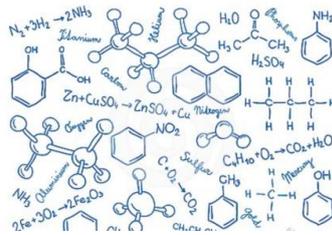
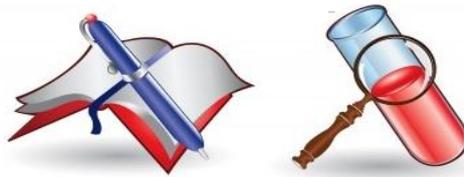


HL CH101

Cahier de laboratoire



Année universitaire
2014-2015

Nom :

Prénom :

Groupe :

TP 1

Les dosages acides-bases

Objectifs du TP :

1. acquérir la pratique d'un type de manipulation très courant en chimie,
2. savoir calculer la concentration d'une solution d'acide ou de base par dosage volumétrique,
3. savoir évaluer l'incertitude sur le résultat obtenu.

Ces trois points seront évalués en fin de séance : pendant la dernière partie de la séance, vous devrez réaliser le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution étalon de Na_2CO_3 préparée auparavant, calculer la concentration de cette solution et l'incertitude relative à cette concentration.



Ce que vous connaissez déjà :

Au sens de Brønsted, un acide est une substance capable de céder un ou plusieurs protons selon la réaction :



Une solution acide a un $\text{pH} < 7$

À l'opposé, une base est une substance capable de capter un ou plusieurs protons selon la réaction :



Une solution basique a un $\text{pH} > 7$

Un acide et une base vont donc pouvoir échanger des protons suivant la réaction¹ :



1- Comprendre un dosage acide-base : réaction et calculs

Doser un acide par une base (ou une base par un acide) consiste à verser une base B^- dans un acide AH jusqu'à équivalence, c'est-à-dire jusqu'à ce que toutes les espèces AH aient cédé leur proton à la base B^- suivant la réaction $\text{AH} + \text{B}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{BH}$.

À l'équivalence², on peut donc écrire que le nombre de moles de base versée est égal au nombre de moles d'acide initialement présentes. C'est cette relation fondamentale qui permet de calculer la concentration d'une solution d'acide ou de base.

¹ On considérera que la réaction de dosage est totale.

² Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'équivalence. La méthode utilisée dans ce TP est la colorimétrie, par changement de couleur d'un indicateur coloré.

Attention !

Certains acides peuvent posséder plusieurs protons tout comme certaines bases peuvent capter plusieurs protons, il faut donc faire attention à la relation stœchiométrique qui relie les quantités de matière à l'équilibre.



À l'équivalence, la soude NaOH a été versée en quantité double par rapport à $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Calculer la concentration d'une solution, un facteur de dilution, ... sont des calculs très simples qu'il est impératif de maîtriser. Dans cette première partie de la séance, vous apprendrez à réaliser ces calculs, sous forme de travaux dirigés.

a. Concentration d'une solution obtenue par dilution d'une masse m dans un volume V

On souhaite préparer une solution millimolaire ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) de soude NaOH par dilution d'une masse m de soude solide dans une fiole jaugée de 100 mL.

Quelle masse de soude faudrait-il peser ?

.....
.....
.....

Pourquoi cette méthode de préparation n'est-elle pas réaliste ?

.....
.....

On choisit de procéder par dilution d'une solution de soude initialement à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Quelle masse de soude faudrait-il peser dans ce cas ?

.....
.....

b. Concentration d'une solution obtenue par dilution

On veut préparer la solution millimolaire de NaOH à partir de la solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ préparée précédemment.

Quel volume de solution concentrée faudrait-il verser dans une fiole de 100 mL ?

.....
.....

Et dans une fiole de 250 mL ?

.....
.....

c. Exercice d'application

On dispose d'une solution d'acide bromhydrique HBr à 46% en masse et de densité 1,47. Quelle sera la concentration de la solution obtenue en versant 5 mL de cette solution dans une fiole complétée à 100 mL d'eau?

.....
.....
.....
.....

d. Concentration d'une solution d'acide ou de base

On a versé dans 10 mL d'une solution de soude, 12,35 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour atteindre l'équivalence.

Ecrire la réaction entre NaOH et HCl

.....

Quel est le titre de la solution de soude?

.....
.....
.....
.....
.....

e. Exercices d'application

On dose 10 mL d'une solution d'acide oxalique $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ par une solution de potasse (ou hydroxyde de potassium) KOH à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Il faut 9,55 mL de potasse pour doser complètement l'acide. Quelle est la concentration de l'acide?

.....
.....
.....
.....

On dose 5 mL d'une solution de dihydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 par 12,30 mL d'une solution de HCl à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle est la concentration de la solution de Na_2HPO_4 ?

.....
.....
.....
.....

2- Évaluer l'incertitude sur son résultat

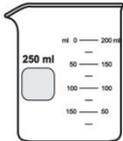
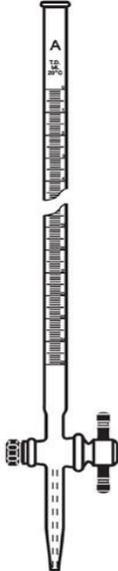
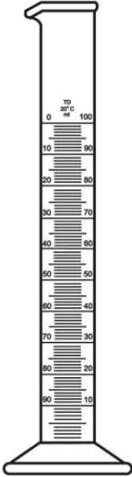
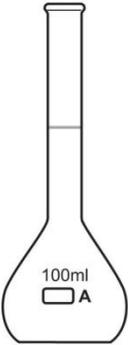
Pour titrer votre solution d'acide ou de base, vous allez utiliser des instruments : de la verrerie pour mesurer des volumes, une balance pour mesurer une masse. Chacune des mesures faites est entachée d'une incertitude reproductible, indiquée sur ces instruments.



