

TP: Détermination du pK_a du BBT par spectrophotométrie

Objectifs: Savoir exploiter des spectres UV
- détermination du pK_a d'un indicateur coloré

Matériel:

- spectrophotomètre et cuves appropriées
- 3 béchers 100 mL
- pipette jaugée de 1 mL
- 10 mL

Réactifs:

- BBT [10^{-3} mol L^{-1}]
- solutions tampon pH: 4, 7, 10

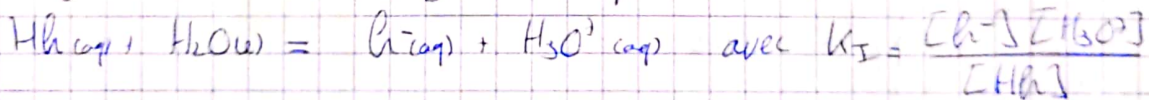
Protocole

- Dans 3 béchers de 100 mL (1 par chaque solution tampon) mélanger:
 - 1 mL de BBT
 - 10 mL de solution tampon (pH = 4, 7, 10) Δ sol incolore
 - eau distillée
- Régler le zéro de l'absorbance avec un "blanc" qui contient le solvant et toutes les espèces présentes en solution excepté le composé d'intérêt. Soit 1 "blanc" par chaque solution tampon avec:
 - 10 mL solution tampon
 - 90 mL eau distillée
- Pour chaque solution, noter l'absorbance des UV par pas de 10 à 20 nm de 400 à 700 nm.
- Tracer les spectres d'absorption.

Théorie: pour déterminer le pK_a du BBT avec les mesures d'absorbance.

Le bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acido-basique, jaune en milieu acide et bleu en milieu basique. Sa zone de virage est comprise entre pH = 6 et pH = 7,6.

HIn : forme acide et In^- forme basique du BBT dans



• Si $pH > pK_a \Rightarrow [In^-] \gg [HIn] \Rightarrow C \approx [In^-]$ avec C concentration en BBT
 $\Rightarrow$ d'après Beer-Lambert $A_b = \epsilon_b C / C^0$ (1)

• Si $pH < pK_a \Rightarrow [HIn] \gg [In^-] \Rightarrow C \approx [HIn] \Rightarrow A_a = \epsilon_a C / C^0$ (2)

• Si $pH = pK_a \approx pK_a$ (milieu neutre $\Rightarrow HIn$ et In^- coexistent)

$$A_n = \epsilon_a [HIn] + \epsilon_b [In^-]$$

$$= \epsilon_a \frac{C}{C^0} + (\epsilon_b - \epsilon_a) \frac{[In^-]}{C^0} \quad (3)$$

$\downarrow$ absorbance additive

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} A_a - A_b &= -l(E_b - E_a) [H^+] \\ A_b - A_c &= l(E_b - E_c) [H^+] \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{[H^+]}{LHbL} = \frac{A_a - A_b}{A_b - A_c}$$

$$\text{Or } pH = pK_a - \log \frac{[H^+]}{LHbL} \Rightarrow pK_a = pH - \log \frac{[H^+]}{LHbL} = pH - \log \frac{A_a - A_b}{A_b - A_c} = pK_a$$

Precisions : pour preparer les solutions tampons.

Matériel

- 3 béchers de 100 mL
- 1 pipette jaugée de 20 mL
- burette graduée
- pH mètre.

Reactifs

- Britton-Robinson (mélange acide)
- Sode NaOH

Protocole

- Dans chaque béchers (3) verser 20 mL de Britton-Robinson (prelever avec 1 pipette jaugée.)
- Mesurer le pH
- Préparer la burette avec la sode
- Ajouter la sode dans les béchers par étapes pH = 6,0, 8,0, 10,0.

↳ En faisant ces solutions tampons on obtient finalement les pH: 6,0, 7,97 et 10,0.

