et produits : Gamme étalon de solution de NaCl, conductimètre, cellule à conductimétrie, béchers.

On mesure la conductivité de plusieurs solutions de chlorure de sodium NaCl de différentes concentrations, puis on trace $\sigma = f([\text{NaCl}])$.

Commencer par les solutions les moins concentrées afin de ne pas avoir à rincer l'électrode.

On remarque que la courbe tracée est une droite ce qui confirme le caractère linéaire de la relation. (la pente de la droite est la somme des $\lambda_i = 12,64 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ à 25°C)

22.3 Applications

22.3.1 Titre en NaCl dans un sérum physiologique

Matériel et produits : conductimètre, cellule à conductimétrie, sérum physiologique, droite d'étalonnage, béchers.

On se sert de la droite d'étalonnage tracée auparavant pour déterminer la concentration du chlorure de sodium dans un sérum physiologique. On dilue 20 fois la concentration de sérum injectable et on mesure la conductivité de la solution diluée. On mesure σ , d'où l'on tire $[\text{NaCl}]_{\text{dilué}}$ soit $[\text{NaCl}]_{\text{sérum}} = (\text{autour de } 0,15 \text{ mol/L})$

22.3.2 Produit de solubilité du sulfate de calcium

Matériel : conductimètre, cellule à conductimétrie, sulfate de calcium, eau distillée, bécher.

On prépare la solution saturée en CaSO_4 par agitation de sulfate de calcium solide dans de l'eau distillée, à $T=25^\circ\text{C}$. On laisse décanter le solide (ou on filtre pour ne pas avoir à attendre). On mesure la conductivité de la solution surnageante.

On trouve $\sigma = 0,222 \text{ S/m}$

D'où : $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = (7,96 \text{ mol/m}^3 = 7,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})$

$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

$\text{p}K_s = 4,6$

22.4 Conclusion

La conductimétrie est utile pour le dosage de polyacides, mélanges d'acides si la pH-métrie ne le permet pas. La conductivité des solutions ioniques est également à la base des électrolyses. Un électrolyte n'est pas toujours en solution aqueuse, on rencontre des sels fondus avec par exemple NaCl liquide. La conductivité d'une mole d'ion dépend :

-de sa charge

-de sa taille (mobilité de l'ion). Les gros ions sont moins mobiles que les petits ions.

-du milieu dans lequel les ions se déplacent.

Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière, etc. La conductivité diminue quand les trous augmentent car la taille du nuage électronique augmente (saut d'une structure à l'autre moins aisée). Ces propriétés sont de plus en plus mises à profit pour réaliser des capteurs. Un ion solvaté est plus gros qu'un ion non solvaté donc moins mobile. L'eau distillée a une très faible conductivité mais elle n'est pas nulle. La conductivité n'est pas toujours une fonction linéaire de la concentration (on assimile activité et concentration).

Chapitre 23

M23 : Electrolyse en solution aqueuse

Introduction Dans l'industrie chimique, l'électrolyse est une méthode de séparation d'éléments ou de composés chimiques liés utilisant l'électricité. Le mot électrolyse est formé de deux racines grecques (électro = ambre = électricité) et (lyse = coupure) : il signifie donc coupure par l'électricité. Effectivement l'électrolyse a été un des premiers moyens d'analyse utilisée pour connaître les éléments constitutifs des corps composés tel que l'eau par exemple. Aujourd'hui, elle fait l'objet de nombreuses applications industrielles allant du dépôt d'un métal noble sur des pièces en fer ou en acier (chromage et galvanoplastie), à la préparation de nombreux composés chimiques (aluminium ou eau de Javel par exemple). Le nombre de manipulations possibles pour traiter ce sujet est considérable. Nous présenterons tout d'abord deux électrolyses classiques : celle de l'eau ; d'un grand intérêt historique et celle du sulfate de cuivre base de la galvanoplastie. Nous avons pris le parti d'examiner ensuite, diverses électrolyse du même produit de base : le chlorure de sodium, mais en variant les conditions expérimentales, ce qui conduira à des applications très différentes.

La matière à décomposer ou à transférer est dissoute dans un solvant approprié, ou fondue de sorte que ses ions constitutifs soient disponibles dans la solution.

-Une différence de potentiel électrique est appliquée entre deux électrodes immergées dans cette solution.

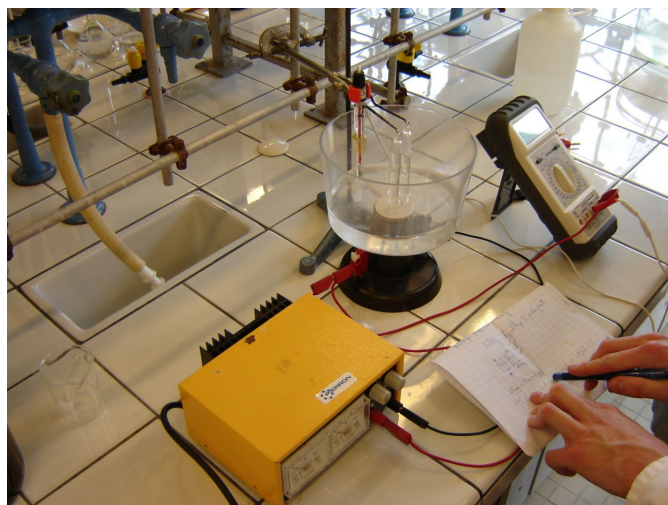
-La cathode est le siège d'une réduction et, l'anode le siège d'une oxydation. (Le potentiel de l'anode étant supérieur ou égal dans une pile court circuitée- au potentiel de la cathode on peut dire que l'anode est la borne positive et la cathode la borne négative ; attention c'est l'inverse avec les piles!)

-Lors du passage d'un courant électrique continu, les électrodes attirent à elles les ions

de charge opposée. Mais il est faux de dire que l'électrolyse se résume à l'oxydation des anions à l'anode et à la réduction des cations à la cathode. En effet, il est possible d'oxyder des cations à l'anode (par exemple $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$) ou de réduire des anions à la cathode (par exemple hexacyanoferrate(III) donne hexacyanoferrate (II) : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$). De même, des molécules neutres peuvent réagir aux électrodes (par exemple la para-quinone est réduite en para-dihydroquinone). Cela est possible car le transport des espèces à l'électrode peut se faire par trois mécanismes différents : par migration qui entraîne le déplacement des espèces chimiques chargées (ions) dans le champ électrique au sein de la cellule d'électrolyse, par diffusion qui concerne toutes les espèces chimiques pour lequel il existe un gradient de concentration et par convection naturelle ou forcée selon que l'agitation de la solution est due à l'agitation thermique ou à une agitation mécanique.