J'observe, je réfléchis, je me teste

Examinez la verrerie mise à votre disposition sur la paillasse : recopiez dans le tableau 1 les informations qui y figurent.

Tableau 1 : verrerie de laboratoire

Dessin					
Nom					
Informations					

En conclusion, quels types d'information peut-on lire sur la verrerie ?

.....

.....

.....

.....

.....

a. Incertitude absolue, incertitude relative

Sur une pipette, une burette, etc, vous pouvez lire une incertitude absolue, par exemple $\pm 0,1$ mL. Cela signifie que le volume mesuré l'est avec une précision de $\pm 0,1$ mL. Pour une mesure M_i , on notera l'erreur absolue U_i . U_i est exprimée dans la même unité que M_i .

On comprend bien que la précision d'un instrument ne dépend pas seulement de cette incertitude absolue, mais aussi de la quantité mesurée : une pipette de 10 mL avec une incertitude de 0,1 mL sera beaucoup plus précise qu'une pipette avec cette même incertitude mais pour un volume total de 1 mL. Cette mesure de la précision d'un instrument est donnée par l'incertitude relative R_i qui est le rapport entre l'incertitude absolue et la quantité mesurée soit : $R_i = \frac{U_i}{M_i}$.

L'incertitude relative est sans unité et souvent exprimée en pourcentage d'erreur $\frac{U_i}{M_i} \times 100$.

Calculez et comparez les incertitudes relatives pour une pipette de 10 mL avec une incertitude absolue de $\pm 0,1$ mL et celle d'une seconde pipette, avec la même incertitude de 0,1 mL mais pour un volume de 1 mL.

.....
.....
.....

b. Estimation de l'incertitude sur un résultat

Pour préparer la solution étalon de NaOH de la question 1.a, on pèse d'abord une masse m de pastilles de soude avec une balance de précision comme celle disponible dans la salle de TP.

Quelle est l'incertitude sur la masse pesée ?

.....

Ensuite, on dissout cette masse dans un bécher contenant un peu d'eau puis on verse la solution obtenue dans une fiole jaugée que l'on complète au volume V de 100 mL. Cette mesure est elle aussi entachée d'une incertitude, qui va s'ajouter à celle sur la masse m .

L'incertitude relative R_{totale} sur le résultat final calculé M_{calcul} , ici la concentration de la solution de soude, est calculée comme la *moyenne géométrique* des incertitudes relatives de toutes les mesures M_i effectuées pour arriver au résultat. On a donc :

$$R_{\text{totale}} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{U_i}{M_i}\right)^2}$$

L'incertitude absolue U_{totale} sur le résultat final du calcul M_{calcul} vaut alors :

$$U_{\text{totale}} = R_{\text{totale}} \cdot M_{\text{calcul}}$$

Quelle formule avez-vous précédemment utilisée pour déterminer que la concentration de la solution de soude obtenue par dilution de la masse m dans une fiole de 100 mL est bien de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$?

.....
.....

Dans cette formule, quelles sont les mesures entachées d'erreur ?

.....
.....
En déduire l'incertitude relative sur la concentration de la solution de soude³.

.....
.....
.....
.....
.....

c. Exercice d'application

Pour réaliser le dosage du dihydrogénophosphate de sodium vu précédemment, on a versé le volume de 5 mL de la solution de Na_2HPO_4 à l'aide d'une pipette de $5 \text{ mL} \pm 0,015 \text{ mL}$. Le volume de 12,30 mL de la solution de HCl a été versé par une burette de 25 mL dont l'incertitude absolue est de $\pm 0,03 \text{ mL}$. Le titre de la solution à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique est connu à $\pm 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ près.

Calculez l'incertitude absolue sur la concentration de la solution de Na_2HPO_4 .

.....
.....
.....
.....
.....

3 Apprendre à manipuler

La manipulation comporte deux parties :

- La préparation d'une solution étalon de Na_2CO_3 par épuisement.
- Le dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par la solution de Na_2CO_3 .

a. Préparation d'une solution étalon de Na_2CO_3 par épuisement



Je manipule

- 1- Pesez *exactement environ* 1 g de carbonate de sodium anhydre dans un verre de montre ou une capsule en verre.
- 2- Versez un peu d'eau distillée dans la capsule et commencez à dissoudre le solide.
- 3- Versez la solution formée dans une fiole jaugée de 100 mL.
- 4- Versez à nouveau de l'eau distillée sur le solide restant dans la capsule pour continuer à le dissoudre.
- 5- Continuez les étapes précédentes jusqu'à ce que l'ensemble du solide pesé soit dissous.
- 6- Complétez avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge de la fiole.
- 7- Essuyez les gouttes restées sur la paroi entre le haut de la fiole et le trait de jauge.
- 8- Versez cette solution d'un seul coup dans un bécher **propre et sec**.

³ Attention : la soude est hygroscopique, donc la pesée n'est pas forcément bien adaptée pour la préparation d'une solution étalon.



J'observe, je réfléchis, je me teste

Ecrire la réaction de dissolution de Na_2CO_3 dans l'eau.

.....
.....

Le pH de la solution devrait-il être supérieur ou inférieur à 7 ? Justifiez.

.....
.....

Comment pourrait-on le vérifier ?

.....
.....

b. Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique



Je manipule

- 1- Videz la burette graduée qui est remplie d'eau distillée.
- 2- Rincez-la avec un peu de la solution d'acide à doser.
- 3- Remplissez la burette avec la solution à doser et faites le zéro.
- 4- Prélevez à la pipette 10 mL de la solution étalon de carbonate de sodium préparée précédemment et versez-les dans un bécher propre.
- 5- Ajoutez une ou deux gouttes de phénolphtaléine ainsi qu'un barreau aimanté.
- 6- Placez le bécher sous la burette et mettez en route l'agitateur

Premier dosage (rapide) :

- 1- Versez l'acide mL par mL et observez ce qui se passe dans le bécher.
- 2- Quand vous observez la décoloration de l'indicateur, ajoutez une ou deux gouttes d'héliantine.
- 3- Continuez à verser l'acide mL par mL jusqu'à obtenir la décoloration du deuxième indicateur coloré.

