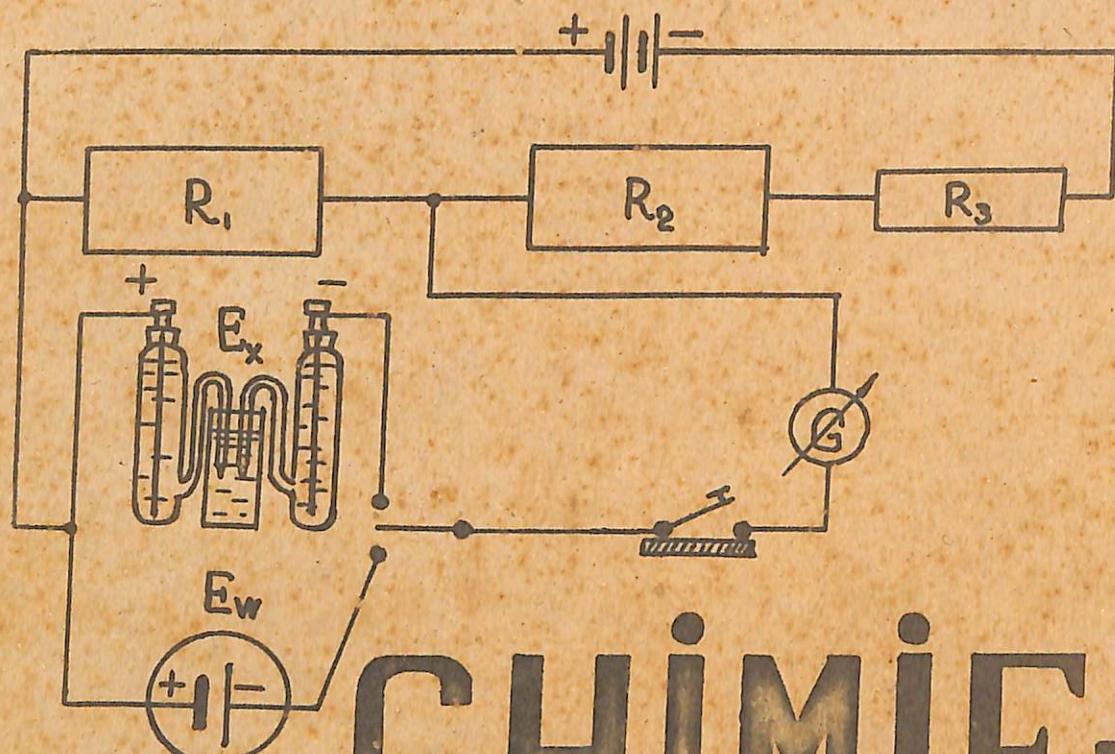


CENTRE AFRICAIN DES HYDROCARBURES ET DU TEXTILE



CHIMIE- PHYSIQUE

TPAUX PRATIQUES

BOUMERDES • ALGER • 1969

CENTRE AFRICAIN DES HYDROCARBURES ET DU TEXTILE

CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE ET CHIMIE

PHYSIQUE

CHIMIE PHYSIQUE

TRAVAUX PRATIQUES

A l'usage des étudiants de l'Institut troisième
année.

BARANOV V.

ZAITSEVA T.

LEBEDE V.

ZABOLOTNYI V.

Chapman L.

BOUMERDES (Alger) 1969

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| 1.- Règles de travail dans le laboratoire..... | I |
| 2.- Evaluation de l'erreur de mesure..... | I |
| 3.- Représentation des résultats de mesures à l'aide des tableaux et des graphiques..... | IV |
| 4.- Travail pratique N°1. Détermination de la masse moléculaire d'après V. Meyer..... | 1 |
| 5.- Travail pratique N° 2. Détermination de la masse moléculaire par la méthode cryoscopique..... | 7 |
| 6.- Travail pratique N° 3. Distillation d'un mélange de deux liquides miscibles et construction du diagramme "température d'ébullition-composition du mélange"..... | 13 |
| 7.- Travail pratique N° 4. Cinétique de la réaction de l'hydratation d'éthylacétate..... | 22 |
| 8.- Travail pratique N° 5. Etude de la vitesse de décomposition d'eau oxygénée par la méthode gazométrique..... | 29 |
| 9.- Travail pratique N°6. Détermination de la constante de vitesse de la réaction d'inversion du sucre de betterave..... | 36 |
| 10.- Travail pratique N°7. Utilisation de l'analogie hydraulique pour la cinétique des réactions chimiques..... | 41 |
| 11.- Travail pratique N°8. Mesure des forces électromotrices..... | 48 |
| 12.- Travail pratique N° 9. Mesure électrométrique du p H..... | 60 |
| 13.- Travail pratique N° 10. Titrage potentiométrique..... | 74 |
| 14.- Travail pratique N° 11, Conductivité des solutions d'électrolytes..... | 76 |
| 15.- Travail pratique N° 12. Détermination des constantes d'ionisation..... | 81 |
| 16.- Travail pratique N° 13. Chaleur d'évaporation d'un liquide..... | 84 |
| 17.- Travail pratique N° 14 Calorimètre..... | 86 |

REGLES DE TRAVAIL DANS LE LABORATOIRE.

L'exécution des travaux pratiques dans les laboratoires de chimie physique est liée avec l'utilisation des appareil-lages complexes et des appareils de mesure modernes.

Pour les faire avec succès il faut prendre en considération certaines conditions :

- a) avant tout, chaque étudiants doit prendre connaissance du travail, qu'il effectuera;
- b) Participer à un colloque concernant les parties théorique et pratique de ce travail.

On compose le schéma de l'appareil expérimental, puis on vérifie le montage.

Etant convaincu que le montage est fait correctement on se met au travail de laboratoire. Pour obtenir les résultats précis il est nécessaire de suivre avec soin les indications données pour les travaux de laboratoire.

Il faut écrire les résultats des mesures et des calculs dans un cahier en indiquant l'erreur de mesure ($\pm \Delta x$).

Il est interdit d'écrire au brouillon. Après la fin du travail on donne sa description brève. On fait un tableau des résultats et enfin, on écrit l'équation qui a été utilisée pour calculer les données expérimentales.

Tous les appareils qui sont été utilisés pour l'expérience doivent être dessinés. Les dessins doivent être corrects et faits avec soin. S'il y a une correction de chiffres il faut les biffer soigneusement et inscrire au dessus les chiffres corrects. Il est catégoriquement interdit de raturer les chiffres des résultats des expériences.

Il est recommandé de faire tous les calculs avec la table des logarithmes ou avec la règle à calculer.

Il est nécessaire de représenter les résultats obtenus par des graphiques. Il faut aussi trouver l'erreur relative de mesure.

Le travail exécuté doit être examiné et signé par le professeur.

EVALUTION DE L'ERREUR DE MESURE.

On divise toutes les erreurs qui ont lieu dans les travaux de laboratoire en erreurs systématiques et en erreurs accidentelles.

Les erreurs systématiques sont conditionnées :

- a) par l'incorrection des appareils de mesure
- b) par les défauts de la méthode de mesure
- c) par l'influence permanente des actions extérieures.

Ces erreurs se répètent systématiquement c'est pourquoi, on peut les prendre en considération tenant compte des corrections des erreurs des appareils en vérifiant périodiquement d'après les étalons des poids, des thermomètres, des burettes etc.

Les erreurs accidentuelles dépendent des conditions de l'expérience. Elles sont déterminées par les traits individuels de l'expérimentateur. Ces erreurs sont habituellement petites. En général les erreurs de mesure sont inévitables à cause de l'absence des appareils de mesure parfaits; de l'imperfection des sens de l'expérimentateur et de l'inconstance des conditions extérieures (humidité atmosphérique, la pression etc.).

Les erreurs absolues et relatives peuvent être trouvées de la manière suivante.

On calcule la valeur moyenne arithmétique " \bar{a} " soi-disant la valeur "vraie" qui se trouve la plus proche de la valeur réelle de mesure à partir du rapport suivant.

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{n} \quad (1)$$

où a_i - valeur de mesure séparée
 n - nombre de mesures.

Il est nécessaire d'éliminer pendant la vérification les valeurs de mesure qui se distinguent beaucoup des autres si des dernières sont obtenues à la violation temporaire des conditions de l'expérience;

L'erreur absolue de la mesure ($\pm \Delta$) est un module de différence entre la valeur "vraie" (ou la valeur moyenne arithmétique " \bar{a} ") et le résultat de la mesure séparée de cette valeur.

$$\Delta_1 = \bar{a} - a_1$$

$$\Delta_2 = \bar{a} - a_2$$

$$\Delta_n = \bar{a} - a_n$$

On détermine l'erreur moyenne absolue des mesures $\Delta \bar{a}$ à partir du rapport de la somme des valeurs absolues (sans considérer les signes) des modules au nombre de toutes les mesures n :

$$\Delta \bar{a} = \frac{\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \dots + \Delta_n}{n} \quad (2)$$

A l'aide de la valeur \bar{a} on détermine l'intervalle dans lequel se trouve la grandeur "vraie" de la valeur mesurée : de $(\bar{a} - \Delta a)$ à $(\bar{a} + \Delta a)$ qu'on indique par l'égalité :

$$a = \bar{a} + \Delta \bar{a} \quad (3)$$

L'erreur relative de mesure est le rapport de l'erreur moyenne absolue à la signification moyenne de la valeur mesurée multipliée par cent (100)

$$\epsilon = \frac{\Delta \bar{a} \cdot 100}{\bar{a}} \quad (4)$$

Dans les conditions des travaux de laboratoire on admet une erreur relative dans les limites de 3 à 5%.

L'erreur moyenne quadratique peut être déterminée (par exemple pendant la pesage) par la méthode suivante :

D'après la formule (1) on trouve la valeur arithmétique " \bar{a} " à partir de la différence Δ entre la valeur \bar{a} et le résultat des pesages séparés a_1, a_2, \dots, a_n et puis on trouve l'erreur moyenne quadratique $\Delta \bar{a}$ d'après l'équation suivante :

$$\Delta \bar{a} = \pm \sqrt{\frac{(\bar{a} - a_1)^2 + (\bar{a} - a_2)^2 + \dots + (\bar{a} - a_n)^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (5)$$

Alors

$$a = \bar{a} \pm \Delta \bar{a}.$$

EXEMPLE : On obtient 5 valeurs séparées de l'indice de réfraction de l'eau 1,3325; 1,3322; 1,330; 1,3327; 1,3331.

Il faut trouver l'erreur relative de la grandeur moyenne de l'indice de réfraction.

Faisons le tableau :

| NN° d'ordre | Valeurs séparée, a_i | Déviation de la va- leur moyenne arithmé- tique (Δ) |
|--|---------------------------|--|
| 1 | 1,3325 | - 0,0002 $\Delta_1 = \bar{a} - a_1$ |
| 2 | 1,3322 | - 0,0005 |
| 3 | 1,3330 | - 0,0003 |
| 4 | 1,3327 | - 0,0000 |
| 5 | 1,3331 | - 0,0004 |
| La valeur moyenne arith- métique | 1,3327 | L'erreur moyenne absolue de mesure |
| | | $\frac{\sum \Delta_i}{n} = 0,00028$ |

Puis on trouve l'erreur relative de mesure

$$\Sigma_1 = \frac{\Delta \bar{a} \cdot 100}{\bar{a}} = \frac{0,00028 \cdot 100}{1,3327} = 0,021 \%$$

Alors, l'indice de réfraction est égal à

$$a = \bar{a} + \Delta \bar{a} = 1,3327 + 0,00028.$$

REPRESENTATION DES RESULTATS DE MESURES A L'AIDE DES TABLEAUX ET DES GRAPHIQUES.

En règle générale, on représente les valeurs expérimentales à l'aide de tableau, de graphiques et des équations.

Composition des tableaux. Toutes les mesures contiennent au moins deux grandeurs variables dont l'une est considérée comme une valeur variable indépendante de l'argument "x" (dans l'expérience on la choisit d'avance) tandis qu'une autre est la valeur dépendante ou fonction (y , z etc).

Dans le tableau l'argument et les fonctions doivent être sur la même ligne, chaque valeur dans sa colonne. La colonne doit avoir son titre indiquant, le nom de la valeur et l'unité de mesure.

Le temps, la température, la pression, la concentration etc. sont des variables indépendantes. En composant les tableaux on range les grandeurs numériques des variables indépendantes et leurs fonctions correspondantes dans l'ordre d'accroissement ou de diminution.

On inscrit dans le tableau que les valeurs arrondies des chiffres obtenus pendant l'expérience.

Interpolation. Les valeurs intermédiaires des fonction "y" correspondant aux valeurs déterminées de la variable indépendante X dans les limites du tableau donné peuvent être trouvées par le calcul ou à partir du graphique.

Quand la fonction "y" change entre deux valeurs voisines "x" d'une manière linéaire on peut utiliser la méthode des parties proportionnelles pour faire l'interpolation.

La fonction y correspondant à la valeur donnée de la variable indépendante "x" qui se trouve entre les valeurs x_1, y_1 et x_2, y_2 peut être calculée d'après l'équation :

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot (x - x_1)$$

Dans le cas général la méthode graphique est plus sûre.

En utilisant les données expérimentales on trace la courbe $y = f(x)$

Ayant la courbe on peut trouver facilement la grandeur "y" correspondant à n'importe quelle grandeur de "x".

Extrapolation. La détermination de la valeur "y" correspondant à une certaine valeur "x" qui se trouve en dehors des données expérimentales peut être réalisée graphiquement ou à l'aide de méthodes spéciales.

La précision de cette méthode est très petite, en particulier si l'intervalle de l'extrapolation est très grand. Dans ce cas on emploie la méthode écrit sur la page.

Construction des graphiques. La représentation graphique des données expérimentales facilite la comparaison des valeurs, permet de déterminer facilement des maximum et de minimum des points de courbures, des périodicités et autres propriétés importantes du phénomène chimique.

Ces propriétés sont manifesté moins précisément dans les tableaux.

Enfin, les graphiques permettent d'exécuter la différenciation et l'intégration graphique sans savoir la forme mathématique de la dépendance présentée.

La construction des graphiques exige l'observation de quelques règles principales :

- a. Habituellement la valeur variable indépendante "x" est placée en ordonnée et sa fonction "y" en abscisse.
- b. Il est nécessaire de choisir les échelles de manière que les coordonnées de n'importe quel point puissent être déterminées vite et facilement.

En utilisant le papier quadrillé millimétré où la distance entre deux lignes voisines est divisée en 10 parties régulières, il est commode de choisir l'échelle dans laquelle cette distance correspond à 1, 2, 4 ou 5 unités.

L'échelle qui ne permet pas de lire le graphique sans difficulté ne peut pas être considérée comme valable.

Les exemples du choix correct et incorrect de l'échelle sont présentés sur les graphiques 1 a et 1b.

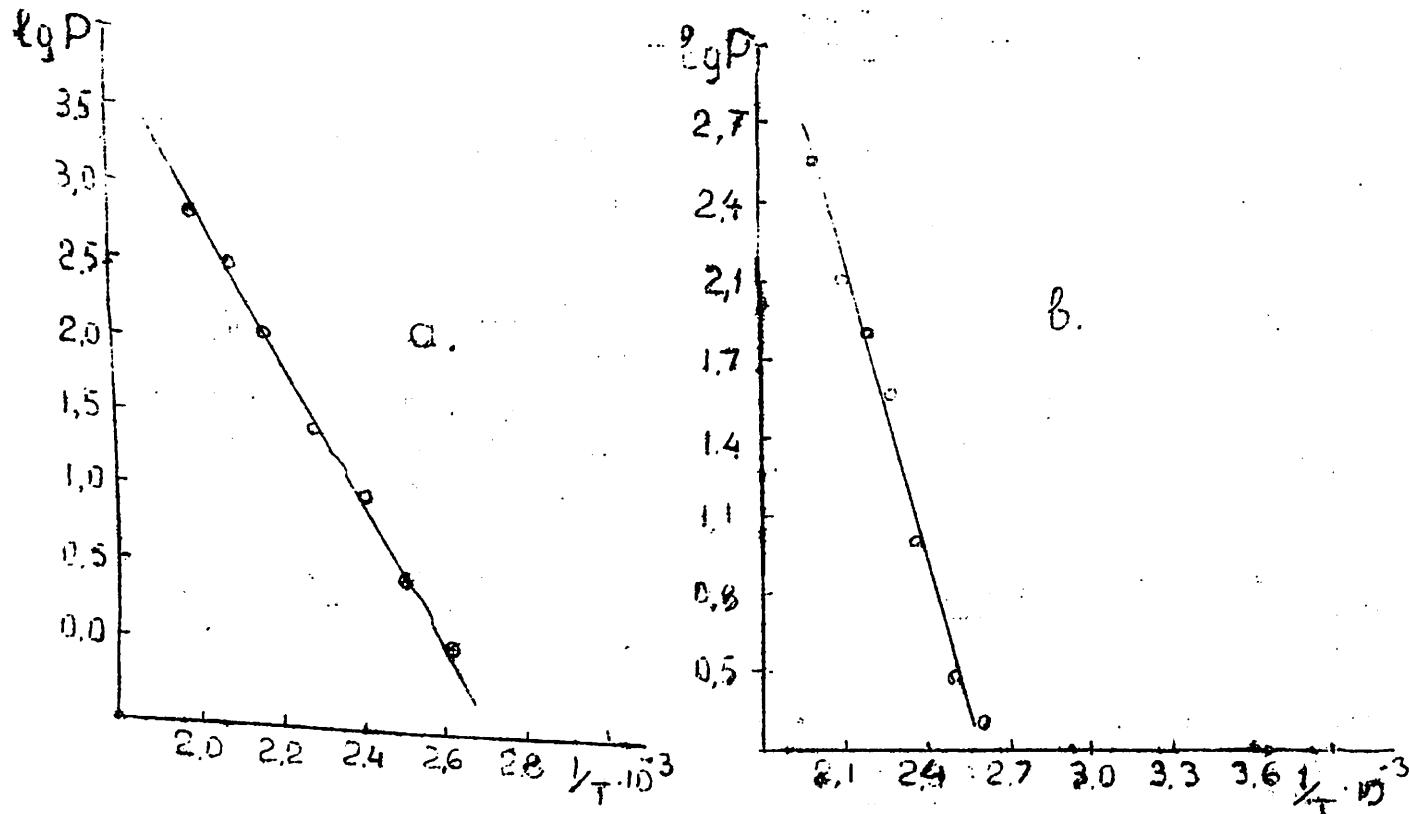


Fig 1. Dépendance du logarithme de la pression de vapeur saturée de la température inverse. (a-correct, b-incorrect).

Pour la commodité de l'utilisation du graphique il est nécessaire d'indiquer sur les axes des coordonnées leurs noms et leurs dimensions.

c. En choisissant l'échelle on n'a aucun besoin de commencer toujours par la grandeur "zéro" si celle-là n'est pas provoquée par les considérations spéciales (extrapolation etc).

d. Quand le graphique a pour but la détermination des dérivés ou des coefficients de l'équation exprimant cette courbe ou à extrapolation de la dépendance obtenu en dehors des limites de mesure, il faut choisir une telle dépendance fonctionnelle qui donne une ligne droite sur le graphique (par exemple, fig 1a).

e. S'il faut souligner les singularités caractéristiques en variation de la fonction (présence du maximum ou du minimum du point de courbure etc) il est nécessaire d'augmenter l'échelle de la fonction "y" et de diminuer l'échelle de la variable indépendante "x".

Par exemple, le maximum de la conductivité spécifique sur la courbe de la fig 2 a est exprimé le plus précisément, si l'on prend l'axe des ordonnées plus étendu.

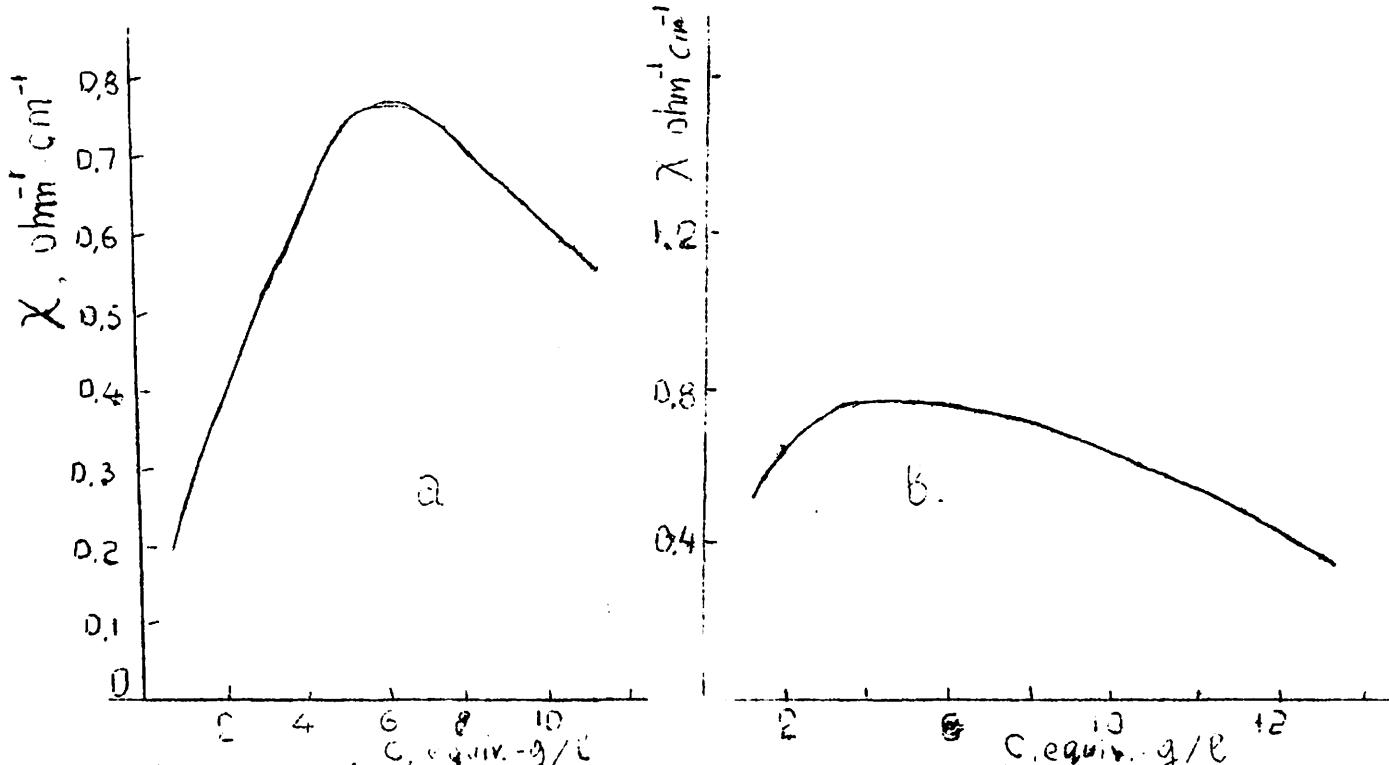


Fig. 2. Dépendance de la conductivité spécifique de la concentration (a - correct; b - incorrect).