23.1 Electrolyse de l'eau

On cherche à faire l'électrolyse de l'eau. Pour cela on prend de l'acide sulfurique molaire (eau acidifiée contenant des ions permettant la conductivité de la solution) et on effectue le montage suivant :



23.2 Loi de Faraday

La constante de Faraday \mathcal{F} est le produit de la charge élémentaire e par le nombre d'Avogadro \mathcal{N}_a : La constante de Faraday s'exprime en coulomb par moles. C'est la charge globale

d'une mole de charges élémentaires. En reprenant l'électrolyse de l'eau acidifiée ci-dessus et en plaçant deux tubes renversés gradués au dessus des électrodes, on peut recueillir le dioxygène et le dihydrogène dégagés. Tout au long de la manipulation on remarque que $V(H_2) = 2.V(O_2)$. puisqu'il faut deux fois plus de dihydrogène que de dioxygène pour équilibrer la réaction. De plus Faraday a établi les relations suivantes :

$$q/2F = V(H_2)/V_M = I.\Delta t/2F = 2.V(O_2)/V_M$$

Avec q étant la quantité de charge passant entre les électrodes, V_M le volume molaire des gaz parfaits ($V_M = 24$ L/mol), I l'intensité à l'intérieur du circuit, Δt le temps de l'électrolyse étudié, \mathcal{F} la constante de Faraday. Ainsi :

$$F = I.\Delta t.V_M/2.V(H_2)$$

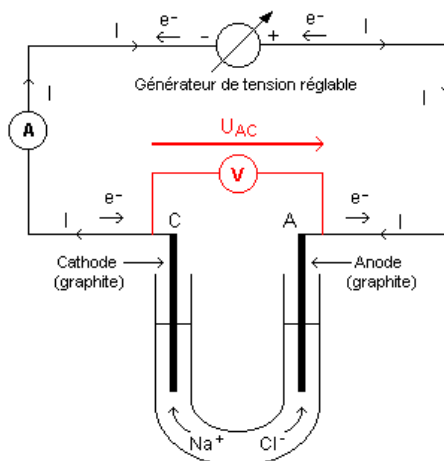
Or, on a relevé expérimentalement : $V_{H_2} = 15,8$ mL, $I = 0.804$ A, $\Delta t = 159$ s

Ainsi, $\mathcal{F} = (0.804 \times 159 \times 24)/(2 \times 15,8 \cdot 10^{-3}) = 96480$ C/mol.

La valeur théorique donné par les tables est de 96485 C/mol. On est quasiment tombé dessus c'est donc une bonne manipulation.

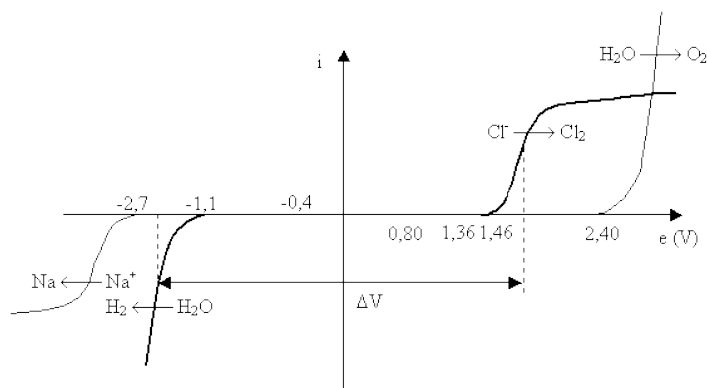
23.3 Electrolyse du chlorure de sodium NaCl pour la fabrication d'Eau de Javel

Dans un électrolyseur en U :

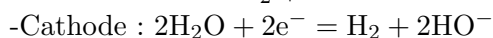
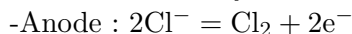


Dans cette expérience, les deux électrodes sont inertes.

Introduire une solution de NaCl dans un électrolyseur en U . Utiliser deux électrodes de graphite. On observe la formation de deux gaz aux deux électrodes. Pour les caractériser verser de la phénolphaléine à la cathode, elle rosit ce qui traduit l'apparition d'ions OH^- provenant de la réduction de l'eau en dihydrogène. (Il est aussi possible de recueillir le dihydrogène formé et de le caractériser par son aboiement à la flamme. Pour cela, surmonter la cathode d'un bouchon muni d'un tube à dégagement et recueillir le gaz sur cuve à eau). Verser ensuite un peu de solution d'iodure de potassium à l'anode, on observe un brunissement du à l'oxydation de I^- en I_2 par le dichlore formé.



Bilan de l'électrolyse :



Dans un électrolyseur normal (voltamètre) :

Procéder de façon classique. On pourra recueillir les gaz formés dans deux tubes à essais. Le dichlore vert sera caractérisé à l'aide d'un papier filtre imbibé de KI ou par la décoloration d'un papier à l'indigo. On fera aboyer H_2 à la flamme. Bilan identique.

Remarques :

Le dichlore étant soluble dans l'eau, le tube correspondant se remplit beaucoup plus lentement que celui du dihydrogène bien que les deux gaz soient produits en quantités égales. Il peut aussi se former un peu de dioxygène à l'anode (potentiels de référence très proches). On a pris un électrolyseur à graphite car le dichlore attaque le platine. Si on avait fait l'électrolyse de NaCl fondu on aurait obtenu du sodium. Pour faire de la soude très concentrée on utilise soit un système à cathode de mercure soit une membrane.

23.4 Conclusion

Dans ce montage on a vu ce qu'était une réaction d'électrolyse forcée contrairement aux réactions spontanées. On a vu que toutes les réactions d'électrolyse ne pouvaient exister en solution aqueuse (seulement celles dont les couples mis en jeu ont des potentiels compris dans le domaine d'électroactivité de l'eau). Puis nous avons étudié des procédés industriels utilisant l'électrolyse. Une autre grande utilisation de ces réactions est la recharge des accumulateurs.

Chapitre 24

M24 : Piles électrochimiques et accumulateurs

Introduction On doit l'invention de la pile au XIX^{ème} siècle à Volta. Celui-ci cherchait à réfuter l'hypothèse de Galvani selon laquelle l'énergie électrique n'était produite que par les matières organiques. La première pile est ainsi constituée d'un empilement de disques de zinc et de cuivre séparés par du papier imbibé de saumure. On distingue trois types de systèmes permettant de transformer une énergie chimique interne en une énergie électrique utilisable :

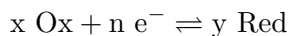
-La pile - mentionnée plus tôt - est constituée d'une certaine quantité de réactifs. Une fois ces derniers épuisés, la pile ne fonctionne plus et peut être jetée (ou plutôt recyclée).

-L'accumulateur repose sur le même principe que la pile mais la réaction produisant de l'énergie électrique peut être inversée par électrolyse afin de le recharger.

-La pile à combustible est alimentée constamment en réactif. Elle représente donc la source d'énergie idéale sur le papier. En pratique, on n'arrive pas à en extraire un courant électrique important.

Au cours de ce montage, nous étudierons les différents types de piles électrochimiques et leurs caractéristiques. Nous aborderons aussi le cas de l'accumulateur au plomb et son principe de fonctionnement.