Le volume V_R qui permet d'obtenir cette seconde décoloration est une estimation du volume équivalent : notez-le.

$$V_R = \dots\dots\dots$$

Deuxième dosage (précis) :

Recommencez la préparation du dosage : remplissage et mise à zéro de la burette, préparation du bécher contenant la solution de Na_2CO_3 . Cette fois, vous ajouterez directement une à deux gouttes d'hélianthine, sans mettre de phénolphthaléine. Versez l'acide rapidement jusqu'à un volume $\approx V_R - 1 \text{ mL}$.

En regardant uniquement ce qui se passe dans le bécher, versez la solution d'acide **goutte à goutte**, en laissant la réaction de dosage se faire quelques seconde entre chaque goutte.

Quand la décoloration de l'indicateur coloré reste permanente, vous êtes parvenu au volume équivalent. C'est ce volume que vous allez utiliser pour calculer la concentration de la solution d'acide.

$$V_R = \dots\dots\dots$$



J'observe, je réfléchis, je me teste

Ecrire la ou les réactions se produisant au cours du dosage.

.....
.....
.....
.....

Le suivi pH-métrique est donné sur la figure 1. Expliquez l'évolution de la courbe. Vous pourrez vous appuyer sur le diagramme de prédominance des espèces, figure 2.

.....
.....
.....
.....
.....

Voici une liste d'indicateurs colorés. Justifiez le choix de l'hélianthine et de la phénolphtaléine pour repérer les sauts de pH.

Nom	Teinte acide (de HIn)	Zone de virage	Teinte basique (de In ⁻)
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose-violet

.....
.....
.....
.....

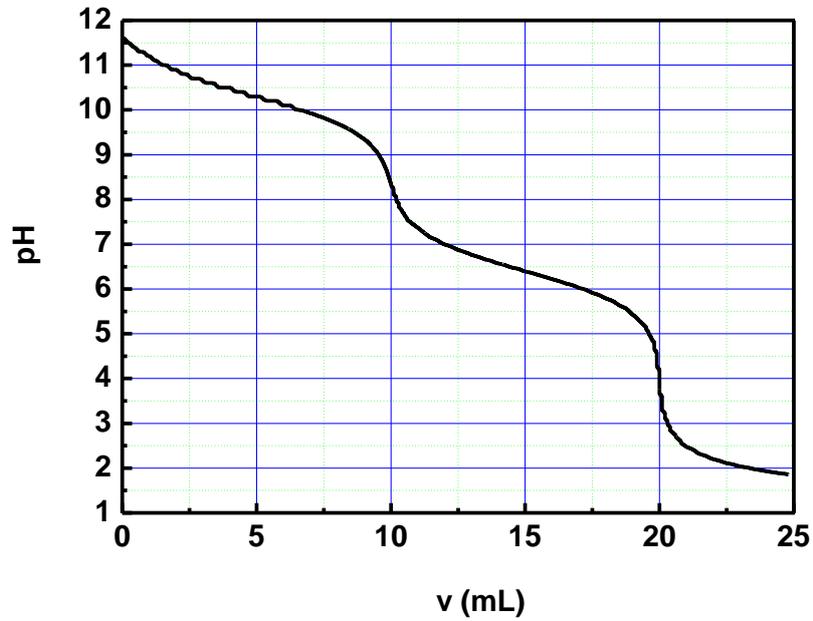


Figure 1 : simulation du dosage pH-métrique de Na_2CO_3 par la soude de même concentration.

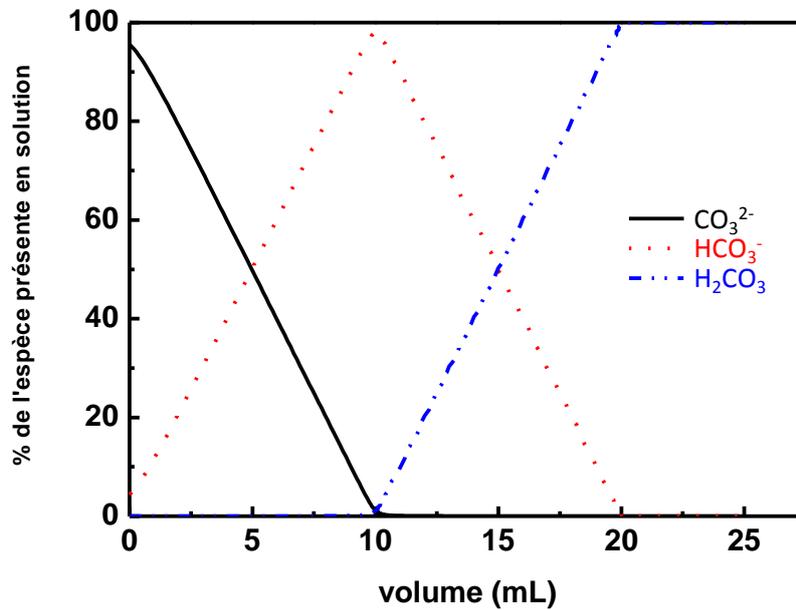


Figure 2 : diagramme de prédominance des espèces au cours du dosage.

À partir du volume équivalent mesuré précisément, déterminez la concentration de la solution d'acide ainsi que son incertitude.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Utilisez la méthode présentée dans la séance pour doser une solution inconnue d'acide chlorhydrique (fiche évaluation TP 1 à remplir et à rendre à l'enseignant).

