

Licence Fondamentale
Filière SMC3
Module M18 : Chimie Expérimentale

Année Universitaire 2018-2019

Responsable du module : Pr. Nouredine EL AOUAD

Polycopié par : Pr. Amina SOUDANI ; Pr. Moustapha BELMOUDEN ; Pr. Nouredine EL AOUAD

SOMMAIRE

- Consignes générales	3
- Présentation générale des travaux pratiques	5
- Manipulation I : Préparation des solutions	12
- Manipulation II : Dosage d'un acide par une base : Suivi par pH-métrie	15
- Manipulation III : Dosage d'une eau oxygénée par manganimétrie	17
- Manipulation IV : Conductimétrie	18
- Manipulation V : Dosage des ions chlorure par titrimétrie et gravimétrie	21
- Manipulation VI : Modèle Moléculaire	24

CONSIGNES GENERALES

Cette série de travaux pratiques a pour objectif l'apprentissage du travail au laboratoire :

- Utilisation correcte du matériel de base (verrerie, balances, ...)
- Application concrète de la chimie des solutions, du point de vue qualitatif et quantitatif (réactions acide / base, oxydo-réduction...)

Les manipulations de ces travaux pratiques permettent un approfondissement des réflexes nécessaires à tout analyste pour pratiquer correctement lors de la mise en œuvre de techniques plus sophistiquées à savoir la sensibilisation aux bonnes pratiques de laboratoire et aux problèmes de sécurité.

SECURITE

Rappel de quelques règles élémentaires de sécurité (et de comportement) individuel et collectif au laboratoire :

- Respect des horaires pour les séances de T.P.
- Interdiction formelle d'entrer au laboratoire sans l'autorisation de l'enseignant.
- Port de blouse en coton est obligatoire
- Interdiction formelle de fumer, manger et boire au laboratoire
- Déplacements contrôlés dans le laboratoire

Produits dangereux

- Ne jamais verser de l'eau sur un acide ou une base concentrée.
- Ne pas mélanger acide et bases concentrées.
- Manipuler souvent sous les hottes.
- Si projections, rincer immédiatement et abondamment à grande eau et faire prévenir votre enseignant

Produits toxiques

- Aucun produit chimique n'est anodin.
- Manipuler les produits particulièrement dangereux avec beaucoup de précautions et de soins sous les hottes.

Solvants inflammables :

Les manipuler loin de toute flamme, sous la hotte si possible et les récupérer dans des bidons à solvants.








Récupération :

Ne jeter jamais les produits chimiques dans le levier. Au laboratoire, il y a des flacons de récupération pour les solutions (acides, bases...), les solvants organiques et tous les produits chimiques.

Moyens d'intervention :

- Quelle que soit la gravité prévenir immédiatement les enseignants, de tout incident ou accident au laboratoire ainsi que de tout problème de santé éventuel.
- Repérer les extincteurs pour éteindre un feu déclaré.
- Repérer l'installation de la douche.
- Petite pharmacie de première urgence (demander aux enseignants).

Symboles utilisés sur les étiquettes des produits chimiques

Signification	Symbole	Description des risques	Exemples
Toxique T Très Toxique T+		Produits qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, entraînent la mort ou des effets aigus ou chroniques.	Méthanol, benzène, phénol, naphthalène, Phosphore blanc, sulfure d'hydrogène, cyanure d'hydrogène à plus de 7%.
Nocif Xn Irritant Xi		Produits qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, entraînent la mort ou des effets aigus ou chroniques. Produits non corrosifs qui en cas de contact ou d'inhalation peuvent provoquer une irritation de la peau et des voies respiratoires, une inflammation des yeux.	Dichlorométhane, trichloréthylène, térébenthine, dichromate de potassium, eau de Javel diluée, ammoniacque entre 5 et 10 %.
Facilement inflammable F ; Extrêmement inflammable F+		Produits pouvant s'enflammer facilement en présence d'une source d'inflammation à température ambiante (< 21°C). Produits pouvant s'enflammer très facilement en présence d'une source d'inflammation même en dessous de 0°C.	Acétone, éthanol, eau écarlate, Acétylène, éther diéthylique, insecticides en bombe..
Comburant O		Produits pouvant favoriser ou activer la combustion d'une substance combustible. Au contact de matériaux d'emballage (papier, carton, bois) ou d'autres substances combustibles, ils peuvent provoquer un incendie.	Acide nitrique à 70 % et plus, peroxydes, oxydes de chrome VI, désherbants (chlorate de soude).
Corrosif C		Produits pouvant exercer une action destructive sur les tissus vivants.	Acide chlorhydrique à 25 % et plus, acide phosphorique à plus de 25 %, eau de Javel concentrée, ammoniacque à plus de 10 %.
Explosif E		Ce sont des liquides ou des solides capables d'exploser sous l'action d'un choc, d'un frottement, d'une flamme ou de chaleur.	butane, propane dans un certain pourcentage de mélange avec l'air, TNT (trinitrotoluène).
Dangereux pour l'environnement N		Produits qui peuvent présenter un risque immédiat ou différé pour une ou plusieurs composantes de l'environnement (c.a.d. capables, par ex de causer des dommages à la faune, à la flore ou de provoquer une pollution des eaux naturelles et de l'air).	Lindane (pesticide), tétrachlorure de carbone.

Compte rendu

I. Cahier de Laboratoire

Le cahier de laboratoire doit contenir le compte rendu chronologique d'une recherche et la rédaction d'un rapport.

I.1. Préparation

Prévoir le déroulement de la manipulation et les protocoles expérimentaux, effectuer les démonstrations théoriques. ... ; il est inutile de recopier le polycopié mais vous pouvez y faire référence.

I.2. Manipulation

Noter scrupuleusement DANS LE CAHIER tous les événements, les résultats sous forme de tableaux de valeurs, de manière précise (conditions expérimentales, unités, ...) pour qu'ils puissent être traités par la suite.

I.3. Rédaction d'un rapport

Ce rapport doit former un ensemble cohérent avec :

- ✓ Une introduction
- ✓ Une présentation de la technique expérimentale et du matériel utilisé,
- ✓ Présentation des résultats
- ✓ Interprétation de vos résultats de manière objective et
- ✓ Une conclusion

Présentation générale des travaux pratiques (1^{ère} séance des travaux pratiques)

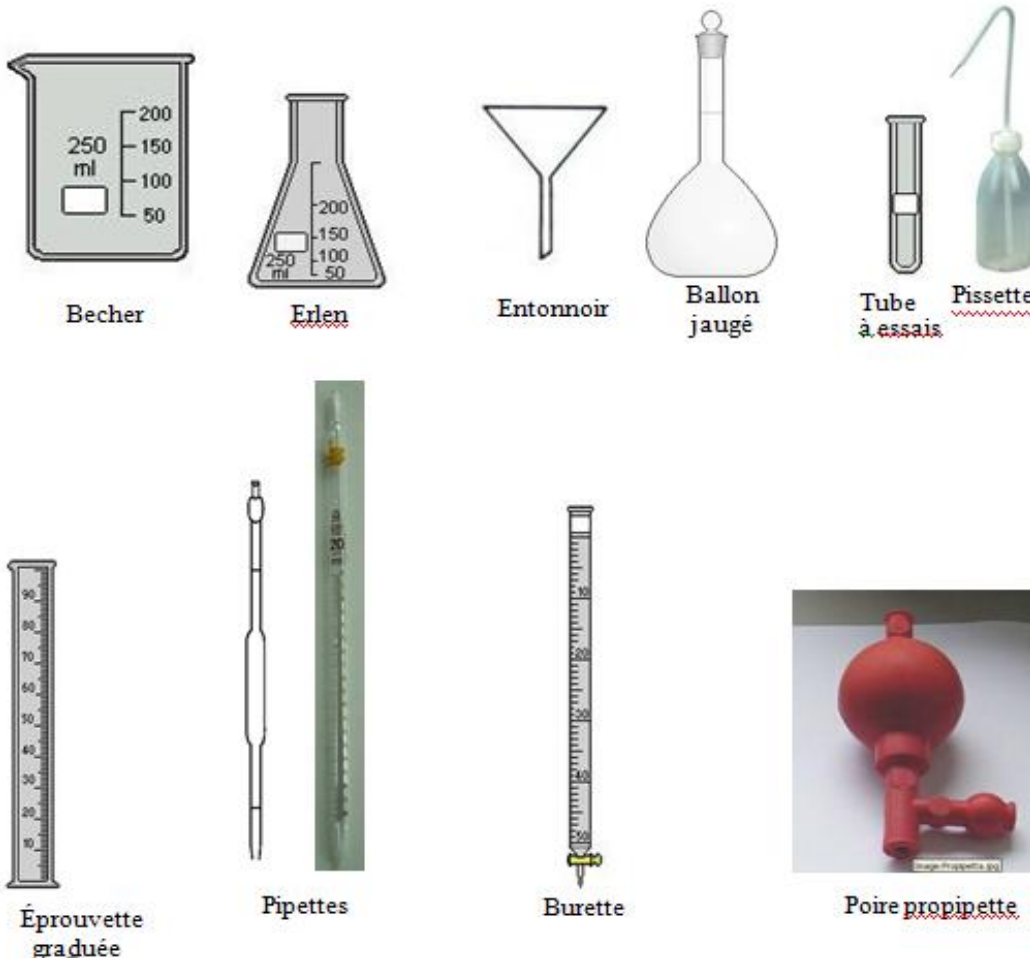
Matériels de manipulation

1- Matériels

Le matériel dont on se sert comprend : des vases à réactions (de capacités différentes, à partir de 25 cm³), des pipettes, des burettes, des ballons jaugés, des éprouvettes, des tubes à essais, etc.

- Des *erlens* (erlenmeyers), à col étroit, sont utilisés surtout en volumétrie pour les dosages ; le resserrement du col empêche les projections vers l'extérieur.
- Des *béchers* sont des vases cylindriques.
- Des *pipettes graduées* sont des tubes en verre effilé à une extrémité et présentant en son milieu un réservoir cylindrique, qui sert au prélèvement de volume.
- Des *pipettes jaugées* qui comportent un trait de jauge, cela veut dire que le volume gravé sur la pipette correspond à celui limité par le trait de jauge, jusqu'à l'extrémité effilée de la pipette.
- Des *éprouvettes graduées (cylindre à pied)* servent au prélèvement de volume lorsqu'une très grande précision n'est pas exigée.
- Des *burettes* sont utilisées lorsque l'on veut un prélèvement de solution très précis ; ce sont des tubes gradués comportant un robinet au dessus d'une extrémité effilée. Elles servent dans les dosages volumétriques à déterminer d'une façon très précise.
- Des *ballons jaugés* ou *fioles jaugées*. Ce sont des ballons à fond plat, col long, qui comportent un trait de jauge et le volume gravé sur la fiole correspond à celui limité par le trait de jauge. Elles servent à la préparation de solutions titrées ou à la dilution précise de solutions titrées.
- Des *tubes à essais*.
- Des *capsules en porcelaine* servent pour calciner et mélanger les substances.
- Des *pissettes* à l'eau distillée. Ce sont des récipients contenant de l'eau distillée pour effectuer les dilutions de solution ou pour rincer la verrerie.

Exemple de matériels de laboratoire



2- Lecture des volumes

Une éprouvette graduée est utilisée pour mesurer des volumes avec une moindre précision. Divers outils (*pipette, burette, fiole jaugée*) comportent des graduations ou des traits de jauge pour mesurer précisément le volume : la lecture du volume ou l'ajustement au trait correspond au point le plus bas du ménisque concave (fig.1.2.), dans le cas d'un liquide mouillant comme une solution aqueuse.