Soit la demi-réaction suivante :



Pour celle-ci, l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_{\text{ox}}^x}{a_{\text{red}}^y}$$

Or, à température ambiante $T = 298,15$ K, on a la relation suivante :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

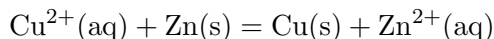
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{red}]^y}{[\text{ox}]^x}$$

24.1 Les piles électrochimiques

24.1.1 Pile Daniell

Réaction spontanée

On cherche ici à mettre en évidence que deux réactifs issus de deux couples oxydant/réducteur ne réagissent pas forcément ensemble. On étudie ici les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu . Pour ce faire, on ponce une plaque de cuivre et une de zinc. On les place alors respectivement dans une solution de sulfate de zinc et une de sulfate de cuivre. On constate alors que l'électrode de cuivre reste inchangée alors qu'une couche sombre se forme sur l'électrode de zinc. Il s'agit d'un dépôt de cuivre. On en déduit donc que la réaction qui se produit spontanément est



Cette réaction est en fait la combinaison de deux demi-réactions d'oxydoréduction :

- l'oxydation du zinc : $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

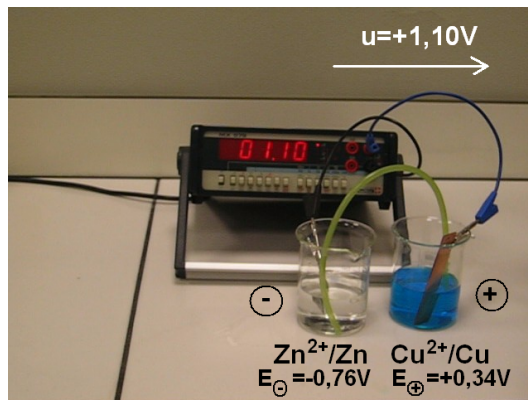
- la réduction des ions cuivre II : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$

Le sens de la réaction permet de placer les deux couples sur une échelle de potentiel. Le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu est nettement supérieur à celui de Zn^{2+}/Zn . En effet, les valeurs tabulées des deux couples sont respectivement 0,34 V et -0,76 V.

Modèle de la pile

La pile Daniell s'appuie sur la réaction spontanée ci-dessus pour produire de l'énergie électrique. On sépare les deux couples entrant en jeu en créant ce que l'on appelle deux

demi-piles. D'un côté on a une plaque de zinc trempant dans une solution contenant ses ions et d'un autre une plaque de cuivre dans une solution contenant les siens. On relie les deux électrodes dans le circuit ci-contre.



On commence par prendre la résistance variable nulle. On constate alors qu'un courant circule dans le circuit. Cela signifie que des charges se déplacent dans le circuit. Au niveau de l'électrode de zinc, le métal est oxydé : l'électrode est qualifiée d'anode. Les électrons libérés parviennent, au travers du circuit, à l'électrode de cuivre et servent à la réduction des ions Cu^{2+} . L'électrode est alors appelée cathode. Le pont salin s'avère nécessaire au fonctionnement de la pile. En effet il permet de fermer le circuit électrique. D'un point de vu chimique, il maintient l'électroneutralité des solutions. Quand la réaction a lieu un excédent de charges positives se retrouve dans la solution de l'anode et un excédent de charges négatives à la cathode. Les ions du pont salin vont migrer pour les compenser. Selon la nomenclature, on peut décrire la pile Daniell de la façon suivante :



Courbe caractéristique

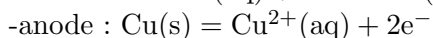
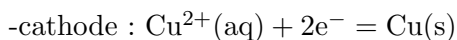
24.1.2 Pile de concentration

Mise en évidence du phénomène avec Cu^{2+}/Cu

Biblio : La chimie expérimentale : chimie générale, J-F. Le Maréchal

On vient de voir que l'on peut fabriquer une pile électrochimique en utilisant deux couples oxydant/réducteur. La pile débite alors du courant grâce à une réaction chimique. On travaille à présent avec un unique couple : Cu^{2+}/Cu . On crée une nouvelle pile sur le même schéma que la pile Daniell. Cependant dans la première demi-pile, on place une solution

de sulfate de cuivre à 0,1 mol/L en contact avec une électrode de cuivre et dans la seconde une solution dix fois plus diluée (0,01 mol/L) du même type. Le voltmètre mesure une différence de potentiel entre les deux électrodes d'environ. Malgré le fait que l'on n'a ici qu'un seul couple oxydant/réducteur, le système est capable de délivrer un courant électrique. La cathode est la borne positive de la pile. Il s'agit de la demi-pile de solution la plus concentrée. Les seules réactions aux électrodes pouvant permettre un transfert d'électrons sont alors :



Application à la mesure de la constante de solubilité du chlorure d'argent

Biblio : Chimie inorganique et générale, F. Brénon-Audat

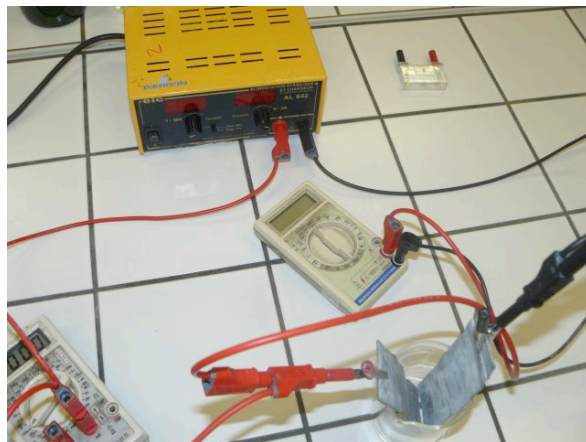
24.2 L'accumulateur au plomb

Biblio : La chimie expérimentale : chimie générale, J-F. Le Maréchal (p.201)



Les accumulateurs au plomb sont encore utilisés de nos jours (dans les batteries de voiture par exemple). Leur principe de fonctionnement n'est pas nécessairement évident à aborder. La batterie permet le démarrage du véhicule et le fonctionnement de l'électronique

à l'arrêt. La consommation en énergie, notamment au démarrage, est telle qu'une pile se viderait très rapidement. Ainsi lorsque le moteur tourne, une dynamo permet de recharger l'accumulateur et d'alimenter directement les composants électriques.

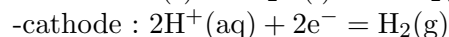
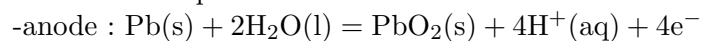


24.2.1 Première charge

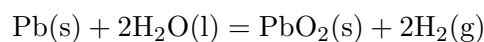
Lorsque l'accumulateur est en charge, il ne se comporte pas comme une pile électrochimique mais comme un électrolyseur. La première charge de l'accumulateur fait appel à une réaction chimique différente de celle qui prendra place aux prochaines. Elle va permettre de mettre en place les électrodes qui serviront à la suite à l'accumulateur. C'est pour cette raison qu'il est important de compléter cette première charge.

On commence par poncer deux plaques de plomb. On les place dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol/L puis on démarre l'électrolyse. On réalise le circuit ci-contre en fixant la résistance variable à 40 Ω . Au-delà d'une tension de 0,3 V, on commence à constater la circulation d'un courant électrique. On observe que l'anode (borne +) se recouvre d'un solide brun et qu'à la cathode (borne -), des bulles se forment.