Objectifs du TP :

1. observer les phénomènes d'absorption et d'émission de la lumière par les substances chimiques,
2. déterminer quantitativement par spectrophotométrie la concentration d'une espèce colorée en solution.

Partie 1

Émission de lumière : chimioluminescence

Dans la nature un certain nombre d'organismes vivants **émettent** de la lumière par l'intermédiaire de réactions chimiques comme les vers luisants, certains poissons etc... Cette manière de produire de la lumière grâce à une réaction chimique est appelée **chimioluminescence**.

La réaction conduit à un processus radiatif (émission de lumière) et non à un processus thermique (émission de chaleur), ce qui explique l'absence de dégagement de chaleur. On qualifie souvent cette réaction de lumière froide par opposition à la lumière produite par une ampoule électrique (chaude).



Je réfléchis, je me teste

Quelles sont les autres sources de lumière que vous connaissez ? Quelle est l'énergie qui permet de la produire ?

.....

.....

.....

Ces réactions chimiques sont utilisées dans un certain nombre de dispositifs (bâtons lumineux, colliers lumineux de fête foraine) pour produire de la lumière sans avoir besoin d'électricité, mais aussi par la police scientifique pour trouver des traces de sang.

Dans ce TP, nous étudierons la molécule de **luminol**. Oxydé en milieu basique, le luminol libère du diazote gazeux pour donner une molécule dans un état excité.



Je réfléchis, je me teste

Qu'est-ce qu'un état excité pour un atome ou une molécule ?

.....

.....

.....

Cette molécule va se désexciter pour retomber dans son état fondamental en émettant un photon. Les photons émis se situent dans le domaine du visible, une lumière colorée est donc observée.



Je réfléchis, je me teste

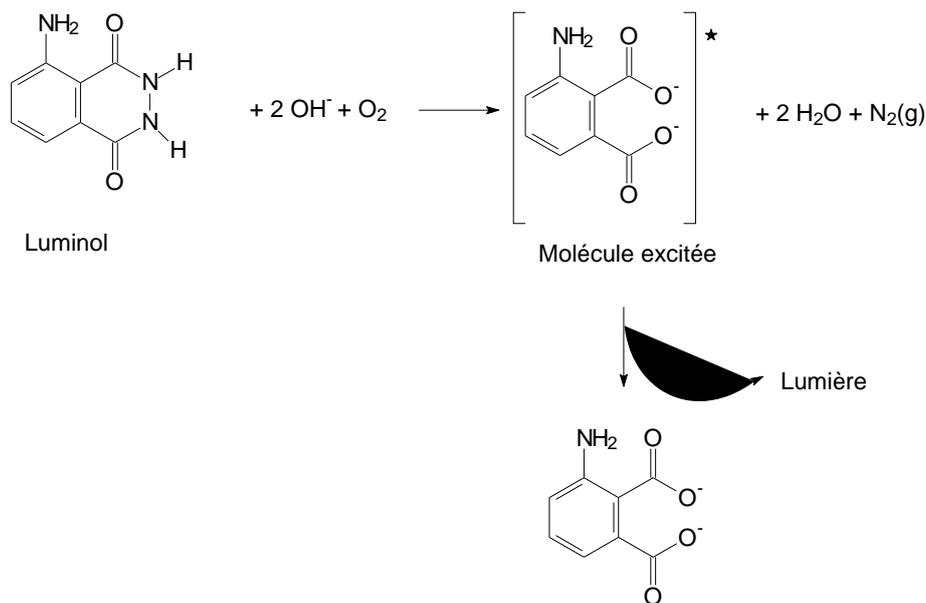
Sachant que la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental est de 2,75 eV, calculez la longueur d'onde théorique associée à l'émission lumineuse lors de la désexcitation du produit de la réaction ?

.....
.....
.....
.....

A quelle couleur cela correspond-il ?

.....
.....

La réaction entre le luminol et l'eau oxygénée est représentée ci-dessous :



L'intensité de la lumière décroît car les réactifs sont consommés au fur et à mesure de la réaction. Si toutes les molécules de luminol réagissaient en même temps, nous verrions alors un flash lumineux. L'observation de cette décroissance d'intensité lumineuse permet d'étudier la cinétique (vitesse) de la réaction.⁴

⁴ Certains vendeurs de fêtes foraines conseillent de placer les colliers lumineux au congélateur pour les "recharger", mais cela n'est pas vrai : la réaction chimique ne s'arrête pas, elle est juste ralentie (la cinétique de la réaction est fortement diminuée à basse température). Une fois que les réactifs sont consommés la réaction s'arrête... pour toujours malheureusement !

La réaction d'oxydation du luminol par l'eau oxygénée (H_2O_2) est très lente (lumière très faible), aussi utilise-t-on du Fe^{3+} qui permet d'accélérer la réaction sans apparemment être consommé pour augmenter l'intensité de la lumière produite.⁵



Je réfléchis, je me teste

Comment appelle-t-on une espèce qui comme Fe^{3+} dans notre cas, accélère une réaction sans en modifier le bilan ?

.....

.....

Expérience 1 : production de la lumière grâce à une réaction chimique



Je manipule

La **solution A** contient le luminol en milieu tampon basique (mélange de carbonate de sodium, hydrogénocarbonate de sodium et carbonate d'ammonium). Prélever environ **20 mL** de cette solution dans un erlenmeyer. Ajouter **20 mL** de **solution B** (H_2O_2). Observer en mettant l'erlenmeyer dans la boîte à obscurité en regardant par le trou sur le côté.

Rajouter très rapidement une pointe de spatule de $K_3Fe(CN)_6$ solide, agiter et mettre dans la boîte à obscurité.



J'observe, je réfléchis

Commentez

.....

.....

.....

.....