Tracage d'une courbe à travers les points portés :

- a). La courbe doit être continu avec un petit nombre de courbures.
- b). La courbe doit passer le plus près possible de tous les points portés sur le graphique, mais elle ne doit pas passer obligatoirement à travers tous les points en particulier, à travers ceux qui sont obtenus avec incorrectement.
- c). Habituellement la courbe ne doit pas avoir les ruptures au autres particularités inexplicables.
- d). Si la courbe est destinée pour la définition précise des valeurs correspondantes à "x" et à "y" ou pour la définition correcte de dérivées la courbe doit être représentée par une ligne mince.
- e). On trace les normales à la courbe quelconque en utilisant la méthode du miroir ou la méthode du tube capillaire.

Construction des tangentes. On peut construire la tangente dans un point Q de la courbe PR à l'aide d'un miroir plat AB. On place celui-ci à travers la courbe et en le tournant au tour du point Q, il faut que la réflexion de la courbe soit continue.

Après avoir marqué la position du miroir on obtient la direction de la normale.

En traçant une perpendiculaire à la normale à travers Q on obtient la tangente à chercher.

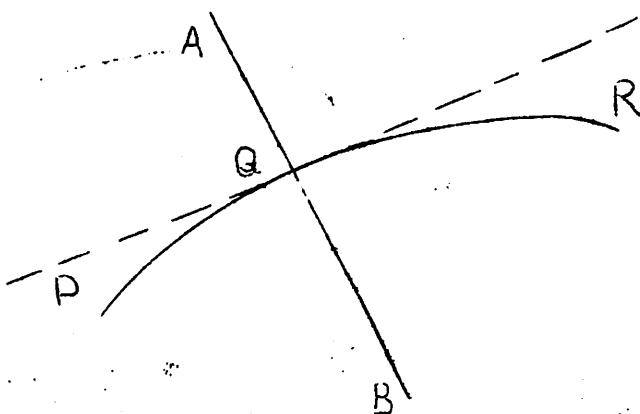


Fig 3. Construction d'une tangente à l'aide d'un miroir.

TRAVAIL PRATIQUE N° 1.

DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE D'UNE SUBSTANCE D'APRES LA METHODE DE V. MEYER.

Cette méthode est basée sur l'usage de l'équation de l'état des gaz parfaits pour les substances ayant la température d'ébullition assez basse et la pression considérable de la vapeur à la température ordinaire (acétone, chloroforme, éther).

L'équation de l'état d'un gaz parfait pour "n" molécule-grammes de la substance est :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

où V - le volume d'un gaz sous pression P à la température $T^{\circ} K$.

Si "g" est la masse de ce gaz et "M" masse moléculaire donc

$$n = \frac{g}{M} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (2)$$

Selon (1) et (2)

$$P \cdot V = \frac{g}{M} \cdot R \cdot T \dots \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

En résolvant (3) par rapport à la masse moléculaire M , on obtient

$$M = \frac{g \cdot R \cdot T}{P \cdot V} \dots \dots \dots \dots \dots \quad (4)$$

Alors, le problème pratique peut être résolu facilement par la mesure du volume occupé par la quantité bien pesée de la substance d'essai à l'état gazeux à la température et sous pression bien déterminées.

Il existe une série de méthodes permettant de résoudre le problème donné. Parmi eux la méthode de V. Meyer a obtenu le plus large usage, grâce à la simplicité de l'appareil et des manipulations.

On recourt à cette méthode dans le cas de la détermination de la masse moléculaire des substances liquides et solides chimiquement stables au cours d'un chauffage jusqu'à la température dépassant celle d'ébullition.

L'idée de la méthode est la suivante : on prend une petite quantité bien pesée d'une substance et on la chauffe dans un appareil jusqu'à la température, dépassant celle d'ébullition au moins de 20°C . Les vapeurs de la substance d'essai font déplacer de l'appareil dans le tube édiométrique un volume égal d'air.

Ce volume est déterminé à la température ordinaire t et sous pression P qui peut être calculée (comme c'est indiqué ci-dessous).

La particularité de la méthode de Meyer consiste à mesurer le volume de l'air expulsé de l'appareil par les vapeurs, égal au volume de la vapeur de la substance d'essai.

Pour cette raison, on peut mesurer le volume à la température et sous pression ordinaire ce qui représente un grand avantage technique.

L'appareil de Meyer (fig. 1), est composé d'une ampoule en verre A , placée dans un récipient "B" cylindrique en verre ou en métal.

Ce cylindre est un bain de vapeur. On verse au fond de ce dernier du liquide chauffé jusqu'à la température d'ébullition.

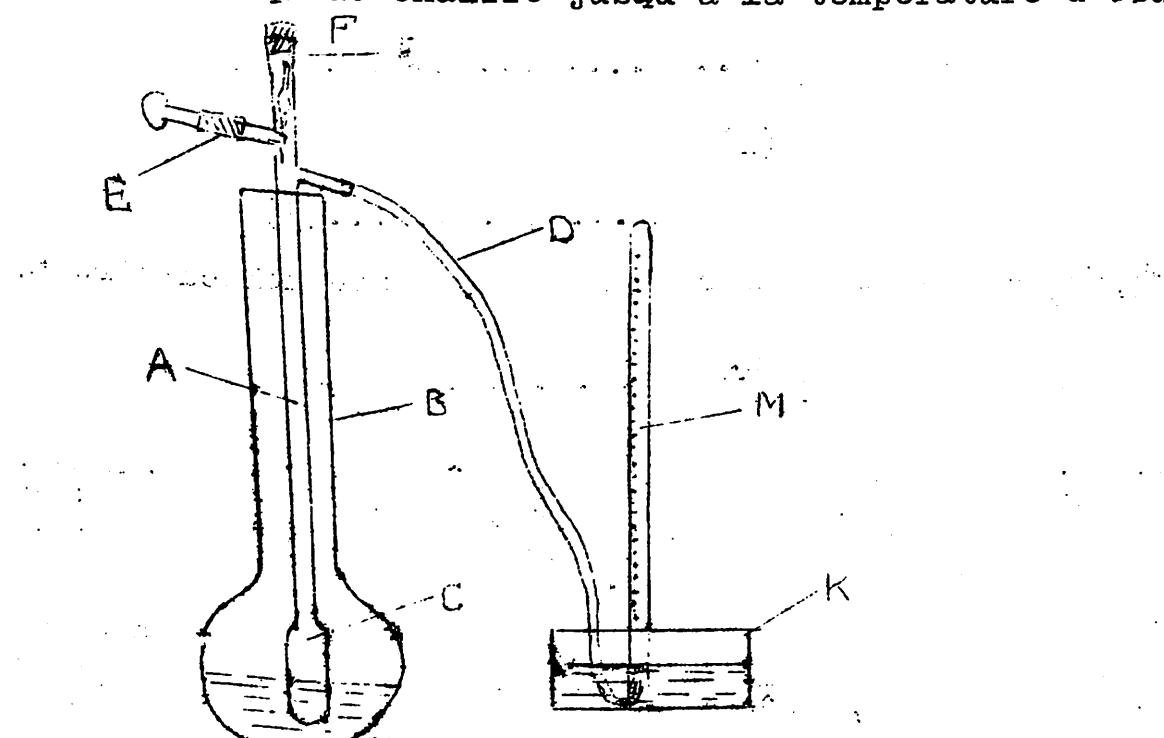


fig 1. Appareil de Meyer.

La partie inférieure de l'ampoule "A" possède un élargissement cylindrique "C" et la partie extérieure est munie d'un tube à dégagement "D" pour le passage de l'air; d'un adaptateur E introduisant l'ampoule contenant la substance d'essai, d'une ouverture "F" fermée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. Le tube à dégagement "D" est lié au tube audiométrique "M" rempli d'eau et plongé dans le vase "K" contenant de l'eau.

Si le point d'ébullition de la substance d'essai ne dépasse pas 80°C, on verse de l'eau dans le cylindre "B". Si la substance d'essai bout à la température plus élevée, on introduit la substance bouillante à la température plus haute, par exemple: aniline, glycérol, etc.

Pour obtenir les meilleurs résultats, toutes les opérations doivent se faire dans l'ordre suivant :

- 1) On place dans le cylindre "B" une telle quantité d'eau, pour que la partie "C" de l'ampoule "A" soit au-dessus de quelques centimètres de la surface de l'eau.
- 2) On branche le réchauffement et on le place sous le cylindre "B".
- 3) On sèche soigneusement le tube "A".
- 4) On pèse une petite ampoule, ensuite on la remplit de la substance d'essai ($0,02 \pm 0,1$ g); on la soude et on la pèse encore une fois. La différence des pesées donne la masse de la substance placée dans l'ampoule. La pesée doit se faire avec une balance analytique.

Un bout de l'ampoule doit être long et fin pour qu'il puisse se casser facilement, et l'autre doit être court pour qu'on puisse fermer facilement l'ouverture "F" par un bouchon, quand l'ampoule sera placée dans la partie extérieure de l'appareil "A".

5.- Après avoir pesé l'ampoule contenant la substance d'essai, on dispose horizontalement le tube "A" en plaçant dans sa partie extérieure cette ampoule avec la substance.

Ensuite on tourne le tube "A" dans la position verticale et on la fixe à l'intérieur du cylindre "B" à l'aide d'un fixateur. L'ampoule avec la substance d'essai est tenue par l'adaptateur "E"; l'ouverture "F" doit être bien fermée d'un bouchon en caoutchouc et on vérifie l'hermétisation de l'appareil.

Ensuite, on remplit le tube audiométrique "M" d'eau, on le renverse dans le vase "K" contenant de l'eau ($1/3$ du volume).

Le tube audiométrique doit être rempli d'eau prise à la température ordinaire et ne pas contenir des bulles d'air.

Après cela, on plonge dans le vase "K" le bout du tube à dégagement.

À mesure qu'on chauffe le tube "A" l'air dans ce dernier se dilate et se dégage en bulles par le tube à dégagement.

Une fois le tube "A" rechauffé jusqu'à la température d'ébullition de l'eau et les bulles de l'air cessent de se dégager on place le bout du tube à dégagement sous l'ouverture du tube édiométrique.

Ensuite on tire légèrement le tube en verre E ce qui fait tomber l'ampoule au fond du tube A et la fait cesser.

La substance d'essai se transforme en vapeur. Les vapeurs de la substance donnée font dégager du tube "A" le volume équivalent de l'air qui s'accumule dans le tube édiométrique.

On remarque la température t de l'air, la pression atmosphérique " P_A ", la différence des niveaux de l'eau dans le vase "K" et dans le tube édiométrique et enfin la pression de la vapeur d'eau " P_b " à la température t .

La température t est mesurée à l'aide d'un thermomètre placé près du tube édiométrique, la pression atmosphérique est déterminée à l'aide d'un baromètre; la différence des niveaux est mesurée par une règle millimétrique; la pression " P_b " est prise dans un tableau des valeurs physico-chimiques.

La pression de l'air dans le tube édiométrique est égale à :

$$P = P_A - P_b - \frac{h}{13,6} \quad (5)$$

où

P_A - pression atmosphérique ;

P_b - pression de la vapeur d'eau

$d = 13,6 \text{ g/cm}^3$ - masse volumique du mercure

h (cm) - différence des niveaux de l'eau dans le vase "K" et le tube "M".

En combinons les équations (4) et (5) on obtient :

$$M = \frac{g \cdot R \cdot T}{(P_A - P_b - \frac{h}{13,6}) V} \dots \dots \dots (6)$$

La pression de la vapeur saturée d'eau

| t_1 °C | P_1 mm Hg | t_2 °C | P_2 mm Hg | t_3 °C | P_3 mm Hg |
|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
| 10 | 9,21 | 20 | 17,53 | 30 | 31,84 |
| 11 | 9,84 | 21 | 18,65 | 35 | 42,17 |
| 12 | 10,52 | 22 | 19,83 | 40 | 55,32 |
| 13 | 11,23 | 23 | 21,07 | 45 | 71,88 |
| 14 | 11,99 | 24 | 22,38 | 50 | 92,51 |
| 15 | 12,79 | 25 | 23,76 | 60 | 149,38 |
| 16 | 13,63 | 26 | 25,21 | 70 | 233,7 |
| 17 | 14,53 | 27 | 26,74 | 80 | 355,1 |
| 18 | 15,48 | 28 | 28,35 | 90 | 525,8 |
| 19 | 16,48 | 29 | 30,04 | 100 | 760,0 |

TRAVAIL PRATIQUE N° 2

DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE PAR LA MÉTHODE CRYOSCOPIQUE.

L'abaissement de la température de congélation du solvant au cours de la dissolution d'un corps non-volatil, est lié à la concentration de ce corps d'après la loi de Raoult :

$$T = K C \quad (1)$$

Cette loi n'est valable que pour des solutions très diluées: la proportionnalité entre la concentration et l'abaissement du point de congélation est exacte. Le sens physique de "k" est clair en tenant compte de l'équation (1).

k - étant l'abaissement de la température de congélation pour les solutions contenant une molécule gramme d'un corps dissous dans 1000 g du solvant pur. C'est la constante cryoscopique.

A partir de la détermination de la constante cryoscopique on voit que la constante caractérise le solvant donné et ne dépend que de sa nature.

Les valeurs des constantes cryoscopiques et celles des températures de fusion de certains solvants sont inscrites dans le tableau I.

TABLEAU I

Constantes cryoscopiques de quelques solvants.

| Substance | Température de fusion | Constante cryoscopique K_C |
|------------|-----------------------|------------------------------|
| Eau | 0,0 | 1,86 |
| Benzène | 5,45 | 5,07 |
| Naphtalène | 80,1 | 6,9 |
| Camphre | 178,4 | 40,0 |

Si l'on connaît la constante cryoscopique "K"; l'abaissement de la température de congélation de la solution donnée et la concentration du corps dissous, on peut déterminer la masse moléculaire de ce corps.

Cette manière de déterminer la masse moléculaire des corps dissous est appellée méthode cryoscopique.

Thermomètre de Beckmann

Il s'agit donc de faibles différences de température: et l'on doit par conséquent déterminer successivement les températures de congélation du solvant et de la solution avec une grande précision ce qui exige l'emploi de thermomètres précis de l'ordre de 1/1000 d'un degré.

Habituellement on utilise le thermomètre de Beckmann. A l'aide de ce thermomètre on peut mesurer la différence des températures dans un large intervalle de température, parce qu'il possède un réservoir de rechange, permettant d'augmenter ou de diminuer la quantité de mercure dans le réservoir inférieur.

Grâce à cette adaptation la température peut être mesurée dans une grande échelle de -30° jusqu'à $+100^{\circ}\text{C}$.

Opération de réglage du thermomètre de Beckmann.

On détermine d'abord la température de congélation du solvant pur.

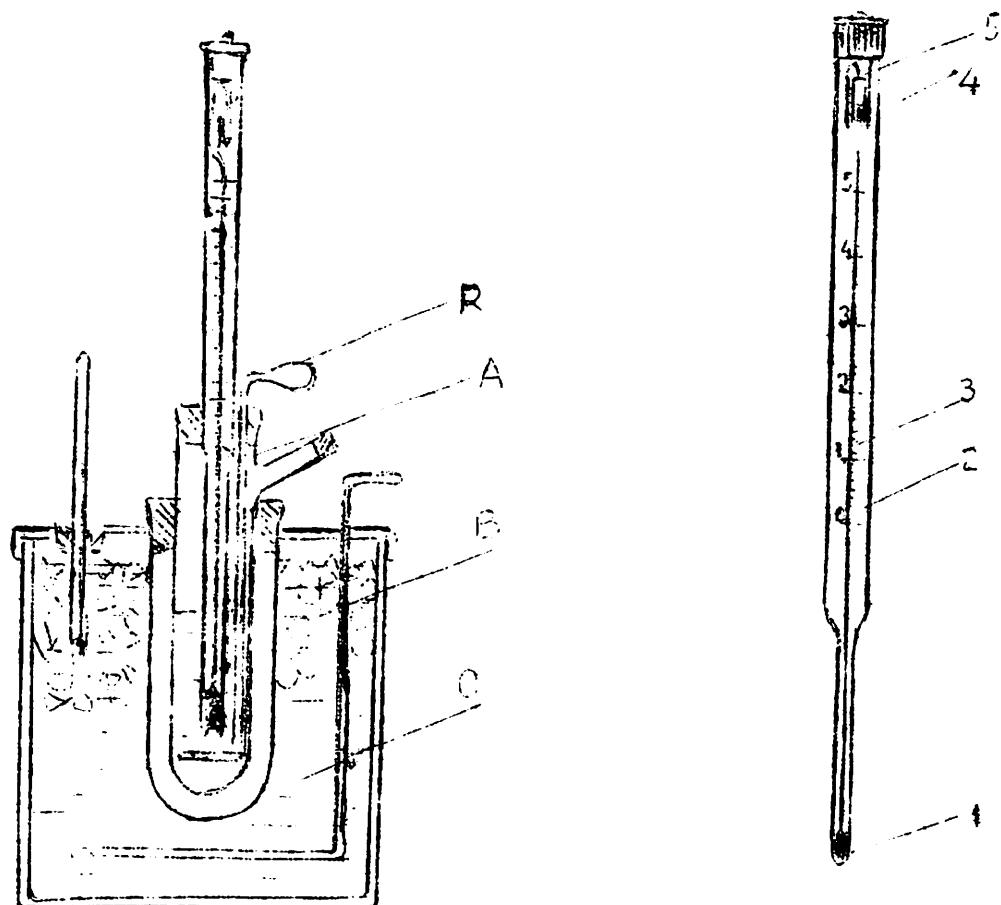
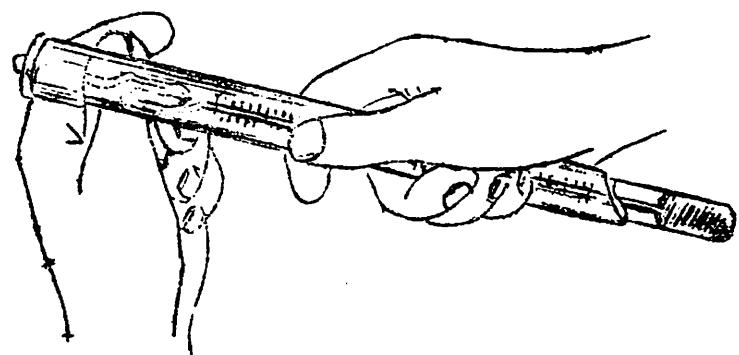
On appelle température de congélation la température à laquelle la pression des vapeurs d'une substance à l'état liquide est égale à la pression des vapeurs de cette substance à l'état solide.

D'après la loi de Raoult, il résulte que la température de congélation de la solution est inférieure à la température de congélation du solvant pur. Par suite, il faut régler le thermomètre de Beckmann de manière que le niveau du mercure se trouve dans la partie supérieure de l'échelle entre les 4 ème et 5 ème degrés au moment où la température de congélation du solvant pur est atteinte.

Pour régler le thermomètre on prépare un mélange réfrigérant.

On sait qu'en mélangeant de la glace avec du sel on obtient une température inférieure à 0° ; température de fusion de la glace, si nous considérons l'eau comme solvant pur. En travaillant avec des solutions à base de benzène, on prend de l'eau et de la glace parce que la température de congélation du benzène est égale à $5,45^{\circ}\text{C}$.

Pour régler le thermomètre de Beckmann on le met dans le mélange indiqué. Au bout de quelques minutes, on note la position du niveau du mercure dans la thermomètre de Beckmann.



Fig;1 Appareil de Beckmann

Thermomètre de Beckmann

1. réservoir de recharge;
2. échelle;
3. capillaire;
4. réservoir supérieur;
5. entrée du capillaire

Si le mercure s'est arrêté au-dessous du troisième degré de l'échelle au moment où la température de congélation du solvant est atteinte, il est nécessaire d'ajouter du mercure en le prenant du réservoir de rechange.

On transvase le mercure en sortant le thermomètre de Beckmann du mélange et en chauffant le réservoir inférieur à la main jusqu'à ce que le mercure remplisse le capillaire du thermomètre.

Ensuite on retourne le thermomètre. Le mercure du réservoir supérieur rejoint celui du réservoir inférieur. On met ensuite le thermomètre dans la position initiale et on le plonge dans le mélange réfrigérant dont la température doit être égale à la température de congélation du solvant.

Au bout de quelques minutes il faut retirer le thermomètre de Beckmann, puis séparer le mercure en agitant fortement le thermomètre.

L'excès de mercure est passé dans la partie inférieure du réservoir de rechange. A ce moment on note la position du ménisque du mercure dans le thermomètre.

Si le niveau du mercure se trouve entre le 4 ème et le 5 ème degré, le thermomètre est réglé.

Si le ménisque du mercure est au-dessous du 4 ème degré, il est indispensable de répéter toutes les opérations de réglages.

Détermination de la masse moléculaire.

On détermine avec une grande précision la température de congélation du solvant pur, à l'aide du thermomètre de Beckmann.

On place 15 ml de benzène ($\rho = 0,8790$) dans l'appareil à mesurer fig 1.

L'éprouvette A contenant le solvant est séparée par une couche d'air (B) du mélange réfrigérant (C).

Pendant quelques minutes, on observe l'abaissement de la température. Le mercure descend d'abord graduellement dans le thermomètre. Quand il atteint la température de 1° on commence à agiter le solvant à l'aide de l'agitateur R₁ pour accélérer la cristallisation. Après l'augmentation du mercure jusqu'à la température de congélation du solvant pur, le niveau de celui-ci devient immobile.

L'élévation du niveau du mercure peut être expliquée par le dégagement de chaleur au cours de la cristallisation.

A l'aide d'une loupe, il est nécessaire de marquer la température avec précision, au troisième signe après la virgule. Cette température correspond à celle de congélation du solvant pur. On répète l'expérience deux ou trois fois pour obtenir les résultats analogues.

Ainsi, la température de congélation du solvant pur est déterminée.

Ensuite, on met une quantité de la substance d'essai dans l'éprouvette A. La substance est pesée dans un tube spécial.

Ayant sorti le thermomètre de Beckmann, la moitié de cette substance est placée dans l'éprouvette A et mélangée avec le solvant à l'aide de l'agitateur.

Puis on pèse de nouveau ce tube spécial avec le reste de la substance. La différence des masses est la quantité du corps dissous (m_1).

Quand la substance examinée est dissoute, on plonge l'éprouvette A (contenant la solution) dans le mélange réfrigérant et on détermine la température de congélation de la solution.

La température est souvent descendue au-dessous de la température correspondant à la solidification (surfusion) ce qu'on doit éviter parce que ce phénomène provoque le changement de la concentration de la solution et donc mène à des erreurs d'appréciation de la température de solidification de la solution.

C'est pourquoi, quand le mercure atteint 2°, on commence à agiter fortement la solution après quoi la cristallisation est observée et le niveau du mercure augmente jusqu'à la température de solidification de la solution de concentration donnée. Mais contrairement à ce qui se produit pour la cristallisation d'un solvant pur, la température maximale de la solution, au cours de la cristallisation ne reste pas constante. Elle commence à descendre immédiatement. Ce phénomène peut être expliqué par la cristallisation des cristaux du solvant pur, ce qui provoque l'augmentation de la concentration de la solution, et par suite l'abaissement de la température de congélation.

C'est pourquoi la température de congélation de la solution donnée doit être déterminée deux ou trois fois jusqu'à ce qu'on obtienne des résultats analogues.

Ensuite, on ajoute dans la solution le reste de la substance et on détermine la température de congélation de la deuxième solution, qui est plus concentrée.

On pèse le tube spécial et, d'après la différence des masses (de la masse du tube vide et de la masse du tube rempli par la substance) on détermine la quantité de substance dissoute dans la deuxième solution - m_2 .