Les réactions qui ont lieu aux électrodes sont les suivantes :



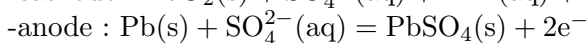
La réaction globale est alors



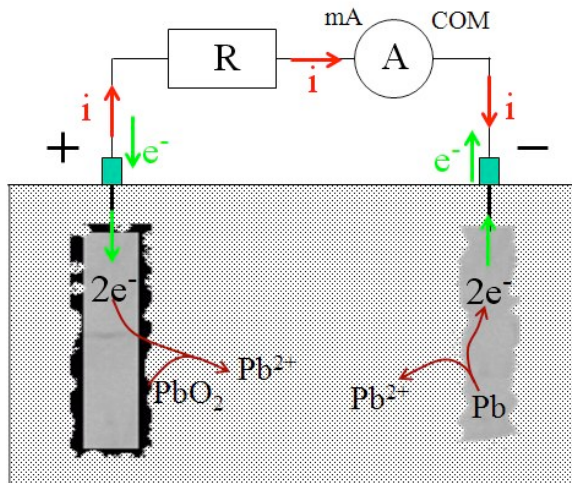
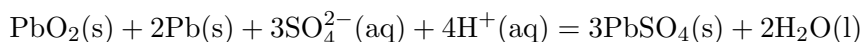
Durant la charge, on maintient une intensité de 100 mA dans le circuit (pour une tension de 3,08 V). Après 45 minutes, on interrompt la charge en déconnectant le générateur pour ouvrir le circuit. L'énergie consommée par la pile est alors $E_1 = U.I.t$

24.2.2 Première décharge et rendement

On referme alors le circuit (sans le générateur) pour observer la décharge. Pour que le courant électrique circule dans le sens inverse de la charge, une nouvelle réaction doit avoir lieu. En effet la réaction inverse est impossible faute de dihydrogène. L'électrode couverte d'oxyde de plomb est à présent la cathode. Il va donc y avoir réduction du solide. A l'anode, seul le plomb peut réagir. Pour chaque électrode, le Pb passe au degré d'oxydation II et précipite avec les ions sulfates en solution. $8,3 \cdot 10^2$ J



La réaction globale est alors

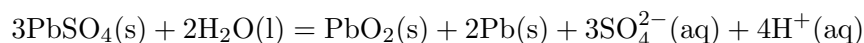


En début de décharge, on constate que la différence de potentiel entre les électrodes est de 1,85 V. Au vu des couples mis en jeu ($\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ et PbSO_4/Pb), la valeur attendue serait de 2 V. On peut éventuellement attribuer la différence au fait que la solution n'est pas assez concentrée en acide. La solution préparée doit avoir un $\text{pH} = 0$. L'erreur observée ici est cohérente avec un $\text{pH} = 2,5$. On relève régulièrement les valeurs de couples (U,I). On prend garde de rapprocher fortement les mesure au moment où la variation devient très importante. On peut alors calculer et tracer la puissance délivrée par l'accumulateur à la résistance au cours du temps. Il suffit alors de mesurer l'aire sous la courbe pour en déduire l'énergie totale rendue par l'accumulateur. Dans le cas où il alimente des composants électroniques, ces derniers ne peuvent fonctionner qu'à leur puissance nominale. On n'intègre donc que jusqu'au moment où la puissance a chuté de moitié. L'accumulateur est alors inutilisable même s'il débite encore (même pendant longtemps) un très faible courant.

On mesure alors E_1 et on calcule le rendement. Ce rendement est très faible. Ceci est dû en partie au fait que l'on a électrolysé l'eau au cours de la charge et que le dihydrogène est perdu. On prend soin de laisser la décharge se terminer complètement. Ceci permet d'avoir à présent des couches de sulfate de plomb aux deux électrodes. C'est à présent le Pb sous le degré d'oxydation II qui va intervenir à la charge de l'accumulateur. Ceci explique pourquoi le constructeur évite la première charge en agglomérant directement du sulfate de plomb sur les électrodes.

24.2.3 Nouvelle charge et décharge

On a ici augmenté la valeur de la résistance de 40Ω à 50Ω . Il est préférable de garder la même valeur pour faciliter la comparaison des deux cas. On charge à nouveau l'accumulateur à une intensité de 104 mA (pour une tension de $2,63 \text{ V}$) pendant 45 minutes. Ceci correspond à un apport de E_2 . La réaction qui se produit est l'inverse de la première



On trace à nouveau la puissance délivrée en fonction du temps. On peut superposer le graphique au précédent. L'écart entre les puissances délivrées au départ est dû au changement de résistance uniquement. Cela permet à la seconde décharge de durer plus longtemps mais n'influe en rien sur le calcul du rendement. On procède comme précédemment pour calculer l'énergie rendue par l'accumulateur et on trouve E_2 . Le rendement est nettement supérieur à celui de la première charge. Il est pourtant très loin de la valeur de 50% admise pour les batteries de voiture. On peut expliquer cela par le fait que, dû aux pertes lors de la première charge, la couche de sulfate de plomb sur les électrodes n'était pas suffisante. Ainsi une fois le solide consommé, la réaction de la première charge a pris place à nouveau. Il serait intéressant de vérifier que les bulles ne réapparaissent pas. Aussi, 100 mA pourrait être une valeur trop importante à la charge. A la tension correspondante, on risque d'électrolyser l'eau en dihydrogène et dioxygène augmentant ainsi les pertes.

24.3 Conclusion

Ce montage nous a permis d'aborder la conversion d'énergie chimique en énergie électrique grâce à la pile. Historiquement, l'invention de la pile fut un grand pas dans l'étude de l'électricité. L'amélioration des accumulateurs est toujours d'actualité. En effet, les problèmes énergétiques actuels poussent l'industrie au développement d'énergies propres et en particulier au développement de véhicules électriques. Le défi aujourd'hui est de rendre ce mode de transport efficace, et cela passe par l'amélioration des batteries. On a aussi parlé de pile à combustible au cours de l'introduction. Le cas le plus connu est celui de

la pile à hydrogène utilisant le dioxygène de l'air et du dihydrogène stocké. Une telle pile est considérée comme propre car la réaction ne dégage que de l'eau. En revanche, il faut considérer que le dihydrogène est lui-même produit par électrolyse utilisant donc l'énergie d'une centrale électrique.

Chapitre 25

M25 : Courbes intensité-potentiel

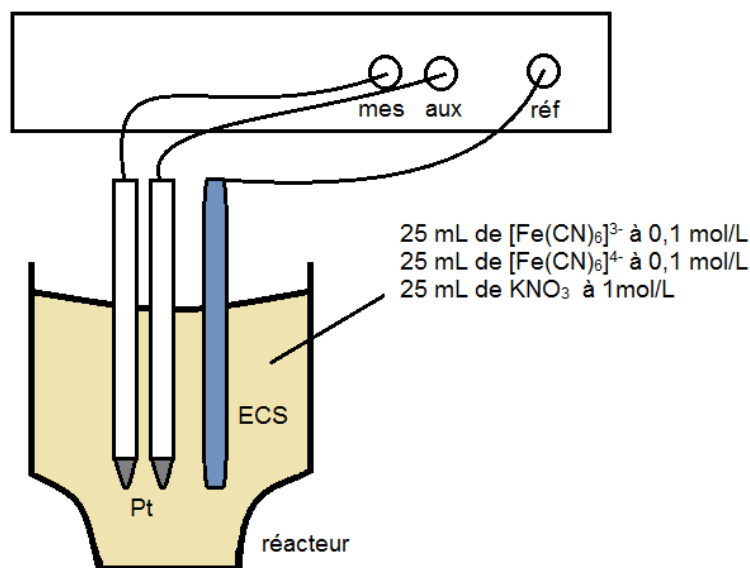
Introduction Les réactions d'oxydoréduction peuvent entrer en jeu dans des synthèses, servir à des dosages ou encore décrire le fonctionnement des électrolyses et l'utilisation des piles. Dans chacun de ces cas les courbes intensité-potentiel permettent d'étudier les réactions. Au cours de ce montage, nous commencerons par tracer des courbes intensité-potentiel. Nous verrons de quoi leur tracé dépend et des applications que l'on peut en faire.