Mesures

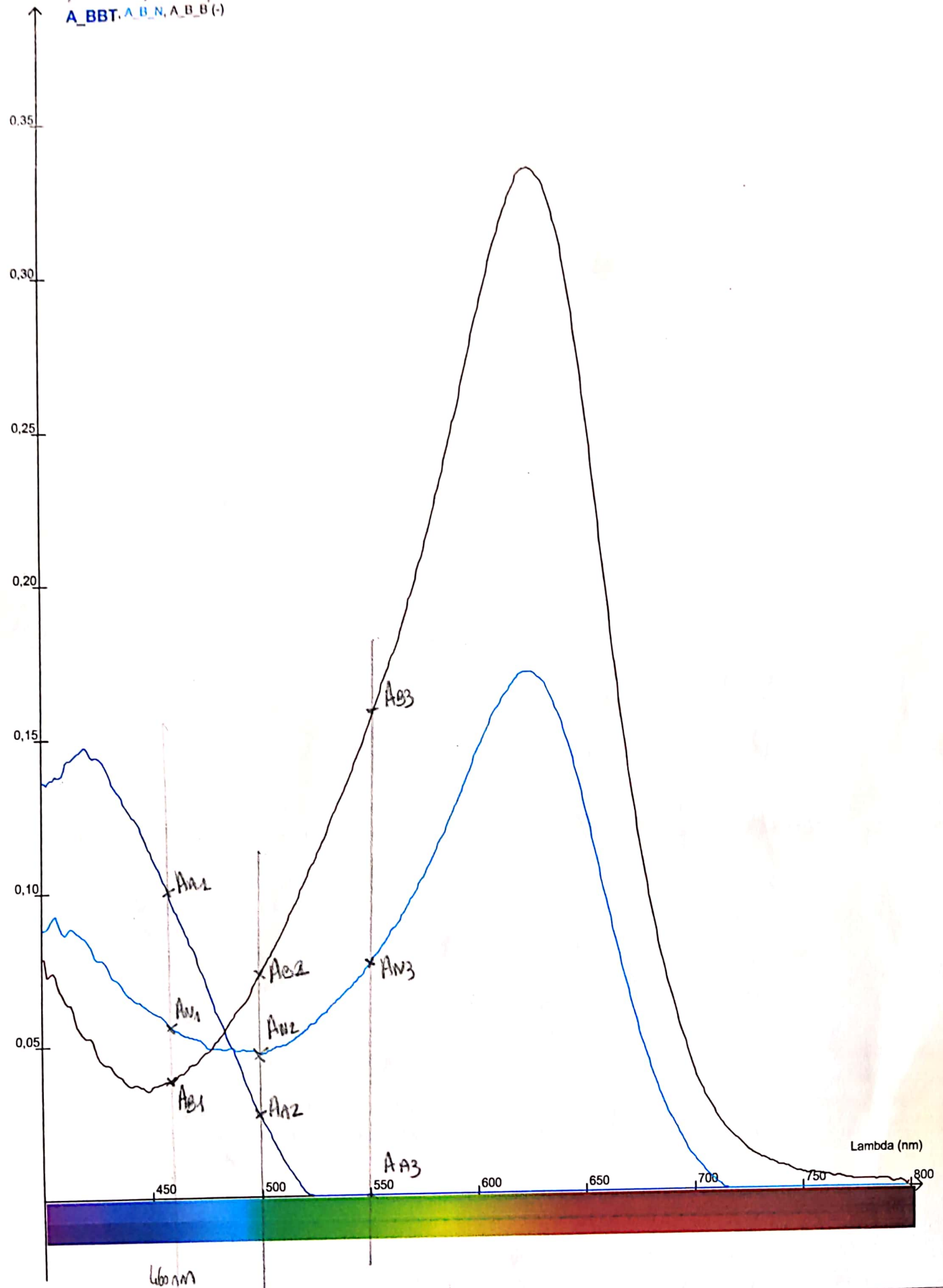
$$\begin{aligned} &\times \text{À } 460 \text{ nm on a} \\ &\left. \begin{aligned} - A_{a1} &= 0,034 \\ - A_{b1} &= 0,055 \\ - A_{c1} &= 0,039 \end{aligned} \right\} pK_{a1} = 7,97 - \log \left(\frac{0,055 - 0,034}{0,035 - 0,055} \right) = 7,58 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times \text{À } 500 \text{ nm on a} \\ &\left. \begin{aligned} - A_{a2} &= 0,026 \\ - A_{b2} &= 0,047 \\ - A_{c2} &= 0,074 \end{aligned} \right\} pK_{a2} = 8,01 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\times \text{À } 550 \text{ nm on a} \\ &\left. \begin{aligned} - A_{a3} &= 0 \\ - A_{b3} &= 0,076 \\ - A_{c3} &= 0,155 \end{aligned} \right\} pK_{a3} = 7,99 \end{aligned}$$

Le pK_a mesuré est donc la moyenne de ces pK_a : On obtient un pK_a de 7,86 (7,2 sur le vrai) (pK_a du flucon est de 7,2).