⁵ Ceci a un grand intérêt pour la police scientifique car le luminol n'émet une lumière suffisamment forte que là où il y a des traces de Fe^{3+} . Or le sang contient de l'hémoglobine et donc du fer. Donc si on répand du luminol (mêlé avec du H_2O_2) sur la scène d'un crime, il se met à briller s'il rentre en contact avec du sang !!!!

Partie 2

Absorption de lumière : spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode analytique qui permet de déterminer la concentration d'une substance par mesure de la quantité de lumière que celle-ci **absorbe**. Les mesures spectrométriques sont rapides et non destructives, ce qui explique la fréquence de leur emploi, en particulier en biochimie.

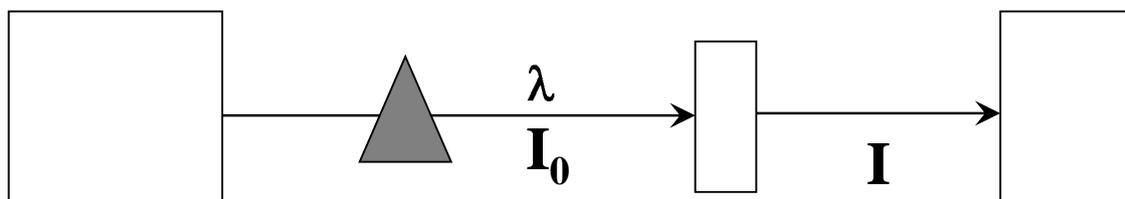
Principe du spectrophotomètre

Une source lumineuse émet un faisceau de lumière blanche qui est décomposé par un prisme. Le faisceau de longueur d'onde convenable est sélectionné par une fente. Ce faisceau monochromatique traverse la cuve où se trouve la solution à étudier. Le faisceau, après avoir traversé la solution, parvient à une cellule photoélectrique qui transforme l'intensité lumineuse en courant électrique. Ce courant est amplifié et mesuré par un galvanomètre dont l'affichage indique soit une absorbance **A** soit une transmittance **T** (%).



Je réfléchis, je me teste

Sur le schéma suivant, placez les différents éléments du spectrophotomètre : détecteur, source lumineuse, prisme, cuve.



Le principe de la spectrométrie repose sur la loi de **BEER-LAMBERT**. Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 traverse une cuve transparente contenant une solution de la substance de concentration C . L'intensité du faisceau transmis I , s'exprime en fonction de l'intensité I_0 , du coefficient d'absorption molaire ϵ (ou coefficient d'extinction molaire) et de ℓ , la longueur de la cellule de mesure, par la relation la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\epsilon \cdot C \cdot \ell}$$

On appelle **Transmittance (T)** le rapport I/I_0 ; elle est exprimée en %. Elle correspond à la proportion de lumière transmise par la solution.

- Si une substance absorbe toute l'énergie lumineuse d'une radiation de longueur d'onde définie λ alors
T = 0 %
- Inversement, si une substance n'absorbe pas pour une longueur d'onde donnée alors
T = 100 %

On appelle **Absorbance (A)** $= \log I_0/I = \log 1/T$. Cette grandeur caractérise l'absorption du faisceau lumineux par la substance, à une longueur d'onde donnée.

Pour chaque élément, il existe une longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale ; cette longueur d'onde particulière est appelée **maximum d'absorption** et notée λ_{\max} .

Loi de Beer-Lambert

L'absorbance est proportionnelle à la concentration de la solution de la façon suivante :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

ϵ , coefficient d'extinction molaire, dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente, de la température du solvant et de la nature de la substance absorbante.

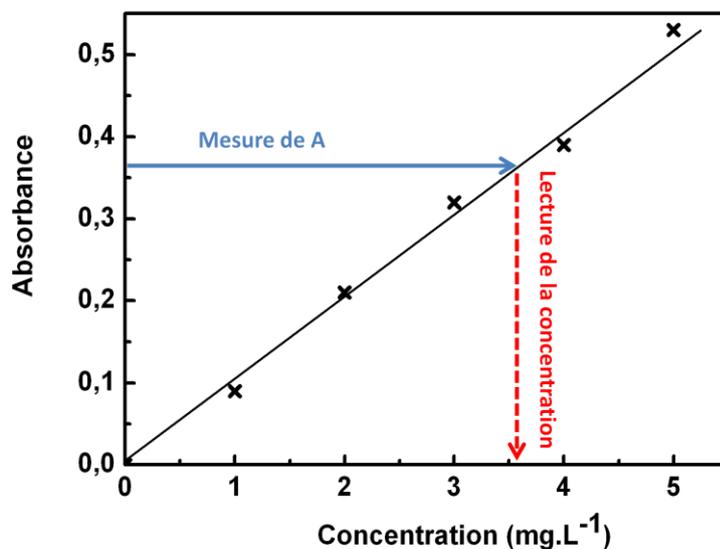
Remarque : au-delà d'une certaine concentration, qui varie en fonction des espèces absorbantes, la proportionnalité de cette loi n'est plus applicable.

De la loi de Beer-Lambert, il découle que si on porte l'absorbance en fonction de la concentration, on doit obtenir une droite, de pente égale à $\epsilon \cdot l$.

Principe du dosage :

Le dosage d'une espèce colorée s'effectue en plusieurs étapes :

- 1- Recherche du maximum d'absorption de l'espèce colorée (longueur d'onde où l'absorption est maximale) : λ_{\max}
- 2- Tracé d'une courbe d'étalonnage $A=f(C)$ en se plaçant au maximum d'absorption et mesure de l'absorbance de solutions étalons de cette espèce à différentes concentrations connues.
- 3- Détermination de la concentration de l'espèce dans la solution de concentration inconnue à partir de la lecture directe de son absorbance sur la droite d'étalonnage.



Le vin est un milieu très complexe contenant l'élément fer sous forme d'ions fer (II) Fe²⁺ et d'ions fer (III) Fe³⁺.⁶

⁶ Le fer contenu dans les vins forme avec les acides organiques (acide tartrique, acide malique, acide citrique) des composés qui sont solubles et sans danger pour la stabilité du vin. Il intervient dans les phénomènes d'oxydation et accélère le vieillissement du vin.