25.1 Systèmes rapides et lents

25.1.1 Un couple lent : l'eau

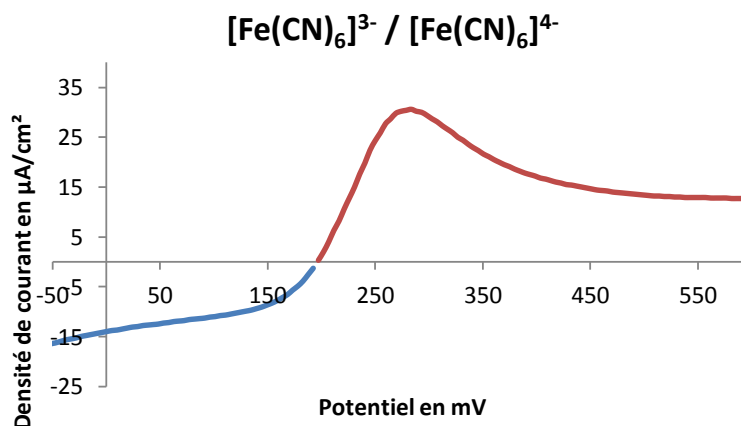
On souhaite tracer la courbe intensité-potentiel associée à l'eau. Pour ce faire, on utilise un générateur de tension continue réglable, un voltmètre, un ampèremètre et trois électrodes. La première est l'électrode de référence. On ne peut pas mesurer un potentiel directement. On utilise donc une électrode dont le potentiel reste constant (tant qu'aucun courant ne circule dans celle-ci). En mesurant la différence de potentiel entre l'électrode étudiée et celle de référence, on peut en déduire le potentiel de la première. On travaille ici avec une électrode au calomel saturé ($E^\circ = 248 \text{ mV}$ à 25°C). Les deux autres électrodes sont en carbone : l'une est l'électrode de mesure et l'autre complète le circuit dans lequel on fait circuler le courant électrique.

On fait varier la tension délivrée par le générateur et on trace l'intensité du courant circulant dans l'électrode de mesure par rapport au potentiel de celle-ci. Dans un premier temps on trace la partie positive de la courbe puis on inverse les bornes du générateur pour tracer la



partie négative. Deux couples oxydant/réducteur entrent ici en jeu. Ce sont les couples de l'eau. Le premier est H_2/H^+ et a pour potentiel standard $E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) = -0,40 \text{ V}$ (à $\text{pH}=7$). A ce potentiel, l'intensité du courant est nulle. Ce n'est qu'après une courte diminution du potentiel que l'intensité devient négative (court palier). L'intensité négative décrit la réduction de l'eau en dihydrogène. On observe l'apparition de bulles sur l'électrode.

Le second couple est $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ de potentiel standard $E(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 0,82 \text{ V}$ (à $\text{pH}=7$). Quand on regarde la partie positive de la courbe, on observe déjà un palier. C'est la continuité du palier précédent. Cependant une erreur systématique fait que ce palier est à une intensité légèrement supérieure à 0 A. L'intensité n'augmente cette fois qu'après une certaine surtension au-delà du potentiel standard (à environ 1,9 V soit une surtension de 0,7 V). Cette surtension (courte pour H_2/H^+ et beaucoup plus importante pour $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) est liée uniquement à un facteur cinétique. On qualifie les deux couples de couples lents. Il en résulte que l'on ne peut pas mesurer avec précision de potentiel en l'absence de courant électrique. En effet, le potentiel n'est pas bien défini à $I = 0$ (il varie beaucoup sans que le courant ne change remarquablement).



25.1.2 Un couple rapide : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

En général, pour tracer des courbes intensité-potential, on utilise un système voltampérométrique qui, pouvant être programmé par un ordinateur, prend automatiquement toute une série de points. On utilise toujours une électrode au calomel saturé comme référence mais deux électrodes de platine pour faire circuler le courant à mesurer. Dans un réacteur (récipient dans lequel on va réaliser la mesure), on verse une quantité identique d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Ceci permet d'avoir un potentiel égal au potentiel standard du couple lorsqu'aucun courant ne circule. On rajoute aussi une quantité notable d'ions KNO_3 qui vont jouer le rôle d'électrolyte support. Ces derniers, de par leur concentration élevée, vont permettre de négliger les courants de migration. En effet, en présence d'une différence de potentiel, les ions étudiés ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) peuvent migrer. Ici, c'est l'électrolyte, en quantité plus importante, qui se déplace majoritairement. On peut ainsi négliger le phénomène de migration dans l'étude.

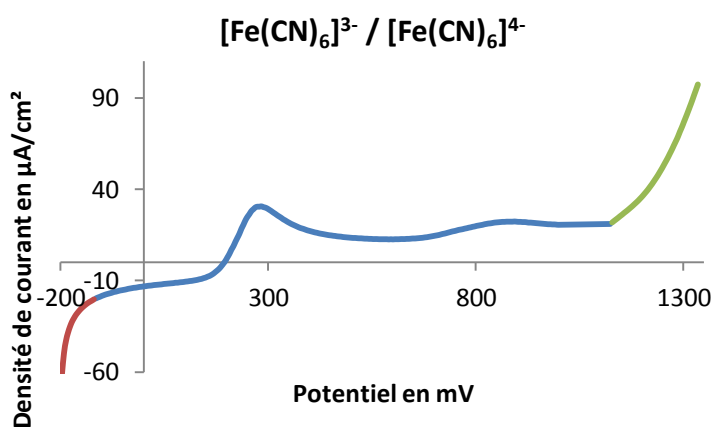
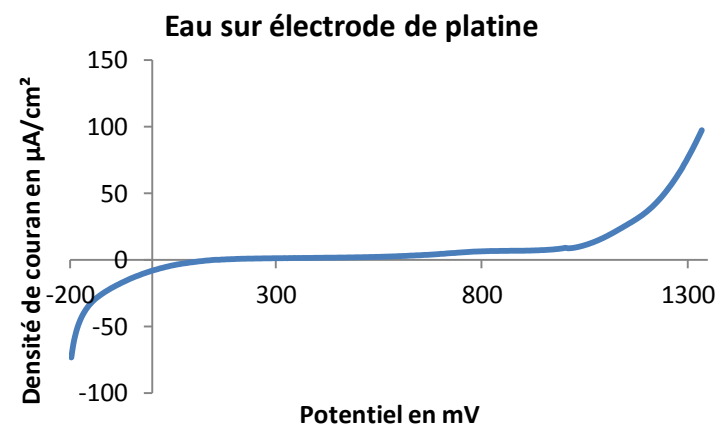
On réalise des mesures pour un potentiel à l'électrode de platine variant entre -50 et 600 mV. On constate que l'intensité du courant est nulle lorsque. Normalement, si les concentrations sont bien égales, on devrait trouver le potentiel standard du couple, c'est-à-dire $E([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ V}$. On cependant est en dessous de cette valeur. On peut attribuer cela à l'électrode de référence. En effet l'électrode au calomel saturé ne donne un potentiel stable que si des cristaux de KCl sont présents à l'intérieur. Les cristaux peuvent disparaître si on ne range pas l'électrode dans une solution saturée à chaque fois. Le problème peut aussi éventuellement venir d'une erreur sur les concentrations de la solution. Lorsque l'intensité est négative (en bleu sur la courbe), la réaction de réduction $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a lieu à l'électrode. Plus on s'écarte du potentiel E et plus l'intensité augmente en valeur absolue. L'intensité varie d'abord intensément puis rejoint