Calcul de la masse moléculaire d'une substance donnée.

sur la base des données obtenues, d'après la formule :

$$M = k \cdot \frac{m \cdot 1000}{G \cdot T} \quad (2)$$

On calcule la masse moléculaire de la substance dissoute.

k - la constante cryoscopique

m - la masse de la substance, exprimée en grammes.

G - la masse du solvant, exprimée en grammes $(G = v \cdot \rho)$

On écrit les résultats obtenus dans le cahier comme suit :

I. Température de congélation du solvant pur..... 1)
..... 2)
..... 3)

valeur moyenne

II. Masse du tube spécial contenant la substance..... 1)
Masse de ce tube contenant le reste..... 2)

masse de substance m_1 =

III. Température de congélation de la solution I..... 1)
..... 2)
..... 3)

valeur moyenne

IV. Calcul de la masse moléculaire d'une substance inconnue d'après la formule (2)

Ensuite en comparant la masse moléculaire trouvée avec la valeur théorique, on calcule l'erreur de l'expérience d'après la formule :

$$\% \text{ d'erreur} = \frac{M_{\text{exp.}} - M_{\text{exacte}}}{M_{\text{exp.}}} \cdot 100.$$

TRAVAIL PRATIQUE N° 3.

DISTILLATION D'UN MELANGE DE DEUX LIQUIDES MISCIBLES ET CONSTRUCTION DU DIAGRAMME " TEMPERATURE D'EBULLITION-COMPOSITION ".

L'étude des solutions, qui se composent de deux liquides A et B, solubles mutuellement, montre que la phase de vapeur et la phase liquide se trouvent en équilibre à une température donnée, mais ont une composition différente.

D'après la règle des phases, le système à deux constituants indépendants a deux degrés de liberté ou deux variantes.

Par conséquent, la température d'ébullition de la solution dépend de la pression et de la composition de la solution; si la pression est constante, la température d'ébullition ne dépend que de la composition.

Si l'on mesure les compositions de la phase de vapeur saturée et de la phase liquide, et si elles sont en équilibre, on obtient deux courbes sur le diagramme " température d'ébullition-composition " de la solution.

L'une de ces courbes représente la dépendance de la composition de la phase liquide en fonction de la température d'ébullition; l'autre — la dépendance de la composition de la phase vapeur en fonction de la température.

Ces courbes ont des caractères différents qui dépendent de la nature chimique de la solution. Si les liquides A et B possèdent des propriétés analogues (par exemple les mélanges d'isomère, les mélanges d'homologues etc...) les courbes ne passent pas par le maximum ou le minimum. Pour ce système nous avons le diagramme représenté sur la figure 1.

Sur l'axe d'abscisses, on met de 0 à 100 le pourcentage du liquide A (de gauche à droite) et le pourcentage du liquide B de droite à gauche. Chaque point de cette abscisse correspond à un mélange dont la composition peut être déterminée immédiatement.

Sur l'axe d'ordonnée, on porte les températures d'ébullition des liquides purs A et B.

La courbe inférieure du fuseau qui indique la température d'ébullition initiale d'un mélange permet de suivre la composition d'un mélange au cours de l'ébullition; tandis que la courbe supérieure fait connaître à chaque instant la composition de la phase de la vapeur en équilibre avec le liquide restant.

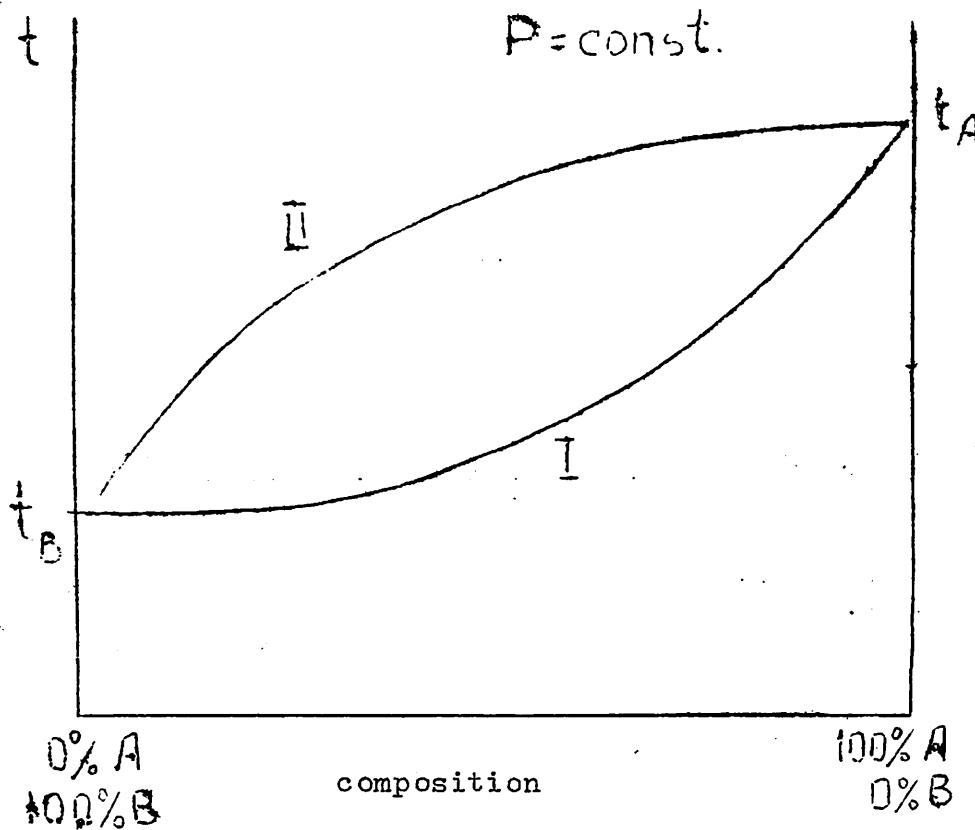


fig. 1. Dépendance de la température d'ébullition de la composition du mélange.

Le domaine situé au-dessous de la courbe I correspond à la phase liquide, et celui situé au-dessus de la courbe II - à la phase de vapeur. Entre ces courbes il y a un système hétérogène où la vapeur et le liquide se trouvent en équilibre.

D'après la loi de Konovaloff, on peut déterminer la corrélation entre les compositions de la phase liquide et de la vapeur en équilibre et aussi l'influence d'un des constituants ajouté au mélange sur sa température d'ébullition.

Dans le cas d'un mélange liquide parfait n'ayant pas de température d'ébullition constante, dans la phase de vapeur il y a plus de constituants qui boutent à une température plus basse que dans la phase liquide.

La composition différente de la phase vapeur et de la phase liquide dans un système bivariant sert de base de leurs séparations par distillation. La vapeur ne reste pas en contact avec le liquide, mais se condense en passant dans le réfrigérant. La phase de vapeur est plus riche en constituant B (le plus volatil), tandis que le liquide s'enrichit en A.

Si les courbes ne passent pas par le maximum ou le minimum sur le diagramme " température d'ébullition-composition " dans ce cas il est possible de séparer le mélange binaire en deux constituants purs. Si les points extrêmes figurent sur ces diagrammes, on ne peut séparer le mélange que partiellement.

Ainsi, l'étude des diagrammes de " température d'ébullition-composition " est d'une grande importance pour la distillation d'un mélange liquide homogène. En outre, ces diagrammes sont nécessaires

pour établir les projets des appareils chimiques destinés à séparer un mélange binaire par une distillation fractionnée.

TRAVAIL PRATIQUE.

Dans ce travail, il faut construire un diagramme " température d'ébullition-composition " pour un système binaire donné.

La distillation est effectuée dans l'appareil décrit ci-dessous. Il se compose d'un ballon A à fond rond et muni de deux tubulures (fig. 2).

Un col permet de faire les prises d'essais de la phase liquide; l'autre qui est lié avec le réfrigérant permet de faire les prises d'essais de la phase de vapeur.

La température dans l'appareil est indiquée par un thermomètre.

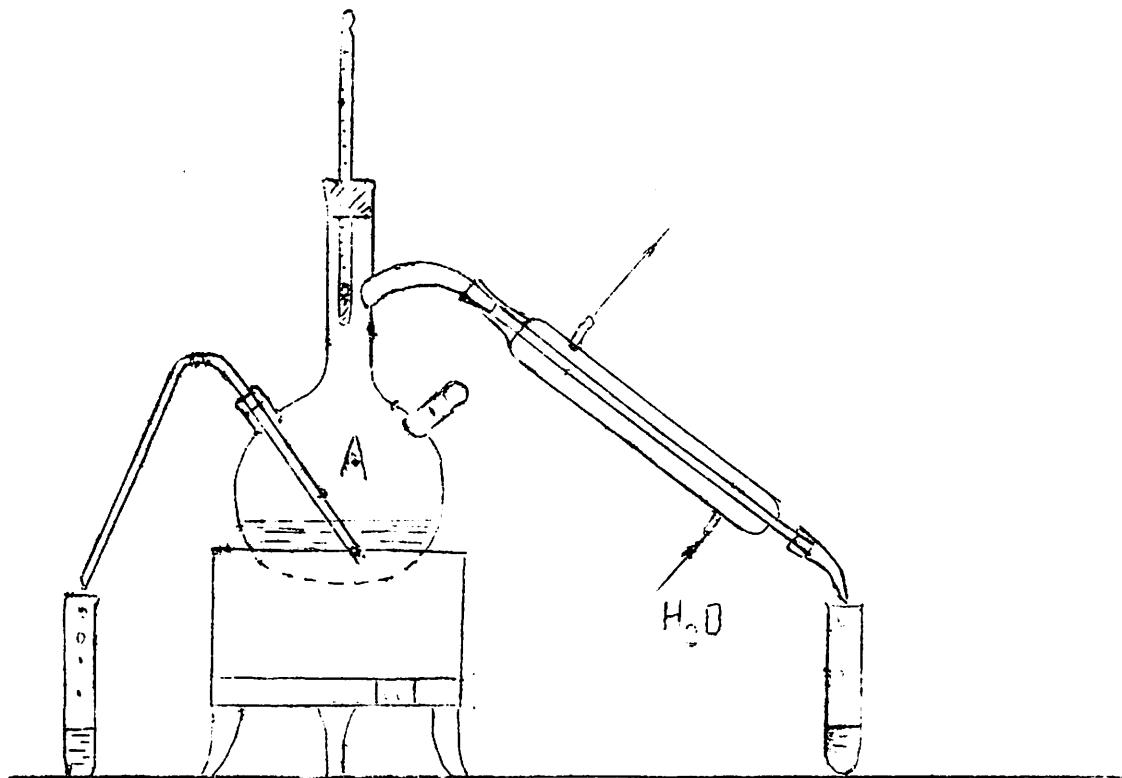


fig. 2. Appareil pour la distillation

On verse 70 ml d'un mélange binaire de composition donnée dans le ballon A. Puis, on remplit le capillaire avec le mélange. Ayant mis le thermomètre dans l'appareil de distillation, on commence à chauffer au bain-marie.

S'il s'agit d'un corps pur, sa température s'élève jusqu'à une certaines valeur à laquelle il commence à se distiller et la température reste constante.

Dans le cas que nous considérons le liquide commence à bouillir à une température intermédiaire entre la température d'ébullition du corps A et la température d'ébullition du corps B.

Ayant atteint la température d'ébullition du liquide on prend en même temps 1 ml de distillat et de phase liquide dans des différentes éprouvettes numérotées. Les prises d'essais suivantes sont à faire tous les trois degrés.

Pour effectuer ce travail il est nécessaire de disposer de 12 ou 14 éprouvettes, dont six ou sept sont utilisées pour les essais de la phase liquide et les autres pour le distillat recueilli par condensation.

Après avoir fait ainsi six ou sept prises d'essais, on termine la distillation.

Ensuite, il faut déterminer les indices de réfraction de chacune des prises d'essais à l'aide du réfractomètre. Les résultats obtenus s'inscrivent dans le tableau n° 1.

L'indice de réfraction (n_D) caractérisant la capacité des corps de réfracter le rayon, c'est à dire de modifier sa vitesse et sa direction, représente le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence ($\sin \alpha$) et le sinus de l'angle de réflexion ($\sin \beta$).

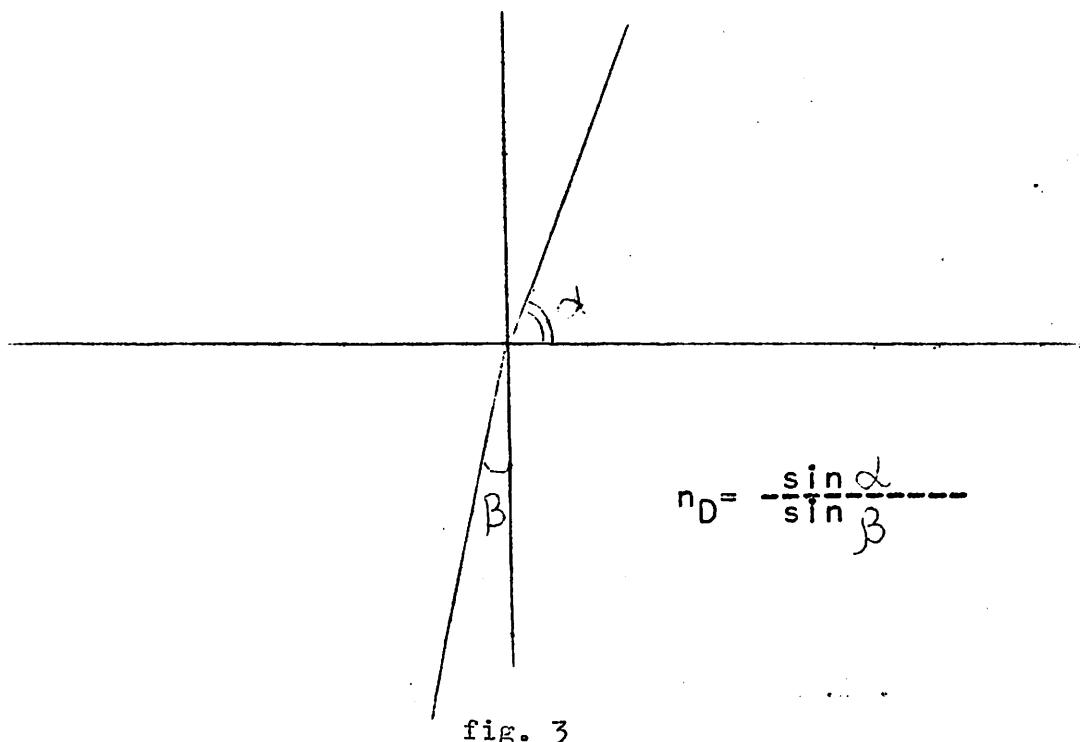


fig. 3

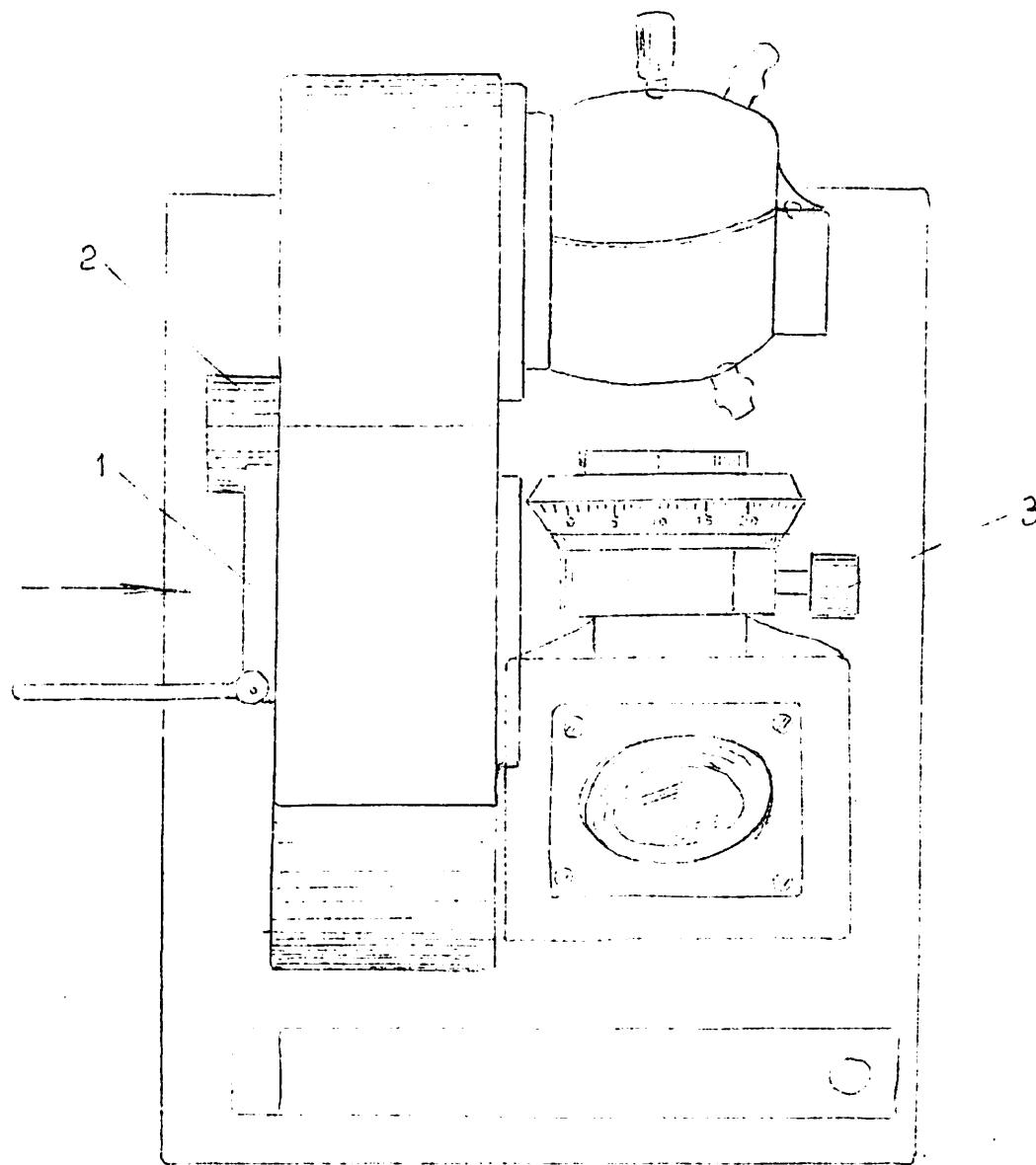


fig. 4 Réfractomètre IRF - 22

Tableau 1

| N éprou- vettes | température d'ébullition °C | phase liquide | | | phase vapeur | | |
|-----------------------|-----------------------------------|---------------|-----|-----|--------------|-----|-----|
| | | n_D | % A | % B | n_D | % A | % B |
| | | | | | | | |

L'indice de réfraction est une constante physique des substances individuelles. La valeur de n_D pour chaque substance donnée dépend de la longueur d'onde du rayon de lumière et de la température.

Pour déterminer l'indice de réfraction des liquides, on utilise des rayons à longueur d'onde bien définie (habituellement $\lambda_0 = 5896 \text{ \AA}$ ce qui correspond à la raie jaune du sodium D).

MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION DES LIQUIDES.

Avec une baguette de verre, on porte sur la facette du prisme de mesure quelques gouttes de liquide à essayer, on ferme la tête de mesure avec précaution. Le liquide à examiner doit remplir complètement l'interstice entre le prisme de mesure et le prisme d'éclairage (fig. 4).

Le miroir d'éclairage est installé de façon que la lumière venant d'une source à travers la fente (1) entre dans le prisme d'éclairage et éclaire uniformément le champ de vision.

Toutes les mesures s'effectuent dans la lumière blanche. En tournant le bouton (2) et en observant par l'oculaire de la lunette, on trouve le plan de séparation de la lumière et de l'ombre. Avec le bouton (3) on le décolore.

Ensuite toujours à l'aide du bouton (2) on amène en coïncidence parfaite le plan de séparation et la croisée des traits du réticule et on procède à la lecture sur l'échelle des indices de réfraction.

Le trait horizontal fixe du réticule sert d'index pour la lecture.

Les entiers, dixièmes, centièmes et millièmes de la valeur de l'indice de réfraction sont lus sur l'échelle, les dixmillièmes sont appréciés à l'œil. Habituellement l'échelle des indices de réfraction est réglée pour une température de 20°C.

Au cours des essais des liquides, la température doit être maintenue dans les limites de $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Notons que pour des liquides différents, les variations admissibles de la température seront différentes et fonction de leurs coefficients de température, de leur concentration et composition chimique.

Les mesures doivent être faites très rapidement. Avant chaque opération il est indispensable d'éloigner avec soin la prise d'essai précédente à l'aide d'un papier buvard.

On détermine d'abord les indices de réfraction n_D^{20} des constituants purs A et B et de quatre mélanges dont la composition est bien définie, par exemple les mélanges contenant 20, 40, 60 et 80% (en volume) du corps A. (On prépare 3 ml de chaque mélange).

Ayant recompté le pourcentage en volume dans le pourcentage moléculaire, on construit la courbe qui donne la relation entre l'indice de réfraction et celle de la composition du mélange (fig. 5).

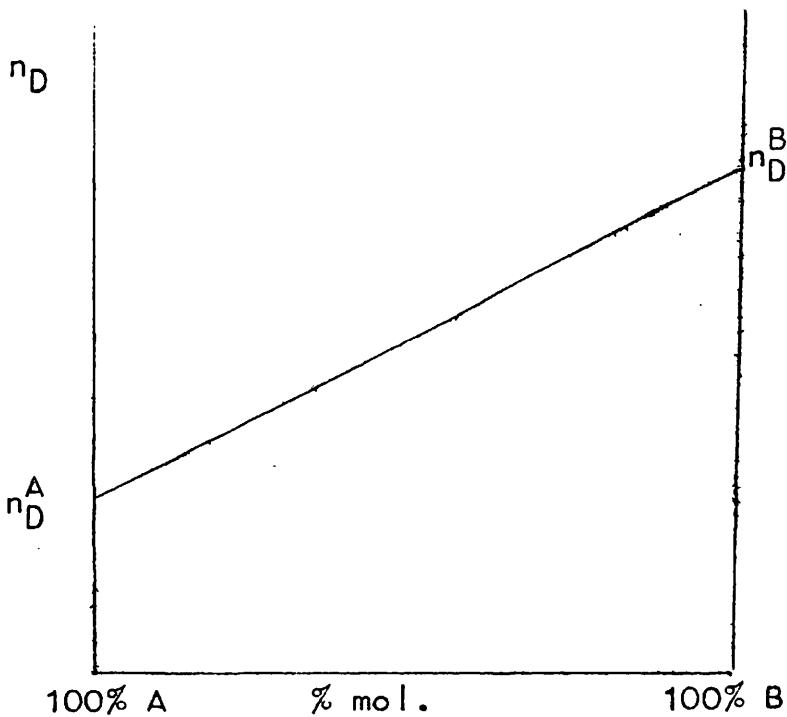


fig. 5. Relation $n_D = f(N)$

Ayant le diagramme $n_D = f(N)$ et connaissant les indices de réfraction des prises d'essais on trouve les compositions de ces dernières, exprimées en % moléculaires.

Puis on construit les courbes " température d'ébullition - composition pour la phase liquide et pour la phase de vapeur (fig. 1).

Pour convertir le pourcentage en volume dans le pourcentage moléculaire on trouve le nombre de moles de chaque constituant.