A_BBT, A_BN, A_BB(-)



jeudi 21 septembre 2023

TP: Dosage de l'acide acétique dans un vinaigre (pH-métrie, conductimétrie, colorimétrie)

Objectif: Doser le vinaigre (produit de la vie courante) pour vérifier son degré d'acidité (contrôle qualité)

Matériel:

- bœcher de 250 mL (NaOH (surtout))
- erlen de 150 mL (vinaigre)
- fiole jaugée de 100 mL
- pipette de 5 mL et 20 mL
- burette jaugée (avec potence)
- agitateur magnétique
- barreau aimanté
- bœcher de 500 mL haut (solution titrée)
- propipette
- électrodes (pH-métrie et conductimétrie)
- pH-mètre

Réactifs: → soude base forte

- NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)
- vinaigre d'alcool incolore 10 mL
- phénolphthaleïne
- eau déminéralisée

Principe:

Pour mesurer son degré d'acidité, on dose du vinaigre commercial par une solution de NaOH. L'acide majoritaire du vinaigre est l'acide acétique, d'où la réaction de dosage:



Protocole:

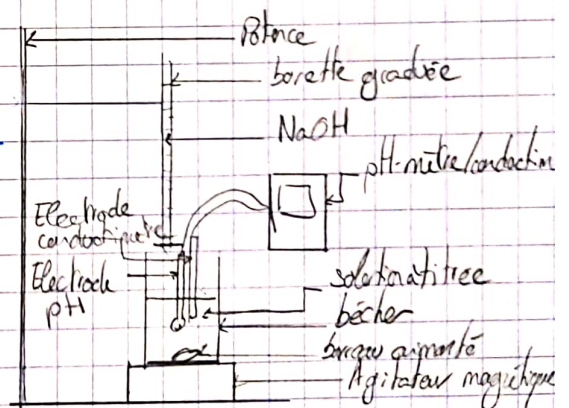
- ⇒ à diluer 10 fois
- Préparer la solution diluée de vinaigre
Verser du vinaigre dans erlen
 - Prélever 5 mL de vinaigre avec une pipette jaugée. Δ ne pas prélever dans la solution mère $\Rightarrow$ risque de pollution et transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL
 - Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au haut de la jauge (utilisation propipette pour précision)

- Préparer la burette graduée avec la soude
 Δ toujours rincer avec eau déminéralisée puis avec solution

- Dosage de l'acide acétique par colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie.

- Doser 20 mL de la solution diluée de vinaigre
- Prélever 20 mL avec une pipette jaugée et le mettre dans le bœcher.
 Δ Utiliser 1 bœcher assez large et haut et ajouter une quantité d'eau suffisante pour que les électrodes et la cellule soient immergées correctement
- Ajouter de la phénolphthaleïne pour la colorimétrie (goutte de vinaigre autour de l'équivalence)
- Ajouter barreau aimanté

Dispositif de montage:



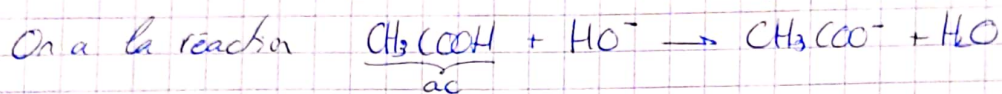
- Etalonner le pH-mètre
 - Avoir la solution étalon à 7 et non 4 car à l'équivalence on a une solution basique $\Rightarrow 10$
- Il n'est pas nécessaire d'étalonner la sonde du conductimètre car ce qui nous intéresse est le σ et nous les mesurons par σ . On aura les points dealiés et antéaliés.

→ Doser par palier de 1 mL pour qd on se rapproche de l'eq. de 0,5 mL on mesure pas à nouveau de 1 mL. Relier les valeurs de pH et σ .
 Pour σ , doser $\rightarrow$ mettre agitateur 3s $\rightarrow$ arrêter agitateur et relever σ car agitation fausse mesure σ .