rapidement un palier où elle varie peu. Il s'agit là d'un facteur cinétique. La réaction a lieu trop rapidement à l'électrode et l'environnement immédiat de celle-ci s'appauvrit en réactif ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Ainsi même si on augmente le potentiel, cela n'influe plus beaucoup sur l'intensité. Deux phénomènes rentrent en jeu dans le renouvellement des ions à proximité de l'électrode. La diffusion fait que la solution s'homogénéise. Il s'agit d'un phénomène dû à l'agitation thermique (on peut le mettre en évidence en déposant une goutte de colorant dans de l'eau : le colorant se diffuse même sans agitation mécanique). Le second phénomène est la migration des ions due à la différence de potentiel appliquée aux électrodes. Le palier que l'on observe est appelé palier de diffusion. Il est dû à la limitation associée au premier phénomène. L'intensité continue cependant d'augmenter à cause du second phénomène. Lorsque l'intensité est positive (en rouge sur la courbe), la réaction d'oxydation $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$ a lieu à l'électrode. On retrouve là aussi une augmentation brutale de l'intensité à proximité du potentiel E suivie d'un palier de diffusion. On constate cependant un pic d'intensité avant le palier. Ceci est dû à la vitesse de balayage en potentiel du dispositif de mesure. En effet, les mesures étant prises rapidement, on n'est pas nécessairement à l'état d'équilibre. Quand l'intensité augmente brutalement, l'environnement proche de l'électrode ne s'appauvrit pas assez rapidement en réactif (comme le potentiel augmente, c'est le réducteur $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). La réaction continue de s'accélérer jusqu'à ce que le système se stabilise. On qualifie le couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ de couple rapide. En effet, autour du potentiel du couple, lorsque l'on fait varier le potentiel imposé à l'électrode, on a immédiatement l'apparition d'un courant relativement important (pente de la courbe autour de E). Il n'y a pas de palier à $I = 0$ à cause d'une surtension comme pour l'eau. Cela fait aussi que le potentiel du couple est parfaitement bien défini quand le courant ne circule pas. On peut attribuer la différence entre les couples de l'eau et celui du fer au fait que dans ce dernier cas, la réaction n'implique que des échanges d'électrons alors que pour l'eau, il y a une réorganisation des liaisons entre atomes. Ceci demande une énergie d'activation nettement supérieure et explique la surtension observée.

25.1.3 Influence des électrodes de mesure

On recommence l'étude de l'eau avec le système voltampérométrique et les électrodes de platine. Cela va permettre une comparaison avec la courbe obtenue précédemment. Outre le fait que la courbe est elle aussi décalée, on constate que le plateau pour la seconde courbe s'étend sur environ 1 V alors -50 que pour la première il s'étend sur un peu moins de 2 V. Cela montre qu'il y a eu réduction d'au moins l'une des surtensions observées pour les deux couples avec le graphite. Pour être plus précis, on s'aperçoit que le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est toujours un couple lent mais que le couple H^+/H_2 est à présent un couple rapide. La nature des électrodes influence donc l'allure de la courbe intensité-potentiel. On peut attribuer cette différence au fait que l'électrode de platine offre une bien meilleure conduction que l'électrode de carbone. Elle facilite ainsi la réaction. Ceci a son importance

quand on étudie des réactions d'oxydoréduction. En effet, on souhaite généralement éviter que le solvant entre en jeu dans la réaction. Or la courbe ci-dessus délimite le domaine de potentiel dans lequel on peut travailler. On peut ainsi reprendre l'étude du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et l'étendre sur une plus grande plage de potentiel. On retrouve la courbe en bleu du couple et les paliers de diffusion qui la limitaient se terminent par une brusque variation de l'intensité liée aux couples de l'eau (parties rouge pour H^+/H_2 et verte pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$). Quand on arrive à ces niveaux, on constate d'ailleurs un dégagement gazeux au niveau des électrodes. On notera qu'il n'y a pas de palier de diffusion pour le solvant. En effet, celui-ci est toujours abondant au niveau de l'électrode.

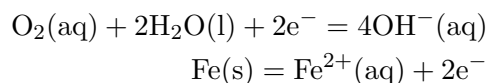


25.2 Application des courbes intensité-potentiel

25.2.1 Protection par électrode sacrificielle

Corrosion d'un clou dans l'Agar-Agar

Lorsqu'on plonge du fer dans une solution saline concentrée, le métal commence à se corroder. Il réagit en effet au dioxygène dissout dans la solution. On peut expliquer le phénomène en étudiant sur un même graphique la courbe intensité-potentiel de la réduction du dioxygène en ion hydroxyde sur le fer et la courbe de l'oxydation du fer lui-même. Les deux couples suivent les demi-équations de réaction suivantes :



On en déduit leur potentiel en l'absence de courant électrique.

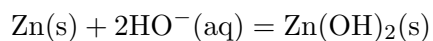
On constate que les deux courbes partagent un domaine de potentiel dans lequel le courant est non nul. On repère sur le graphique le pour lequel les courants anodique (oxydation du fer) et cathodique (réduction du dioxygène) sont de même intensité (en vert sur le graphique). Ce courant justifie la corrosion du clou en fer qui sert à la fois d'anode et de cathode dans le cas de cette réaction. La solution saline accélère la réaction. Les ions facilitent la corrosion et la dissolution de la couche d'oxyde qui peut se trouver sur le fer et diminue la surface où a lieu la réaction. Dans 100 mL d'eau, on ajoute deux spatules de chlorure de sodium, quelques gouttes de phénolphtaléine et une petite spatule de ferricyanure de potassium. On chauffe le mélange jusqu'à être proche de l'ébullition et on rajoute deux spatules d'Agar-Agar. On remue jusqu'à obtenir un mélange homogène puis on arrête le chauffage. On obtient ainsi un gel qui va solidifier.

