

Contrôle TP - 13 et 20 Novembre

Q1 . Donner un schéma annoté d'une électrode au calomel saturé et exprimer son potentiel redox . Justifier son utilisation en tant qu'électrode de référence.

Q2. Indiquer la nature des solutions permettant d'étalonner un pH-mètre et un conductimètre .

Q3. Citer des méthodes permettant de contrôler la pureté d'un produit .

Q4. Donner une exemple d'instrument de verrerie *In* et *Ex*.

Q5. Indiquer les différentes étapes du lavage d'un solide .

Q6. Proposer un schéma légendé du montage à reflux , préciser l'intérêt de ce montage . Quelle est la température du mélange réactionnel lors de l'utilisation de ce montage ?

Q7. Rappeler le principe de la CCM. Décrire, succinctement, le protocole à suivre lors d'une CCM.

Q8. Indiquer comment déterminer le pK_a d'un couple acide-base AH/A^- à partir de la courbe $pH(V)$ obtenue lors du titrage de l'acide AH par une solution de soude ; justifier à partir de l'expression du pH en fonction de V .

Q9. Dans un bécher de 250 mL, on introduit $V_A = 10,0$ mL d'une solution aqueuse (A) d'acide oxalique $HOOC-COOH$ (de concentration molaire C_A inconnue), puis 90 mL d'eau distillée afin d'immerger les électrodes. On procède au titrage par une solution aqueuse de soude à $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit V le volume de soude versée.

La figure 1 donne l'allure de la courbe $pH = f(V)$ obtenue. Le saut de pH est repéré pour un volume versé $V = 9,7$ mL.

L'acide oxalique est un diacide : $pK_{a1} = 1,2$, $pK_{a2} = 4,2$

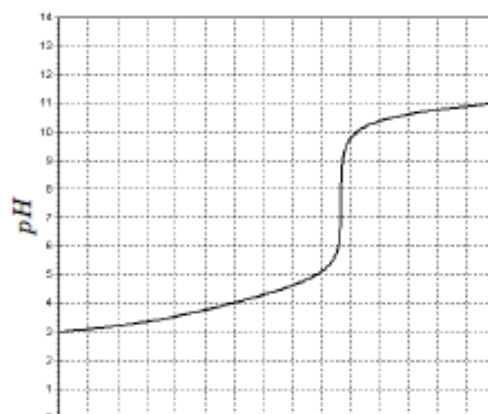
9a. Quelles électrodes doit-on choisir pour effectuer ce suivi pH -métrique ?

9b. Déterminer la valeur de la concentration molaire C_A de la solution (A) d'acide oxalique.

9c. Vérifier, à l'aide d'un calcul simple, la valeur du pH initial (à 0,1 unité près).

9d. Comment peut-on expliquer l'absence de point d'inflexion en début de titrage ?

Figure 1 : courbe $pH = f(V)$ pour le titrage de l'acide oxalique



Q10 . Les ions cyanure réagissent lentement en milieu aqueux basique désaéré . Afin de suivre la cinétique de cette réaction on prépare initialement à 50°C un volume $V = 1,0$ L d'une solution aqueuse de cyanure de potassium ($K^+(aq) + CN^-(aq)$) de concentration initiale $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu tamponné de $pH = 13,3$. On effectue un suivi de la concentration $C(t)$ en ions cyanure CN^- du mélange réactionnel en titrant à différents instants t_i un échantillon de volume $V' = 10,0$ mL du milieu réactionnel par une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$) de concentration $C_{Ag} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Chacun des titrages réalisés aux différents instants t_i est suivi par potentiométrie.

10a. Proposer un montage permettant de suivre le potentiel de la solution au cours du titrage, en expliquant succinctement le principe de la mesure.

10b. Écrire l'équation de la réaction support de titrage et déterminer sa constante thermodynamique d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.

Le volume équivalent mesuré pour l'une des courbes de titrages est de $V_{Ag,eq} = 9,62 \text{ mL}$.

10c. Le volume équivalent mesuré pour l'une des courbes de titrages est de $V_{Ag,eq} = 9,62 \text{ mL}$.

Déterminer la concentration en ions cyanure CN^- .

Exprimer puis évaluer le potentiel de la solution à l'équivalence.

10d. Indiquer une autre méthode physique que la potentiométrie qui aurait permis de suivre ce même titrage. En utilisant les données, expliquer comment la grandeur caractéristique associée à cette méthode physique aurait varié au cours du titrage et permis ainsi d'accéder à la concentration en ions cyanures CN^- dans l'échantillon prélevé.