Si ψ_A - la fraction volumique du constituant A dans la solution, alors son nombre de moles sera :

$$n_A = \frac{\psi_A}{V_A} \quad (1)$$

où : V_A - volume moléculaire du constituant à l'état pur ;

M et d - masse moléculaire et densité du constituant A.

On trouve par analogie le nombre de moles du constituant B.

Le pourcentage molaire du constituant A sera :

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot 100 = \frac{\frac{\psi_A}{V_A}}{\frac{\psi_A}{V_A} + \frac{\psi_B}{V_B}} \cdot 100 = \frac{\psi_A \cdot V_B}{\psi_A \cdot V_B + \psi_B \cdot V_A} \cdot 100\%$$

DETERMINATION DE LA DENSITE DU LIQUIDE A L'AIDE D'UN PICNOMETRE. (x)

La densité relative d'une substance à une température déterminée (habituellement à 20°C) est le rapport entre sa masse volumique à cette température et la masse volumique de l'eau à la température de 4°C :

$$\rho_4^{20} = \frac{\rho_s^{20}}{\rho_e^4} \quad (1)$$

où : ρ_s^{20} - masse volumique de la substance à 20°C, g/cm³
 ρ_e^4 - masse volumique de l'eau à 4°C, g/cm³

L'équation précédente peut être représentée :

$$\rho_4^{20} = \frac{m_s^{20} / V}{m_e^4 / V} = \frac{m_s^{20}}{m_e^4} \quad (2)$$

où : m_s^{20} - masse de volume V de substance à 20°C, g.
 m_e^4 - masse du volume V d'eau à 4°C, g.

Le volume V d'une substance d'essai et de l'eau sont mesurés à l'aide de petits récipients à repères dits picnomètres (fig. 5)

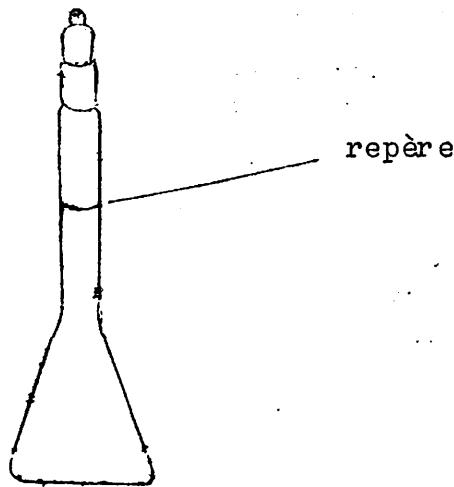


fig.5. Picnomètre

La masse d'eau occupant le volume du picnomètre (jusqu'au repère) à 4°C est dite "indice d'eau" du picnomètre. On trouve "l'indice d'eau" d'après la formule suivante :

$$m_e^4 = \frac{m_e^{20} \cdot \rho_e^4}{\rho_e^{20}} = \frac{m_e^{20}}{\rho_e^{20}} = \frac{m_e^{20}}{0,99832} \quad (3)$$

où : m_e^{20} - masse de l'eau à 20° dans le volume du picnomètre, g :

ρ_e^{20} - masse volumique de l'eau à 20°C, 0,99832 g/cm³

ρ_e^4 - masse volumique de l'eau à 4°C, égale à 1 g/cm³

Pour trouver m_e^{20} on pèse d'abord le picnomètre avec une précision de 0,0002 g. On le remplit d'eau pur refroidie et on le place pendant 30 minutes dans le thermostat où la température de 20°C est maintenue.

Au bout de ce temps on retire le picnomètre du thermostat, on l'essuie avec un papier filtre et on enlève l'excès d'eau au-dessus du repère avec un mince bout de papier filtre.

Puis on pèse le picnomètre qui contient l'eau :

$$m_e^{20} = P_1 - P_2 \quad (4)$$

où : P_1 - masse du picnomètre avec l'eau, g.

P_2 - masse du picnomètre, g.

Ensuite, on calcule " l'indice d'eau " d'après la formule (3). Pour définir d_s^{20} , il reste à trouver la masse de la substance d'essai à 20°C. A cet effet, on remplit le picnomètre (bien séché) de la substance jusqu'au repère et on répète les mêmes manipulations que pour la mesure de la masse d'eau :

$$m_s^{20} = P'_1 - P_2 \quad (5)$$

où : P'_1 - masse du picnomètre avec la substance d'essai à 20°C, g;

P_2 - masse du picnomètre, g.

Ensuite d'après la formule (2) on calcule la densité relative de la substance.

Il est à noter que la densité trouvée est une densité apparente. Pour trouver la densité réelle, il faut tenir compte de ce que le pesage a été fait dans l'atmosphère de l'air. C'est pourquoi, en vertu de la loi d'Archimède, la densité réelle est plus grande :

$$d_4^{20} \text{ réelle} = d_4^{20} + 0,0012$$

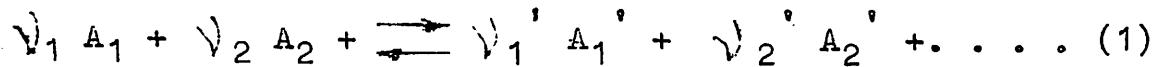
où : 0,0012 - densité de l'air par rapport à l'eau à 4°C.

TRAVAIL PRATIQUE N° 4.

CINETIQUE DE LA REACTION DE L'HYDRATATION D'ETHYLACETATE.

La cinétique chimique est une partie de la chimie physique étudiant la vitesse des réactions chimiques.

Soit que la réaction chimique se déroule d'après l'équation suivante :



La vitesse d'une réaction chimique est définie par le nombre de moles d'une substance donnée transformée en unité de temps et de volume. D'après le postulat fondamental de la cinétique chimique, la vitesse d'une réaction chimique (ν) est proportionnelle aux concentrations des corps réagissants (C_{Ai}) en puissance de leurs coefficients stochiométriques (ν_i)

$$\nu = K \cdot C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \quad (2)$$

où K - coefficient de proportionnalité.

Le sens physique du coefficient de proportionnalité déduit de la condition que :

$$C_{A_1} = C_{A_2} = \dots = 1 \text{ mole/litre.}$$

Donc

$$\nu = K$$

c'est-à-dire le coefficient de proportionnalité est une vitesse d'une réaction à condition que les concentrations des corps réagissant soient constantes et égales à l'unité.

Parfois cette valeur est appelée la vitesse spécifique d'une réaction chimique.

D'après l'expression (2) la vitesse de réaction est une fonction du temps, car les quantités des corps réagissants varient avec le temps.

C'est pourquoi on admet la notion de vitesse moyenne

$$\bar{\nu} = - \frac{n_{A_i}^{\nu_i} - n_{A_i}^{\nu_i''}}{V (t'' - t')} \quad (4)$$

où $n_{A_i}^t$ et $n_{A_i}^t$ le nombre de moles d'un des constituants initiaux A_i dans le moment initial (t^t) et final (t^t), tandis que V le volume du système.

Si l'intervalle du temps tend vers zéro nous obtiendrons la vitesse réelle. w qui est la vitesse de réaction au moment donné.

$$w = - \frac{d n_{A_i}}{V dt} \quad (5)$$

Considérons que le volume soit constant, alors on peut le mettre sous le signe différentiel.

On a

$$w = - \frac{d c_{A_i}}{dt} \quad (6)$$

où

$$c_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{V}$$

Il est commode d'appliquer l'expression (6) quand nous envisageons les réactions chimiques dans les solutions car les changements de volume y peuvent être négligés.

La constante de la réaction chimique est une caractéristique principale d'une réaction donnée. On la calcule d'après les résultats expérimentales, à l'aide des équations cinétiques composées selon le type et le mécanisme de la réaction.

Mais avant de commencer à déduire l'équation de cinétique, il est nécessaire d'indiquer l'ordre de la réaction. L'ordre de la réaction chimique par rapport au constituant donné, est le nombre numériquement égal à la puissance de concentration du constituant donné dans l'équation (2). La somme d'exposants des puissances de concentration de toutes les substances en réaction déterminera l'ordre total de la réaction.

On trouve l'ordre de la réaction en se basant sur les données expérimentales d'après l'une des méthodes (méthode d'isolation d'Ostwald, méthode différentielle de Vant-Hoff, méthode des temps de demi-réaction etc.).

Ayant déterminé l'ordre de la réaction on peut déduire l'équation cinétique de la réaction chimique et calculer la constante de vitesse.

Après avoir calculé les constantes de la vitesse de réaction chimique à quelques températures, on peut déterminer l'énergie d'activation, en utilisant l'équation d'Arrhénius :

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E}{2,3 R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} \quad (7)$$

où K_{T_2} et K_{T_1} - constantes de vitesse de la réaction chimique aux températures T_2 et T_1 ;

E - l'énergie d'activation ;

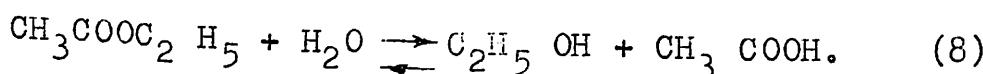
R - constante universelle de gaz.

L'énergie d'activation est une réserve minimale supplémentaire d'énergie que les molécules doivent avoir pour réagir.

L'EQUATION CINETIQUE DE LA REACTION DE L'HYDROLYSE D'ETHYLACETATE.

Le but de ce travail est la détermination de la constante de vitesse de réaction de l'hydrolyse d'éthylacétate en présence des différentes quantités d'acide chlorhydrique comme catalyseur et l'étude de son influence sur la constante de vitesse.

La réaction de l'hydrolyse d'éthylacétate se produit d'après l'équation suivante :



Si dans le système il y a les quantités équivalentes des corps initiaux, la réaction de l'hydrolyse d'éthylacétate est la réaction bimoléculaire. Cependant quand il y a de l'eau en excès (par exemple 1 mole d'éthylacétate et 60 moles d'eau) la réaction peut être considérée comme la réaction du premier ordre.

La vitesse de l'hydrolyse d'éthylacétate s'accroît avec l'augmentation de la quantité de l'acide chlorhydrique dans le mélange.

Le but de ce travail consiste à prendre dans chaque intervalle de temps égaux, les échantillons dans lesquels on détermine la quantité l'acide acétique par la titration de la soude (NaOH).

En déterminant la vitesse de la réaction, on peut trouver les constantes de vitesse de la réaction.

Dans ce travail la réaction de l'hydrolyse se produit chaque fois quand il y a de l'eau en excès. A cette condition l'équilibre de la réaction s'est déplacé à droite et

la réaction se fait presque jusqu'à la fin. C'est pourquoi on peut considérer la réaction hydrolyse d'éthylacétate comme une réaction homogène irréversible du premier ordre.

En se basant sur les équations (1) et (4) la vitesse de la réaction de l'hydrolyse d'éthylacétate peut s'écrire sous la forme :

$$-\frac{d C_{\text{éth.}}}{dt} = K_1 C_{\text{éth.}}$$

où

$$C_{\text{éth.}} = \frac{n_{\text{éth.}}}{V}, \quad K_1 = K' \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (9)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} \gg C_{\text{éth.}}$$

L'intégration (9) dans le domaine de C_0 à C_t permet d'obtenir l'expression :

$$K_1 = \frac{2,3}{t} \cdot \lg \frac{C_0}{C_t} \quad (10)$$

où C_0 - concentration de l'acide acétique obtenue dans la réaction. Sa valeur est déterminée comme différence entre le contenu de l'acide acétique au moment initial et au moment final. La quantité de l'acide acétique dans les échantillons peut être déterminée par la titration de NaOH.

Il est nécessaire d'utiliser pour la titration du premier échantillon a_1 ml de NaOH et pour celle du dernier - a_∞ ml de NaOH, alors

$$C_0 = m (a_\infty - a_1) \dots \quad (11)$$

où m - le coefficient de proportionnalité. La concentration d'éthylacétate C_t au moment du temps t est égale

$$C_t = m (a_\infty - a_t) \dots \quad (12)$$

en substituant (11) et (12) dans (10), nous obtenons l'équation de la cinétique sous la forme :

$$K_1 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a_\infty - a_1}{a_\infty - a_t} \quad (13)$$

On utilise l'équation (13) pour le calcul des constantes de vitesse. Vu que le multiplicateur "m" dans l'expression (13) est réduit, il ne faut pas déterminer la concentration d'éthylacétate pour le calcul de la constante de la vitesse K. Il n'est qu'à connaître le nombre de ml NaOH qui a été utilisé pour la titration des échantillons.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Tout d'abord on prépare l'eau froide. Pour cela il est nécessaire de remplir le cristalisoire pour la glace et d'y mettre la fiole conique à 250 ml avec l'eau distillée.

Puis on verse 100 ml de solution de l'acide chlorhydrique dans deux fioles à la forme d'ampoule. Dans l'une de ces ampoules on place 50 ml de 1 N d'acide chlorhydrique et dans l'autre - 50 ml de 0,5 N d'acide chlorhydrique.

Les fioles sont placées dans le thermostat, chauffé préalablement jusqu'à la température 25°C.

On ferme les fioles avec des bouchons pour éliminer la vaporisation d'éthylacétate pendant la réaction.

Quand les solution auront la température du thermostat (à peu près dans 30 minutes) on verse 3 ml d'éthylacétate dans chaque fiole on les introduit de nouveau dans le thermostat à 15 minutes.

Pour que la température de la réaction reste constante pendant l'expérience, on laisse les fioles avec le mélange, d'éthylacétate et d'acide chlorhydrique dans le thermostat jusqu'à la fin de l'expérience.

Après 15min, temps nécessaire pour obtenir la même température dans le mélange; on prend des échantillons.

Puis on prend 5 ml du mélange (sans avoir sorti les fioles du thermostat) et on verse les échantillons dans les fioles coniques contenant 20 ml d'eau froide.

Car nous examinons l'allure de réaction de deux concentrations de l'acide, il faut simultanément prendre et titrer les échantillons des 2 fioles.

L'eau froide est prise pour cesser l'hydrolyse d'éther parce que l'hydrolyse cesse pratiquement dans le milieu froid.

Puis on ajoute 2 ou 3 gouttes de phénolphthaléine comme indicateur et l'on titre le mélange par la solution de 0,1 N NaOH. On prend les échantillons toutes les 15 minutes. Pour calculer la constante de vitesse de la réaction il est nécessaire, d'avoir 6-7 d'échantillons.

Le moment de la prise du premier échantillon est considéré comme le commencement de la réaction. Il est indispensable de fixer exactement le temps, quand le mélange découle de la pipette dans l'eau froide, parce que la réaction cesse pratiquement à ce moment. Donc, les concentrations des corps réagissants, trouvées pendant l'analyse correspondront à leurs concentrations dans ce moment.

La titration s'est produite tout de suite.

Pour déterminer a_{∞} il faut laisser dans les fioles un peu de mélange pour le lendemain quand la réaction se ferraît jusqu'à la fin.

On écrit les résultats de la réaction d'hydrolyse d'éthylacétate dans le tableau 1 :

Tableau 1

| l'ordre des échantillons | temps de prendre l'échantillon | La durée en min | La quantité de ml NaOH utilisée pour la titration |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------|---|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Température.

Concentration HCl 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7

En se basant sur les données du tableau 1 calculer d'après (13) les valeurs des constantes de réaction de l'hydrolyse d'éthylacétate aux concentrations différentes de l'acide chlorhydrique dans le mélange. Les résultats sont écrits dans le tableau 2.

Tableau 2

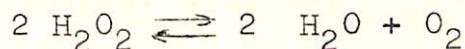
Il est à noter que la réaction d'hydrolyse d'éthylacétate est la réaction autocatalytique parce que pendant cette réaction se forment les ions d' H^+ qui jouent un rôle de catalyseur (le résultat de la dissociation de l'acide acétique). Pour éliminer l'effet catalytique des ions H^+ se formant de l'acide acétique on prend de l'acide chlorhydrique en excès

Etant bien dissociable, cet acide chlorhydrique donne une grande quantité d'ions H^+ c'est pourquoi on peut négliger une action des ions H^+ obtenus pendant la dissociation de l'acide acétique.

TRAVAIL PRATIQUE N° 5

ETUDE DE LA VITESSE DE DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE PAR LA METHODE GAZOMETRIQUE.

L'eau oxygénée se décompose lentement dans les solutions aqueuses d'après l'équation suivante :



La réaction de décomposition d'eau oxygénée s'accélère considérablement en présence des catalyseurs (MnO_2 , I_2 "noir de platine" etc.). Donc, cette réaction dans les solutions aqueuses peut être considérée comme réaction catalytique homogène ou hétérogène selon le catalyseur utilisé.

APPAREILLAGE ET METHODE DE MESURE.

On étudie l'allure de la réaction en mesurant dans les intervalles de temps différents, les volumes d'oxygène dégagé.

On compose l'appareil en conformité du schéma représenté par la fig. 1.

Le récipient à réaction (1), une burette à gaz (2) avec un robinet au-dessus et le récipient qui sert à égaler le niveau du liquide dans la burette (2) et le récipient (3) sont liés par les tuyaux en caoutchouc.

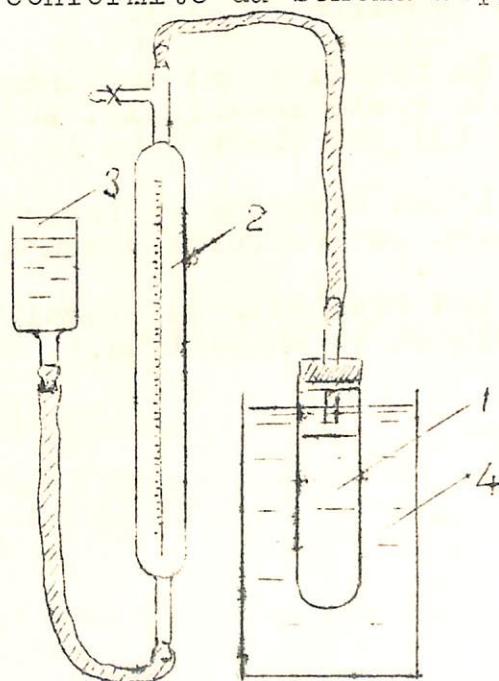


Fig 1. L'appareil pour l'étude de la vitesse de la réaction de décomposition d'eau oxygénée.

On remplit le récipient (1) de la solution du catalyseur de manière que l'épaisseur de l'espace d'air entre le niveau du liquide et le bouchon ne dépasse pas 2 cm, et on le place dans un thermostat (4) réglé à la température donnée.

Le récipient (3) et la burette sont remplis d'eau. On établit le niveau de l'eau dans la burette au-dessus du robinet. Quand la solution atteindra la température du thermostat (10 - 15 min) on verse dans le récipient à réaction l'eau oxygénée en quantité déterminée.

On mélange soigneusement le liquide et on ferme le récipient à réaction par un bouchon.

On établit les mêmes niveaux du liquide dans la burette et dans le récipient (3) et on fait la première mesure en écrivant le niveau du liquide sur la burette et l'indication de temps.

Il est à signaler que le niveau du liquide dans la burette doit être enregistré toutes les 2 ou 5 minutes (plus la température est haute plus le temps entre les mesures est moindre).

Quand la réaction cessera pratiquement le récipient à réaction est placé dans le bain avec l'eau bouillante et on le maintient jusqu'à la décomposition totale de l'eau oxygénée (environ 30 min).

La réaction est terminée lorsque le niveau de gaz dans la burette reste invariable. Au cours du bouillonnement le récipient (3) est placé dans la position la plus haute.

L'eau oxygénée entièrement décomposée le récipient à réaction est refroidi jusqu'à la température ambiante.

Les résultats du travail sont représentés par quatre graphiques et un tableau.

T A B L E A U N°1

Décomposition catalytique de l'eau oxygénée

Les conditions principales de l'expérience,

Température t°C

Catalyseur :

Quantité d'eau oxygénée: ml

| N° d'ordre | Temps | Le temps dès le commencement de la réaction <i>t</i> min | Niveau du liquide dans la burette | Volume du gaz dégagé a _t , ml | a _∞ - a _t | V _t | lg (a _∞ - a _t) | lg V _t | K = $\frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a_{\infty} - a_t}$ |
|------------|-------|---|-----------------------------------|--|---------------------------------|----------------|---------------------------------------|-------------------|--|
| | | | | | | | | | |

Sachant la constante de vitesse aux autres températures on peut calculer l'énergie d'activation de cette réaction.

CALCUL DES DONNEES EXPERIMENTALES.

On prend le 3 ème ou le 4 ème compte dès le début de la réaction (c'est-à-dire le compte dans les conditions du régime stable du procédé).

On détermine les intervalles de temps (t) du début de la réaction à chaque mesure et on détermine les volumes d'oxygén dégagé au cours de ces intervalles (a_t).

En utilisant les données expérimentales on construit les graphiques suivants :

1. - Le changement de la différence ($a_{\infty} - a_t$) comme une fonction du temps - (t).

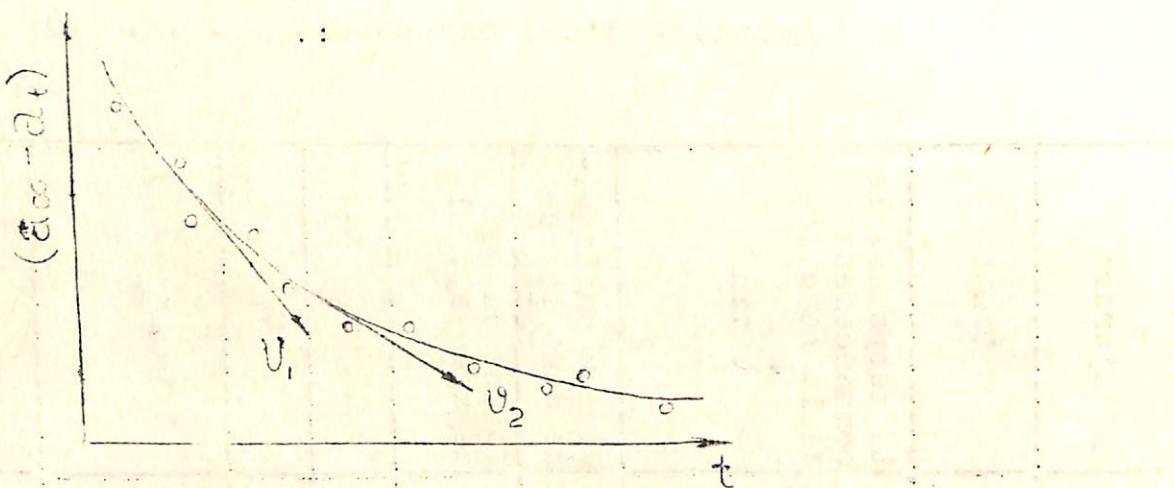


Fig 2. Relation $a_{\infty} - a_t = f(t)$.

2. - Le changement de vitesse de la réaction comme une fonction du temps.