2.1. Utilisation de la pipette (pipetage)

Pour l'aspiration et le refoulement, la pipette doit toujours être à la verticale. La mise à niveau du trait se fait pointe à l'extérieur du liquide. Pour faire le pipetage :

- plonger la pointe inférieure de la pipette dans le liquide ;
- faire écouler le liquide pour ajuster le bas du ménisque au niveau du trait de jauge (fig.1.2.) ;
- laisser s'écouler le liquide dans un erlen, en maintenant la pipette verticale au niveau des yeux pour éviter les erreurs de parallaxe.

L'utilisation de la pipette exige un maximum de soins et de précisions : ajuster toujours le bas du ménisque au trait de jauge, sauf si le liquide est opaque, auquel cas, on ajustera alors le haut du ménisque, en plaçant ce dernier à la hauteur de l'œil.

Pour les substances dangereuses ou les solutions concentrées, on utilisera une poire propipette.

Il reste toujours une petite quantité de liquide dans la pointe de la pipette ; ce volume a été pris en compte lors de l'étalonnage. En conséquence, *on ne doit pas souffler ce volume.*

2.2. Utilisation de la burette :

On remplit la burette de la solution, on ouvre légèrement le robinet de manière que le tube effilé soit rempli et ne contienne pas de bulles d'air ;

- On laisse écouler le liquide jusqu'à ce que le ménisque repose sur le trait du zéro ;
- Mettre le vase à réaction (erlen, par exemple), ouvrir à nouveau le robinet et laisser couler lentement, en agissant sans cesse ; lorsque l'on constate la fin de réaction on ferme le robinet ;
- Regarder le niveau du liquide et faire la lecture comme dans la fig. 1.2.

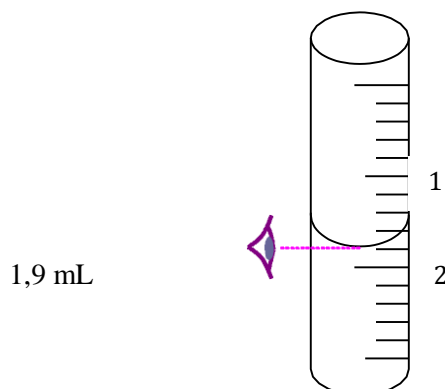


Figure : Lecture d'une burette ordinaire

3- Mesure d'une masse

On dispose de deux types de balance électronique :

- Balance de précision moyenne pour des pesées au cg
- Balance analytique pour des pesées au dixième de mg.

Une balance est un instrument de précision, fragile, qui doit être manipulée avec soin.

- Pour effectuer une pesée :
- Poser délicatement sur le plateau la nacelle de pesée dans laquelle on va introduire le produit
- Mettre la balance à zéro en appuyant sur le bouton « Tare » ; la balance affiche une masse nulle et la lettre « g » (gramme) apparaît
- A l'aide de la spatule, mettre le produit dans la nacelle
- Lire la masse lorsque l'indicateur « g » apparaît à nouveau.
- Pour la balance analytique, ne pas oublier de fermer les portes coulissantes lors de la tare et de la lecture de la masse.

Manipuler proprement et nettoyer toujours derrière vous. Ne pas oublier d'apporter avec vous, près de la balance, une feuille sur laquelle il faut noter immédiatement le résultat de la pesée.

4- Précision des appareils de mesure, pureté des produits

a) Notion d'incertitude sur une mesure. Incertitudes absolue et relative.

Le dénombrement d'objets est le seul type d'opération que l'on puisse exécuter avec une précision absolue, c'est-à-dire sans aucune erreur inhérente à l'opération.

La valeur numérique de toute mesure observée est **une approximation**.

Aucune mesure physique d'une grandeur telle que la masse, le volume, **n'est jamais absolument exacte**.

La précision de toute mesure est limitée par la sensibilité de l'instrument de mesure.

L'incertitude sur le résultat d'une mesure doit être précisée. On la signale par la notation $\pm \dots$

Par exemple, pour une masse mesurée avec une balance au dixième de gramme près, on écrirait :

$m = (58,2 \pm 0,1) \text{ g}$ avec m : l'incertitude absolue (même unité que m). Le rapport $\Delta m / m$ est l'incertitude relative, elle est sans unité et est généralement exprimée en %.

b) Incertitudes absolues sur les différents éléments de verrerie.

Matériel de verrerie	Incertitude absolue (ml)
Pipette jaugée de 5 ml	0,02
Pipette jaugée de 10 ml	0,05
Pipette jaugée de 20 ml	0,10
Fiole jaugée de 100 ml	0,10
Fiole jaugée de 200 ml	0,15
Fiole jaugée de 250 ml	0,10
Burette de 25 ml	0,05

c) Incertitudes sur les appareils gradués (balance et burette).

L'incertitude absolue sur chaque valeur lue est égale à une demi graduation. Par exemple, pour une balance analytique (gradue au dixième de mg, soit 10^{-4} g), elle est égale à $5 \cdot 10^{-1} \text{ g}$

d) Pureté d'un produit.

Un produit chimique n'est jamais parfaitement pur. Les fabricants de produits chimiques indiquent donc sur le flacon (en %) la pureté et les taux maximums de certaines impuretés. La règle choisie est d'imputer cette imprécision à la masse molaire du produit.

Par exemple, pour un produit dont la pureté est de 99,9%, l'incertitude relative sur la masse molaire est prise égale à 0,1%.

6. Calculs d'incertitude et chiffres significatifs

a) Calculs d'incertitude.

Cas d'une somme ou d'une différence	$x = a \pm b$	$\Delta x = \Delta a + \Delta b$
Cas d'un produit ou d'un quotient	$X = ab$ ou $x = a/b$	$\Delta x = \Delta a/a + \Delta b/b$
Cas d'une expression plus complexe	$X = (a-b)/c$	$\Delta x = \Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c$

b) Chiffres significatifs.

L'estimation des incertitudes conduit à limiter le nombre de nombres significatifs.

Un *chiffre significatif* est un chiffre que l'on sait être suffisamment reproductible.

Un volume mesuré de 26 ml est donné avec deux chiffres significatifs (2 et 6). Si ce même volume était écrit sous la forme 0,026 l, il serait encore donné avec deux chiffres significatifs.

Les zéros qui se trouvent devant le nombre ne sont pas significatifs.

On exprime généralement la valeur numérique d'une mesure dans une notation permettant d'avoir un seul chiffre non nul à gauche de la virgule, c'est-à-dire sous forme d'un nombre compris entre 1 et 10 multiplié par une puissance de 10 (notation scientifique).

Exemple 1 : $0,0026 = 2,6 \cdot 10^{-3}$

Exemple 2 : $9456 = 9,456 \cdot 10^3$

Ceci permet de déterminer le nombre de chiffres significatifs de mesures comportant des zéros en tête ou de mesures comportant un nombre terminé par des zéros.

Exemple : 200 g.

Les zéros dans ce cas sont-ils significatifs, impliquant que la masse a été déterminée au gramme près ? Ou sont-ils là pour remplir des espaces si la masse a été mesurée à 10 grammes près ? 200 g s'écrira $2,00 \cdot 10^2$ g ou $2,0 \cdot 10^2$ g selon la précision de la mesure.

On arrondit un nombre aux nombres de chiffres significatifs désirés en éliminant un ou plusieurs chiffres à droite.

Lorsque le premier chiffre éliminé est strictement inférieur à 5, le dernier chiffre retenu ne change pas ; s'il par contre, il est supérieur à 5, on élève d'une unité le dernier chiffre retenu.

Exemple 1 : 51,77 peut être arrondi à 51,8 ou 52

Exemple 2 : 0,2864 peut être arrondi à 0,286 ou 0,29.

Dans les additions ou les soustractions, le nombre de chiffres décimaux du résultat doit être le même que le plus petit nombre de chiffres décimaux dans les données.

Exemple : $415,5 + 3,64 + 0,238 = 418,4$

Dans les multiplications ou les divisions, le résultat doit être arrondi de façon à ne pas contenir plus de chiffres significatifs que ceux contenus dans les données contenues avec le moins de précision.

Exemple : $7,485 \times 8,61 = 64,4$

c) Exemple d'application.

Calculer les incertitudes relative et absolue et exprimer les résultats avec le nombre correct de chiffres significatifs pour une concentration C_A d'une solution d'acide chlorhydrique, étalonnée à l'aide d'une solution de soude de concentration $C_B = (0,1024 \pm 0,0007) \text{ mol.l}^{-1}$.

Le volume $V_A = 10 \text{ ml}$ d'acide est prélevé à la pipette jaugée de 10 ml et le volume d'équivalence de soude est versé à la burette graduée au dixième et est égal à $V_B = 8,9 \text{ ml}$.

▪ Concentration de la solution HCl : $C_A = \frac{C_B V_B}{V_A} \Leftrightarrow C_A = \frac{0,1024 \times 8,9}{10} = 0,09114$

▪ Incertitude relative : $\frac{\Delta C_A}{C_A} = \frac{\Delta C_B}{C_B} + \frac{\Delta V_B}{V_B} + \frac{\Delta V_A}{V_A}$
 $\Leftrightarrow \frac{\Delta C_A}{C_A} = \frac{0,0007}{0,1024} + \frac{0,05}{8,9} + \frac{0,05}{10} = 1,75\%$

▪ Incertitude absolue : $\Delta C_A = 1,75 \cdot 10^{-2} \times 0,09114 = 0,002$

Expression du résultat : $C_A = (0,091 \pm 0,002) \text{ mol.l}^{-1}$

5- Solutions. Concentrations

a- Solutions

Les **solutions** sont des systèmes homogènes dont les substances (constituants) sont divisées et dispersés l'un dans l'autre au niveau moléculaire (molécules, atomes, ions, associations moléculaires). La substance majoritaire est appelée **solvant** (dissolvant) et les substances minoritaires sont les **solutés**.

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier ; l'eau, par exemple, est le solvant le plus courant.

Les processus de dissolution ne sont pas une simple répartition des molécules ou des ions d'une substance parmi les molécules ou les ions d'une autre ; il est plus souvent lié à diverses interactions de nature physique ou chimique.

La manière dont un solide (gaz ou liquide) se dissout dans un solvant dépend de la température, de la pression, mais aussi de la nature des deux substances : solvant et corps dissout que l'on nomme soluté (dans le cas de deux liquides, le solvant est le liquide le plus abondant et le soluté le moins abondant).

Pour qu'elles puissent établir entre elles des liaisons, il faut qu'elles présentent une certaine analogie structurale. En général, les ions ou les molécules polaires sont solvatés de préférence par le solvant, qui présente le moment dipolaire et la constante diélectrique les plus élevés. Les liaisons formées peuvent être des forces de van der Waals, mais également des liaisons dirigées : liaisons hydrogène ou liaison de transfert de charges, dans lesquelles un électron tend à passer d'une molécule à une autre. Par exemple, l'eau dissoudra le glucose, substance possédant de nombreux groupements alcooliques, donc polaire, ou le NaCl - substance ionique.

La solution obtenue par interaction du solvant et du composé dissout doit répondre à deux critères bien précis :

- Absence de réaction chimique entre solvant et soluté ; par évaporation, le corps qui a été dissout se retrouve intact ; il a été dispersé physiquement dans la solution, mais il s'agit de phénomènes réversibles ;
- Homogénéité de la solution ; au moins, au niveau macroscopique, la solution doit être homogène, c'est-à-dire, qu'elle doit contenir la même proportion de solvant et de soluté en tout point.

La **solubilité** d'un composé représente la quantité maximale de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier, à une température donnée, dans un litre ou 100 g de solvant ; la solution ainsi obtenue est **saturée**.

En fonction de la solubilité, on classe les solutions ainsi :

- **Saturée** : à une température et une pression données, une solution saturée est une solution qui ne peut plus dissoudre de soluté ;
- **Insaturée** : une solution qui peut dissoudre plus de soluté, aux conditions du système ;
- **Sursaturée** : une solution contenant une plus grande quantité de soluté dissous que celle qui correspond à l'équilibre, aux conditions du système.