Données :

Produit de solubilité de $\text{AgCN}_{(s)}$ $pK_s = 15,8$

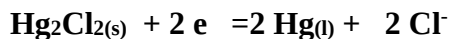
Potentiel standard $E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

Conductivités molaires ioniques

espèces	Ag^+	NO_3^-	K^+	CN^-
$\lambda^\circ \text{ mSm}^2\text{mol}^{-1}$	6,2	7,1	7,3	7,8

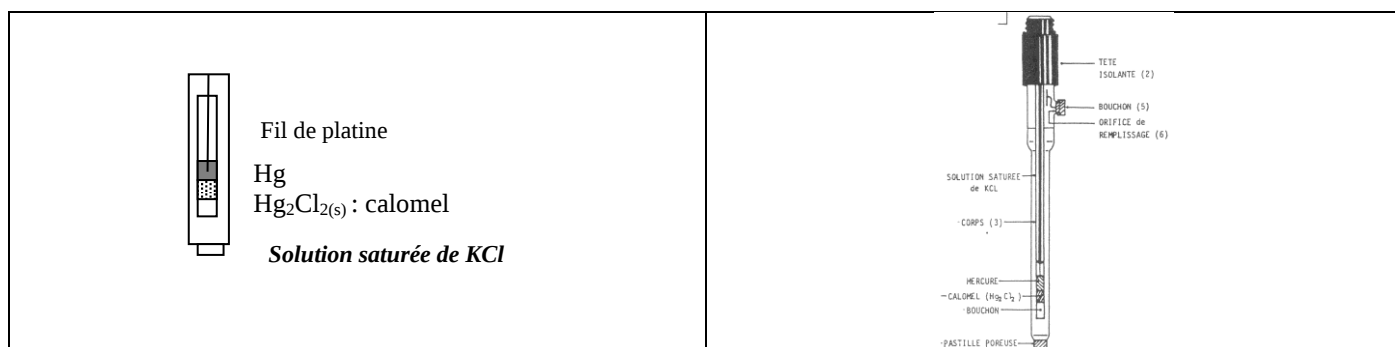
A 298 K $\ln 10 \frac{RT}{F} \approx 0,06$

Q1.(1,5 pt) L'ECS , électrode au calomel saturé est associée au couple redox $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ pour lequel la demi réaction électrochimique s'écrit :



Son potentiel est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]} \right)^2$$



Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est constant , indépendant des fluctuations de concentration des espèces en solution .

L'utilisation de l'ECS comme électrode de référence suppose alors l'invariance de la concentration en ions chlorure , c'est tout l'intérêt de la solution **saturée** en KCl

$E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$ dans les conditions de température de la salle

🌟 **Lorsque la solution contient des ions Ag^+ , il est impératif de placer l'électrode dans une allonge de protection .**

Q2. (1pt) Etalonnage du pH-mètre : 2 solutions tampon

Etalonnage du conductimètre : solution étalon de KCl

Q3. (1pt) Contrôle de la pureté d'un produit : CCM ou mesure du point de fusion (pour un solide !)

Q4. (1pt) Capacité exigible du programme : Distinguer les instruments de verrerie /et Ex.

Verrerie Ex : elle a été calibrée pour **écouler** (Pipettes)

Par exemple , pour une pipette jaugée à un trait , il reste une faible quantité de liquide à l'intérieur : cette quantité a été prévue , ne pas chercher à le faire descendre . Le volume vidé jusqu'à la dernière goutte correspond bien au volume imprimé sans cette petite quantité restante

Verrerie In : elle a été calibrée pour **contenir** (fiole jaugée , éprouvette graduée)

Q5. (1pt) Lavage d'un solide : à l'aide d'un montage de filtration sous vide sur Büchner

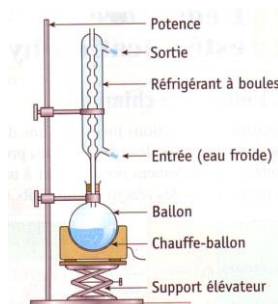
Contenu du programme :

Lavage d'un solide.	Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.
---------------------	---

L'ajout du solvant doit se faire en ayant pris soin de couper le vide

Q6 . (1,5pt) Chauffage à reflux

Montage : Les pièces essentielles sont : dispositif de chauffage et réfrigérant à boules avec circulation d'eau froide à contre courant



Intérêt : atteindre des températures élevées sans perte de matière par évaporation

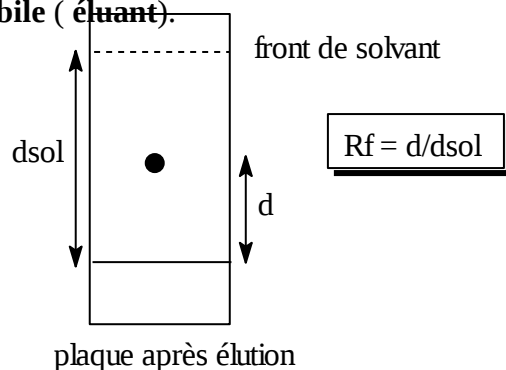
Température atteinte : température d'ébullition du solvant .