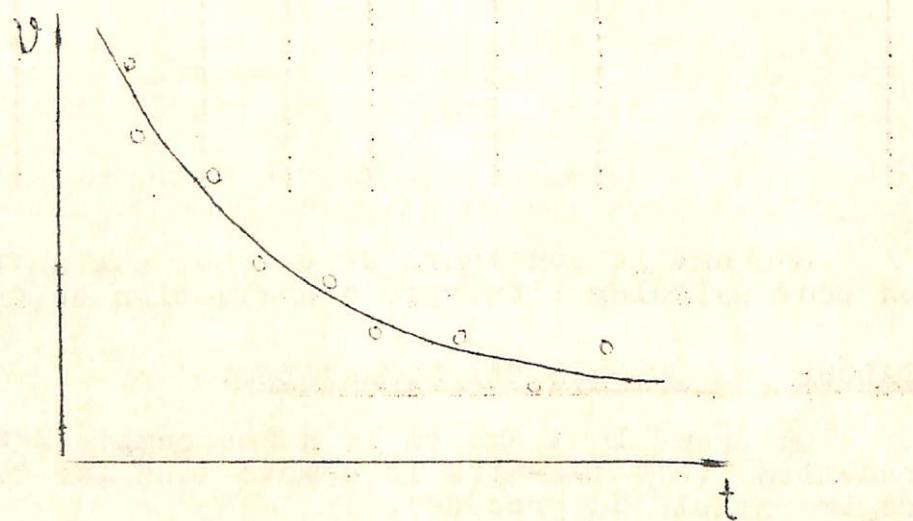


Fig 3. Relation $v = f(t)$

3.- Le logarithme de vitesse de la réaction dans les intervalles de temps différents comme une fonction du logarithme de la différence des volumes d'oxygène dégagé.

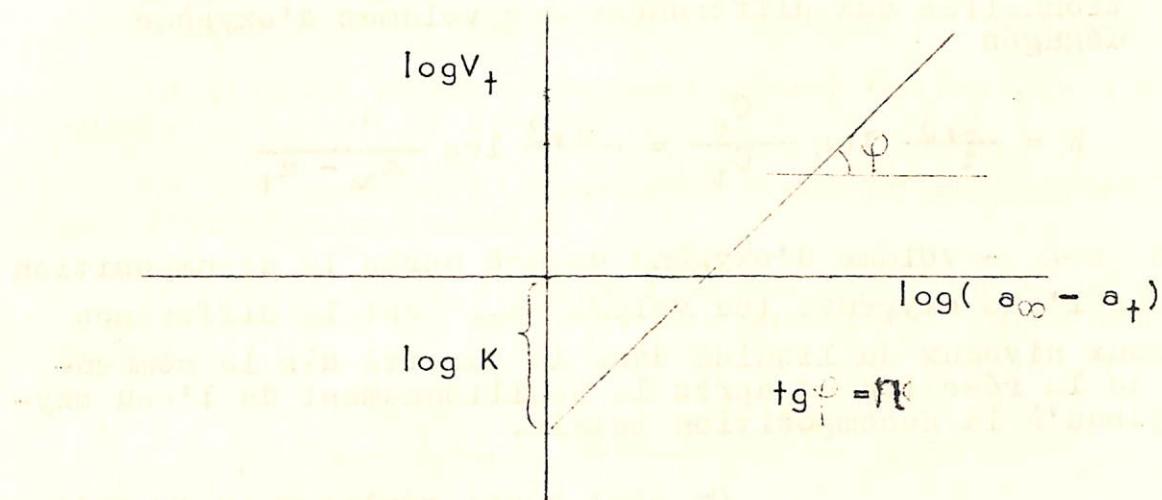


Fig 4. Dépendance $\log V_t = \psi \log (a_\infty - a_t)$

4.- Le logarithme de différence de volumes oxygène comme une fonction du temps.

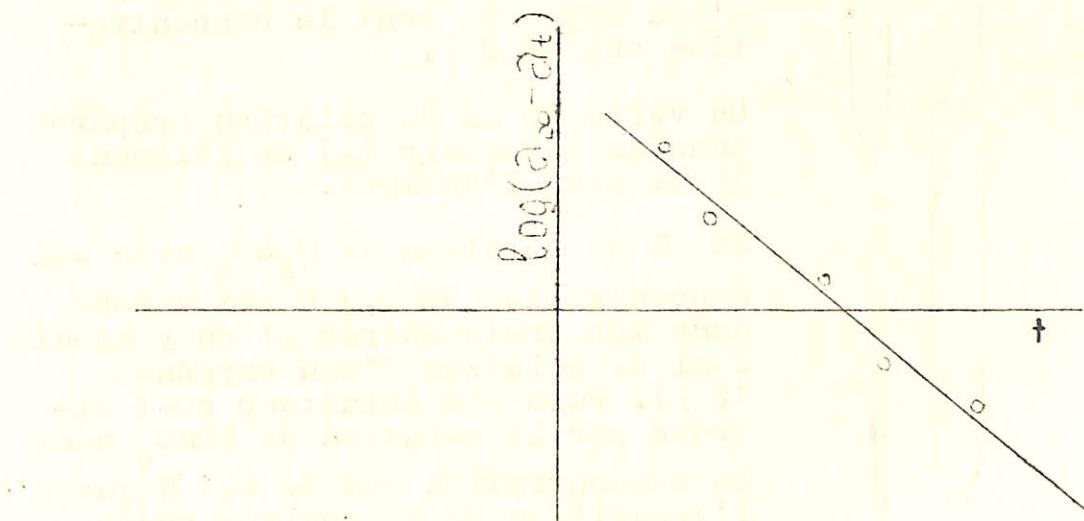


Fig 5. Relation $\log (a_\infty - a_t) = f(t)$

Les deux derniers graphiques sont utilisés pour la détermination graphique de l'ordre de réaction n .

Puis on fait le calcul de la grandeur de la constante de vitesse de la réaction en utilisant deux méthodes :

a) D'après le graphique (fig 4) et

b) D'après l'équation $K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C_t}$ où l'on remplace les concentrations par des valeurs qui sont proportionnelles aux différences des volumes d'oxygène dégagés

$$K = \frac{2,3}{t} \log \frac{C_0}{C_t} = \frac{2,3}{t} \log \frac{a}{a_\infty - a_t}$$

où a_∞ - volume d'oxygène dégagé après la décomposition totale de l'eau oxygénée (ce volume a_∞ est la différence entre deux niveaux du liquide dans la burette dès le commencement de la réaction et après le bouillonnement de l'eau oxygénée jusqu'à la décomposition totale).

On peut aussi réaliser ce travail en utilisant l'appareil représenté sur la figure 2 et comme catalyseur une lame de platine (recouverte de "noir de platine").

On prépare 30 ml de la solution d'eau oxygénée dont la concentration est de 2 %.

On verse 20 ml de solution préparée dans un entonnoir (4) en laissant 10 ml pour l'analyse.

20 ml de solution de H_2SO_4 avec une concentration de 0,3 N est versée dans les trois matras et on y ajoute 2 ml de solution d'eau oxygénée 12 %. Puis ces solutions sont titrées par la solution de $KMnO_4$ dont la concentration est de 0,1 N jusqu'à l'apparition de la couleur rouge. après avoir reçu le résultat moyen on calcule le nombre d'équivalent-grammes d'eau oxygénée se trouvant dans la solution à examiner.

$$n_{H_2O_2} = \frac{a_{KMnO_4}}{2} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot a_{H_2O_2}$$

où

a_{KMnO_4} - volume de $KMnO_4$ nécessaire pour neutraliser l'essai (on prend le résultat moyen)

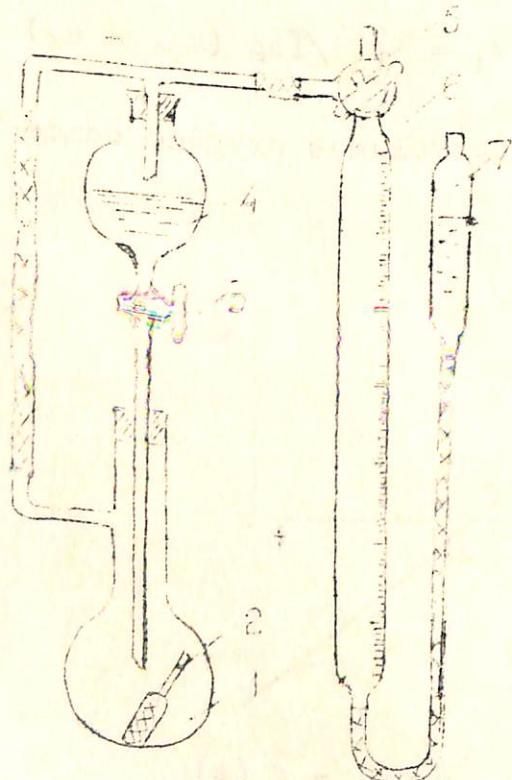


Fig. 2. Appareil pour la décomposition catalytique de H_2O_2 .

1.- réacteur; 2.- lame de platine recouverte de noir de platine; 3.- robinet droit; 4.-entonnoir; 5.-robinet à trois voies; 6.-burette à gaz; 7.-récipient de niveau.

$a_{H_2O_2}$ - volume d'eau oxygénée versée dans l'entonnoir noir

Le moment du vidange complet est considéré comme le début de la réaction. En même temps le chronomètre est mis en marche.

On fixe le volume d'oxygène dégagé toutes les 5 + 10 minutes.

On peut compter l'expérience terminer si plus de la moitié d'oxygène est dégagé.

Le volume total d'oxygène dégagé au cours de la décomposition complète d'eau oxygénée est calculée d'après l'équation suivante :

$$a = \frac{n_{H_2O_2}}{4} \cdot \frac{R \cdot T \cdot 760 \cdot 10^3}{B - h} \text{ (ml)}$$

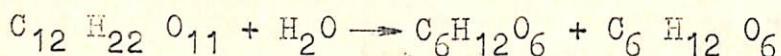
où $\frac{H_2O_2}{4}$ - nombre de moles d'oxygène; B - pression atmosphérique (en mm de Hg); h - pression de la vapeur d'eau.

Dans les cas où le volume de burette à gaz n'est pas assez grand on pousse le plus vite possible l'oxygène en atmosphère à l'aide du robinet (5). Ensuite on continue à mesurer le volume d'oxygène dégagé. Les résultats de l'expérience est à inscrire dans le tableau N°1. Le calcul doit être fait selon exposé plus haut.

TRAVAIL PRATIQUE N° 6

DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA REACTION
D'INVERSION DU SUCRE DE BETTRAVE (SACHAROSE)

Le sucre de bettrave (sacharose) est hydrolysé par l'eau en présence des ions H^+ en formant la glucose et la fructose.



La réaction donnée est pseudomonomoléculaire car la concentration de l'eau ne change pas pratiquement.

La vitesse d'inversion du sucre peut être déterminée par la mesure du changement l'angle de rotation du plan de polarisation à l'aide des polarimètres. La solution du sucre fait tourner le plan de polarisation à droite (sa rotation spécifique est $\alpha_D = 66,56^\circ$ tandis que le mélange du glucose ($\alpha_D = 52,80^\circ$) et de la fructose ($\alpha_D = -91,90^\circ$) - à gauche.

La rotation droite diminue pendant l'inversion et à la fin de l'expérience la solution à examiner fait tourner le plan de polarisation à gauche.

L'angle de rotation de la solution est proportionnel à la concentration des substances dissoutes.

Soit qu'au moment de départ $t = 0$ l'angle de rotation est égal à α_0 , après la réaction d'inversion - α_∞ et à un certain temps t est égal à α_t .

La valeur du changement de l'angle de rotation dès le départ jusqu'à la fin de la réaction égale à la différence ($\alpha_0 - \alpha_\infty$) et proportionnelle à la concentration initiale du sucre a , tandis que le changement de l'angle de rotation au moment donné jusqu'à la fin de l'inversion ($\alpha_t - \alpha_\infty$) est proportionnel à la concentration du sucre au moment donné, $(a - x)$. Ayant substitué ces grandeurs dans l'équation cinétique du premier ordre on a

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (1)$$

Il est à noter que l'hydrolyse du sucre ne s'effectue pas dans la solution aqueuse neutre, on l'accélère par l'addition de l'acide fort en qualité de catalyseur.

PARTIE EXPERIMENTALE.

D'habitude on fixe le point de zéro du polarimètre pour la détermination quantitative du sucre. On remplit le tube polarimétrique par l'eau distillée de la manière que le tube ne renferme pas une bulle d'air.

On place le tube rempli d'eau dans le polarimètre. Déplaçant l'œculaire (1) on cherche à obtenir la visibilité tranché et déplaçant le disque d'analysateur (2) on obtient le même éclairage du champ visuel.

Le comptage du point de zéro (la position de zéro de l'analysateur) de même que les comptages suivants de l'angle de rotation des solutions sont exécutés à l'aide du nonius à $0,1^\circ$ près.

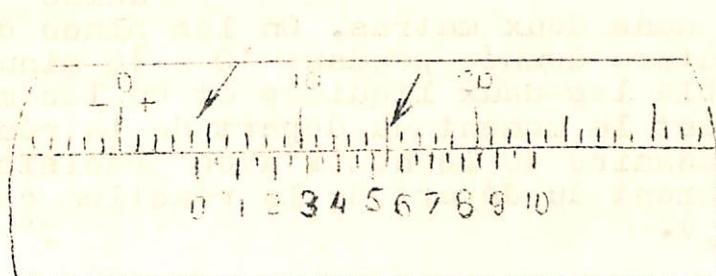


fig. . Le comptage au nonius.

Si le point de zéro de l'échelle d'analysateur se trouve à droite de zéro de nonius (la correction instrumentale α_{cor} a le signe plus +), alors on soustrait la valeur $(+\alpha_{cor})$ du compte dans le cas des solutions qui font tourner le plan de polarisation à droite et on l'additionne dans le cas des solutions qui font tourner le plan de polarisation à gauche.

Si le point de zéro se trouve à gauche du zéro de nonius ($-\alpha_{cor}$) la correction instrumentale ($-\alpha_{cor}$) est négative. On l'additionne dans le cas des solutions possèdent la rotation droite et on la soustrait dans le cas des solutions possèdent la rotation gauche.

On calcule le contenu du sucre en % d'après l'équation suivante :

$$g = \frac{100 \alpha}{1 - \alpha} \quad (2)$$

où α - l'angle de rotation de la solution (avec la correction instrumentale).

α_d - l'angle de rotation spécifique du sucre

l - longueur du tube polarimétrique.

On introduit la correction instrumentale si la dernière dépasse en $0,2^\circ$

On prépare la solution du sucre concentration fixée (10 - 20 %) et la solution de l'acide chlorhydrique normalité donnée. On filtre la solution du sucre, si elle est trouble.

Ayant rempli le tube polarimétrique de solution du sucre à examiner on trouve l'angle de rotation α' .

Puis on verse les volumes fixés de la solution du sucre (V_{suc}) et de l'acide chlorhydrique (V_{acide}) des concentrations déterminées dans deux matras. On les place dans un thermostat à la température donnée pendant 10 - 15 minutes. Après on verse ensemble les deux liquides et on les mélange. Le moment du mélange est le moment du départ de la réaction. (Il est nécessaire de le noter avec précision d'une minute près). Au moment du départ de la réaction correspondra l'angle initial (α_0).

$$\alpha_0 = (\alpha' - \alpha_{cor}) \cdot V$$

où V - fraction en volume de la solution du sucre.

$$V = \frac{V_{sucre}}{V_{sucre} + V_{cat}}$$

On verse la solution du sucre du tube polarimétrique et l'on le rince 2-3 fois par le mélange obtenu. Puis on le remplit de ce mélange et l'on le place dans le thermostat.

Les mesures sont réalisées par les intervalles déterminés dès le début de la réaction dans chaque 5 - 10 min, à la fin de la réaction dans 15 - 30 minutes.

La réaction dans le tube se déroule pendant la mesure donc on obtient les valeurs différentes pendant les mesurages. (c'est pourquoi on ne peut pas obtenir les même valeurs en quelques mesures).

Pour éliminer l'influence de ce fait il est nécessaire de faire la mesure (le compte) au plus vite (par exemple 2-3 comptes pendant 40-50 secondes) c'est possible si la méthode du travail avec le polarimètre est bien étudiée pendant l'établissement du zéro et la détermination de la concentration du sucre pur. Il faut prendre la valeur moyenne du temps.

Il suffit de faire de 6 à 8 mesures pour calculer la constante de vitesse de cette réaction. La réaction d'inversion du sucre est fini en 1-5 jours (selon la concentration du catalyseur) à la température ambiante. Mais elle peut être menée à la fin pendant 30-40 minutes à la température 60-70°C (pas plus haute pour éviter la décomposition du sucre). On verse le mélange à examiner après 6-8 mesures dans le matras et l'on le chauffe sous un bain-marie. Ayant refroidi le mélange jusqu'à la température ambiante on mesure de nouveau l'angle de rotation (α).

Les données expérimentales sont portées dans le tableau suivant :

La température °C

L'angle de rotation de la solution du sucre α_0 =

La correction instrumentale α_{cor} =

L'angle de rotation initial du mélange α_0 =

Le moment du mélange heures minutes.

| NN d'essai | Le temps astronomique | Le temps dès le début de l'expé- rience | L'angle à l'obser- ver | L'angle corri- ger | $\alpha_t - \alpha_\infty$ | $1g(\alpha_t - \alpha_\infty)$ | K |
|---------------|--------------------------|--|---------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|---|
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | |

Habituellement la précision des mesures cinétiques ne dépasse pas 10 % environ, c'est pourquoi on trouve la constante de vitesse comme la valeur moyenne de comptes des constantes obtenues au moment différents du temps.

DEVOIR :

1.- Déterminer la constante de vitesse d'inversion du sucre à la température donnée.

Déterminer la concentration du sucre de la solution donnée dans 2 heures.

Calculer le temps d'inversion du sucre à 50 %.

2.- Déterminer la dépendance de la constante de vitesse de la concentration des ions d'H (prendre 2 acides fort et faible de même concentrations ou l'acide fort de deux concentrations).

3.- Trouver l'énergie d'activation de l'inversion du sucre en sachant les constantes de vitesse pour deux températures.

4.- Construire les graphiques:

$$d_t - d_\infty = f(t) \text{ et } \lg(d_t - d_\infty) = f(t)$$

TRAVAIL PRATIQUE N° 7.

UTILISATION DE L'ANALOGIE HYDRAULIQUE POUR LA CINETIQUE DES
REACTIONS CHIMIQUES.

Pour l'étude de la cinétique des réactions chimiques, on se propose d'utiliser l'analogie qui existe entre la résistance de l'écoulement d'un liquide à travers un capillaire fin et la vitesse de la réaction chimique de premier ordre.

Cette expérience est intéressante aussi parce qu'elle apprend aux étudiants l'analogie possible entre la cinétique des réactions chimiques et les processus physiques.

Considérons cette analogie.

L'écoulement du liquide à travers un capillaire fin obéit à la loi de Poizeile selon laquelle la vitesse de l'écoulement du liquide à travers le capillaire à température constante, est proportionnelle à l'abaissement de la pression le long du capillaire.

Si l'abaissement de la pression n'est provoqué que par le poids du liquide dans le récipient à diamètre constant alors la vitesse du changement de la hauteur du liquide ($- \frac{dH}{dt}$) devient proportionnelle à sa vitesse :

$$-\frac{dH}{dt} = -KH. \quad (a)$$

Ayant divisé et intégré l'équation (a), on obtient :

$$\lg H = -K \cdot t + K_1 \quad (b)$$

Il est facile de s'apercevoir que (a) et (b) sont analogues aux équations de la réaction irréversible, dont la vitesse du changement de la concentration est proportionnelle à la concentration :

$$-\frac{dC}{dt} = -K C. \quad (c)$$

Ayant intégré (c), on obtient :

$$\ln C = -Kt + K_1 \quad (d)$$

Ainsi l'analogie entre ces deux types l'équations cinétiques est évidente. La force du poids du liquide dans le premier cas correspond à l'influence de la concentration dans le deuxième cas.

Dans cette expérience, on utilise une burette ordinaire de 50 ml fixée verticalement dans le support. Cette burette et le capillaire sont liés à l'aide d'un tube en caoutchouc.

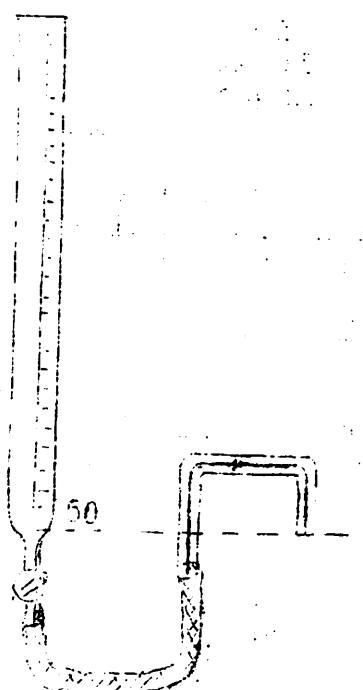


Fig. 1. L'appareil pour l'étude de la cinétique d'une réaction du premier ordre.

Le bout du capillaire est disposé au même niveau que la dernière marque de la burette. Le système est rempli d'eau distillée.

Ayant établi le niveau de l'eau dans la burette jusqu'à zéro, on ouvre le robinet et on laisse s'écouler tranquillement le liquide. En même temps, on branche le chronomètre et on note les niveaux du liquide et la durée de son écoulement pour chaque 5 ml écoulé (on effectue la lecture six à dix fois).

On construit le graphique d'après les résultats obtenus : sur l'axe d'ordonnée, on met $\lg \frac{H_0}{H_0 - H}$, où

H_0 - la hauteur de la burette - 50 ml

H - quantité de ml à chaque moment du temps t ;

sur l'axe d'abscisse : $\lg t$.

On peut calculer la grandeur K d'une manière analytique, selon la formule :

$$K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{H_0}{H_0 - H} ; \quad (1)$$

où : K - constante de la vitesse de réaction chimique qui ne dépend que de la température.

t - temps de l'écoulement de l'eau.

Les résultats obtenus et la constante de vitesse calculée sont inscrits dans le tableau 1.

Tableau 1.

| t sec | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! |
|---------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|
| $H_0 - H$ | 45 | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 | 5 | |
| $\lg \frac{H_0}{H_0 - H}$ | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! |
| K | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! |

Déterminer l'ordre de la réaction à examiner (d'un processus physique) à l'aide de méthode graphique.

Construire un graphique de la fonction $(H_0 - H) = f(t)$ et faisons une différentiation graphique.

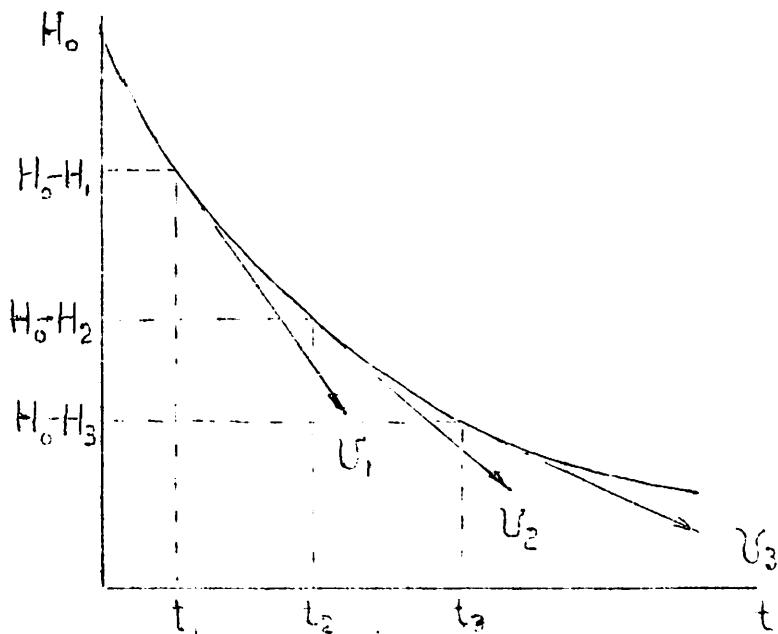


fig.2. Dépendance $H_0 - H_1 = f(t)$.

$$\text{On sait que } V = \frac{d \left(H_o - H_i \right)}{dt} = K \left(H_o - H_i \right)^n$$

·ou

$$\log V = \log K + n \log (H_o - H_i) \quad (2)$$

cù

n = ordre de la réaction.