Le rapport entre la quantité de soluté et la solution est exprimé par les **concentrations**.

b- *Concentrations des solutions.*

Les solutions sont principalement caractérisées par leur composition et leur proportion.

Il existe plusieurs moyens d'exprimer la composition quantitative d'une solution, donc différents types de *concentrations*.

- *Pourcentage poids (de la masse), P%*

$P\%$ est le nombre de grammes de soluté dissous dans 100 g solution. Par exemple : une solution à 10% de NaCl est une solution qui, dans 100 g, contient 10 g de NaCl et 90 g d'eau.

- *Solution molaire (molarité), M*

M est le nombre de moles (molécules-grammes) de soluté par litre de solution (ou 1000 mL de solution).

La *mole* est une quantité de matière qui contient $6,023 \cdot 10^{23}$ molécules (nombre d'Avogadro), numériquement égale à la masse moléculaire exprimée en gramme. Par exemple, une solution 0,1 M d'acide chlorhydrique est une solution qui est constituée de :

0,1 moles HCl 0,1 · 36,5 g HCl 1000 mL solution

- *Solution normale (normalité), N, n*

N est le nombre d'équivalents –grammes de soluté dans un litre de solution (ou 1000 mL de solution).

L'équivalent gramme (E) d'une substance est le poids de cette substance qui est susceptible de mettre en jeu 1,008 g d'hydrogène.

Exemple :

Une solution 0,2 N HCl est une solution qui est constituée de :

0,2 N HCl 0,2 · E HCl 0,2 · 36,5 g HCl 1000 mL solution

Un équivalent - gramme d'acide (respectivement de base) est la quantité d'acide (resp. de base) qui en solution est susceptible de libérer un ion – gramme H^+ (resp. OH^-), neutralisable. Ainsi, pour l'acide chlorhydrique ce sera la molécule-gramme ($E_{HCl} = M_{HCl}$) et les solutions molaires et normales seront identiques. Mais, pour l'acide sulfurique, l'équivalent sera la demi-molécule, puisque il y a 2 hydrogènes acides par molécule. La solution normale sera donc demi-molaire.

$$E_{HCl} = 36.5/1 = 36.5g$$

$$E_{H_2SO_4} = 98/2 = 49g$$

$$E_{CH_3COOH} = 60/1 g$$

$$E_{NaOH} = 40/1 = 40g$$

$$E_{Ca(OH)_2} = 74/2 = 37 g$$

$$E_{NH_3} = 17/1 = 17g$$

Un équivalent – gramme pour les sels ioniques

C'est le rapport entre la molécule-gramme et le produit de la valence par le nombre d'atomes pour les cations ou les anions.

$$E_{Al_2(SO_4)_3} = 343/3*2 = 57 g$$

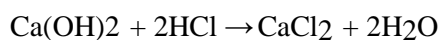
Un équivalent – gramme d'élément est le rapport entre atome-gramme et sa valence.

$$E_{Al} = 27/3$$

Les équivalents-gramme sont faits pour que les quantités réagissent toujours avec un coefficient 1 en chimie. Prenons un exemple : dans la réaction $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$, il y a partout des coefficients 1. La masse molaire de NaOH est 40, et celle de HCl est 36,5 ; donc 40 g de NaOH réagissent avec 36,5 g de HCl. L'équivalent-gramme de NaOH est 40 g et celui de HCl est

36,5 g. C'est la même chose que les moles. Mais cela change dans les réactions où apparaît un coefficient 2.

Exemple : soit la réaction



Exprimé en moles	1 mole.....2 moles
Exprimé en grammes	74 g.....2 · 36,5 g
Exprimé en Equivalents	2 E.....2 E

L'avantage des équivalents et de la normalité est que, si on effectue une réaction *acide* (de normalité N_1 et de volume V_1 – *base* (de normalité N_2 et de volume V_2), on peut dire qu'à la fin de la réaction, les deux solutions contiennent le même nombre d'équivalents :

Réactif 1 (acide)	Réactif 2 (base)
N1	N2
V1 (L)	V2 (L)
N1 (E)....1L	N2 (E)....1L
X.....V1 (L)	Y.....V2 (L)

A la fin de la réaction $x = y$, donc la loi de la volumétrie : $N_1V_1 = N_2V_2$

- *Fraction molaire (x_i)*

La fraction molaire du composé "i" est égale au rapport du nombre de moles "n_i" de ce composé au nombre total (n₁+n₂+.....+n_k) de moles de k composés du mélange.

$$X_i = n_i / (n_1 + n_2 + \dots + n_n)$$

- *Le titre (T)*

C'est le nombre de grammes de substance dissoute par millilitre de solution.

6- Compte rendu

Répondre aux questions de 1 à 15 :

1. Calculer la quantité (g) de Na_2CO_3 pour préparer 5 L de solution 1 N.
2. Quel volume (mL) d'une solution de NH_3 ($\rho = 0,97$ g/mL), 8 %, est nécessaire pour préparer 2 L de solution à 0,2 N ?
3. Quel est le % en poids de la solution de H_2SO_4 ayant une concentration de 10 N ($\rho = ,29$ g/mL) ?
4. On mélange 100 mL d'une solution de H_2SO_4 96 % ($\rho = 1,84$ g/mL) avec 400 mL de l'eau. Quelle est la concentration de la solution exprimée en pourcentage poids. Calculer la normalité et la molarité.
5. Calculer les concentrations en pourcentage massique, la molarité, la normalité et le titre pour un mélange de 200 g d'une solution 4,9 % ; 0,5 L d'une solution 0,1 M et 200 mL d'une solution 0,5 N de H_2SO_4 ; la densité est 1,0 g/mL.
6. Quelle sont la molarité et la normalité d'une solution de HCl ayant pour titre 0,005122 g/mL et pour densité 1,02 g/mL?
7. Calculer le volume (en mL) d'une solution de NaOH 8 N nécessaire pour préparer 1 L de solution de NaOH à 0,25 N.
8. Préparer 2 L de solution de NaOH (10 %, $\rho = 1,112$ g/mL). Utiliser NaOH avec 8 % d'impuretés. Combien

Faculté des Sciences Appliquées-Ait Melloul

de grammes de NaOH impures sont nécessaires ?

9. Quel est le volume en mL d'une solution de KOH (23,13 %, $\rho = 1,22$ g/mL) qu'on doit ajouter à 1 L d'une solution de KOH 0,984 N pour obtenir une solution 1 N ?

10. Combien de grammes de H₂O doit-on ajouter à 800 mL d'une solution de HNO₃ (65%, $\rho = 1,4$ g/mL) pour obtenir une solution 10 % ?

11. Quel est le volume en mL d'une solution de H₂SO₄ (39,2% ; $\rho = 1,3$ g/mL) qu'on doit ajouter à 1200 mL d'une solution de H₂SO₄ 0,16 N pour obtenir une solution 0,2 N ?

12. Combien de grammes de NaHPO₄·12H₂O sont nécessaires pour préparer 1 L d'une solution 10 %, $\rho = 1,01$ g/mL ?

13. Quel est le volume en mL de H₂O qu'on doit ajouter à 1,2 L d'une solution de HCl 0,212 N pour obtenir une solution 0,2 N ?

14. Calculer la force ionique "μ" pour les solutions suivantes : 0,1 M de KCl ; 0,2 M de H₂SO₄ et 0,2 M de CaCl₂.

15. Calculer l'activité pour les solutions aqueuses suivantes 0,01 M de HCl, 0,001 M de Na₂SO₄, à 25°C.

MANIPULATION I : Préparation des solutions

1- BUT DE LA MANIPULATION :

- Connaître le matériel de laboratoire de chimie
- Utilisation du matériel de laboratoire.
- Initiation aux préparations des solutions (H_2SO_4 , $NaOH$ et Na_2CO_3)

2- RAPPEL THEORIQUE

En chimie, une solution est un mélange homogène d'au moins deux substances.

- La substance présente en plus grande quantité est couramment appelée solvant.
- La substance en plus faible quantité est dite dissoute, et est appelée soluté. Le soluté est un gaz, un liquide, un solide, et le solvant est soit liquide, soit solide. Lorsque le **solvant est l'eau** on dit que la **solution est aqueuse**.

- Concentration d'une solution

On peut exprimer la concentration d'une solution aqueuse par différents moyens

Titre molaire, concentration molaire ou molarité :

Nombre de moles soluté par litre de solvant : en **mol/L** ou **M**

$$C = \frac{n}{V} \text{ tel que le nombre de mole est exprimé par } n = \frac{m}{M} \text{ m : masse à dissoudre, M : masse molaire de substance}$$

à dissoudre

La molalité :

La molalité correspond à la quantité de soluté contenue dans 1000 grammes de solvant.

$$m = \frac{\text{nombre de mole de soluté}}{\text{masse de solvant (Kg)}}$$

Nombre de moles de soluté : en moles (mol)

- masse de solvant : en kilos (kg)

Titre pondéral, concentration pondérale, concentration molaire ou molalité

Masse de soluté par litre de solution : en **g/L** ou **mg/cm³**

Normalité

Nombre de moles équivalent de l'élément, ion actif, qui intervient dans la réaction envisagée, par litre de solution en **N**

- La mole d'équivalent est la mole de proton échanger.

- La mole d'équivalent est la mole d'électron échanger.

Remarque : une solution molaire ou normale signifie qu'il contient une mole de soluté dans 1 litre de solvant

Exemple : solution de HCl 0,5 molaire signifie que la solution contient 0,5 mole de HCl dans 1 litre d'eau

Préparation des solutions :

On peut préparer les solutions par différentes méthodes, suivant la nature de soluté (solide, liquide) :

a- A partir d'un solide :

Préparation de 100 mL de la solution 0,5 N (NaOH) :

MANIPULATION :

Matériel utilisée :

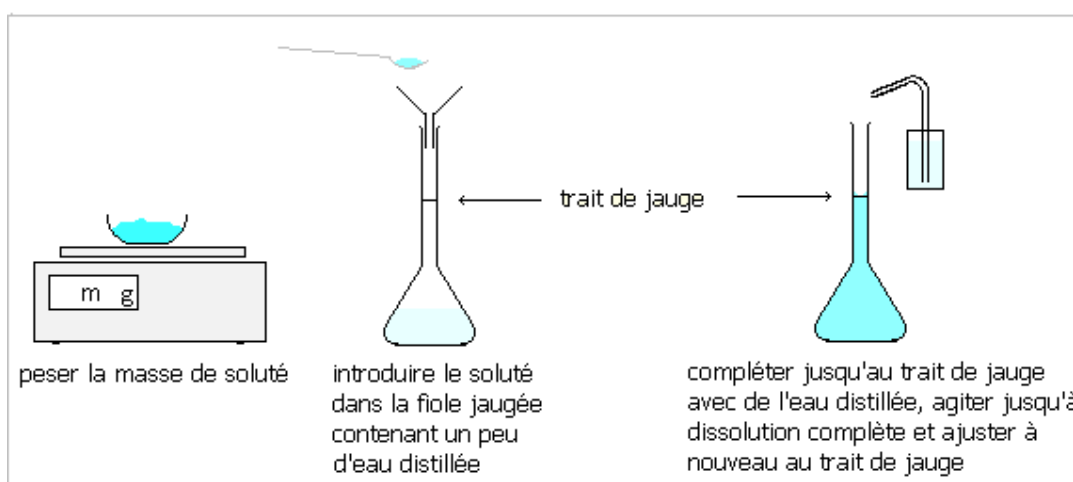
- Fiole jaugée
- Pipette jaugée
- Pissette d'eau distillée
- Capsule de pesée (verre de montre)

Produits

- NaOH solide
- L'eau distillée
- entonnoir

Mode opératoire :