Q7. (2pt) CCM : Méthode analytique basée sur la **différence d'affinité des espèces chimiques vis-à-vis de 2 phases** : une **phase stationnaire** (silice) et une **phase mobile** (**éluant**).

Elle procède en trois phases principales :

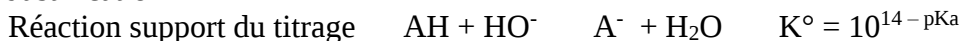
1. **dépôt** des échantillons
2. **Elution** et repérage de la ligne de front de l'éluant
3. **Révélation**

Une espèce est caractérisée par son **rapport frontal** R_f .



Q8. (1,5pt) Si l'acide AH est un acide faible , on observe $pK_a = pH (V_e / 2)$

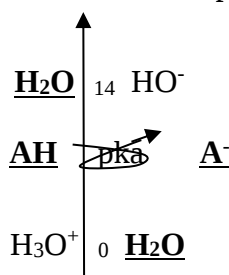
Justification



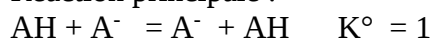
Dans le cas du titrage d'un échantillon de volume V_0 de la solution d'acide AH de concentration C_A , le bilan de matière après l'introduction d'un volume V de la solution de soude de concentration C est donné dans le tableau suivant :

	AH	HO^-	A^-
$V < V_e$	$C_A V_0 - CV$	-	CV
$V = V_e$	-	-	$CV_e = C_A V_0$
$V > V_e$	-	$C (V - V_e)$	$C_A V_0$

Pour $V < V_e$, la solution contenue dans le bécher est alors un mélange d'acide AH et de base conjuguée A^- . En adoptant la méthode usuelle permettant de calculer le pH on obtient :



Réaction principale :

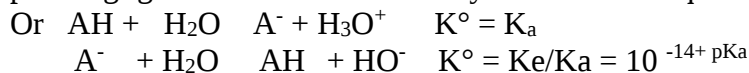


La réaction principale considérée ne modifie pas les quantités de matière , aussi les quantités inscrites dans le tableau ci-dessus sont aussi celles à l'équilibre et alors

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right) = pKa + \log\left(\frac{CV}{C_A V_0 - CV}\right)$$

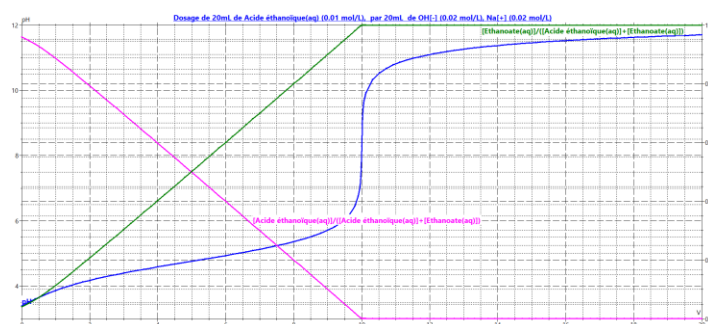
Pour $V = V_e/2$ $n(A^-) = CV_e/2$ et $n(AH) = C_A V_0 - CV_e/2 = CV_e - CV_e/2 = CV_e/2$
 $n(A^-) = n(AH)$ et par conséquent $pH(V_e/2) = pKa$

Remarque : Ceci n'est valable que si la réaction principale est bien la seule à considérer, c'est-à-dire si on peut négliger les réactions de solvolysse acide et basique devant elle.