On place un clou bien décapé (pour éliminer la couche d'oxyde et maximiser la surface) dans une coupelle. On y verse le gel pour recouvrir la totalité du clou. Après plusieurs heures, on observe l'apparition d'une coloration d'une coloration bleue sur une partie et rose sur une autre. La couleur bleue correspond aux ions ferricyanure qui forment avec les ions fer II un complexe bleu ($[\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}, 14\text{H}_2\text{O}]$). Il s'agit donc de la partie du clou où a lieu la corrosion. La couleur rose est quant à elle due à la présence d'ions HO^- résultant de l'oxydation du dioxygène. Les parties les plus exposées sont plus prônes à la corrosion. Dans un clou cela correspondrait normalement à la pointe et à la tête. Dans le cas de l'image ci-contre, le clou était rouillé et la partie qui a été le plus efficacement décapée est la tige. Elle joue donc le rôle d'anode et on y aperçoit donc la coloration bleue du complexe. La tête joue alors de rôle de la cathode.



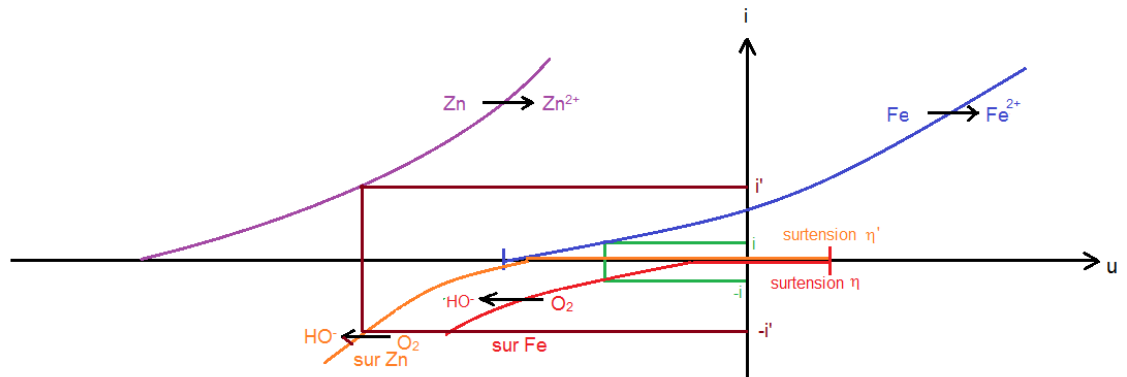
Protection du clou par un morceau de zinc

(expérience réalisée simultanément avec la première car elle prend plusieurs heures et le gel doit être versé chaud) Avec l'Agar-Agar restant, on recommence l'expérience avec un second clou. Cette fois, on prend soin d'entourer une partie du clou avec un morceau de zinc. A la fin de l'expérience, on n'observe plus de coloration bleue : le fer n'a pas été oxydé. Par contre la coloration rose est toujours présente aux extrémités du clou et on observe un précipité blanc autour du morceau de zinc. Il s'agit d'un précipité de Zn(OH)_2 résultant de l'oxydation du zinc.



On qualifie ici le zinc d'anode sacrificielle car la corrosion a lieu sur ce métal au lieu du fer avec lequel il est en contact. On se sert de cette méthode pour protéger des métaux contre la corrosion. On retrouve de telles électrode sur certaines carcasses de voiture par exemple. On peut expliquer le phénomène en rajoutant au graphique précédent la courbe d'oxydation du zinc ainsi que la courbe de réduction du dioxygène sur le zinc.



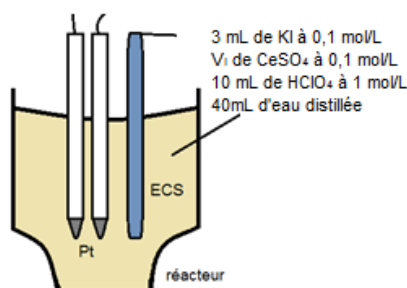
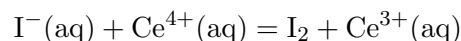


Le courant i lié à la réaction sur le zinc est supérieur à celui que l'on avait pour le fer. Ces courbes montrent la cinétique d'une réaction. Plus l'intensité est élevée et plus la réaction est rapide. La réaction avec le zinc prévalue donc sur celle fer qui est ainsi protégé. On note aussi que la surtension pour le couple O_2/HO^- varie quand on change d'électrode comme on avait pu le voir pour le cas des couples de l'eau sur les électrodes de platine et de carbone dans la première partie de ce montage.

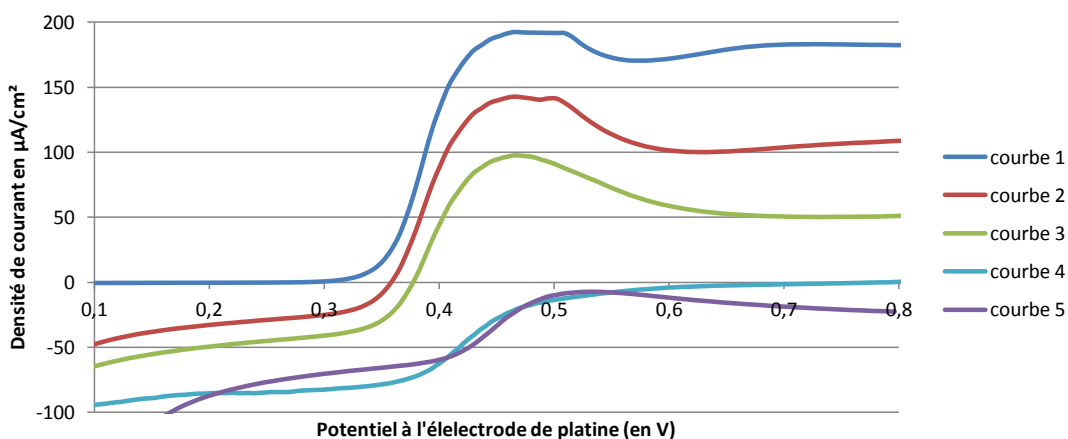
25.2.2 Evolution des courbes intensité-potentiel au cours d'un dosage

Biblio : 100 Manipulation de chimie générale et analytique, Mesplède

On se propose d'étudier le dosage suivant :



On travaille à partir de solutions décimolaires d'iodure de potassium et de sulfate de cérium pour préparer plusieurs solutions à étudier à tour de rôle. On verse à chaque fois dans le réacteur un volume constant d'iodure de potassium (3 mL) et des volumes différents de sulfate de cérium (voir tableau). Il faut aussi rajouter 10 mL d'une solution d'acide perchlorique molaire. Celui-ci joue le rôle d'électrolyte support favorisant la circulation du courant. On dilue la solution avec 40 mL d'eau distillée.



Exploitation des courbes :

Courbe 1 : Le dosage n'ayant pas commencé, c'est l'ion iodure qui est étudié. On n'est pas

en présence d'un couple oxydant/réducteur donc le potentiel ne peut être bien défini en l'absence de courant. Quand on augmente le potentiel, on finit par oxyder les ions iodures en diiode. Cela se traduit par une augmentation brutale de l'intensité puis d'un palier de diffusion.