Je réfléchis, je me teste

D'où peut venir l'élément fer contenu dans le vin?

.....

.....

Si la concentration en fer est trop élevée (de l'ordre de 10 à 15 mg.L⁻¹), l'excès peut réagir avec des phosphates par exemple et former un précipité trouble ou dépôt, phénomène connu sous le nom de **casse ferrique**.⁷

On se propose donc de faire un dosage de l'élément fer contenu dans un vin blanc par spectrophotométrie.

Dans le cas présent, on procède de façon à ce que tout le fer soit sous un même degré d'oxydation : le fer (II). Pour cela, les ions Fe(III) est réduit en Fe(II) par le chlorhydrate d'hydroxylamine.



Je réfléchis, je me teste

Ecrire la demi-équation de réduction du fer (III) en fer (II).

.....

.....

Dans un second temps comme le fer (II) est très faiblement coloré, il va être complexé par l'orthophénantroline, pour former un complexe qui lui est fortement coloré.



Je réfléchis, je me teste

L'absorbance d'une solution de fer (II) complexé à l'orthophénantroline a été mesurée sur la gamme de longueur d'onde 405-605 nm. La courbe présentée en figure 3 a été obtenue.

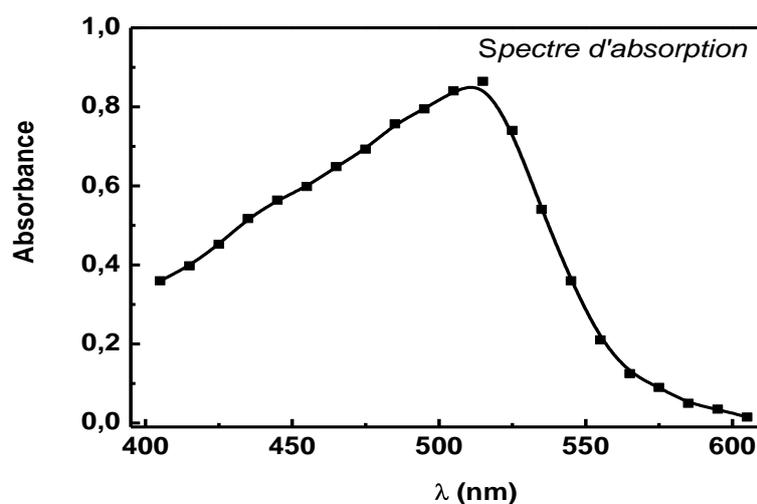


Figure 3 : spectre d'absorption du complexe fer-orthophénantroline

⁷ Cet accident se produit à la suite d'une oxydation du fer, donc d'une aération du vin. C'est ainsi qu'il peut se former après un soutirage ou, plus grave, à la suite d'une mise en bouteille. Le vin blanc devient alors opalescent, et le contenu des bouteilles devient impropre à la consommation.

Donner la valeur de λ_{max} =

A quelle couleur cela correspond-il ?.....

De quelle couleur apparaît le complexe ?.....

Pourquoi est-il préférable de se placer au maximum d'absorption pour mesurer l'absorption de solutions d'un élément donné ?.....

Expérience 2 : préparation des solutions



Je manipule

Pour établir la courbe d'étalonnage $A=f(C_{Fe})$, il est nécessaire de réaliser une gamme de solutions étalons. Dans le tableau ci-dessous, les volumes sont exprimés en mL. **Ils sont prélevés à la pipette et introduits dans une fiole jaugée de 50 mL. Les solutions sont ensuite stockées dans des béchers.**

Solutions	Solutions étalons						Vin	
	1	2	3	4	5	6	A	B
Solution mère de Fe(II) 20 (mg.L ⁻¹)	0	1	2	3	4	5	0	0
Vin blanc	0	0	0	0	0	0	10	10
Chlorhydrate d'hydroxylamine	10	10	10	10	10	10	10	10
Orthophénanthroline	0	1	1	1	1	1	0	1
Laisser reposer 15 minutes								
Acétate d'ammonium	10	10	10	10	10	10	10	10
Eau distillée	Quantité suffisante pour compléter à 50 mL							

Expérience 3 : mesure de l'absorbance des solutions

(Les résultats de cette expérience sont à reporter sur la fiche d'évaluation TP2)



Je manipule

Etape 1 : régler le spectrophotomètre à λ_{max} qui a été déterminée dans l'exercice précédent.

Etape 2 : faire le blanc avec la solution 1.

Etape 3 : mesurer l'absorbance, **en utilisant toujours la même cuve (en ayant pris soin de la laver plusieurs fois avec la nouvelle solution)** des solutions étalons 2, 3, 4, 5, et 6, et tracer sur le papier millimétré la courbe d'étalonnage $A=f(C_{Fe})$ avec C_{Fe} exprimée en mg.L⁻¹.

Etape 4 : faire un nouveau blanc avec la solution A.

Etape 5 : mesurer l'absorbance de la solution B.

N° solution	C _{Fe} (mg.L ⁻¹)	Absorbance
2		
3		
4		
5		
6		
B		



Je réfléchis, je me teste

A partir de l'absorbance du vin, déterminer la concentration en fer contenue dans la bouteille de vin sachant que vous avez fait une dilution.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

C_{Fe} (bouteille de vin) =



Je réfléchis, je me teste

A l'aide de ce que vous avez vu au premier TP évaluer l'incertitude sur la concentration dans la bouteille.

.....

.....

.....

.....

.....

Etat solide – changement d'état, dissolution, précipitation

L'objectif de ces expériences est d'aborder l'état solide de la matière, identifier les entités et le types d'interaction existant entre ces entités pour interpréter les propriétés de différents types de solide. On s'intéressera plus particulièrement aux solides ioniques, dont la structure ordonnée est détruite par dissolution dans l'eau ou dans un autre solvant polaire.