Mesures: cf graph $\rightarrow$ il peut être intéressant de faire tracer sur papier et graphon pour faire comparer

Calculs: par vérifier l'acidité des 8% du vinaigre commercial.

Acidité 8% $\Rightarrow$ 8g de CH_3COOH dans 100g de vinaigre (du L $\Rightarrow$ sont densité 1)



On a mesuré $V_{\text{eq}} = 13,7 \text{ mL}$. A l'eq on a $n_{\text{ac}} = n_{\text{HO}^-}$

• Dans 20 mL dilués 20 fois

$$n_{\text{ac}} = C_{\text{HO}^-} \cdot V_{\text{HO}^-} = 0,1 \times 13,7 \cdot 10^{-3} = 13,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Or $m_{\text{ac}} = n_{\text{ac}} \times M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 13,7 \cdot 10^{-4} \times 60 = 8,22 \cdot 10^{-2} \text{ g}$

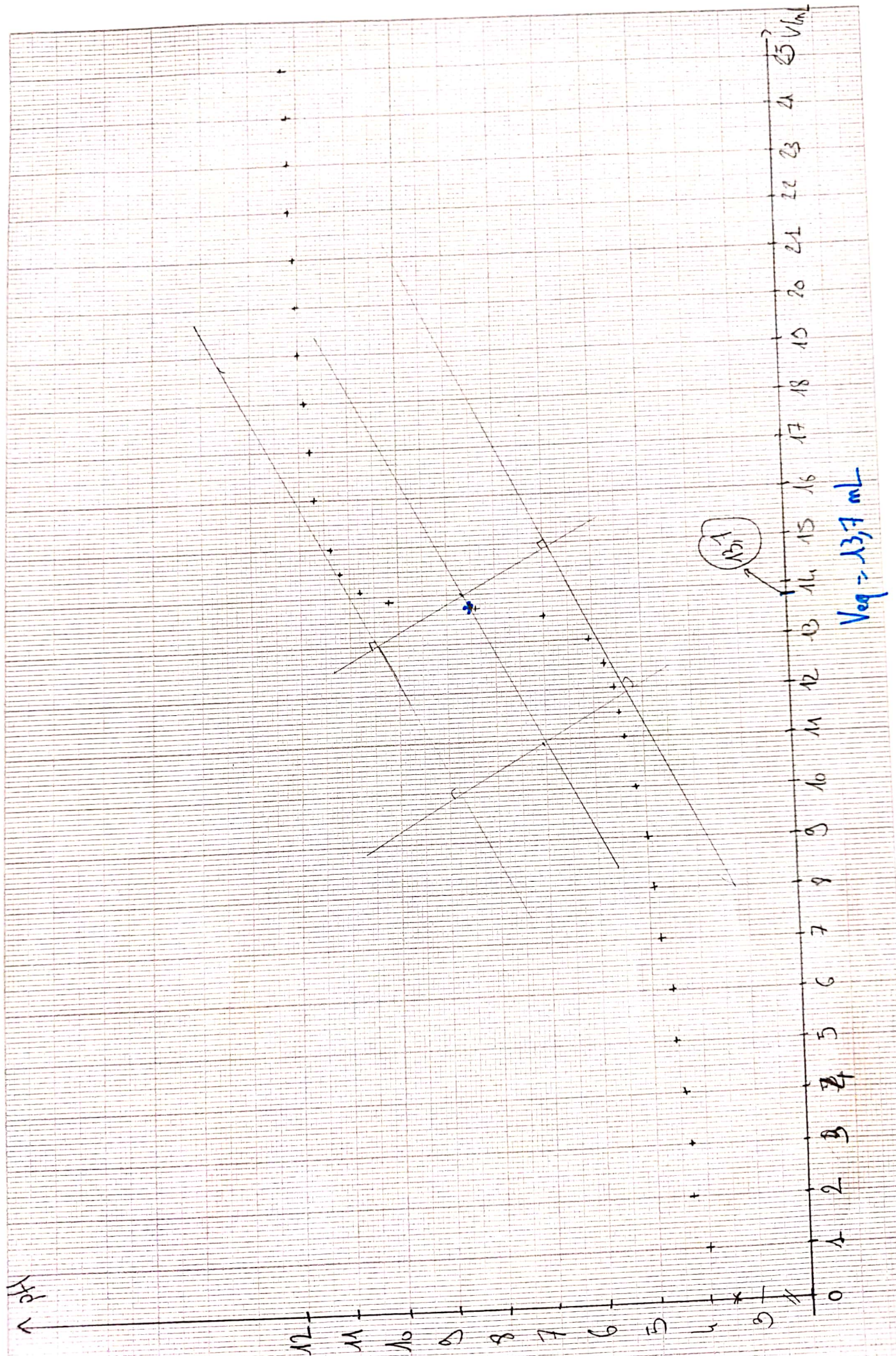
• Dans 100 mL dilués 20 fois

$$m_{\text{ac}}' = 8,22 \cdot 10^{-2} \times 5 = 4,11 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

• Dans 100 mL de vinaigre commercial

$$m_{\text{ac}}'' = 4,11 \times 20 = \boxed{8,22 \text{ g}} \Rightarrow 8,22\%$$

Incertitudes