- 1- Calculer la masse nécessaire m_1 pour préparer 100 ml une solution 0,5 N de NaOH,
- 2- Peser précisément m_1 d'hydroxyde de sodium NaOH (s) à la balance électronique avec une capsule de pesée.
- 3- Introduire le solide dans la fiole jaugée de volume $V = 100 \text{ mL}$ avec un entonnoir.
- 4- Avec le flacon d'eau distillée entraîner le solide qui est resté sur la capsule de pesée fixé et l'entonnoir.
- 5- Remplir la fiole environ au 3/4 avec de l'eau distillée. Retirer l'entonnoir, boucher la fiole et agiter : le solide se dissout dans l'eau.
- 6- Avec l'entonnoir, compléter la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée
- 7- Boucher et agiter : la solution est prête.



b- A partir d'un liquide :

Préparation de 100 mL d'une solution 1N de HCl à partir d'une solution commerciale de HCl 37 % et de densité 1.19 g/ml :

MANIPULATION :

- Matériel :** Fiole jaugée 100ml, Pipette jaugée (10 ml) + poire, Pissette
- Produits :** HCl 37 % , l'eau distillée

Mode opératoire :

Calculer le volume v_1 de HCl Commercial nécessaire pour préparer 100 ml d'une solution 1N

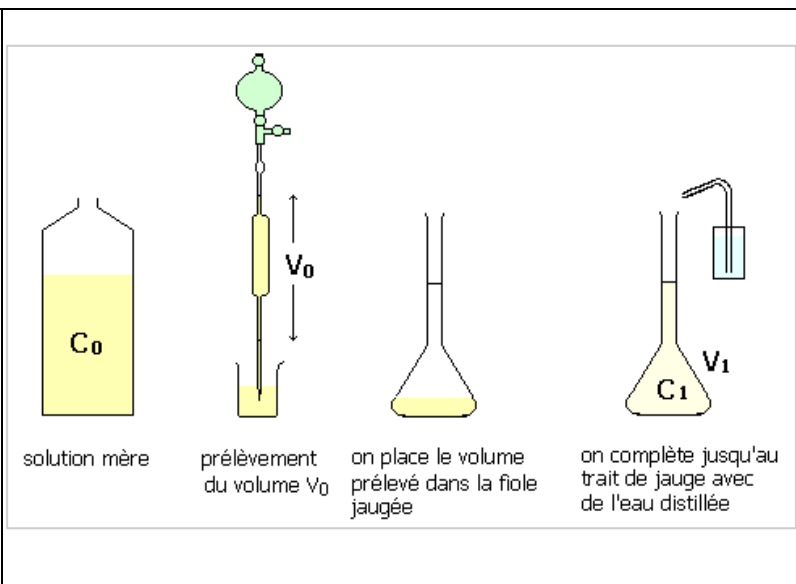
- on verse un volume de HCl du flacon dans un bêcher pour éviter la contamination du flacon de HCl.

- A l'aide d'une pipette jaugée (10ml) menu d'une pro-pipette. On prend un volume de 3,11 ml de HCl, puis on met le volume de HCl dans la fiole jaugée.

- Remplir la fiole environ au 3/4 avec de l'eau distillée

. Retirer l'entonnoir, boucher la fiole et agiter la solution.

- fermer la fiole jaugée par un bouchon



Compte rendu :

Questions :

- 1- Quelle la masse m_1 de NaOH utilisée ?
- 2- Quel est le volume V_1 de HCl commercial ?
- 3- Comment on prépare 50ml de HCl 0.25 N à partir de 0.1 N d'HCl ?
- 4- Quelle masse de sulfate de sodium anhydre faut-il peser pour fabriquer une solution de sulfate de sodium de concentration $C = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ et de volume 250 mL ?

Données : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$

- 5- Une solution mère d'un composé donné a pour concentration $C_1 = 1,00.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.
 - a- Peut-on préparer une solution fille de concentration $C_2 = 1,00.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$? Pourquoi ?
 - b- Le rapport V_2/V_1 est appelé « facteur de dilution ». Déterminez-le dans le cas précédent. Commenter.
 - c- Comment préparer une solution fille 10 fois plus diluée que la solution mère ? Préciser la verrerie nécessaire.
 - d- Comment préparer une solution fille 5 fois plus diluée que la solution mère ? Préciser la verrerie nécessaire.
- 6- Quel est le volume de HCl préparé (1N) nécessaire pour neutraliser 50 ml de NaOH(0.5N) préparé ? Dans ce cas quel est le pH à l'équivalence.

Manipulation II : Dosage d'un acide par une base Suivi par pH-métrie

1- Principe

Lors d'un dosage potentiométrique, on mesure la différence de Potentiel (d.d.P) entre une électrode de travail et une électrode de référence. L'électrode de travail ou indicatrice est l'électrode où a lieu la réaction électrochimique étudiée ($OX + ne \rightleftharpoons Red$). L'électrode de référence est une électrode dont le potentiel est rigoureusement constant, celle admise internationalement est l'électrode normale à hydrogène (ENH, $Pt/H_2/H^+$).

Dans le cas de la pH-métrie, l'électrode de travail est une électrode de verre indicatrice des ions H_3O^+ et celle de référence est au calomel saturé (ECS, $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$).

La d.d.P entre ces deux électrodes est égale à :

$$E = Cte + (RT/nF) \text{Log} (H_3O^+) = Cte + 0.059 \log (H_3O^+) = Cte - 0.059 \text{pH}. R = 8.32 \text{ j.}^\circ\text{K/mole}, T = 298^\circ\text{k}, F = 96500 \text{c}, n : \text{nbre d'e}^- \text{ échangés (n=1), Log} = 2.30 \log, () : \text{Activité}.$$

Ainsi, la d.d.P varie linéairement avec le pH. Elle sera lue directement sur le cadran d'un millivoltmètre gradué en unité pH appelé pH-mètre.

2- Utilisation du pH-mètre.

Les deux électrodes sont coûteuses et très fragiles. Elles doivent être manipulées avec la plus grande attention. Avant toute utilisation, elles seront rincées avec de l'eau distillée et séchées avec du papier filtre. D'autre part, le pH-mètre sera étalonné avec deux solutions de pH connu.

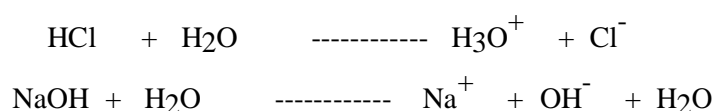
La lecture est faite directement sur l'appareil après le réglage de la sensibilité.

3- Manipulation.

a- Dosage d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH)

Equations de réactions

En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et la soude sont complètement dissociés dans l'eau.



D'où la réaction de dosage : $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Mode opératoire :

- Remplir la burette avec la solution de soude.
- Introduire dans un bêcher de 100 ml, 20 ml d'acide à doser à l'aide de la pipette, et compléter avec 30 ml d'eau distillée.
- Placer le bêcher sur l'agitateur magnétique et agiter la solution.
- Lors du premier dosage, verser progressivement la solution de soude (de 1ml en 1 ml) en notant les variations de pH. Puis, effectuer un deuxième dosage plus précis où les additions de soude se feront de 0.1 ml en 0.1 ml autour de la zone d'équivalence.

Résultats.

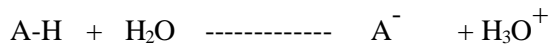
- Dresser un tableau des valeurs de pH.
- Tracer la courbe de neutralisation $pH = f(V_{\text{soude}})$.
- Déterminer le point d'équivalence (méthode des tangentes).
- Calculer la normalité, la concentration et concentration massique de l'acide.

- Quel indicateur coloré aurait-on pu utiliser pour effectuer le dosage par volumétrie.

b- Dosage d'un acide faible ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) par une base forte.

Equations de réactions

Un acide faible n'est pas totalement dissocié dans l'eau. Il s'établit l'équilibre suivant :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

Avant l'équivalence, le pH est égal à : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$.

Mode opératoire :

- Remplir la burette avec la solution de soude.
- Introduire dans un bêcher de 100 ml, 20 ml d'acide à doser à l'aide de la pipette, et compléter avec 30 ml d'eau distillée.
- Puis, suivre la même procédure que précédemment.

Résultats :

- Déterminer graphiquement le point d'équivalence, le point de demi-équivalence et la constante d'acidité.
- Calculer la normalité, la concentration et concentration massique de l'acide.
- Comparer les courbes de neutralisation des acides HCl et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

Manipulation III : Dosage d'une eau oxygénée par manganimétrie

I) But de la manipulation :

Il s'agit de déterminer la concentration molaire d'une solution commerciale d'eau oxygénée H_2O_2 puis d'en déduire son titre. La solution titrante sera une solution de permanganate de potassium qu'on étalonnera par de l'oxalate de sodium.

L'eau oxygénée est habituellement utilisée comme décolorant (cheveux, tissus... etc) grâce à ses propriétés oxydantes. Mais le permanganate est ici un oxydant plus fort que l'eau oxygénée, donc l'eau oxygénée va jouer le rôle de réducteur dans le dosage.

L'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) peut se décomposer en eau et en dioxygène selon :



Le titre d'une solution d'eau oxygénée s'exprime en volumes, c'est à dire en litre de dioxygène libéré (dans les conditions normales de température et de pression) par litre de solution d'eau oxygénée.

Par exemple :

- Une eau oxygénée à 10 volumes peut libérer 10L de O_2 par litre de solution.
- Une eau oxygénée à 1 mol/L peut libérer $\frac{1}{2}$ mol de O_2 par litre.

Son titre vaut : $V = \frac{1}{2} * 22.4 = 11,2$ volumes

On trouve habituellement dans le commerce des solutions à 10, 30 ou 110 volumes.

II) Principe :

1. Etalonnage de la solution titrante

Pour doser la solution de H_2O_2 par $KMnO_4$, il faut connaître avec précision la normalité de la solution oxydante. Pour ce faire, nous doserons tout d'abord la solution oxydante ($KMnO_4$) par une solution d'oxalate de sodium $Na_2C_2O_4$ qui est une espèce redox intervenant dans le couple : $CO_2/C_2O_4^{2-}$.

Pour étalonner on pèse une masse précise d'oxalate de sodium qu'on dissout dans de l'eau et de l'acide sulfurique. Le permanganate de potassium est mis dans la burette et versé progressivement sur l'oxalate de sodium jusqu'à persistance de la coloration rose (V_{eq1}).

2. Dosage de l'eau oxygénée commerciale

L'eau oxygénée joue le rôle de réducteur. Il peut être dosé par l'oxydant MnO_4^- . On note V_{eq2} le volume à l'équivalence.

III) Mode opératoire

1. Préparation de 100 ml d'acide oxalique 0.1N

Réaliser une pesée (m_1) très précise d'oxalate de sodium (aux environs de la masse calculée) et noter cette valeur. Placer cette masse dans un bécher. Ajouter 40 ml environ et agiter de temps à autre pour dissoudre le solide. Transvaser la solution obtenue dans la fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher avec environ 20 ml d'eau distillée et ajouter l'eau de rinçage à la solution contenue dans la fiole jaugée. Ajouter enfin de l'eau distillée dans cette fiole jaugée jusqu'à obtention du volume de 100 ml (trait sur le col de la fiole jaugée). Boucher puis agiter de façon à ce que la solution soit homogène.

2. Dosages

Pour les deux dosages, le KMnO_4 (solution oxydante) est placé dans la burette tandis que l'acide oxalique ou l'eau oxygénée (solutions réductrices) sont placés dans le bécher.