Courbes 2 et 3 : Cette fois le dosage a débuté mais les ions cérium IV sont en défaut. On retrouve le saut d'intensité mais en plus il existe un palier de diffusion à une intensité négative. Ceci correspond à la réduction du diiode formé par le dosage. Plus le volume de sulfate de cérium versé est important et moins la concentration en ions iodures dans la solution est importante. Le palier de diffusion positif diminue avec cette concentration. Inversement, la concentration en diiode croît et le palier négatif augmente en intensité.

Courbe 4 : Quand on atteint l'intensité, il n'y a plus d'ions iodure. Le palier de diffusion positif disparaît et le courant est nul. On observe cependant toujours le palier négatif à présent maximal.

Courbe 5 : Une fois l'équilibre dépassé, on est en présence d'ions cérium IV qui peuvent être réduits. On trouve donc un second palier de diffusion négatif après le saut d'intensité. La courbe 5 croise la 4 en plusieurs points. Ceci est dû à la surintensité avant le palier du cérium IV qui n'est pas présente à l'équivalence. Le palier du diiode est lui aussi à une intensité moindre. On peut expliquer cela par la faible solubilité du diiode dans la solution. On observe un peu avant l'équivalence et au-delà la formation d'un précipité noir au fond du réacteur. La fine poudre est en fait le diiode. Celui-ci est peu soluble dans l'eau. Avant l'équivalence, il formait l'ion I_3^- avec les ions I^- de la solution ($I_2(aq) + I^-(aq) = I_3^-(aq)$). Cet ion est beaucoup plus soluble. Cependant à l'équivalence, les ions iodures ont tous été consommés et le diiode se retrouve sous sa forme solide. On peut vérifier la nature du solide en plaçant une faible quantité dans du cyclohexane. Il s'y dissout facilement et donne à la solution une coloration violette.

25.3 Conclusion

Les potentiels standards d'oxydoréduction sont beaucoup utilisés en chimie. Ils permettent de connaître la faisabilité d'une réaction d'un point de vue strictement thermodynamique. Ils ne donnent par contre aucune indication sur sa cinétique. Les courbes intensité-potentiel sont en ce point plus complètes. Le matériel pour les obtenir est certes plus complexe mais elles permettent d'expliquer par exemple le fonctionnement d'un accumulateur au plomb. Au vue des potentiels standards des différents couples entrant en jeu, on comprend que l'accumulateur se décharge en formant le solide $PbSO_4$ mais on s'attendrait à ce que l'eau soit électrolysée avant que l'on ne recharge l'accumulateur (en restaurant Pb et PbO_2). En fait cela ne prend pas en compte la cinétique. L'électrolyse de l'eau est nettement plus lente. Cela se manifeste par une surtension. Les couples de l'eau sont en effet lents et ceux du sulfate de plomb rapides. La conclusion fait référence au montage sur les piles et les

accumulateurs.

25.4 Questions

-Il faudrait essayer de mesurer les potentiels des couples à partir des courbes et les sur-tensions dans le cas des couples lents. Pourquoi les mesures des courbes doivent-elles être prises à la volée et pourquoi ne faut-il pas faire des aller-retours en tension ?

Cela est en rapport avec la composition de la solution autour des électrodes qui est différente du reste de la solution. Il se crée un certain équilibre et gradient de concentration qui est perturbé si on change le sens de variation de la tension. On parle de double couche électrolytique (phénomène semblable à un condensateur en électricité).

-Comment peut-on protéger un morceau de fer contre la corrosion ?

On a vu ici l'utilisation d'une électrode sacrificielle qui se corrode à la place du fer. On peut aussi passiver le métal en le couvrant d'une couche inoxydable. Ainsi quand on étudie la courbe intensité-potentiel du fer dans le KNO_3 on se rend compte que l'intensité décroît après un certain potentiel. Il s'agit du potentiel au-delà duquel la couche d'oxyde se forme. On peut aussi faire circuler un courant par le fer en le forçant à se comporter comme une cathode prévenant l'oxydation.

-Peut-on réaliser un dosage potentiométrique d'une solution d'iodure de potassium par du sulfate de cérium IV ?

Pour savoir le comportement du potentiel, on doit regarder l'évolution du potentiel à $I = 0$. On constate que celui-ci est mal défini avant le début du dosage (plateau sur $I = 0$). Il est ensuite bien défini par le couple I_2/I^- jusqu'à l'équivalence. Ensuite c'est difficile à dire à partir de la courbe.

Bibliographie

- [1] Antonik. Montages de chimie organique. Ellipses, 1996.
- [2] Antonik. Montages de chimie inorganique. Ellipses, 1998.
- [3] Antonik. Montages de chimie générale. Ellipses, 2000.
- [4] Bayle. 400 manipulations commentées de chimie organique vol.1. Paris : Seuil, 2006.
- [5] Bayle. 400 manipulations commentées de chimie organique vol.2. Paris : Seuil, 2008.
- [6] Bayle. 400 manipulations commentées de chimie des solutions vol.1. Paris : Seuil, 2011.
- [7] Bayle. 400 manipulations commentées de chimie des solutions vol.2. Paris : Seuil, 2014.
- [8] Blanchard. Chimie organique expérimentale. Paris : Hermann, 1987.
- [9] Blondeau. Manipulations de chimie. Ellipses, 2017.
- [10] Cachau-Herreillat. Des expériences de la famille Acide-Base. De boeck, 2009.
- [11] Cachau-Herreillat. Des expériences de la famille Red-Ox. De boeck, 2011.
- [12] Porteu de Buchère. L'épreuve orale du CAPES. Dunod, 2017.
- [13] Defranschi. 144 manipulations de chimie générale et minérale. Ellipses, 1991.
- [14] Ficheux. Exposés de chimie. Ellipses, 2008.
- [15] Fosset. Chimie physique expérimentale. Hermann, 2006.
- [16] Girard. Chimie organique et générale. Des expériences pour mieux comprendre. De boeck, 2015.
- [17] Martinaud-Lurin. 40 expériences illustrées de chimie générale et organique. De boeck, 2012.
- [18] Le Maréchal. 1. Chimie générale. Dunod, 2000.

-
- [19] Le Maréchal. 2. Chimie organique et minérale. Dunod, 2007.
- [20] Mesplède. 100 manipulations de chimie générale et analytique. Bréal, 2004.
- [21] Mesplède. 100 manipulations de chimie organique et inorganique. Bréal, 2004.
- [22] Monin-Soyer. Travaux pratiques de chimie tous prêts. Editions rue d'Ulm, 2009.
- [23] Monin-Soyer. Techniques expérimentales en chimie. Dunod, 2014.
- [24] Sarrazin. L'oxydoréduction : concepts et expériences. Ellipses, 1991.
- [25] Souil. Expériences de chimie, 29 montages décrits et commentés, CAPES de sciences physiques, tome 2 : chimie minérale. Bréal, 1993.
- [26] Souil. Expériences de chimie, 43 montages décrits et commentés, CAPES de sciences physiques, tome 1 : chimie générale et organique. Bréal, 1993.
- [27] Valette. Chimie des couleurs et des odeurs. Ellipses, 1996.
- [28] Verrier. Epreuves de chimie à l'agrégation. Ellipses, 1998.