Les données de la différentiation graphique s'inscrivent dans le tableau 2.

Tableau 2.

L'équation (2) nous donne une ligne droite dans les coordonnées $\log JV$ et $\log (H_o - H_i)$.

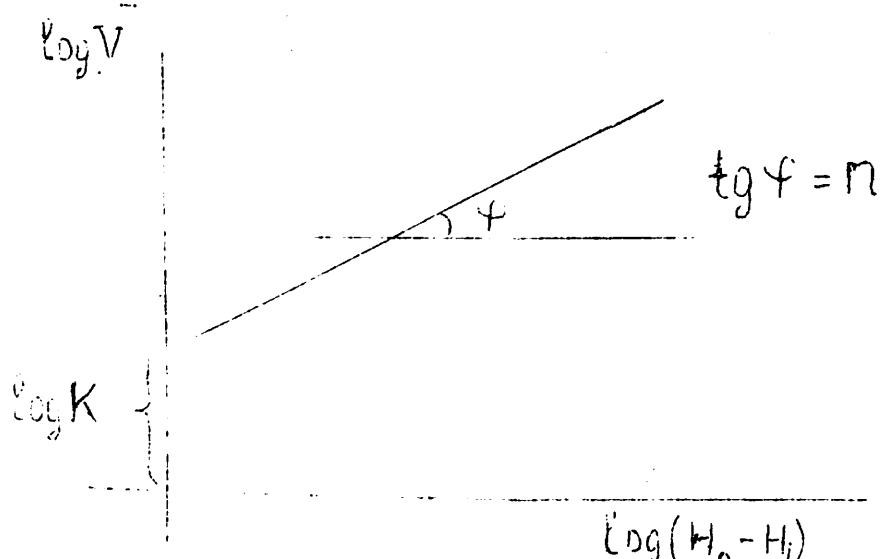


Fig. 3. Dépendance $\log V = f[\log (H_0 - H)]$.

A partir du graphique (fig 3) on trouve les valeurs n et K .

Pour obtenir un modèle hydraulique d'une réaction successive on emploie trois burettes ou plus, liées par les tubes capillaires et installées l'une sous l'autre.

Selon le nombre de burettes et le diamètre du tube capillaire on peut imiter toute réaction successive.

Examinons une réaction successive simple du type

$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$ où les deux stades sont les réactions du premier ordre. Le schéma d'une telle réaction est présenté sur la fig. 4.

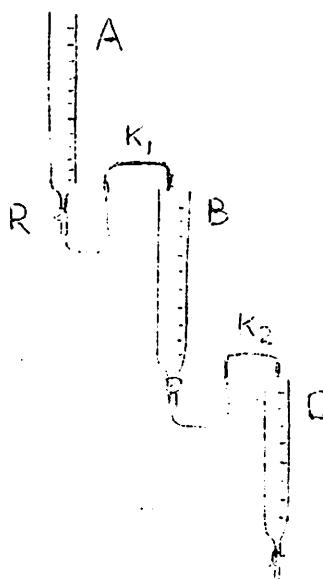


Fig. 4. L'appareil pour l'étude de la cinétique d'une réaction successive.

Ayant ouvert le robinet R on fixe le changement de niveau du liquide dans les éprouvettes A, B et C. Les données obtenues s'inscrivent dans le tableau 3.

Tableau 3.

| Nº d'ordre | Temps dès le dé- but de l'expéri- ence | Durée de l'expéri- ence | Changement le niveau du liquide dans les burettes | | |
|---------------|--|-------------------------------|--|---|---|
| | | | A | B | C |
| ! | ! | ! | ! | ! | ! |
| ! | ! | ! | ! | ! | ! |
| ! | ! | ! | ! | ! | ! |
| ! | ! | ! | ! | ! | ! |
| ! | ! | ! | ! | ! | ! |

Puis on construit le graphique (fig 5) d'après les données expérimentales.

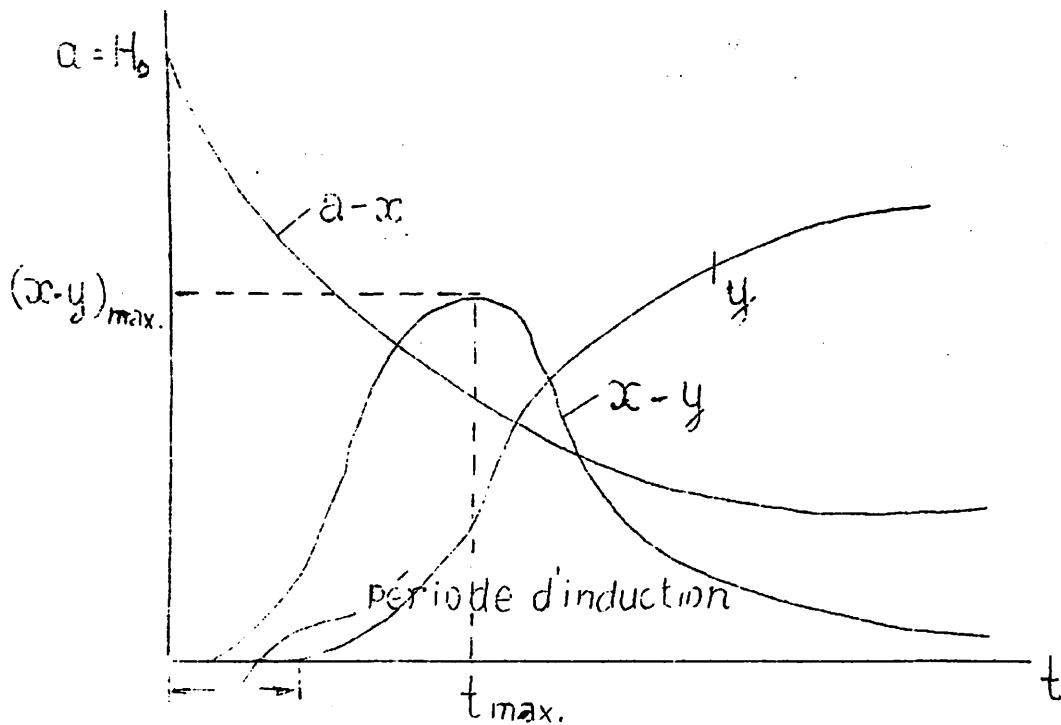


Fig. 5. Représentation graphique de la réaction successive du type $A \longrightarrow B \longrightarrow C$

Sachant les valeurs K_1 et K_2 on peut calculer le changement de la quantité de substance A (courbe "a-x"), B (courbe "x-y") et C (courbe "y") au cours d'une réaction d'après les équations suivantes :

$$a - x = a e^{-K_1 t} \quad (3)$$

$$x - y = a \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (4)$$

$$y = a \left(1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t} \right) \quad (5)$$

On trouve aussi facilement les valeurs t_{\max} et $(x - y)_{\max}$ en sachant que :

$$t_{\max} = \frac{\ln K_1 - \ln K_2}{K_1 - K_2} \quad \text{et} \quad (6)$$

$$(x - y)_{\max} = a \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^{\frac{K_2}{K_1 - K_2}} \quad (7)$$

où $a = H_0$ - hauteur de la burette (ou la concentration initiale de la substance à réagir)

On calcule la constante K_1 à l'aide de l'équation (1). La constante K_2 est trouvée par la méthode spéciale.

TRAVAIL PRATIQUE N° 8

MESURE DES FORCES ELECTROMOTRICES.

Dans certains cas, le travail de la réaction chimique peut être transformé en énergie électrique.

L'appareil, qui donne la possibilité d'obtenir de l'énergie électrique grâce à la réaction chimique, s'appelle la pile galvanique.

La force électromotrice (f.e.m) de la pile galvanique est une valeur importante de la chimie physique. La connaissance de cette valeur permet de définir le travail maximum des réactions chimique, des activités des électrolytes, etc.

Ci-dessous, on donne des descriptions de méthodologies, permettant de mesurer les forces électromotrices des chaînes électrochimiques le plus importantes : chimiques, concentrations, oxydoréductions.

On peut aussi déterminer la concentration des ions hydrogène, (pH).

I.- LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL SUR LA SURFACE "METAL-SOLUTION"

Si on plonge la lame du métal pur (par exemple Ag) dans l'eau, les ions d'argent sous l'action des molécules très polaires de l'eau commencent à passer dans l'eau.

Grâce au passage des ions d'Ag dans la solution, la lame se charge négativement. Dans ce cas, apparaît l'attraction électrostatique entre le métal et les ions passés dans la solution.

L'action de l'attraction électrostatique empêche la dissolution du métal, ce qui permet d'établir l'équilibre du système.

Etant donné la possibilité variable des différents métaux de dégager les ions dans le milieu ambiant et la possibilité des ions de s'hydrater cet équilibre correspond aux diverses différences de potentiels et par suite aux diverses concentrations des ions dans la solution.

Evidemment, l'équilibre dépend en principe, de la relation entre la quantité d'énergie nécessaire pour le détachement d'un ion du métal et de l'énergie se dégageant au cours de l'hydratation de cet ion dans une solution.

Un action analogue se produit si l'on plonge un métal non, seulement dans l'eau pur, mais dans une solution.

Si le métal est placé dans la solution de son sel, le processus du passage des ions de la solution sur le métal est allégé, parce que la concentration des ions du métal donné augmente.

Donc, l'équilibre s'établit à l'autre différence de potentiel.

La valeur de la différence de potentiel sur la surface "métal-solution" (\mathcal{E}) pour des solutions assez diluées est déterminée par l'équation de Nernst.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{R T}{n F} \ln C_{M\text{e-} \text{ion}} \dots \dots \dots \quad (\text{a})$$

où C = concentration molaire des ions du métal dans la solution,

F = nombre de Faraday ;

n = valence du métal.

A partir de l'équation (a), il résulte, que si

$C_{M\text{e-} \text{ion}} = 1$, la différence de potentiel \mathcal{E} est égale numériquement à \mathcal{E}_0 .

Donc, \mathcal{E}_0 = est la différence de potentiel au contact "métal-solution" à condition que la concentration des ions dans la solution soit égale à l'unité (potentiel normal d'un métal).

L'équation (a) est raisonnable pour les solutions diluées. Dans le cas de solutions concentrées on utilise l'équation, où les concentrations sont remplacées par les activités; on a alors

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{R T}{n F} \ln a_{M\text{e-} \text{ion}} \dots \dots \dots \quad (\text{b})$$

II.- DETERMINATION DES FORCES ELECTROMOTRICES (F.E.M.).

Habituellement on mesure la F.E.M par la méthode de compensation d'après le schéma suivant :

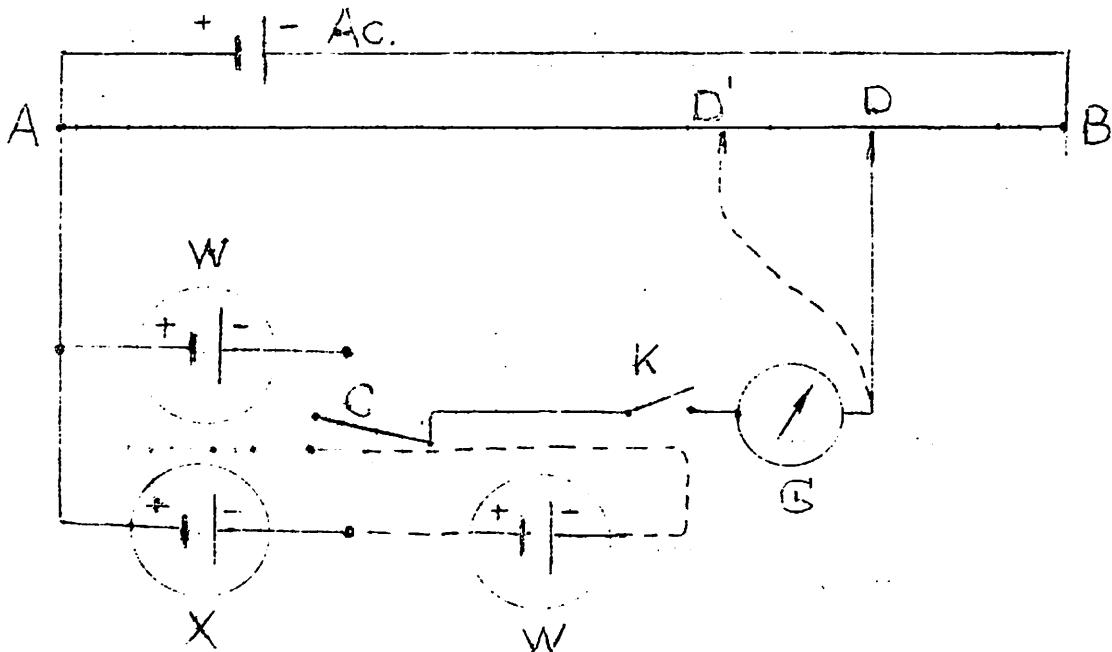


Fig. 1. Schéma du montage pour la mesure de la F.E.M.

AB - fil tendu le long d'une règle graduée;

AC = accumulateur (1,8 = 2,2 V):

w = élément normal de Weston.

λ - élément à ... :

C = commutateur; G = galvanomètre; K = clef.

On compose le schéma de manière que la direction du courant des éléments de Weston et celui à examiner soit opposé à la direction du courant de l'accumulateur.

D'abord on trouve le point de compensation pour l'élément de Weston. Quand le galvanomètre G ne montre plus aucune déviation (position de la flèche D) la F.E.M sera égale à

$$E_w = I_o \cdot l \cdot \frac{A}{D} \quad \text{for } l < D \quad (1)$$

Puis on branche dans le circuit l'élément à examiner X et on trouve de nouveau le point de compensation (position de la flèche D').

Alors la F.E.M de l'élément à examiner sera égale à

$$E_{xy} = \text{Im} \, r_2(\overline{AD})^6 \quad (2)$$

Dans les égalités (1) et (2) I - l'intensité de courant; r - résistance d'un centimètre de fil tendu le long d'une règle graduée.

Ayant divisé (2) sur (1), on a

où \overline{AD} = distance (en mm) d'une règle graduée pour l'élément à examiner.

AD - distance (en mm) pour l'élément de Weston.

L'équation (3) permet de calculer la FEM de n'importe quel élément, si les grandeurs AD et AD' sont données.

Dans ce travail on utilise le schéma comprenant les boîtes de résistances.

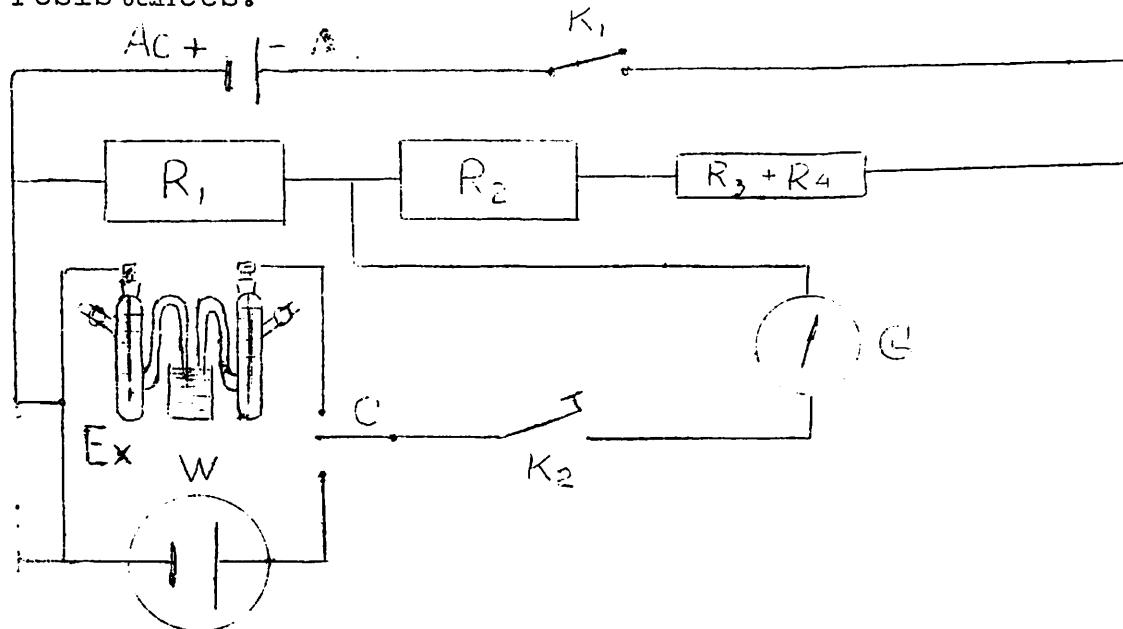


Fig. 2. Schéma du montage avec les boîtes de résistances.

Le schéma sur la fig.2 comprend :

AC - accumulateur. Pendant le travail la tension de l'accumulateur s'est diminuée. Il faut donc le vérifier au cours de l'expérience. Après chaque détermination, l'accumulateur doit être débranché.

W - élément Weston. Grâce à la reproduction précise de la valeur de sa force électromotrice et grâce au coefficient de température assez faible, on l'a choisi comme élément normal, dont la force électromotrice est exactement connue.

Sa valeur de FEM est égale à :

$$W = 1,0183 + 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20^\circ) \text{ volt}$$

où t = température ambiante.

L'élément Weston est présenté sur la fig 3.

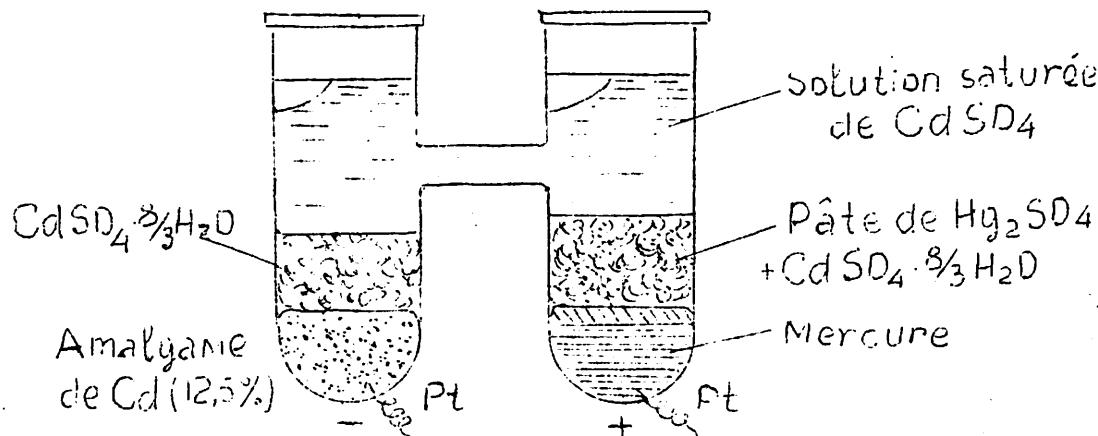


Fig.3. Elément de Weston.

X - élément inconnu, dont la force électromotrice est à déterminer.

Habituellement, les demi-piles se composent d'électrode métalliques, plongées dans un récipient spécial, rempli d'une solution de leur sel. Au cours de l'expérience, il faut observer si le syphon du récipient est rempli lui aussi.

G - galvanomètre sensible, qui indique l'existence du courant dans le chaîne.

R₁ et R₂ = boîtes de résistances;

R₃ + R₄ = rhéostats de réglage.

C = commutateur, qui permet de mettre en circuit alternativement en chaîne soit l'élément Weston, soit l'élément inconnu.

D'après le schéma, l'accumulateur est relié avec les boîtes de résistance R_1 et R_2 et les rhéostats de réglage. La clef K_1 permet de mettre en circuit et de débrancher la chaîne d'accumulateur.

L'accumulateur ne doit être mis en circuit qu'au moment de la mesure de la force électromotrice de l'élément. L'un des pôles de l'élément examiné E_X est relié à la boîte de résistance R_1 , tandis que l'autre est avec la galvanomètre à l'aide du commutateur C . Le courant à travers du galvanomètre, quand la clef de télégraphe est appuyée.

L'élément de référence W , dont la force électromotrice est connue, est mis en circuit, parallèlement par rapport à l'élément examiné.

A l'aide du commutateur C , il est possible d'embrayer tour à tour soit l'élément examiné soit l'élément de référence.

Il faut remarquer encore une fois, que les pôles de même nom des deux sources de courant sont reliés comme il a été indiqué sur la fig.2.

Dans le schéma (fig.2) on remplace le fil tendu le long d'une règle graduée par les boîtes de résistances R_1 et R_2 et on introduit encore dans la chaîne les réostats $R_3 + R_4$.

Sur la boîte R_1 , on établit la résistance 1018 ohms. Quand on mesure la force électromotrice qui ne dépasse pas de 1,1 v (par exemple Cu/Cd et Zn - Cd) la résistance R_1 peut être composée des centaines des dizaines et des unités d'ohms, tandis que la résistance sur la deuxième boîte R_2 est égale à 92 ohms.

Si la force électromotrice à mesurer dépasse de 1,1 v (par exemple l'élément, Cu - Zn), la résistance R_1 est composée à partir de 1 mille, des dizaines et des unités d'ohms, mais la résistance R_2 est égale à 192, 292 ou 392 ohms. La résistance totale des boîtes de résistances et des rhéostats ($R_3 + R_4$) (exprimée en ohms) ne doit pas dépasser numériquement la force électromotrice de la pile auxiliaire (exprimée en mv).

Ensuite on branche dans le circuit l'élément de Weston et à l'aide des rhéostats de réglage ($R_3 + R_4$) on met le galvanomètre au zéro.

L'absence du courant électrique indique que la chute du potentiel d'accumulateur sur la boîte R_1 est numériquement égale à la force électromotrice de l'élément de Weston, c'est-à-dire à 1018 mv. Comme la résistance de cette boîte R_1 est 1018 ohms il en résulte que la chute de potentiel d'accumulateur d'1 ohm est 1 mv.

En changeant la position du commutateur on branche dans le circuit l'élément à examiner.

Puis on obtient la compensation de la façon suivante : si l'on augmente (ou diminue) la résistance sur R_2 , on diminue (ou augmente) simultanément la résistance sur R_1 , en laissant la résistance totale constante. Dans ce cas la résistance de la boîte R_1 (exprimée en ohms) sera numériquement égale à la valeur de la force électromotrice de l'élément à examiner (en mV).

III.- DETERMINATION DE LA FORCE ELECTROMOTRICE DE PILE DANIELL-IACOBI

On compose l'élément de Daniell-Iacobi de deux électrodes de Zn et de Cu plongés respectivement dans les solutions de $Zn SO_4$ et de $Cu SO_4$ dont les concentrations d'ions sont 1 N.

On peut alors schématiser la pile Daniell-Iacobi sous la forme suivante.