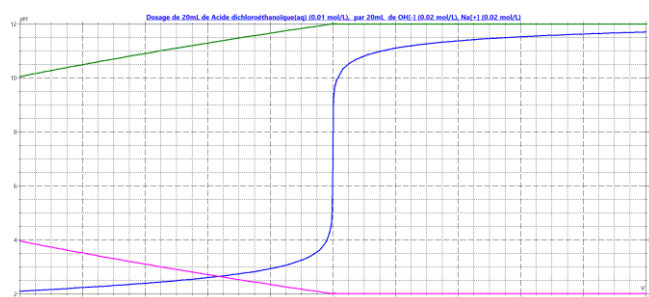


En première approximation, la réaction principale est validée si $K_a \ll K^o = 1$ et $K_e/K_a \ll K^o = 1$
 Plus le pKa de l'acide est faible est moins cette condition sera vérifiée et alors on n'aura plus $pKa = pH(V_e/2)$

$pKa = 4,8$



$pKa = 1,5$

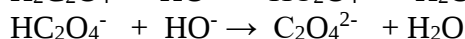
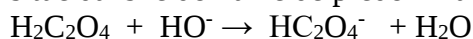


☞ Noter l'allure du début de la courbe : pas d'époint d'inflexion pour un comportement de type acide fort

Q9. Centrale PC, 2010

9a-(1pt) la mesure du pH nécessite une électrode de verre associée à une électrode de référence au calomel saturé (autre possibilité : électrode de verre combinée)

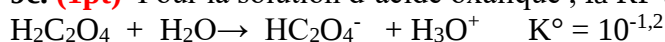
9b. (1,5pt) la courbe $pH(V)$ ne fait apparaître qu'une seule équivalence associée à $pH = 7,5$. Ce pH se situe dans le domaine de prédominance de $C_2O_4^{2-}$: les deux acidités ont été dosées simultanément selon



La relation à l'équivalence s'écrit donc $n(HO^-)_{0 \rightarrow V_e} = n(H_2C_2O_4) + n(HC_2O_4^-) = 2n(H_2C_2O_4)$

Soit $C_{HO} V_e = 2 C_A V_A$; $C_A = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

9c. (1pt) Pour la solution d'acide oxalique, la RP admet pour équation bilan :



Compte tenu de la valeur de la constante (pKa faible donc acide faible plutôt fortement dissocié) il est vain de faire l'hypothèse « RP peu avancée »)

D'où : $Ka = \frac{h^2}{C_0 - h}$

.....avec C_0 = concentration de l'acide oxalique dans le bécher avant tout ajout de soude, soit pour un

volume total de $(10+90 = 100 \text{ mL})$ $C_0 = \frac{9,7 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{10+90} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

On obtient $h = 9,55 \cdot 10^{-4}$ et $pH = 3,0$

$pH < 6,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable

$pH < pKa_2 - 1$: la deuxième acidité est bien négligeable

$pH = 3,0$

2d. (0,5pt) l'absence du point d'inflexion caractéristique d'un acide faible s'explique par une première acidité très forte .

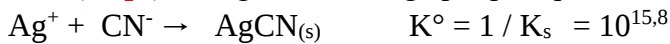
Q10 . CCINP , PC 2023

10a. (1,5pt) La mesure du potentiel de la solution consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode d'argent (électrode indicatrice ou électrode de mesure) et une électrode de référence .

Si on utilise l'ECS comme électrode de référence , il faudra la protéger .

La grandeur mesurée est $U = E_{Ag} - E_{ref}$

10b. (1,5pt) Il s'agit d'un dosage par précipitation selon



La réaction est bien quantitative , ce qui est la première condition pour une réaction de titrage .

10c. (1pt) La relation à l'équivalence s'écrit $n(Ag^+)_{0 \rightarrow v_e} = n_1(CN^-)$

D'où $n_1(CN^-) = 9,62 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ et $[CN^-] = 9,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Potentiel de la solution à l'équivalence . (1,5pt)

A l'équivalence , le système est constitué d'une solution aqueuse de K^+ et NO_3^- en présence du précipité $AgCN_{(s)}$.

La réaction principale à considérer est alors $AgCN_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$

Un bilan de matière à l'équilibre conduit à , $[Ag^+] = [CN^-]$ d'où $K_s = [Ag^+]^2$

$$E = E^o + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]}{c^o} \right) = E^o + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{K_s}}{c^o} \right) \quad \boxed{E = 0,326 \text{ V}}$$

Q10d. (1pt) Les données fournies suggèrent d'utiliser la conductimétrie , ce qui est envisageable compte tenu de la disparition d'ions à l'équivalence .

En se plaçant dans des conditions où on peut négliger la dilution (V_{tot} constant)

$$\text{Avant l'équivalence} \quad \sigma = cte + \frac{C_{Ag}V}{V_{tot}} (\lambda_{NO_3} - \lambda_{CN}) \quad \lambda_{NO_3} - \lambda_{CN} = -0,7$$

$$\text{Après l'équivalence} \quad \sigma = cte + \frac{C_{Ag}V}{V_{tot}} (\lambda_{NO_3} + \lambda_{Ag}) \quad \lambda_{NO_3} + \lambda_{Ag} = +13,3$$

D'où l'allure de la courbe :