II: Electrolyse de l'eau

L'électrolyse est une technique utilisant de l'énergie électrique pour réaliser une transformation chimique forcée. (thèse de la pile)

Objectif: Fonctionnement d'un électrolyseur

Matériel:

- Électrolyseur
- Générateur de tension continue
- Fil électrique
- Allumettes
- Balance
- 2 éprouvettes + support

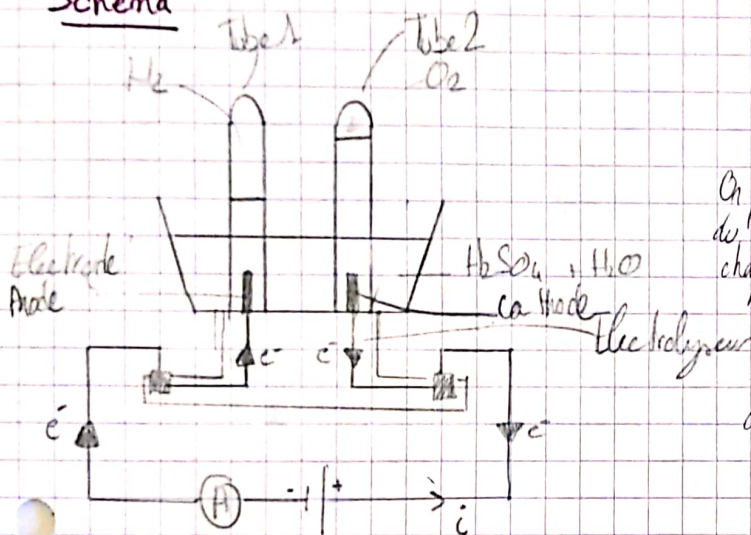
Réactifs

- H_2SO_4 [1 mol.L^{-1}]

à ajouter pour accélérer
réaction car l'eau
présence de H_3O^+

(-BBT)

Schéma



Protocole

- Remplir la coup d'un volume
suffisant de solution pour couvrir
les électrodes.

On peut mettre
du BBT dans
chaque éprouvette
par mettre
en évidence
la formation
de H^+ ou HO^-

- Régler la tension du générateur sur 12V
et observer formation gaz

Prévoir générateur à l'usage 1 tube
remplit de gaz

- Mesurer volume de gaz dans les
2 tubes

- Boucher tubes avant de les
sortir de la solution

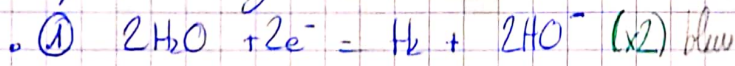
- Tester gaz tube 1 avec allumette
en flamme

- Tester tube 2 avec bécette
incandescente.