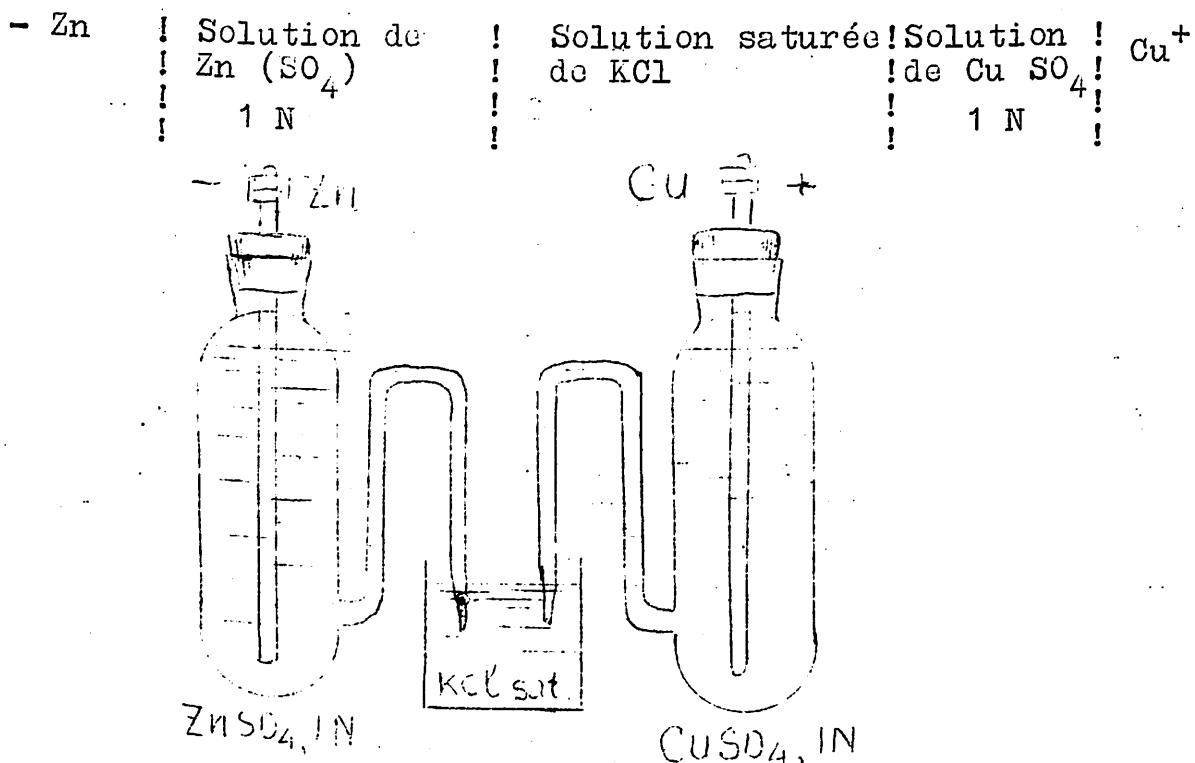


Fig 4. Pile Daniell-Iacobi

Ayant remplacé l'élément à examiner E_x dans le schéma (fig 2) par l'élément de Daniell-Iacobi. On détermine le point de compensation pour l'élément normal de Weston. Dans ce cas on met dans le circuit l'accumulateur et l'élément de Weston.

On établit sur la boîte R_1 la résistance de 1018 ohms et sur la boîte R_2 la résistance de 92 ohms.

En utilisant les rhéostats de réglage ($R_3 + R_4$) on trouve la position pour laquelle le galvanomètre sensible ne dévie pas au moment du passage du courant.

Ensuite à l'aide du commutateur C, on introduit dans le circuit l'élément Daniell-Iacobi.

Pour trouver la position de compensation, on augmente (ou diminue) la résistance sur R_2 et on diminue (ou augmente) si simultanément la résistance sur R_1 en laissant la résistance totale constante.

Si la flèche du galvanomètre ne dévie plus la résistance de la boîte R_1 est numériquement égale à la FEM de l'élément Daniell-Iacobi.

Remarque : Si l'on utilise le schéma (fig 1) on trouve d'abord le point de compensation pour l'élément de Weston (la distance AD, en mm d'une règle graduée) puis on trouve le point de compensation pour l'élément de Daniell-Iacobi (la distance AD').

Après avoir utilisé l'équation (3) on trouve la FEM de l'élément Daniell-Iacobi.

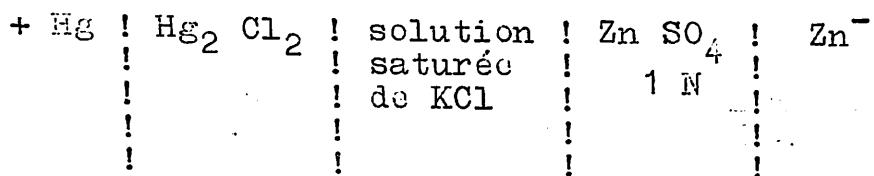
IV.- DETERMINATION DES POTENTIELS DES ELECTRODES.

On réunit l'électrode dont le potentiel est à déterminer avec une électrode au calomel. On mesure la force électromotrice de l'élément obtenu.

Sachant le potentiel de l'électrode au calomel 0,249 v et la FEM de la chaîne, on peut calculer le potentiel de l'électrode à examiner.

On fait les déterminations pour les électrodes suivantes :
 $Zn / 1 N Zn SO_4$; $Cu / 1 N Cu SO_4$

1.- Pour mesurer le potentiel normal de l'électrode de Zn, on fait le montage suivant.



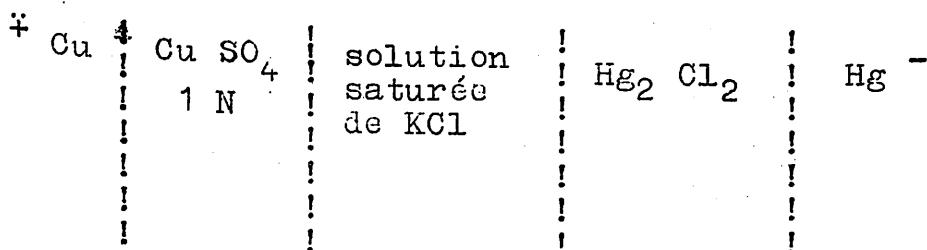
En agissant par analogie à ce qui était décrit au dessus on trouve la FEM de cette chaîne (E_x)

Mais d'autre part, on sait que

$$E_x = \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{Zn}}, \text{ d'où } -\mathcal{E}_{\text{Zn}} = E_x - \mathcal{E}_{\text{cal}}$$

où \mathcal{E}_{cal} et \mathcal{E}_{Zn} - potentiels des électrodes au calomel et de Zn.

2.- Pour la détermination du potentiel du cuivre, on compose une chaîne comportant une électrode en cuivre et une électrode normale au calomel



Après avoir déterminé la FEM de cet élément E_x on calcule le potentiel du cuivre à partir de l'égalité suivante.

$$E_x = \mathcal{E}_{\text{Cu}} - \mathcal{E}_{\text{cal}} ; \text{ d'où } \mathcal{E}_{\text{Cu}} = E_x + \mathcal{E}_{\text{cal}}$$

Remarque : Si l'on utilise pour la détermination de la FEM le schéma (fig.1) et si la FEM de la chaîne à examiner est faible, il faut composer un élément en succession avec l'élément de Weston.

Evidemment la FEM totale sera égale à la somme des potentiels de l'élément de Weston et de l'élément à examiner.

Pour déterminer la FEM de l'élément à examiner on réalise le montage d'après la fig. 1 (ligne pointillée).

Ayant déterminé les grandeurs AD et AD' , on calcule d'après l'équation (3) la FEM à examiner.

Dans le dernier cas, la force électromotrice E_x est égale à la somme suivante :

$$E_x = \Sigma_{cu} - \Sigma_{cal} + E_w; \quad \text{d'où}$$

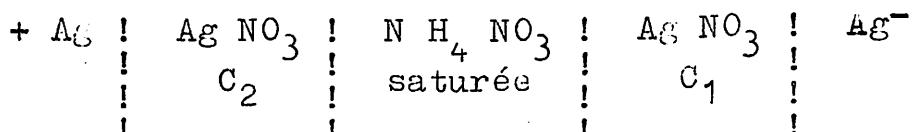
$$\Sigma_{cu} = E_x + \Sigma_{cal} - E_w$$

V.- LES PILES DE CONCENTRATION.

Si l'on place dans deux solutions de $Ag(NO_3)$ deux lames d'argent, pour former une pile de concentration, chaque électrode aura un potentiel d'équilibre tout à fait déterminé.

Les électrodes négatives et positives sont faites du même métal elles sont alors chargées positivement par rapport à la solution. Mais l'électrode qui se trouve dans la solution plus concentrée (C_2) est chargée plus fortement. C'est pourquoi le courant (dans le circuit extérieur) se dirige de cette électrode vers l'autre laquelle joue ainsi le rôle d'électrode négative.

A la base de ces explications, on peut facilement établir le schéma de la pile de concentration pour laquelle il faut déterminer la force électromotrice.

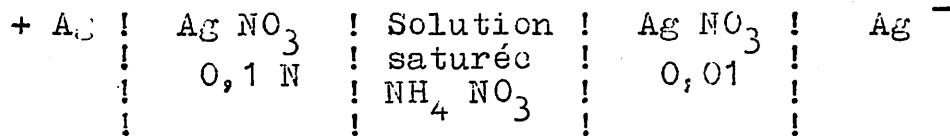


$$\text{où } C_2 > C_1$$

Pour calculer la force électromotrice de la pile de concentration toute entière, il est nécessaire de prendre en considération le potentiel de diffusion.

MESURE DE LA FORCE ELECTROMOTRICE DE LA FILE DE CONCENTRATION.

On détermine la force électromotrice de la pile de concentration pour la chaîne.



On définit la FEM de la pile de concentration directement d'après le schéma (fig 2) ou à l'aide du potentiomètre. Si l'on utilise le schéma (fig. 1), on met successivement en circuit, comme dans le cas de la mesure du potentiel de l'électrode en cuivre, l'élément de Weston. On trouve AD' et AD, et on calcule d'après l'équation (3) la valeur de la FEM de la chaîne.

Dans ce cas

$$E_x = E_{\text{conc.}} + E_w, \text{ d'où}$$

$$E_{\text{conc.}} = E_x - E_w.$$

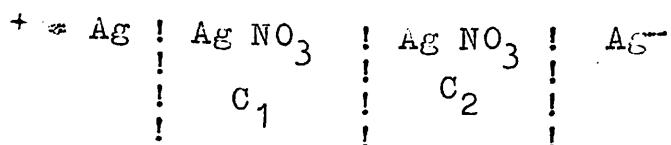
VI.- MESURE DU POTENTIEL DE DIFFUSION.

(potentiel de jonction)

En réalité, E_x n'est pas rigoureusement égal à $E_2 - E_1$, par suite de l'existence d'un potentiel de diffusion résultant de ce que, lorsque 2 solutions sont mises en contact, la plus concentrée tend à diffuser dans la plus diluée.

La vitesse de diffusion d'un ion étant proportionnelle à sa mobilité; le cation est plus mobile que l'anion, il diffusera plus rapidement dans la solution diluée, qui se chargera ainsi positivement. Il apparaît donc une différence de potentiel.

Par exemple, pour la chaîne de concentration.



$$\text{où } c_1 > c_2$$

La mobilité des ions NO_3^- est plus grande que celle des ions d' Ag^+ ; c'est pourquoi avec l'égalisation des concentrations surgit la différence de potentiel : la solution plus diluée se charge négativement et la solution plus concentrée se charge positivement.

La force électromotrice totale de la chaîne est égale à la somme de la FEM de la chaîne de concentration plus le potentiel de diffusion.

On mesure la FEM de la chaîne de concentration en utilisant comme pont de sel l'une des solutions de la chaîne

$$E_{\text{tot}} = \sum E_x$$

Etant donné que la force électromotrice de la chaîne de concentration est faible, on met successivement en circuit l'élément de Weston (d'après la schéma (fig. 1)).

TRAVAIL PRATIQUE N° 9

MESURE ELECTROMETRIQUE DU P.H.

I.- PARTIE THEORIQUE.

On sait, que l'allure des réactions dans les solutions dépend très souvent de la concentration des ions d'hydrogène. C'est pourquoi il est nécessaire de savoir les méthodes de la détermination de la dernière.

Habituellement, la concentration des ions d'hydrogène est exprimée par le p.H.

Le p.H est le logarithme négatif de la concentration des ions d'hydrogène.

Donc

$$p\text{H} = - \lg \langle \text{H}^+ \rangle^+$$

où $\langle \text{H}^+ \rangle$ est la concentration (ou mieux l'activité $\langle a_{\text{H}^+} \rangle$) des ions d'hydrogène.)

1.- La mesure du pH dans l'industrie du pétrole et du textile.

Les méthodes de définition du pH d'un milieu sont d'un grand intérêt pour l'industrie du pétrole ainsi que pour l'industrie textile parce que les procédés de raffinage du pétrole, de forage, de désémulsion, de dessolage et en particulier les procédés de teinture demandent un maintien très rigoureux des conditions technologiques du processus, par exemple, celui de la permanence du pH du milieu.

Au cours de la distillation du pétrole brut sulfureux on y ajoute la base afin de protéger l'appareillage de la corrosion.

La quantité de base ajoutée dans le pétrole est contrôlée par la valeur du pH du condensé du séparateur d'eau. La valeur pH est déterminée sur les installations de dessalage et de déshydratation, où le pH indique le degré de dessalage du pétrole.

Dans le cas ci-dessus on utilise ordinairement le pH-mètre avec une électrode de verre.

Jusqu'à maintenant la valeur du pH servait à déterminer la qualité des produits de pétrole (pour trouver le nombre d'acides qui caractérise la capacité de corrosion des produits du pétrole). Dans ces cas on utilise une électrode à quinhydrone ou à hydrogène.

Dans la pratique de l'industrie du pétrole on se sert largement du pompage d'eau dans les puits pour maintenir la pression de couche dans le gisement.

L'eau injectée dans les puits doit être stable, (les sels peu solubles comme Fe(OH)_3 , CaCO_3 et d'autres ne doivent pas se précipiter) et être peu corrosive. Ces propriétés sont déterminées en général, par la valeur du pH de l'eau. Dans ce cas on utilise ordinairement un électrode de verre.

On peut mesurer la pH de la boue de forage à l'aide d'une électrode de verre ou d'une électrode à antimoine. Les indications de l'électrode de verre sont plus exacte et ne dépendent presque pas des autres facteurs à part le pH et la température de la solution. Mais dans le forage on utilise plus souvent l'électrode à antimoine comme la plus simple et la plus commode pour mesurer le pH dans le larges limites (de 3 à 13).

La détermination du pH est utilisée dans les études de la genèse du pétrole. Dans ce cas on mesure le pH des précipitation de mer récemment formées et anciennes, ainsi que celui des milieux aqueux des mers.

Dans les expéditions on utilise les pH-mètres avec une électrode de verre. La valeur du pH est un des plus importants paramètres dans l'industrie textile.

2.- Méthodes de mesure du pH.

Pour mesurer le pH des solutions, on utilise habituellement deux méthodes : la méthode calométrique et la méthode électrométrique. L'utilisation des indicateurs est à la base de la méthode calométrique.

On appelle "indicateurs colorés" des substances qui peuvent changer de teinte suivant le pH du milieu. Cette méthode est très pratique en particulier pour l'évolution quantitative et largement applicable en pratique de laboratoire.

La méthode électrométrique est plus exacte; elle est irremplaçable pour les mesures permanente dans l'industrie.

Dans ce travail, il ne s'agit que de la méthode électrométrique.

3.- Mesure électrométrique du pH.

Si l'on plonge une électrode déterminée, dite électrode indicatrice dans un milieu dont le pH est à mesurer, il s'établit entre celui-ci et cette électrode une différence de potentiel, qui est fonction du pH. Il s'agit donc de mesurer cette différence de potentiel.

On utilise comme électrode indicatrice l'électrode à quinhydrone, l'électrode à antimoine, l'électrode de verre et l'électrode à hydrogène.

On ne peut pas mesurer directement cette différence de potentiel car, en reliant l'une des bornes de l'appareil de mesure à l'électrode indicatrice et l'autre à un fil qui prolongerait dans la solution une différence de potentiel parasite. On doit donc avoir recours à une électrode de référence c'est-à-dire à une électrode donnant naissance, entre elle et la solution, à une différence de potentiel définie et indépendante du pH de la solution.

On emploie généralement comme électrode de référence, celle du calomel. Cela revient donc à constituer une pile dont la f.e.m. est égale à la différence entre les deux différences de potentiel : "celle entre l'électrode indicatrice et la solution Σ et celle entre l'électrode de référence et la solution Σ_0 ".

On procéde à la mesure de cette différence de potentiel à l'aide d'un potentiomètre muni d'un amplificateur.

La précision obtenue dépend de la solution étudiée, de la nature de l'électrode indicatrice de l'instrument de mesure de la f.e.m.

4.- Electrodes indicatrices et références.

a. Electrodes à hydrogène.

C'est le type d'électrode à gaz. Pour le fonctionnement on recouvre une lame de Pt, d'environ 1 cm^2 de "noir de platine" (dépôt de platine obtenu par l'électrolyse de chlorure de platine) et on la soude à un tube de verre, contenant du mercure (pour réaliser le contact électrique).

Ce tube est placé à l'intérieur d'un 2^o tube fermé à sa partie supérieure, mais dont la partie inférieure, élargie, entoure la lame; H_2 arrive par une tubulure latérale, des trous sont menagés dans la paroi élargie, à mi-hauteur de la lame de façon qu'elle soit à moitié immergée dans la solution, et à moitié entourée de gaz (fig 1).

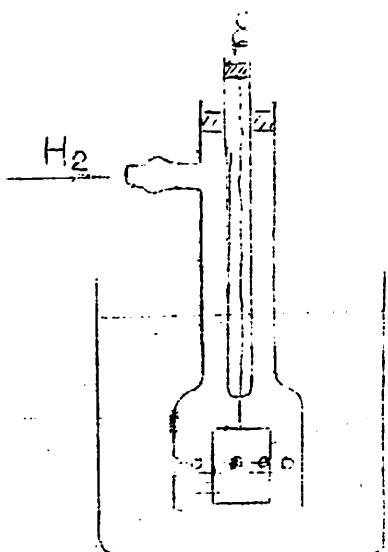


fig. 1 Electrode à hydrogène.

On détermine le potentiel de l'électrode à hydrogène par l'équation suivante

$$= \varnothing_0 + \frac{RT}{F} \log [H^+]$$

Si, de plus $[H^+] = 1$, l'électrode est dite électrode normale à hydrogène.

Les potentiels d'électrodes constituent une mesure de l'électropositivité de l'élément ou du pouvoir oxydo-réducteur de la solution; leur valeur absolue (non accessible) importe peu, pourvu qu'on puisse les comparer ce qui est possible en les rapportant

tous à une même électrode de référence. On utilise le plus souvent, à cet effet, l'électrode normale à hydrogène, dont le potentiel est, par convention, 0 à toute température.

Dans les montages pratiques, elle est cependant peu commode en raison des difficultés de montage et des potentiels de diffusion élevés (forte mobilité des ions H^+) aussi lui préfère-t-on une électrode du type à calomel.

b) Electrode à quinhydrone.

On utilise l'électrode à quinhydrone principalement dans la pratique de laboratoire. La construction d'une électrode est très simple. Le fil de platine, soudé dans un tube en verre, est plongé dans la solution à examiner qui est saturée de quinhydrone. C'est un composé équimoléculaire de quinone et de quinhydrone, qui se désagrège dans la solution aqueuse en ses parties intégrantes.

Le potentiel d'électrode à quinhydrone est déterminé par le procédé d'oxydo-réduction, qui se passe sur la surface de platine et peut être exprimé par la formule :

$$\varnothing_{\text{quinhydr.}} = \varnothing_0 + \frac{RT}{nF} + \ln \frac{a_{\text{quinone}} a_{H^+}^2}{a_{\text{quinhydrone}}}$$

Cette dépendance montre que les ions d'hydrogène participent également avec la quinone et la quinhydrone dans une réaction d'oxydo-reduction.

Les défauts majeurs de cette électrode sont les suivants: le domaine de son utilisation est limité par le pH de 7 à 9; elle donne des erreurs en présence des oxydants et réducteurs (CrO_3 , MnO_4 etc.). On ne l'utilise pas dans les liquides troubles à cause de l'adsorption sélective de la quinone et de la quinhydrone sur la suspension.

c) Electrode de verre.

Lorsqu'on plonge une surface de verre dans une solution acide, les ions H^+ de celle-ci s'échangent partiellement avec les ions alcalins du réseau du verre. Quoique très faible, au point de ne pas altérer la composition de la solution, cet échange est d'autant plus important que l'acidité est plus élevée. On a alors constaté qu'en interposant une fine membrane de verre de 0,01 à 0,002 mm d'épaisseur entre deux solutions de pH différents il apparaissait entre 2 faces une différence de potentiel égale à 0,06 ($pH_2 - pH_1$).

On donne couramment à l'électrode la forme d'une boule très mince qu'on réalise par soufflage.

À l'intérieur un liquide "1" de pH₁ invariable (KCl 0,1N par exemple) dans lequel trempe un fil d'argent recouvert de AgCl, constituant ainsi une électrode du 2^o type. L'électrode de verre est plongée dans le liquide de 2 dont on veut mesurer le pH, et dans lequel on introduit également le syphon d'une électrode à calomel. (fig.2)

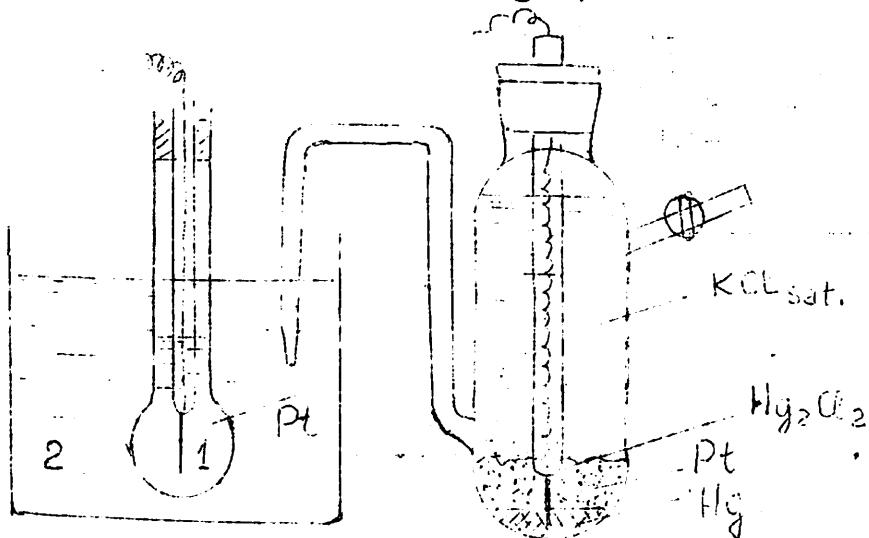


Fig. 2. "Elément "l'électrode de verre - l'électrode à calomel".

La f.e.m. mesurée est égale à la différence de potentiel entre l'électrode à calomel et Ag Cl à laquelle s'ajoute le terme 0,06 ($pH_2 - pH_1$) d'où en définitive.

$$E = E_2 + 0,06 \text{ pH}_2.$$

En incluant dans E_2 tous les termes constants. On peut en principe mesurer tout pH si l'on a effectué au préalable un étalonnage avec une solution de pH connu, afin de déterminer la valeur de E_2 . En réalité, la pente de la droite $E = f(pH_2)$

n'a pas souvent une valeur théorique, aussi est-il préférable, en s'aidant d'une solution dont le pH est connu, de tracer une courbe donnant la correspondance entre E et pH.