* 1^{er} dosage (Détermination précise du la normalité de KMnO_4)

Burette : solution de KMnO_4 de titre inconnu

Bécher : - 10 ml de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.1N) mesurés avec précision à l'aide de la pipette de 10 ml

- 10 ml de l'eau distillée mesurés avec l'éprouvette de 10 ml

- 2 ml de H_2SO_4 concentré (attention : extrêmement dangereux, le manipuler avec précaution) mesurés avec l'éprouvette de 10 ml)

* 2^{ème} dosage (concentration massique de la solution d'eau oxygénée)

Burette : solution de KMnO_4 de titre inconnu

Bécher : - 10 ml de H_2O_2 mesurés avec précision à l'aide de la pipette de 10 ml

- 10 ml de l'eau distillée mesurés avec l'éprouvette de 10 ml

- 2 ml de H_2SO_4 concentré (attention : extrêmement dangereux, le manipuler avec précaution) mesurés avec l'éprouvette de 10 ml)

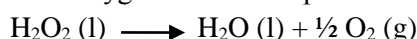
IV) Résultats

1. Ecrire les équations d'oxydo-réduction pour chaque dosage ?

2. Quelle masse m1 d'acide oxalique cristallisé $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=126\text{g/mol}$) faut-il peser exactement pour obtenir 100 ml de solution 0,1N ?

3. Déterminer la formule littérale donnant la normalité N H_2O_2 de la solution d'eau oxygénée en fonction de la masse m1 d'acide oxalique pesée et des volumes de solution oxydante mesurée.

4. L'eau oxygénée se décompose à l'air libre suivant la réaction :



Montrer que cette réaction est une réaction de dismutation (H_2O_2 est oxydée et réduit en même temps)

5. Indiquer pour chaque dosage les volumes de KMnO_4 versés ainsi que le volume moyen retenu.

En utilisant le volume moyen retenu lors du dosage 1, déduire la molarité M1 de la solution oxydante ainsi que l'incertitude $\Delta M1$

6. En utilisant le volume moyen retenu lors du dosage 2, déduire la concentration massique Cm2 de la solution d'eau oxygénée ainsi que l'incertitude $\Delta \text{Cm}2$

Manipulation IV : Conductimétrie

I- Principe

Lorsque l'on relie par un galvanomètre (de bonne précision) deux électrodes de nature différente plongées dans une solution aqueuse, on constate une déviation du galvanomètre. Cela constitue la preuve du passage d'un courant dans le circuit.

Dans le circuit extérieur, le courant électrique est dû à un déplacement d'électrons. Au niveau de la solution, le courant se traduit par un déplacement d'ions. Ainsi, la conductivité d'une solution représentera la capacité avec laquelle se déplaceront les ions.

La tension appliquée (faible) aux électrodes et le courant circulant dans la solution sont proportionnels. Les solutions ioniques se comportent comme des conducteurs ohmiques.

$$E \text{ (V)} = R_e I \text{ (A)} \quad I \text{ (A)} = G E \text{ (V)}$$

R_e est la résistance de la solution (en ohms) et G est la conductance de la solution (en siemens, S ou)

$$R_e = \rho l/s \quad \text{et} \quad G = 1/R_e = \chi s/l \quad \text{avec} \quad \chi = 1/\rho$$

ρ : résistivité de l'électrolyte (cm) et l : distance entre les deux électrodes (cm) S : section des électrodes (cm²)

χ : Conductivité spécifique de la solution (cm⁻¹)

La conductivité spécifique n'est pas une grandeur pratique pour évaluer correctement les phénomènes de conduction dans les solutions. En effet la même solution à diverses concentrations aura des conductivités différentes uniquement parce qu'un volume donné de ces solutions ne contiendra pas les mêmes quantités d'ions.

Ainsi, on a défini la conductivité équivalente (pour des solutions faiblement concentrées ($c < 10^{-2}$ mol.l⁻¹)). Elle traduit l'aptitude d'un ion à transporter des charges électriques parmi les molécules d'eau de la solution.

$$\Lambda_{eq} = \chi / c_{eq} \quad c_{eq} : \text{concentration de la solution en mole d'eq.}$$

Si c_{eq} est exprimée en mole d'eq. l⁻¹ $\Lambda_{eq} = 1000 \chi / c_{eq} \quad \Lambda_{eq} : (\text{cm}^2 (\text{mole.d'eq})^{-1})$

Loi empirique de Kohlrausch

Lorsque la concentration c_{eq} tend vers zéro, la conductivité équivalente devient indéterminée. Kohlrausch et ses collaborateurs, après avoir essayé de la déterminer expérimentalement, ont constaté deux comportements distincts des électrolytes à température donnée. En effet, la conductivité équivalente variait linéairement ou non en fonction de la racine carrée de la concentration suivant les solutions.

Les électrolytes dits forts conduisent à des droites de pente négative

$$\Lambda_{eq} = A - K(\sqrt{c})$$

Quand c tend vers zéro, l'extrapolation de la droite donne $A = \Lambda^0$, conductivité équivalente limite, K est une constante empirique dépendant de l'électrolyte

Pour les électrolytes faibles : $\Lambda_{eq} = \alpha \Lambda^0 - K \alpha^{1.5}(\sqrt{c})$ α : coefficient de dissociation.

II- Utilisation du conductimètre

Les mesures de conductivités sont réalisées grâce à un conductimètre. C'est un appareillage muni de deux plaques en platine platiné conductrices parallèles de section s , séparées par une distance l dont le principe est basé sur celui du pont de Wheatstone. Le rapport $k = l/s$ dépend de la cellule. Un courant alternatif entre les deux électrodes est appliqué afin d'éviter leur polarisation.

Les électrodes sont directement plongées dans la solution à étudier. L'appareil est positionné, tout d'abord, sur la plus grande sensibilité qui sera diminuée jusqu'à l'obtention d'une lecture correcte.

III- Manipulation.

Vérification de la loi de Kohlrausch

1- Electrolyte fort

On dispose d'une solution mère d'un électrolyte fort (HCl, KCl, KNO₃,...) de concentration N/10. Pour vérifier la loi de Kohlrausch, on réalisera avec beaucoup de soin différentes solutions diluées :

S1 : N/20, S2 : N/25, S3 : N/40, S4 : N/50, S5 : N/100, S6 : N/1000 et S7 : N/2000.

Puis on mesurera les conductivités spécifiques et on en déduira les conductivités équivalentes.

Les résultats seront présentés sous forme de tableau :

C (mole.d ['] eq/l)	\sqrt{C} (mole.d ['] eq/l) ^{1/2}	1000/C (mole.d ['] eq/l) ⁻¹	X ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\Lambda_{\text{eq}}=1000\chi/c$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2$ (mole.d ['] eq) ⁻¹)

2- Electrolyte faible

La même manipulation sera réalisée avec un électrolyte faible. Les résultats doivent être présentés d'une façon similaire que précédemment. Si l'on compare les deux manipulations, que peut-on en conclure ?

Manipulation V : Dosage des ions chlorure par titrimétrie et gravimétrie

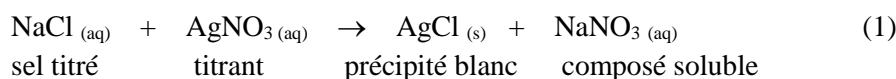
II. Objectif général : Déterminer la concentration en ions chlorure dans une solution aqueuse par deux méthodes de dosage : la titrimétrie et la gravimétrie.

III. Principes théoriques : Il existe plusieurs façons de déterminer la quantité d'une substance présente dans une portion de solution, c'est-à-dire d'effectuer le dosage de cette substance. Plusieurs réactions chimiques sont en effet spécifiques à un composé donné. Certaines, par exemple, produisent un composé coloré. L'intensité de la coloration peut être reliée à la concentration molaire volumique de la substance dosée, c'est-à-dire au nombre de moles de la substance qu'on retrouve dans un litre de la solution. D'autres réactions impliquent un faible potentiel électrique (oxydoréduction) dont l'intensité peut être reliée à la concentration d'une substance. C'est ce phénomène qui est à la base du fonctionnement des électrodes spécifiques comme celle qu'on retrouve sur un pH-mètre. D'autres réactions exploitent une variation du pH pendant le dosage ou encore la formation d'un précipité. C'est cette dernière propriété qui sera mise à profit dans le dosage des ions chlorure.

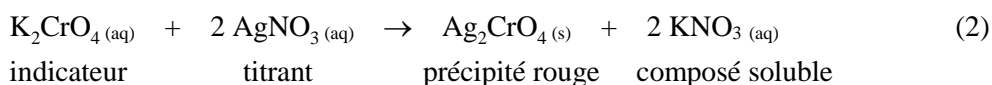
a- Titrage par précipitation

Pour déterminer la quantité des ions chlorure présente dans une solution, on utilise le titrage par précipitation. Cette technique exploite la propriété qu'ont certaines substances d'être très peu solubles dans l'eau. On peut déterminer le nombre de moles d'une espèce dissoute, par exemple l'ion chlorure, Cl^- , en la faisant réagir avec une quantité connue d'une espèce avec laquelle elle forme un composé peu soluble, par exemple l'ion argent, Ag^+ . Le composé formé, le chlorure d'argent, AgCl , est très peu soluble et se retrouve sous forme solide : c'est la précipitation.

Dans un titrage, l'espèce dont on veut déterminer la concentration se nomme le titré, alors que l'espèce dont on connaît la concentration et qu'on fait réagir avec le titré se nomme le titrant ou encore substance étalon. Dans cette expérience, l'étalon choisi est une solution de nitrate d'argent de concentration connue. La réaction équilibrée est alors la suivante :



Les ions chlorure présents dans la solution vont se combiner aux ions argent qu'on ajoute à l'aide d'une burette, et vont former un précipité blanc, le chlorure d'argent. L'autre produit formé par la réaction, le nitrate de sodium, NaNO_3 , est très soluble dans l'eau et ne précipite pas. La fin de la réaction, et donc du titrage, correspond au moment où tous les ions chlorure présents ont réagi avec le nitrate d'argent. Cet instant peut être décelé à l'aide d'un indicateur. Cette substance permet de visualiser la fin du titrage en produisant une réaction secondaire qui forme une substance colorée. L'indicateur choisi est le chromate de potassium, K_2CrO_4 , dont les ions chromates forment avec les ions argent un composé rouge peu soluble. Ce composé, le chromate d'argent, Ag_2CrO_4 , ne peut cependant se former que lorsque tous les ions chlorure ont précipité car il est plus soluble que le chlorure d'argent. La fin du titrage correspond donc à l'apparition d'un solide rouge formé par la réaction équilibrée suivante :



Ainsi, en ajoutant l'indicateur à l'échantillon titré juste avant le titrage, le virage au rouge de la solution titrée permet d'arrêter l'ajout de titrant puisque la formation du AgCl est terminée. À ce moment, le nombre de

moles de Ag^+ (n_{Ag^+}) ajouté est le même que le nombre de moles de Cl^- (n_{Cl^-}) initialement présent dans l'échantillon testé.

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

Puisque le nombre de moles peut être obtenu par le produit de la concentration molaire volumique de la solution (c) par son volume (V), l'équation (3) devient :

$$c_{\text{Ag}^+} V_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} V_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

En connaissant la concentration molaire volumique et le volume de la solution titrante de nitrate d'argent nécessaire pour effectuer la réaction jusqu'au point de virage, on peut calculer la concentration molaire volumique des ions chlorure de la solution titrée si on connaît son volume, puisque :

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{Ag}^+} V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Cl}^-}} \quad (5)$$

Lorsque le dosage des ions chlorure est effectué sur un échantillon solide par titrage, il est nécessaire, dans un premier temps, de faire passer ces ions en solution. En effet, il est impossible de titrer des ions qui ne sont pas disponibles pour réagir en solution en aqueuse. Ainsi, à partir de l'échantillon solide, on prépare une solution dont la concentration en ions chlorure nous est inconnue et on détermine cette concentration par tirage, tel qu'expliqué ci-dessus. Toutefois, le résultat de ce seul dosage n'est pas significatif s'il n'est pas relié à l'échantillon solide initial. Par exemple, on pourrait dissoudre dans 100 ml d'eau 1 g ou 5 g de concentré de bouillon de poulet ; la concentration de la solution résultante serait différente dans chaque cas, alors que la composition du concentré de bouillon de poulet est constante. Bref, il faut lier le résultat du dosage à la composition de l'échantillon solide. Souvent, le pourcentage massique [% (m/m)] est utilisé pour décrire la composition d'un échantillon solide :

$$\% \text{ (m/m)} = \frac{\text{massede chlorure}}{\text{massed'échantillon}} \times 100 \quad (6)$$

La masse d'échantillon est mesurée directement sur une balance, alors que la masse de chlorure contenue dans l'échantillon découle du résultat du dosage. En effet, le nombre de moles d'ions chlorure peut être obtenu par le produit de la concentration molaire volumique de la solution (c) par son volume (V), et la masse peut être obtenue par le produit du nombre de moles d'ions chlorure (n) par la masse molaire de ces ions (M).