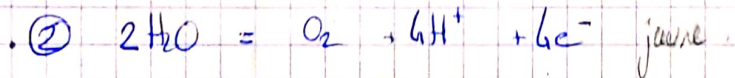
Théorie

→ Demi équations l'oxydo-réduction

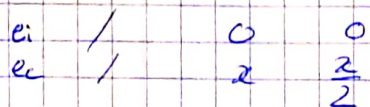
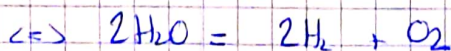
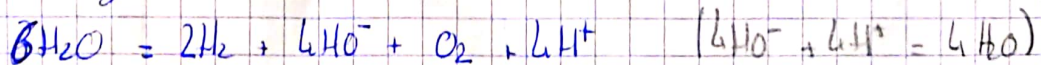
réduction
cathode



oxydation
anode



→ Équation d'oxydoreduction



⇒ On doit obtenir un volume dans le tube ①
2 fois supérieur au tube ②

Mesures

- On peut étudier la manip qualitativement ou quantitativement

* Qualitatif: Après électrolyse mesurer les volumes de H_2 et O_2

Vérifier qu'on a bien $V_{H_2} = 2V_{O_2}$

Si on a ajouté le BBT dans les éprouvettes on doit observer un changement de couleur.

① bleu et ② jaune.

basique car HO^- libérés

acide car H^+ libérés

On peut aussi verser les gaz dans les éprouvettes avec une allumette.

- allumée, on s'approche de l'éprouvette avec H_2 / $H_2 > 1 \Rightarrow$ s'échappe rapidement on doit entendre une détonation
- tout juste éteinte, en mettant l'allumette dans l'éprouvette la flamme se ravive.

$PO_2 > 1 \Rightarrow O_2$ sous air dans tube

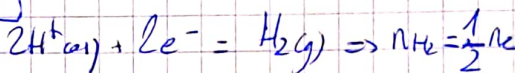
► Pour * Quantitatif: On veut retrouver les volumes de H_2 et O_2 produits lors de l'électrolyse en mesurant le courant.

avoir un Δt acceptable (~ 1 à 5 min)

ajuster V_{ext} : En effet, on a $Q = i \Delta t = n_e F$ avec $F = e \times N_A = 96500 \text{ C/mol}$

sur le générateur pour que l'électrolyse ne fasse rapidement de plus, pour H_2 on a

$$\Rightarrow \boxed{n_e = \frac{Q}{F}}$$



pour O_2 on a $n_{O_2} = \frac{1}{4} n_e$

Or on considère H_2 et O_2 comme des gaz parfaits $\Rightarrow PV = nRT$

$$\Rightarrow \boxed{V = \frac{RT}{P}} \text{ avec } R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$$

$$d = \frac{M}{V} \quad \text{or } PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{V} = \frac{n}{V} \frac{RT}{M} = \frac{\rho}{M} RT$$

$$M_{H_2} = 2 \text{ g/mol} \quad M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{H_2} < 1 \quad \rho_{O_2} > 1$$

Pendant la manip on a donc mis en ampère mètre en série pour mesurer i . Ainsi sur 2 min ($\Delta t = 120 \text{ s}$) on a $i = 0,63 \text{ A}$.

$$\text{Alors } n_e = \frac{0,63 \times 120}{96500} = 7,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{H_2} = 3,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{O_2} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow V_{H_2} = 9,55 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V_{O_2} = 4,77 \text{ mL}$$

On a bien $V_{H_2} \approx 2 \times V_{O_2}$

Rappel densité (d)

$$d = \frac{\rho}{\rho_{air}} \quad \text{Or si GP } PV = nRT$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \rho = \frac{nM}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$\Rightarrow \boxed{d = \frac{PM_i/RT}{PM_{air}/RT} = \frac{M_i}{M_{air}}}$$

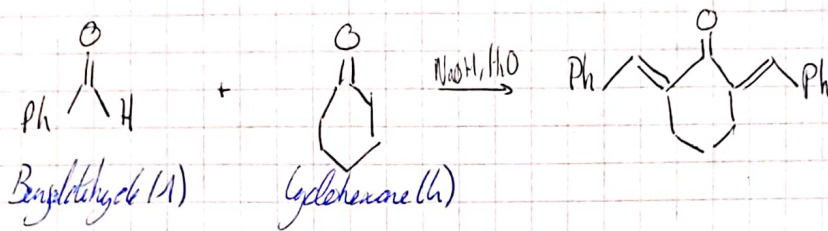
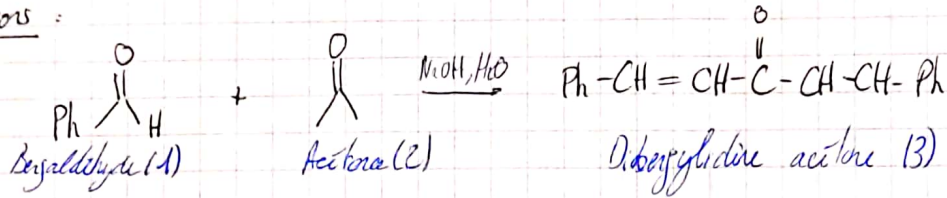
$$M_{H_2} = 2 \text{ g/mol} \quad M_{air} = 29 \text{ g/mol}$$

$\Rightarrow \rho_{H_2} < 1$ Océan que air
De m $\rho_{O_2} > 1$ Océan que air

TP: Synthèse d'un solide : la dibenzylacétone.