1. Changement d'état d'un solide

La cohésion d'un solide est assurée par des interactions entre entités. Celles-ci sont plus ou moins fortes selon le type d'entités. Il est possible de rompre ces interactions en apportant de l'énergie thermique c'est-à-dire en chauffant (l'énergie à apporter est d'autant plus importante que les interactions sont fortes). On observe alors un changement d'état, la sublimation (si le solide se transforme en gaz) ou fusion (s'il se transforme en liquide).

Expérience 1 : sublimation – application à la purification d'un solide : le camphre

L'objectif de cette expérience est de mettre en évidence des changements d'état de la matière. Application à la purification d'un composé.



Je manipule

- Dans un bécher, introduire 2 g de camphre contenant des impuretés (mettre une goutte de colorant dans le camphre de départ afin de mettre plus facilement en évidence la purification).
- Mettre au dessus du bécher une coupelle remplie de glace.
- Faites chauffer l'ensemble et observer.



J'observe, je réfléchis, je me teste

1- *Qu'observe-t-on ?*

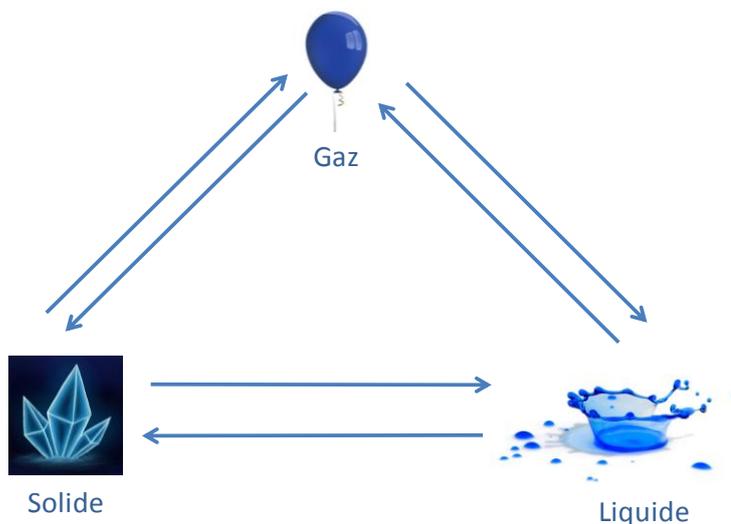
.....

.....

.....

.....

2- Sur le diagramme suivant repositionnez la sublimation et indiquez le nom des autres transformations ?



3- Quelles sont les entités constituant le camphre solide de formule $C_{10}H_{16}O (s)$?

.....

4- Quelles sont les interactions qui permettent la cohésion de ce solide ?

.....

Expérience 2 : fusion - relation entre température de fusion et liaisons chimiques

Un composé moléculaire a une température de fusion plus basse qu'un composé ionique.



Je manipule

- Dans un bécher mettre de la glace. Noter la température à laquelle elle fond.
- Dans un bécher mettre 2 g d'acétate de sodium trihydraté. Poser le sur une plaque chauffante et noter la température à laquelle il fond.
- Dans un bécher mettre 2 g de NaCl et poser le sur la plaque chauffante. Observer.



J'observe, je réfléchis, je me teste

Compléter le tableau

	H_2O	$CH_3COONa, 3 H_2O$	NaCl
T_f (°C)			
Type de liaison			

Quelle conclusion pouvez-vous tirer sur la relation entre la température de fusion de ces composés et le type de liaison impliqué ?

.....
.....
.....

2. Dissolution d'un solide

Un solide peut également se dissocier non pas sous l'effet de la chaleur (changement d'état) mais sous l'effet d'un solvant, qui va solvater les entités et les séparer les unes des autres.

Peut-on dissoudre n'importe quoi et en n'importe quelle quantité ? La solubilité des composés chimiques dans l'eau est très variable. Certains sont solubles en quantités très importantes alors que d'autres ne le sont pratiquement pas. Si de tels composés peuvent être formés au cours d'une réaction chimique, ils précipiteront. Cette réaction de précipitation trouve des applications très variées en chimie analytique : caractérisation des ions et dosages. Nous allons étudier expérimentalement quelques exemples de précipitation. Nous verrons les facteurs qui peuvent empêcher la précipitation ou permettre la redissolution de précipités.

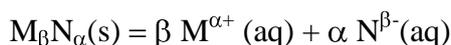
Le produit de solubilité K_s est la constante qui décrit l'équilibre thermodynamique entre une substance solide et une solution saturée, par exemple dans le cas d'un solide ionique:



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

La solubilité s est le nombre de moles de cations (ou d'anions) par litre de solution, dans le cas de BaSO_4 la solubilité s'écrit $s = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$; elle s'exprime en mol.L^{-1} (ou en g.L^{-1} pour la solubilité massique).

Dans le cas de sels complexes :



$$K_s(T, P) = [M^{\alpha+}]^\beta \cdot [N^{\beta-}]^\alpha$$

Expérience 3 : mise en évidence des entités par dissolution



Je manipule

A l'aide d'un conductimètre, comparer les conductivités des solutions suivantes :

- éthanol absolu,
- eau distillée,
- NaCl à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$,
- NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
- HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
- un mélange eau distillée /éthanol.



J'observe, je réfléchis, je me teste

	Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Eau distillée	NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	mélange H_2O / éthanol
Conductivité de la solution (unité.....)						
Entités						

Conclusion

.....

.....

.....