La plupart de fiches d'information nutritionnelle ne précisent pas la quantité de chlorure présente dans un aliment. Par contre, la quantité de sodium (et parfois de potassium) est mentionnée. En posant l'hypothèse que la totalité du sodium et du potassium présents provient des chlorures NaCl et KCl , on peut déduire la concentration en ions sodium et potassium de la concentration en ions chlorure. En acceptant notre hypothèse, on accepte que $n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Na}^+} + n_{\text{K}^+}$ et on peut vérifier si la somme des quantités de sodium et potassium mentionnées sur la fiche d'information nutritionnelle correspond bien à la quantité de chlorure présente dans l'échantillon (toutes ces quantités étant exprimées en moles).

b- Gravimétrie

Le principe de la gravimétrie est plus simple que celui de la titrimétrie. Il repose aussi sur la même réaction de précipitation, mais la quantité de précipité produite est déterminée directement par pesage, après avoir filtré et fait sécher le solide. La masse ainsi obtenue dépend directement de la quantité d'ions chlorures puisque l'on ajoute un excès de nitrate d'argent. La masse de solide peut être convertie en moles à l'aide de la masse molaire du chlorure d'argent, puis la concentration molaire volumique est calculée en divisant ce nombre de moles par le volume de solution testé, exprimé en litres.

IV. Manipulation

1. Titrimétrie

- Remplir la burette avec la solution de nitrate d'argent 0,1000 mol/L
- À l'aide d'une pipette volumétrique de 10 ml mesurer 10,00 ml de solution de concentration inconnue d'ions chlorure et transférer le tout dans un erlenmeyer de 125 ml.
- Ajouter 2,00 ml de la solution d'indicateur.
- Introduire un barreau aimanté dans l'erlenmeyer, déposer celui-ci sur la plaque agitatrice et agiter modérément.
- Tout en maintenant l'agitation, ouvrir le robinet de la burette et laisser couler le titrant par petites portions ou goutte à goutte jusqu'à l'apparition d'une coloration orangée.
- Noter le volume obtenu (v_1) et son incertitude. Répéter au moins deux fois le titrage (V_2 et V_3),

2. Gravimétrie

- À l'aide d'une pipette, mesurer 10,00 ml de solution inconnue d'ions chlorure et transférer le tout dans un erlenmeyer de 125 ml.
- À l'aide de la burette, ajouter 15,00 ml de la solution de AgNO_3 0,1000 mol/L.
- Peser précisément un petit papier filtre et noter la masse (m_p).
- Préparer un montage à filtration sous vide en y installant le papier filtre pesé.
- Filtrer sous vide le solide obtenu.
- Rincer le solide obtenu avec un peu d'eau distillée, puis avec des petites portions de méthanol.
- Laisser fonctionner la trompe à vide pendant environ 5 minutes afin de sécher le solide.
- Entreposer le papier filtre et le solide jusqu'à la prochaine séance de laboratoire de manière à compléter le séchage.
- Lorsque le solide est bien sec, peser le papier filtre et le solide et noter la valeur obtenue (m_e).

V. Compte rendu

- Quels sont les volumes V_1 , V_2 et V_3 trouvés ? calculer V_{moy}
- Quel est la masse de l'échantillon m_e
- Dans la deuxième partie (gravimétrie), est-il nécessaire de connaître exactement le volume de solution de nitrate d'argent utilisée ? Justifier.
- Pourrait-on remplacer le nitrate d'argent par le nitrate de sodium dans cette expérience ? Justifier.
- Quelle est la concentration des ions chlorure si la gravimétrie conduit à la formation de 0,1827 g de solide ? (Inclure les calculs.)

2. Représentations spatiale des Molécules :

2.1. Représentation en « projective » ou de Cram:

La représentation de Cram (1953) fait appel à la perspective pour visualiser les molécules dans l'espace.

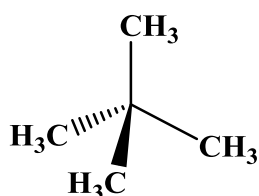
Règles de la représentation de Cram :

Les liaisons **dans le plan** de la feuille sont symbolisées par un **trait**.

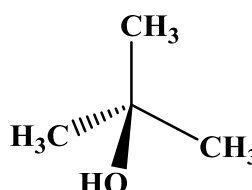
Les liaisons **en avant du plan** sont symbolisées par un **triangle noir**.

Les liaisons **en arrière du plan** sont symbolisées par un **triangle hachuré** (ou parfois par un trait en pointillé).

Exemple :

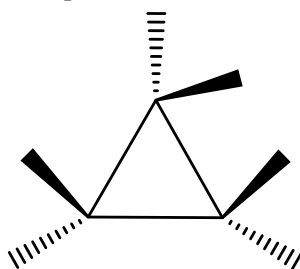


2,2-diméthylpropane



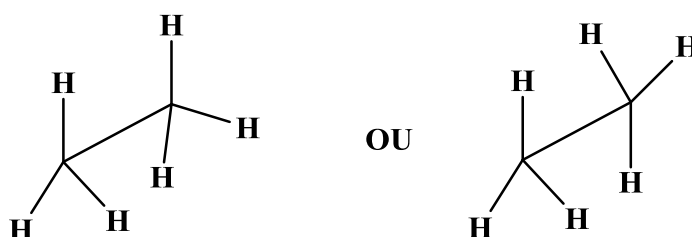
diméthyléthanol

Cas du cyclopropane : les cycles contenant trois atomes de carbone sont de géométrie plane, mais les atomes d'hydrogène ou les substituants sont hors plan.



2.2. Représentation en « perspective »

Si deux atomes voisins sont du type « tétraédrique » il est commode de représenter la molécule en « perspective »



Pour le cyclohexane, le cycle n'est pas plan, et peut prendre une infinité de conformations différentes. La conformation la plus stable est la conformation chaîse.

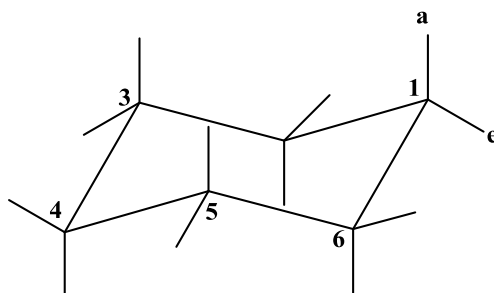
Le cycle n'est pas plan, mais on peut dessiner un plan moyen du cycle, c'est le plan qui passe par le milieu des six liaisons C-C.

Trois des atomes de carbone sont au-dessus de ce plan (1,3 et 5) et trois sont en dessous (2,4 et 6)

Chaque Carbone du cycle est lié à deux atomes d'hydrogène. Les liaisons C-H se répartissent en deux classes :

- Six liaisons sont parallèles à l'axe de symétrie du cycle on les appelle liaisons axiales (a), trois de ces liaisons sont orientées vers le bas par rapport au plan moyen et trois sont dirigées vers le haut par rapport au même plan.

- Six liaisons sont voisines du plan moyen, on les appelle liaisons équatoriales (e). Trois d'entre elles sont dirigées vers le dessus du plan moyen, et les trois autres vers le dessous.



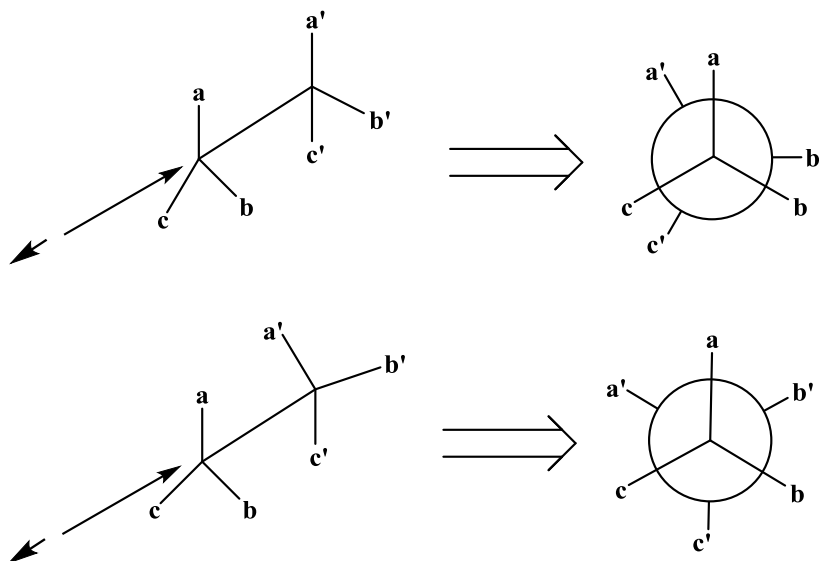
a : liaison axiale ; e : liaison équatoriale

Pour un même carbone ; si la liaison axiale est au-dessus du plan moyen, la liaison équatoriale est en dessous de ce même plan.

2.3.Représentation de « Newman »

La molécule est observée selon l'axe d'une liaison C-C, le premier carbone rencontré est représenté par un point, le second qui est caché derrière le premier, est représenté par cercle. Selon les positions relatives des atomes liés à chaque carbone, on aura plusieurs conformations dont deux sont distinguées : éclipsée et décalée.

Exemple :



2.4.Représentation de « Fischer »

Le carbone tétraédrique se trouve au centre d'une croix représentant les quatre liaisons. Les branches verticales de la croix sont les liaisons se situant en arrière du plan. Les branches horizontales sont les liaisons se situant en avant du plan.

De plus, les liaisons verticales sont obligatoirement celles qui relient l'atome de carbone au reste de la chaîne carbonée principale avec en haut le carbone d'indice le plus petit en nomenclature systématique.

Exemple : Acide 2-chloropropanoïque



3. Géométrie et Symétrie Moléculaire :

3.1. Géométrie Moléculaire

La géométrie d'une molécule est définie par les paramètres suivants :

- Longueur des liaisons
- Angle des liaisons
- Arrangement des atomes les uns par rapport aux autres dans l'espace.

Dans les molécules organiques simples, ces arrangements seront essentiellement :

- Tétraédriques : les atomes sont disposés aux sommets d'un tétraèdre
- Plans : les atomes sont tous dans le même plan
- Linéaires : tous les atomes sont sur le même axe.

3.2. Symétrie moléculaire

La symétrie d'une molécule est caractérisée par ses éléments de symétrie : plan, axe et centre de symétrie.