Objectifs : - Illustrer réactivité entre aldéhyde et cétone
 - Montrer que les carbones situés en position α de groupes carbonyles ont des acides.
 - Illustrer les mécanisme d'addition nucléophile et d'élimination.

Réactions :



Réactifs (et catalyseur).

→ Catalyseur : Soude caustique. Volume $V = 30 \text{ mL}$, $\rho = 0,79 \text{ g mL}^{-1} \Rightarrow m = 23,7 \text{ g}$
 Éthanol

→ Benzaldéhyde (1) : $V = 4 \text{ mL}$, $\rho = 1,06 \text{ g mL}^{-1} \Rightarrow m = 4,16 \text{ g}$ $M = 106,12 \text{ g mol}^{-1}$

→ Acétone (2) : $V = 1,5 \text{ mL}$, $\rho = 0,788 \text{ g mL}^{-1} \Rightarrow m = 1,182 \text{ g}$ $M = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$

→ Cyclohexanone (4) : $V = 25 \text{ mL}$, $\rho = 0,978 \text{ g mL}^{-1} \Rightarrow m = 24,45 \text{ g}$

$$\left. \begin{array}{l} m_{\text{catal}} + m_{\text{support}} = 21,019 \text{ g} \\ m_{\text{support}} = 20,16 \text{ g} \end{array} \right\} m_{\text{catal}} = 1,043 \text{ g}$$

$$n(\text{Acétone}) = \frac{m}{M} = \frac{1,182}{58,08} = 2,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{Benzaldéhyde}) = \frac{m}{M} = \frac{4,16}{106,12} = 3,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$M(\text{DBA}) = 234,29 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow m_{\text{the}}(\text{DBA}) = M \cdot n = 234,29 \times 2,11 \cdot 10^{-2} = 4,94 \text{ g}$$

$$T_f = 112^\circ\text{C} \text{ pour } 113^\circ\text{C}$$

$$\rho = \frac{4,94 - 1,043}{4,94} = 0,789$$

TP: Crista

$$m_p = 25,667 \text{ g}$$

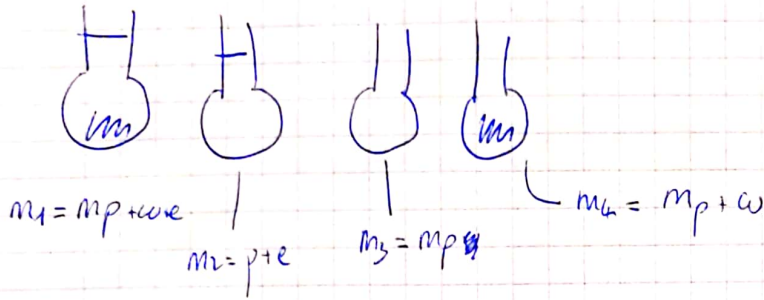
$$m_{p+e} = 81,288 \text{ g}$$

$$m_{p+w} = 31,435 \text{ g}$$

$$m_{p+w+e} = 86,607 \text{ g}$$

$$\rho_{eau} = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\rho_w = \frac{m_w}{V_w} = \frac{m_{p+w+e} - m_{p+e}}{m_{p+w} - m_p}$$



$$V_{eau \text{ tot}} \rightarrow m_2 - m_3$$

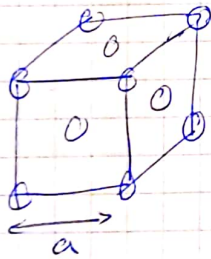
$$V_{eau \text{ qui surnage}} \rightarrow m_1 - m_4$$