Expérience 4 : facteurs jouant sur la solubilité



Je manipule

- Peser 0,5 g de NaCl que vous mettez dans un tube à essai puis peser 2 g de BaSO_4 que vous mettez dans un deuxième tube. Ajouter un volume identique d'eau sur les deux composés. Agitez.
- Faites la même chose avec 2 g de NaCl.
- Faites la même chose mais au lieu d'ajouter de l'eau sur NaCl rajouter de l'éthanol.
- Mettez dans un tube à essai, quelques cristaux de I_2 et dans un autre des cristaux de KI. Ajouter un volume identique d'eau.
- Faites la même chose mais en remplaçant l'eau par du cyclohexane.



J'observe, je réfléchis, je me teste

1- Quelles sont les entités présentes dans BaSO_4 , NaCl, KI et I_2 ? Donnez leur structure de Lewis.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2- Calculer le nombre de mole.

Pour le tube NaCl

.....
.....
.....
.....

Pour le tube de BaSO₄

.....
.....
.....
.....

3- Expliquer pourquoi I₂ est soluble dans le cyclohexane alors que KI ne l'est pas.

.....
.....

4- Quelle est la concentration en Ba²⁺ et en SO₄²⁻ exprimée en mol.L⁻¹ puis en g.L⁻¹ dans une solution saturée en BaSO₄ sachant que K_s = 1. 10⁻¹⁰ ?

.....
.....
.....

3. Obtention d'un solide ionique

L'équilibre qui consiste à dissoudre un solide est réversible et si la saturation du solvant est atteinte, on peut alors observer la formation d'un solide.

Cela peut se produire :

A- par déshydratation

(On augmente les concentrations de tous les ions en éliminant le solvant, ici l'eau)

Expérience 5 : obtention de cristaux de Sel de Seignette⁸



Je manipule

Dans un bécher, introduire 20 mL d'une solution saturée de tartrate double de potassium et de sodium (KNaC₄H₄O₆, 4H₂O) solubilité 73 g/100 mL à 20°C et 395 g/100 mL à 80°C. Chauffer à ébullition jusqu'à l'obtention d'un volume de 10 mL. La solution est alors presque saturée à chaud. Sortir le bécher et laisser refroidir. Surveiller l'apparition et la croissance des cristaux : **les solides ioniques ont une structure ordonnée**. Si les cristaux n'apparaissent pas, versez la solution dans un autre becher.

⁸ Le sel de Seignette est le nom commun du tartrate double de sodium et de potassium. C'est un additif alimentaire (numéro E3374). Le sel de Seignette a aussi été utilisé pour ses propriétés piézoélectriques.

B- par précipitation à partir de deux solutions limpides

On peut aussi obtenir un composé ionique par précipitation. Pour cela on mélange des solutions contenant des ions pouvant former le composé ionique qui a une solubilité très faible.

Expérience 6 : expérience de précipitation



Je manipule

- Dans le tube à essais n° 1, verser 2 mL de la solution de chlorure de sodium NaCl et ajouter goutte à goutte de la solution de nitrate d'argent AgNO₃.
- Dans le tube à essais n° 2, verser 2 mL de la solution de Ca(NO₃)₂ et ajouter goutte à goutte de la solution Na₂CO₃. (**Attention** ne jetez pas ce tube, on s'en resservira.)



J'observe, je réfléchis, je me teste

Ecrire les différentes réactions et noter vos observations

Tube 1

.....

.....

Tube 2

.....

.....

4. Redissolution de précipité

A- Redissolution sous l'effet de la température

Expérience 7 : effet de la température sur la solubilité- expérience de la pluie d'or



Je manipule

- Verser 2 mL d'iodure de potassium KI (0,1 mol.L⁻¹) et 2,0 mL de nitrate de plomb Pb(NO₃)₂ (0,1 mol.L⁻¹) à l'aide d'une éprouvette dans un bécher de 25 mL et rajouter 5 mL d'eau distillée.
- Faire chauffer au bain marie pendant 5 min.
- Filtrer la solution et mettre le filtrat dans un tube à essai.
- Laisser refroidir à température ambiante et observer.



J'observe, je réfléchis, je me teste

1- Notez vos observations

.....

.....

.....

2- Ecrire la réaction entre les ions iodures et les ions plombs

.....

.....

B- Redissolution par une réaction compétitive de précipitation

Expérience 8 : solubilité comparée de plusieurs sels d'argent



Je manipule

Dans un tube à essai introduire 2 mL de nitrate d'argent AgNO_3 . Ajouter quelques gouttes de la solution de NaCl . Rajouter ensuite quelques gouttes de solution d'iodure de sodium NaI .



J'observe, je réfléchis, je me teste

1- Notez vos observations

.....

.....

2- Quelles sont les entités présentes dans AgNO_3 ?

.....

.....

3- Ecrire les différentes réactions et en tirer une conclusion

.....

.....

.....

C- Redissolution par une réaction compétitive de complexation

Expérience 9 : redissolution de précipités à l'aide d'un complexant



Je manipule

Vous avez à votre disposition des solutions aqueuses de nitrate de calcium ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), de carbonate de sodium ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et d'EDTA ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

- Dans le **tube A** versez 1 mL de nitrate de calcium puis 1 mL de carbonate de sodium.
- Dans le **tube B** ajouter 1 mL nitrate de calcium, 1 mL de carbonate de sodium puis 1 mL d'EDTA.

Noter vos observations.

.....
.....
.....
Quelles sont les entités présentes dans le nitrate de calcium ?

.....
.....
Ecrire les différentes réactions et en tirer une conclusion.

D- Redissolution par une réaction compétitive acido-basique

Expérience 10 : redissolution par une réaction acido-basique



Je manipule

Reprendre le **tube A** de l'expérience 6 et rajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl.



J'observe, je réfléchis, je me teste

1- Noter vos observations

.....
.....
2- Ecrire la réaction qui se produit

.....
.....
A partir des expériences de ce TP, analyser la nature d'un composé inconnu (fiche évaluation TP3 à remplir et à rendre à l'enseignant.)