III. MODELES MOLECULAIRES.

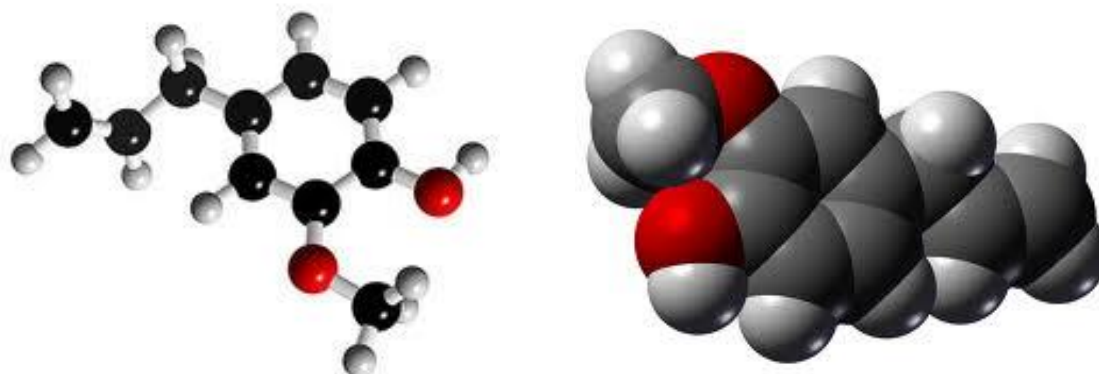
1. Description :

Un **modèle moléculaire** « modélise » une molécule : il rend compte de **la structure** (enchaînement des atomes qui la constitue) et de **la géométrie** de la molécule.

- Chaque atome est représenté par une boule de couleur et de taille déterminée.
- Les liaisons sont représentées par des bâtonnets.
- On distingue les modèles compacts et les modèles éclatés.

Les modèles compacts sont les plus proches de la réalité et permettent d'évaluer le volume des molécules et la position des atomes dans l'espace.

Les modèles éclatés permettent de bien visualiser les liaisons entre atomes.



Voici les modèles éclaté et compact de la molécule d'eugénol : cette molécule est composée de 12 atomes d'hydrogène, 10 atomes de carbone et 2 atomes d'oxygène.

2. Composition de la boîte de molécule :

Les atomes sont représentés conventionnellement par des boules. A chaque élément chimique correspond une couleur.

Elément	Hydrogène	Carbone	Azote	Oxygène	Chlore	Brome
Couleur	Blanc	Noir	Bleu	Rouge	vert	Marron

Les liaisons entre

atomes sont matérialisées par des tiges.

IV. ISOMERIE

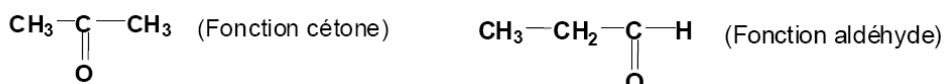
1. Définition

Deux isomères sont deux composés qui ont la même formule brute mais dont les molécules sont différentes.

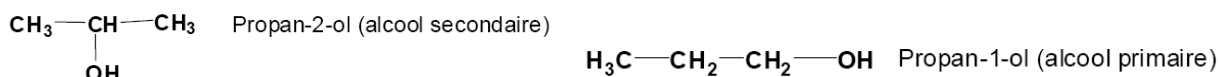
2. Isomérisation de constitution

Les isomères de constitution sont des isomères dont les molécules diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons qui relient les atomes entre eux. On distingue trois types d'isomérisation :

a. Isomérisation de fonction : Les isomères diffèrent par la fonction chimique. Exemple C₃H₆O :

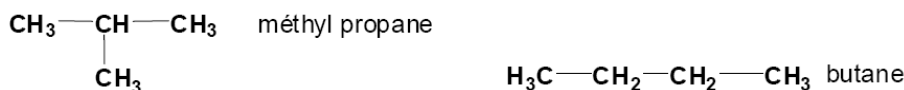


b. Isomérisation de position : Ces isomères diffèrent par la position de la fonction chimique Exemple C₃H₈O



c. Isomères de chaîne

La disposition des carbones de la chaîne carbonée est différente. Exemple : C₄H₁₀



V. LA STEREOCHIMIE

1. La stéréoisomérisation

Deux molécules sont **stéréoisomères** lorsqu'elles ont la **même formule plane** (semi développée ou développée) mais une représentation **spatiale différente**.

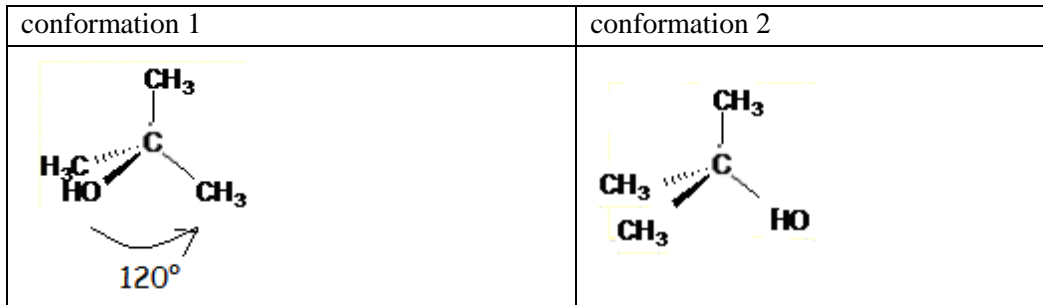
On distingue 2 types de stéréoisomères :

- les stéréoisomères de **conformation**
- les stéréoisomères de **configuration**

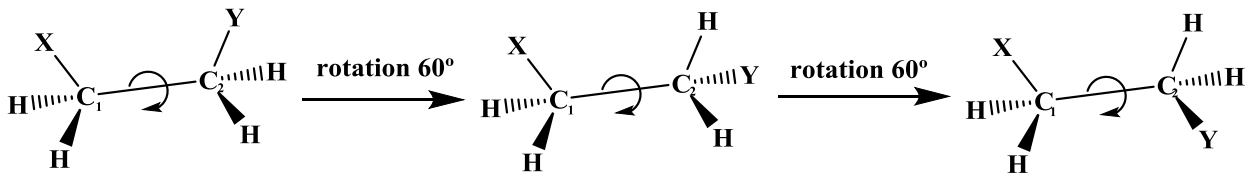
2. les stéréoisomères de conformation

Lorsqu'une molécule A peut avoir, par **libre rotation** autour d'une liaison simple **plusieurs représentations spatiales**, on dit qu'elle possède plusieurs **stéréoisomères de conformation**. On appelle **conformation** d'une molécule les différentes représentations spatiales qu'elle peut prendre par suite de **libre rotation** autour de ses **simples liaisons**.

Exemple 1 : la molécule A possède 2 stéréoisomères de conformation. On passe de la conformation 1 à la conformation 2 par une rotation de 120° (par rapport à la liaison simple C-CH₃).



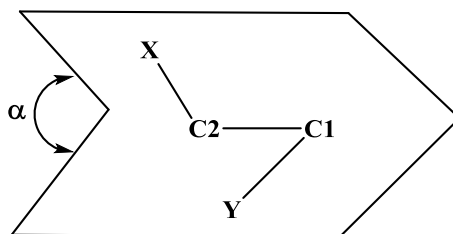
Exemple 2 :



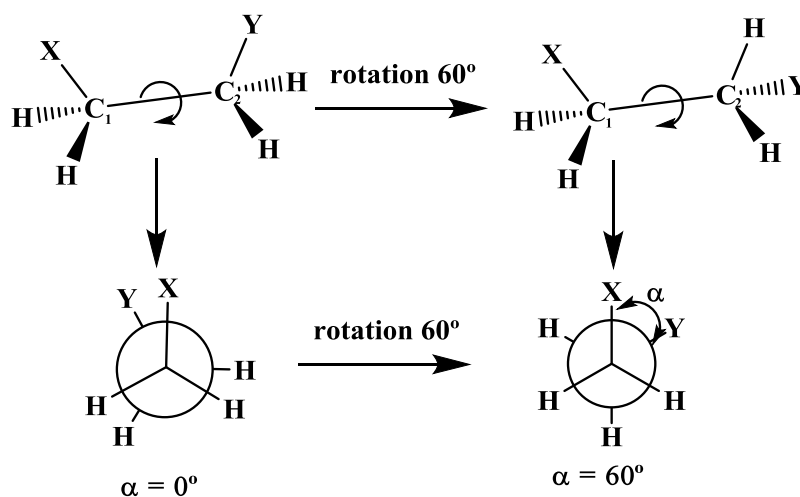
On note que l'on passe d'une conformation à une autre par simple rotation autour d'une liaison C-C sans rompre aucune liaison.

3. Angle de torsion :

On définit l'angle de torsion α comme l'angle dièdre des deux plans contenant : l'un les atomes X, C1 et C2, l'autre C1, C2 et Y.

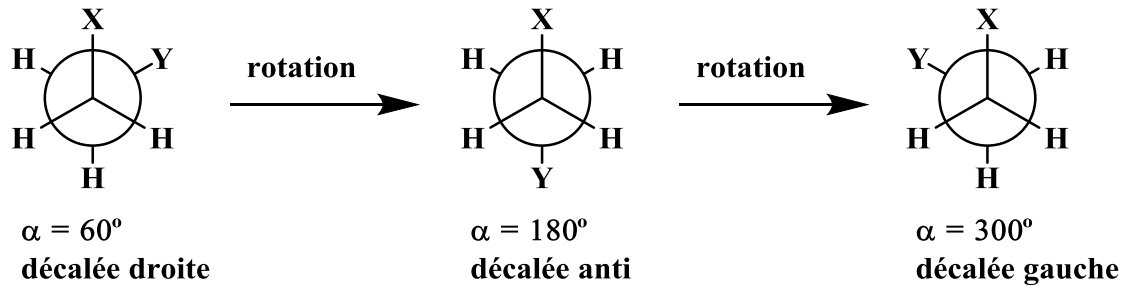


La représentation la plus commode pour étudier les différentes conformations d'une molécule est la représentation de NEWMAN (voir paragraphe 2.2). Chaque représentation en projective donne selon NEWMAN une représentation bien définie.



On fait varier α successivement de 60° et on représente les conformères obtenus :

- Lorsqu'il y a superposition des substituants et hydrogènes du C1 avec ceux du C2, on dit que la conformation est éclipsée (éclipsée totale $\alpha = 0^\circ$) si les « gros substituants » se superposent, sinon éclipsée partielle ($\alpha=120^\circ$ ou $\alpha=240^\circ$).
- Lorsqu'il n'y a pas de superposition des substituants et hydrogène du C1 avec ceux de C2, on dit que la conformation est décalée. Elle est décalée anti ($\alpha=180^\circ$) si les « gros substituants » sont le plus éloignés possible, sinon décalée gauche ($\alpha=60^\circ$ ou ($\alpha=30^\circ$).



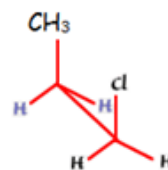
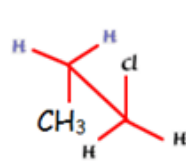
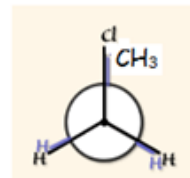
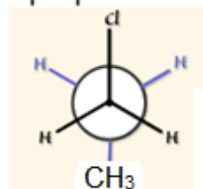
4. Stabilité des conformations

Entre les substituants, il existe une interaction stérique. Cette interaction est d'autant plus forte que les substituants sont proches et volumineux. Ces interactions augmentent l'énergie de la molécule et déstabilisent donc le conformère.

La conformation décalée anti est considérée comme la plus stable par contre l'éclipsée totale est la moins favorite.

Exemple : le 1-chloropropane peut prendre 2 conformations particulières, les conformations décalées et les conformations éclipsées :

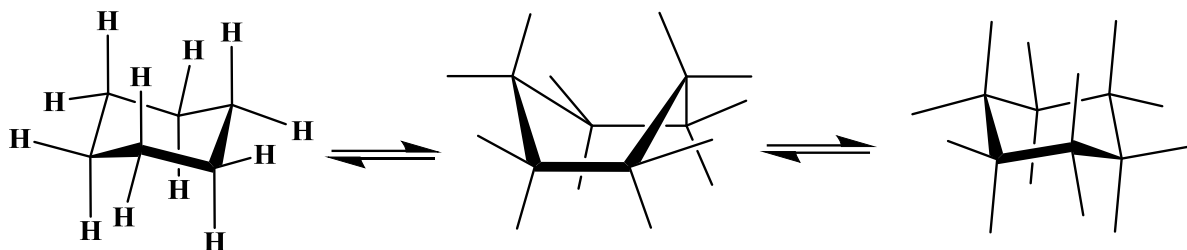
1-chloropropane



conformation décalée conformation éclipsée

5. Chaines cycliques :

Dans les cycles saturés, si l'angle des liaisons du cycle est proche de l'angle normal pour un carbone sp^3 , la molécule n'est pas plane et n'est pas rigide. Il existe une libre rotation et donc plusieurs conformations possibles pour le cycle.