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O chassée}} &= (m_2 - m_3) - (m_1 - m_4) \\ &= (m_2 - m_1 + m_4 - m_3) \end{aligned}$$

$$m_w = m_4 - m_3$$

$$\rightarrow \text{AN: } \rho_w = 8,888 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$(\rho_{eau} = 1 \text{ g/L})$$



$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$\text{nbre atomes / maille} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{masse de 4 atomes} = \frac{4M(\text{Cu})}{N_A}$$

$$\text{Volume } a^3 \text{ avec } a\sqrt{2} = 4r$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{4M(\text{Cu})}{N_A a^3}$$

$$\Rightarrow \left[r = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(\frac{4M(\text{Cu})}{N_A \cdot \rho} \right)^{1/3} \right]$$

$$\text{AN: } r = \frac{\sqrt{2}}{4} \times \left(\frac{4 \times 63,5}{6,02 \times 10^{23} \times 8,888 \times 10^6} \right)^{1/3} = 1,28 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Voici quelques exercices à chercher qui nous permettront d'être plus efficaces en séance de TP !

Exercice 1 :

Calculer la concentration en NaOH du Destop commercial.

$$\rho(\text{destop}) = 1,1 \text{ g/mL}$$

10% marquée en NaOH $\rightarrow$ 10g de NaOH dans 100g de Destop

$$\Rightarrow C(\text{NaOH}) = \rho(\text{destop}) \times \frac{10}{100} = 0,11 \text{ g/mL}$$

ch. 1 $\Rightarrow$ 10 mL dans 100 mL

Exercice 2 :

Calculer la concentration en éthanol d'une bouteille de vin

à 13,5% en volume $\rightarrow$ 13,5 mL de éthanol dans 100 mL

$$\rho(\text{éthanol}) = 0,79 \text{ g/mL} \rightarrow C = \rho \times \frac{13,5}{100} = 0,79 \times 1,35 = 0,107 \text{ g/mL}$$

Exercice 3 :

Calculer la concentration en acide éthanoïque d'une bouteille de vinaigre à 8% $\rightarrow$ 8g dans 100g

$$\rho(\text{vinaigre}) = 1 \text{ g/mL} \rightarrow C = \rho \times \frac{8}{100} = 1 \times 0,08 = 0,08 \text{ g/mL}$$

Exercice 4 :

Calculer la concentration en H_2O_2 d'une bouteille d'eau oxygénée

à 10 volumes. $\rightarrow$ dégage 10 L de O_2 / L de sol $\Rightarrow V_{\text{O}_2} = 10 \text{ L} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

Pour O_2 $PV = nRT \Rightarrow n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = 0,466 \text{ mol}$

Or $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 n(\text{O}_2) \Rightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,932 \text{ mol} \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,932 \text{ mol/L}^2$

Exercice 5 :

Calculer la concentration en hypochlorite ClO^- d'une bouteille

d'eau de Javel à 9,6% de chlore actif $\rightarrow$ 9,6g de Cl_2 pour 100g de sol

$$\rho(\text{eau de Javel}) = 1,158 \text{ g/mL}$$

$$\text{H}(\text{Cl}_2) = 70,9 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow n(\text{Cl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{9,6}{70,9} = 0,135 \text{ mol}$$

$$\text{H}(\text{ClO}^-) = 51,5 \text{ g/mol} \quad m(\text{ClO}^-) = n(\text{ClO}^-) \cdot \text{H}(\text{ClO}^-) = 6,95 \text{ g}$$

$$\Rightarrow [\text{ClO}^-] = \frac{m(\text{ClO}^-)}{100} \times \rho = \frac{6,95}{100} \times 1,158 = 0,080 \text{ g/mL}$$

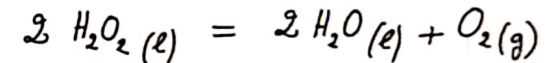
Définitions

Eau oxygénée à n volumes

Une eau oxygénée à n volumes peut dégager n litres de $\text{O}_2(\text{g})$ par litre de solution dans les conditions normales de T et de P

$$(T = 273,15 \text{ K})$$

$$P = 101,3 \text{ kPa}$$



$$\hookrightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 n(\text{O}_2)$$

Pourcentage de chlore actif

C'est la masse de $\text{Cl}_2(\text{g})$ nécessaire pour préparer 100 g de solution selon :