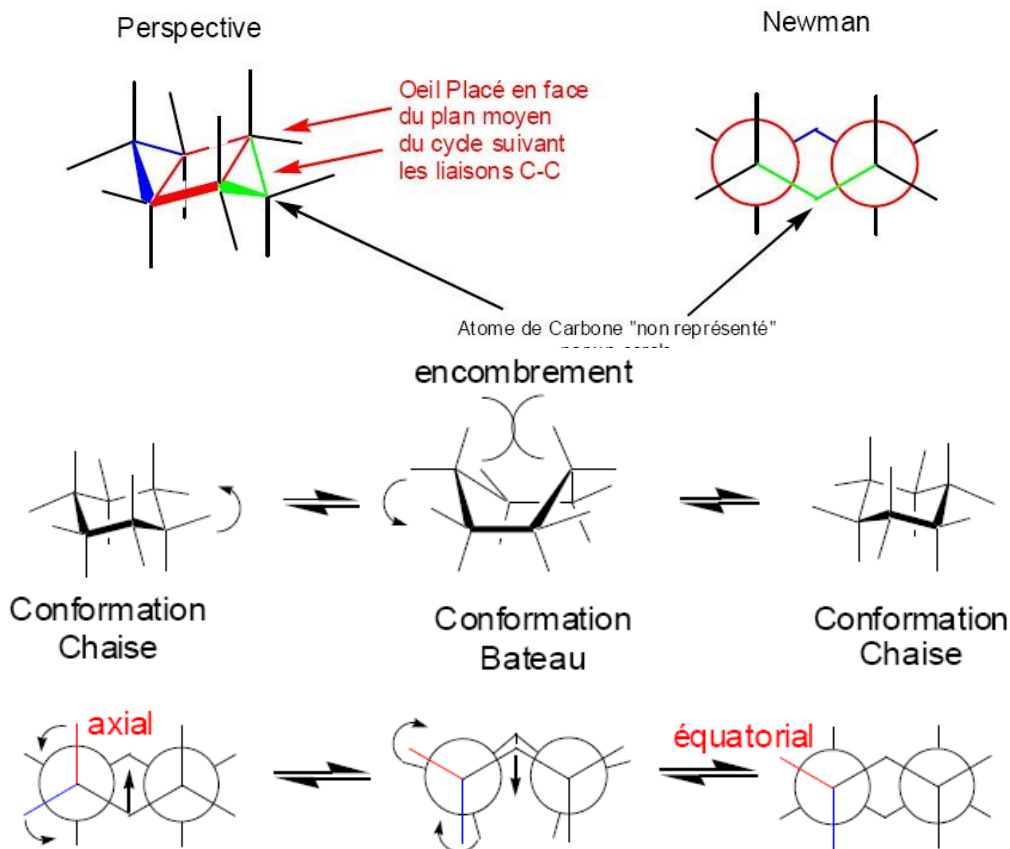


Il est également très important de savoir dessiner le cyclohexane selon la représentation de Newman. Pour cela, il est nécessaire de se placer devant un plan moyen du cycle (il en existe plusieurs) et de représenter ce que l'oeil voit suivant l'axe des liaisons carbonnes-carbonnes.

Comme précédemment, les atomes de carbones qui appartiennent au plan moyen du cycle sont représentés par des cercles. A partir de ces cercles partent les liaisons hydrogène du cyclohexane. Par contre, les atomes de carbone qui n'appartiennent pas à ce plan moyen ne sont pas "représentés" par des cercles.

Maintenant, il nous est possible de représenter en Newman le passage d'un cyclohexane en conformation chaise à la conformation bateau et de basculer vers une autre conformation chaise à l'aide des deux représentations. Il est intéressant de noter que :

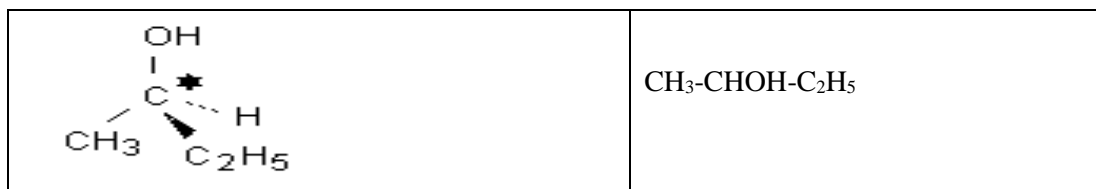
- Dans la conformation bateau, il existe un encombrement stérique entre les deux positions axiales extrêmes. Ainsi, la conformation bateau est défavorisée (moins stable) par rapport à la conformation chaise.
- Les positions axiales sur la conformation chaise deviennent après basculement en conformation bateau puis en l'autre conformation chaise des positions équatoriales (et inversement : les positions équatoriales deviennent des positions axiales).



5. carbone asymétrique / stéréoisomères de configuration

Un atome de carbone asymétrique, noté C*, est un atome de carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents.

Exemple : le butan-2-ol



Deux **stéréoisomères de configuration** sont **2 molécules différentes** (à la différence des stéréoisomères de conformation qui sont 2 représentations spatiales de la même molécule). Elles ne sont **pas superposables**. Elles ont **même formule plane** mais une **représentation spatiale différente**. Une molécule possédant un atome de carbone asymétrique peut exister sous **2 configurations différentes, image l'une de l'autre dans un miroir**.

Les 2 stéréoisomères de configuration correspondant sont appelés des **énantiomères**. L'**énantiométrie** est la relation entre 2 stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre par un miroir. **2 énantiomères** possèdent des **propriétés chimiques** et **physiques communes** mais des **propriétés biochimiques différentes**.

6. Chiralité

Une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. La molécule et son image sont donc deux stéréoisomères et correspondent à deux configurations différentes. (voir chapitre N2 cours chimie organique M13)

7. la diastéréoisométrie, molécule à deux carbones asymétriques

Les **diastéréoisomères** sont des **stéréoisomères de configuration** (ils ont même formule développée mais une représentation spatiale différente) qui ne sont **pas des énantiomères**. 2 diastéréoisomères ne sont **pas images** l'un de l'autre dans un miroir.

8. La diastéréoisométrie Z/E

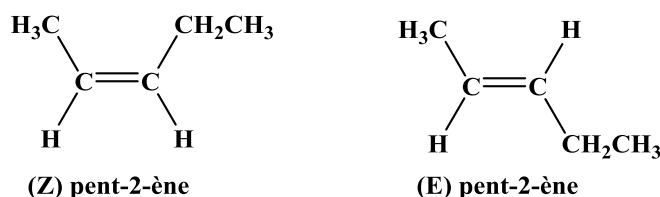
Il n'y a pas de rotation possible autour d'une double liaison.

Soit un composé de formule **AHC=CHB** avec A et B différent de H. Il existe 2 stéréoisomères de configuration appelés **Z et E** qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir. Il s'agit donc de **deux diastéréoisomères**.

- Dans le **diastéréoisomère Z** (zusammen qui veut dire ensemble en allemand) les deux atomes d'hydrogène se trouve '**ensemble**' du **même côté de la double liaison**.

- Dans le **diastéréoisomère E** (entgegen qui veut dire opposé en allemand) les deux atomes d'hydrogène se trouve de part et d'autre de la double liaison.

Exemple :

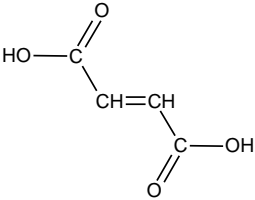
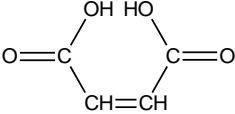


Dans le (E)-pent-2-ène les atomes d'hydrogène sont de part et d'autre de la double liaison. Pour le (Z)-pent-2-ène, les atomes d'hydrogène sont du même côté de la double liaison. Ces deux composés sont des diastéréoisomères car ils ont même formule semi-développée ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$) mais une représentation spatiale différente et ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir

9. Comparaison des propriétés physiques et chimiques de diastéréoisomères Z et E

a. Propriétés physiques

On dispose de deux solides : l'acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque et son diastéréoisomère (Z).

Nom	acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque	acide (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque
Nom courant	Acide fumarique	Acide maléique
formule semi-développée		
Solubilité dans l'eau à 25°C (en g.L ⁻¹)	6,3	780
Sécurité	irritant	Toxique et irritant

TRAVAIL A EFFECTUER (Compte rendu)

Première Partie : Stéréochimie conformationnelle

A. Cas des chaînes linéaires :

1. Construire à l'aide de la boîte de modèle moléculaire 2 stéréoisomères de conformation du méthanol (1). Les dessiner en représentation de Cram. Ces 2 molécules sont-elles identiques ? Expliquer pourquoi elles sont stéréoisomères de conformation.

2. Construire à l'aide de la boîte de modèle moléculaire le 1-chloropropane, puis dessiner les stéréoisomères de conformation éclipsée puis décalée en représentation de Cram et de newman. D'après vous, laquelle est la plus stable ?

Conclusion à compléter : la conformation la plus stable est celle pour laquelle :

- les liaisons covalentes sont les plus _____
- les interactions stériques dues aux gros substituants sont les plus _____.

B. Cas des cycles :

1. Construire les deux conformations cis et trans du 2-méthylcyclohexanol. Les dessiner en représentation en projective.

2. Lequel des deux conformères est le plus stable.

Deuxième Partie : Stéréoisomérisation

A. Isomère géométrique :

1. Construire le modèle éclaté de la molécule 1-bromo-2-chloropropène. Dessiner les représentation en formule semi développée les différents stéréoisomères possibles et donner leur configuration.

B. Isomère Optique :

I. Propriétés Optiques

1. Construire à l'aide de la boîte de modèle moléculaire le butan-2-ol puis son image dans un miroir. On remplacera le groupe OH par une boule rouge, le groupe C₂H₅ par une boule verte et le groupe CH₃ par une boule bleue.

Dessiner les 2 molécules en représentation de Cram. Ces deux molécules sont-elles identiques ? Superposables ? Sont-elles stéréoisomères de conformation ? Sont-elles stéréoisomères ?

2. Compléter le texte suivant :

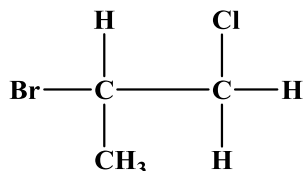
Un **objet** est **chiral** s'il répond aux 2 conditions suivantes :

- 1) il n'est pas _____ à son _____ dans un miroir
- 2) il n'a pas de plan de _____.

3. Une molécule ne possédant qu'un seul atome de carbone asymétrique est-elle toujours chirale ? Expliquer.

II. Représentation de Fisher des C asymétriques

1. Construire avec la boîte de modèle moléculaire toutes les molécules de formule plane :



Possédant une représentation spatiale différente. Dessiner les en représentation de Cram avec les 2 groupes CH₃ dans le plan et vers le bas par exemple, en indiquant par un astérisque les carbones asymétriques.

2. Représenter en FISHER tous stéréoisomères de la molécules en précisant la configuration de chaque carbone asymétrique.
3. Indiquez celles correspondant à des couples d'énantiomères puis de diastéréoisomères en expliquant votre réponse.
4. Les molécules sont-elles chirales ? Expliquer.