Le mécanisme invoqué pour expliquer le fonctionnement de l'électrode suppose que l'ion H^+ s'échange avec ceux du verre de préférence à tout autre ion contenu dans la solution. Cependant lorsque la concentration en H^+ diminue, et celle des autres ions augmente (solution alcalines), ces derniers participent de plus en plus aux échanges et les valeurs mesurées ne deviennent qu'approximatives. On y remédie par l'emploi de verres au lithium (l'ion Li^+ se rencontre moins couramment en solution que les ions Na^+ et K^+).

La résistance d'un circuit comportant une électrode de verre est tellement forte ($10^6 + 10^8$ ohm) que le montage usuel de mesure de E n'est plus assez sensible, et nécessite un dispositif d'amplification.

Il est à remarquer que l'électrode de verre ne s'empoisonne pas et peut être employée pour la mesure du pH des solutions dans les limites de 1 à 13.

d) Electrode à antimoine.

L'électrode à antimoine (à stibine) représente une barre d'antimoine placée dans un tube en verre ou en porcelaine. Le potentiel électrique surgit sur la limite entre le métal et son oxyde qui se forme quand il est en contact avec l'air.

La justesse des indications d'électrode à antimoine dépend de l'état de la surface de l'électrode. Elle doit être plate et brillante.

L'électrode à antimoine ne peut pas être utilisée dans les solutions contenant des ions Bi , Sn , Fe et autres. Son potentiel est écarté aussi par H_2S , H_2O_2 et certains acides.

En utilisant l'électrode à antimoine, on peut après un calibrage, déterminer le pH des solutions dans les limites de 1 et 13.

Dans les conditions industrielles l'électrode à antimoine est nettoyée automatiquement par une brosse rotative (fig 3.)

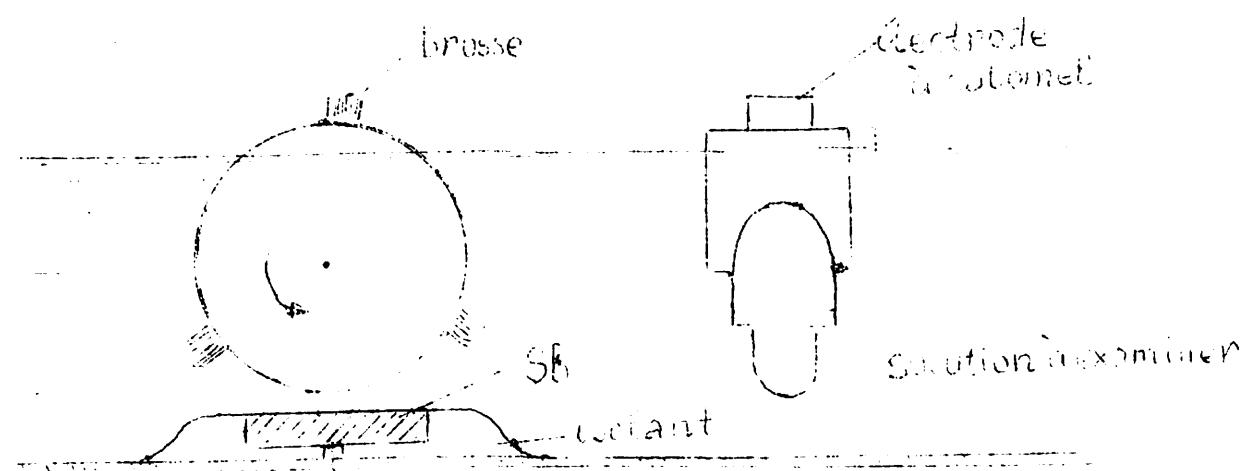


fig. 3.

e) Electrode à calomel.

L'électrode de référence du type calomel (fig.4) est un récipient en verre sur le fond duquel on place un peu de mercure et, au dessus de celui-ci, la pâte de calomel ($Hg_2 Cl_2$). Par dessus la pâte on verse la solution du chlorure de potassium. Le potentiel prend naissance sur la limite : "calomel (pâte) - mercure",

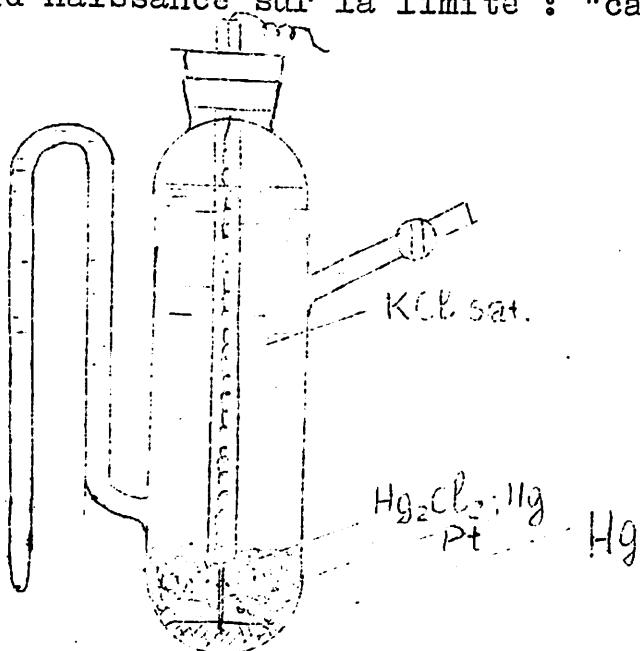
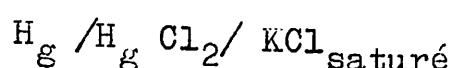


fig. 4. Electrode à calomel.

et dépend de la concentration du chlorure de potassium dans la solution. On emploie généralement l'électrode au calomel



dont la f.e.m. est à 25°C de 0,249 v par rapport à l'électrode à hydrogène si l'on substitue à la solution saturée, des solutions de KCl 1 N et 0,1 N les f.e.m. deviennent respectivement 0,286 et 0,338 V.

II.- PARTIE EXPERIMENTALE.

1.- Mesure de la force électromotrice des piles à l'aide du potentiomètre.

Dans ce travail on utilise un potentiomètre qui permet de mesurer immédiatement la force électromotrice (f.e.m.). Le potentiomètre fonctionne de même façon que le pont de mesures de Foggendorf.

1,2 - bornes pour la mesure de f.e.m.

3 - borne de galvanomètre.

4 - borne de l'élément de Weston.

5 - bornes pour brancher l'accumulateur.

6-8, 13, 15, 17 - manivelles des commutateurs décades I - VI.

9 - 12, 14, 16 - oeils-de boeuf des commutateurs de décades I - VI.

18 - 20 - boutons pour brancher la résistance supplémentaire de 430.000 ohms à la chaîne du galvanomètre; pour brancher le galvanomètre sans la résistance supplémentaire "0" et le bouton pour l'apaisement du galvanomètre.

21 - commutateur pour brancher le galvanomètre, à la chaîne de l'élément de Weston du à celle de la pile à examiner.

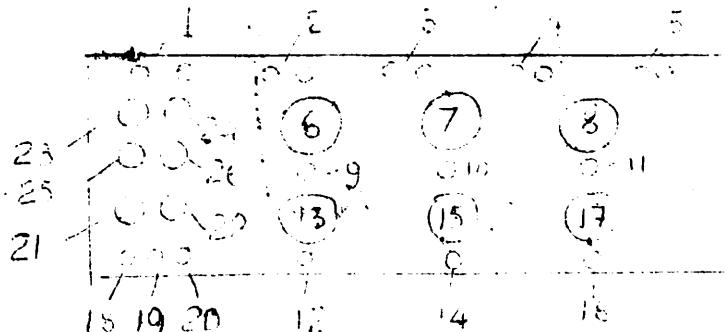
22 - décade de température de l'élément de Weston.

23, 24 - manivelles de rhéostats pour le réglage de la résistance.

25, 26 - manivelles de commutateur de la résistance réglée.

La décade de température de l'élément de Weston (22) permet de tenir compte du changement de la force électromotrice (f.e.m.) de l'élément de Weston avec la variation de température. La limite supérieure la mesure de tension est égale à 1,9111 V, la valeur minimum de la division est 1 μ V (microvolt).

Le courant de travail du potentiomètre est égal à 0,1 ma.



Pour fixer le courant de travail du potentiomètre on utilise l'élément de Weston dont la f.e.m; est égale à 1,018 - 1,0189 v.

L'absence du courant dans la chaîne du galvanomètre quand on le branche dans la chaîne de l'élément de Weston est l'indice de la justesse du courant de travail.

On branche le galvanomètre à l'aide du commutateur "H3 - X₁ - X₂" soit à la chaîne de l'élément de Weston, soit à la chaîne de la pile à examiner.

On branche l'élément de Weston et la galvanomètre aux bornes correspondantes (attention à la polarité).

On branche à la borne "X₁" ou à "X₂" du potentiomètre la pile à examiner en tenant compte de la polarité.

La mesure est commencée dès que l'on fixe le courant de travail.

Sur le potentiomètre on fixe la valeur de f.e.m. de l'élément de Weston à la température donnée. Le commutateur "H3 - X₁ - X₂" est fixé à la position "H3".

On réalise d'abord un accordage grossier ensuite un accordage plus fin du courant de travail à l'aide des manivelles.

On accorde le courant en débranchant d'abord tous les boutons puis en branchant le bouton "0". Après l'accordage du courant de travail le commutateur est fixé en position "X₁" ou "X₂" et on établit la pondération de la valeur à mesurer à l'aide des manivelles des commutateurs de décades I - VI.

La valeur de f.e.m. est comptée par les chiffres dans les "œils de boeuf" du plateau-supérieur. Le courant de travail est périodiquement vérifié en cas de nécessité, il est accordé.

2.- Mesure du pH à l'aide de l'électrode à quinhydrone.

Pour déterminer le pH d'une solution, on monte la chaîne se composant des électrodes à quinhydrone et à calomel.

| | | | | |
|------|---------------|----------|-------------|--------|
| | Solution | Solution | | |
| | inconnue | saturée | | |
| | ! | ! | | |
| + Pt | $a_{H^+} = ?$ | de KCl | $Hg_2 Cl_2$ | Hg^- |
| | ! | ! | ! | ! |
| | ! | ! | ! | ! |
| | quinhydrone | | | |
| | ! | ! | ! | ! |
| | ! | ! | ! | ! |

où a_{H^+} - l'activité des ions d'hydrogène dans la solution dont la valeur du pH est inconnue.

(schématiquement les jonctions sont indiquées par des | et l'élimination du potentiel de diffusion par des ||).

On trouve la f.e.m. de la chaîne à l'aide du schéma qui incorporé de potentiomètre.

Ayant désigné la f.e.m. de la chaîne par E_x , on a alors

$$E_x = \mathcal{E}_{\text{quinhydrone}} - \mathcal{E}_{\text{calomel}} = \mathcal{E}^\circ \text{ quinhydr.} + \\ + 0,058 \lg a_{H^+} - \mathcal{E}_{\text{calomel.}}$$

d'où

$$- \lg a_{H^+} = \frac{\mathcal{E}_{\text{quinhydrone}} - \mathcal{E}_{\text{calomel}} - E_x}{0,058}.$$

Sachant que

$$\text{pH} = - \lg a_{H^+}, \text{ on a finalement}$$

$$\text{pH} = \frac{\mathcal{E}_{\text{quinhydrone}} - \mathcal{E}_{\text{calomel}} - E_x}{0,058}.$$

3.- Mesure du pH à l'aide de l'électrode à hydrogène.

On peut déterminer le pH des solutions à l'aide de l'électrode à hydrogène.

En montant la chaîne des électrodes au calomel et à hydrogène :

| Hg | $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ | Solution saturée KCl | Solution inconnue $a_{H^+}^2$ | Pt_{H^+} |
|----|---------------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------|
| ! | ! | ! | ! | ! |
| ! | ! | ! | ! | ! |
| ! | ... | ! | ! | ! |

Dans ce cas l'électrode au calomel est positive. La force électromotrice (f.e.m.) est calculée comme d'habitude.

Ayant trouvé la f.e.m. de la chaîne, trouvons le pH.

$$E_x = \mathcal{E}_{\text{calomel}} - \mathcal{E}_{\text{H}_2^2} = \mathcal{E}_{\text{calomel}} - \mathcal{E}_{\text{H}_2^0}^c - 0,058 \lg a_{\text{H}^+},$$

Parce que

$$\mathcal{E}_H^0 = 0$$

$$\text{Alors } E_x = E_{\text{calomel}} - 0,058 \lg a_{\text{H}^+} ;$$

ou

$$-\lg a_{H^+} = pH = \frac{E_x - E_{\text{calomel}}}{0,058};$$

On inscrit toutes les données obtenues au cours des mesures et sont calculées d'après les équations dans la table de mesure.

4.- Mesure du pH à l'aide de l'électrode à antimoine.

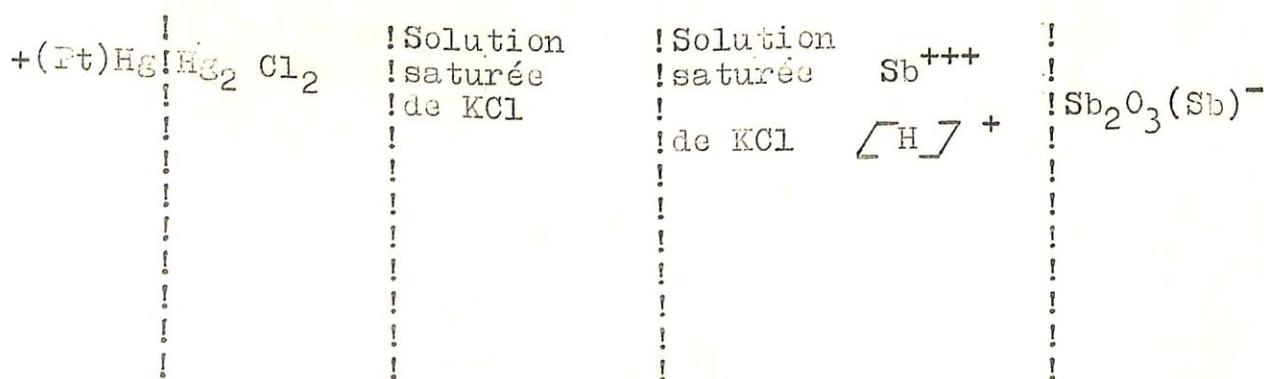
On nettoie l'électrode à antimoine avec du papierémeri puis on la lave dans de l'eau distillée.

La surface de l'antimoine s'oxyde très vite quand elle est en contact avec l'air, en se couvrant d'une pellicule très fine de Sb_2O_3 .

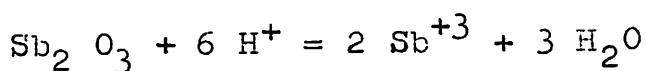
L'électrode préparée de cette façon, on la place dans la solution dont le pH doit être mesuré.

Pour déterminer le pH d'une solution à examiner on réunit l'électrode à antimoine avec l'électrode à calomel par un pont de sel qui présente une solution concentrée de KCl. La dernière rend le potentiel de diffusion très faible.

Alors on obtient le schéma suivant



Dans la demi-pile à stibine la réaction suivante se déroule



Selon la loi d'action de masse, la constante d'équilibre de cette réaction est

$$K_1 = \frac{[\text{Sb}^{+3}]^2}{[\text{H}^+]^6} \quad (1)$$

où

$$K = \sqrt{K_1} = \frac{[\text{Sb}^{+3}]}{[\text{H}^+]^3}$$

d'où

$$[\text{Sb}^{+3}] = K \cdot [\text{H}^+]^3 \quad (2)$$

Les concentrations de Sb_2O_3 et de H_2O sont égales. Le potentiel de l'électrode à stibine dans la solution de ses ions.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \lg [\text{Sb}^{+3}]$$

où à 18 °C.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 291}{3 \cdot 96500} \lg [\text{Sb}^{+3}]$$

et finallement, on a

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{0,058}{3} \lg [\text{Sb}^{+3}] \quad (3)$$

En substituant la valeur $[\text{Sb}^{+3}]$ de (2) à (3) on a

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Sb}}^{\circ} + \frac{0,058}{3} \lg K + 0,0058 \lg [\text{H}^+] \quad (4)$$

Le deuxième membre de la partie droite de l'équation est la valeur constante à température constante.

Par conséquent l'équation (4) peut être recopiée

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Sb}}^{\circ} + 0,058 \lg \llbracket \text{H}^+ \rrbracket$$

où

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Sb}}^{\circ} - 0,058 \text{ pH.}$$

D'où la conclusion que le potentiel de l'électrode à antimoine est en fonction linéaire du pH. On estime que cette dépendance est juste pour la détermination des valeurs du pH à 0,2 d'unité pH près.

Pour obtenir des résultats plus exacts il est nécessaire que la surface de la stibine soit plane et brillante.

En outre, à cause de la diversité des potentiels des électrodes à antimoine différents, il faut les calibrer avant le travail.

CALIBRAGE D'ELECTRODE A ANTIMOINE.

Le calibrage s'effectue en mesurant la f.e.m. de la pile "antimoine - calomel" où l'électrode à antimoine est placée dans des solutions de références dont les valeurs du pH sont connues.

Le calibrage consiste pratiquement en les opérations suivantes :

a) On lave l'électrode à antimoine avec l'eau distillée et on la rince avec une solution standard dont la valeur du pH est plus faible.

Ayant plongé l'électrode dans la dernière solution, on trouve la valeur de f.e.m. Ayant lavé soigneusement l'électrode dans l'eau distillée, on la rince dans la deuxième solution de référence dont la valeur du pH est plus élevée. Puis on la plaçant dans cette solution, on mesure f.e.m. de l'élément.

Ainsi on mesure la f.e.m. au moins dans trois solutions de référence qui englobent toute la zone supposée de la mesure du pH.

Sur la base des données obtenues, on construit le graphique qui donne la dépendance entre la f.e.m. de l'élément "antimoine - calomel" et du pH des solutions de référence. Cette dépendance doit être linéaire.

Il est évident qu'en prenant une solution dont la valeur du pH est inconnue et ayant déterminé sa f.e.m. on peut trouver, d'après le graphique, la valeur du pH de la solution à examiner.

Ayant utilisé l'électrode à antimoine on peut déterminer le pH des solutions dans les limites de 1 à 13.

Dans ce travail l'étudiant doit :

- 1.- Calibrer l'électrode à antimoine en employant 3 (trois) solutions de référence (recevoir les solutions du professeur).
- 2.- Construire le graphique f.e.m. - pH.
- 3.- Trouver la valeur du pH de la solution à examiner (recevoir une solution du professeur).

TRAVAIL PRATIQUE N°10

TITRAGE POTENTIOMETRIQUE

Un titrage potentiométrique est basé sur la mesure des variations du potentiel d'une électrode indicatrice plongeant dans une solution de la substance à doser, au cours de l'addition d'une quantité connue d'un réactif. En potentiométrie classique on effectue la mesure du potentiel en maintenant le courant nul.

On peut tracer la courbe de titrage, point par point, au fur et à mesure de l'addition du réactif titrant (fig.1)

L'électrode indicatrice doit être choisie de telle manière que son potentiel varie sensiblement en fonction de l'activité des ions en solution. Ainsi pour suivre les variations de pH on choisit une électrode à hydrogène, d'antimoine ou de verre; dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction elle consiste en un fil métallique inattaquable (platine ou or) etc.

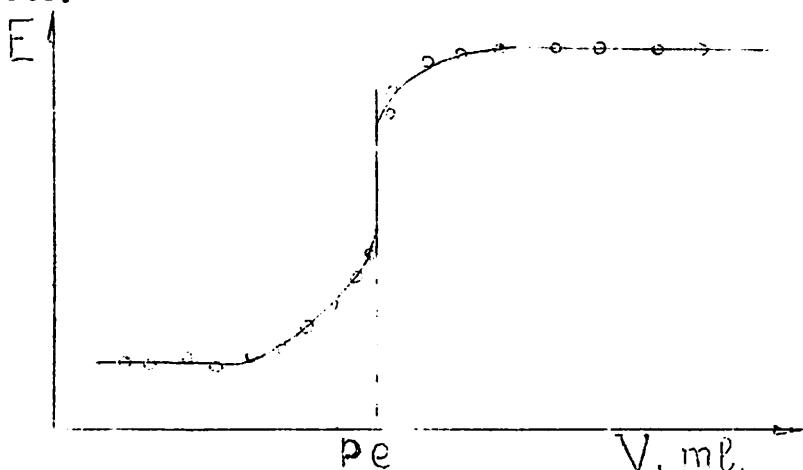


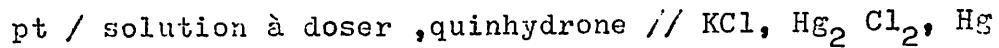
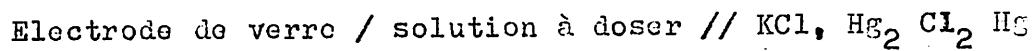
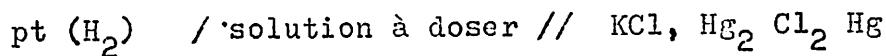
fig.1 Courbe de titrage.

La réalisation d'un dosage potentiométrique nécessite trois conditions essentielles.

- 1) On doit disposer d'une électrode indicatrice adéquate,
- 2) La réaction doit être stoechiométrique et aussi complète que possible,
- 3) Le potentiel doit s'établir rapidement à l'électrode. On effectue ainsi des dosages potentiométriques acide-base, par oxydo-réduction, par précipitation ou par formation des complexes.

Titrage d'un acide fort par une base forte.

Dans ce cas on peut utiliser n'importe quelle électrode indicatrice réversible aux ions H^+ - une électrode à hydrogène, de verre, de quinhydrone. On fait usage de l'électrode au calomel comme l'électrode de référence, c'est-à-dire on réalise une des piles suivantes :



On verse dans un récipient 10 - 20 ml de solution de l'acide à doser (par exemple, HCl). On relic cette cellule à l'électrode au calomel à l'aide d'un siphon rempli de la solution saturée de KCl (fig 2)

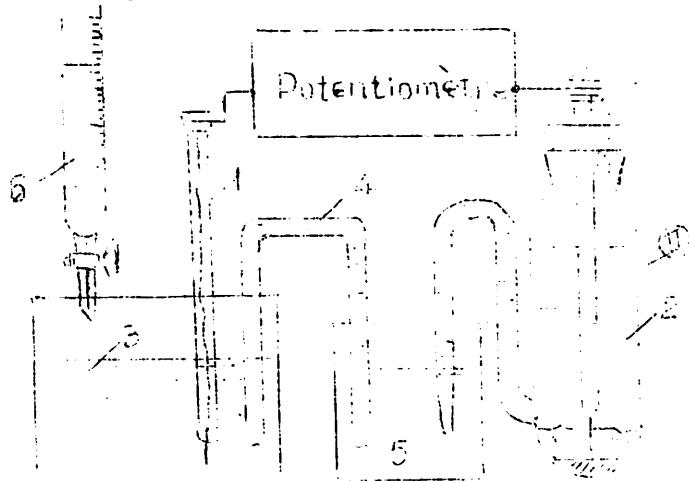


Fig 2 Schéma du titrage potentiométrique.

- 1 - électrode indicatrice
- 2 - électrode au calomel
- 3 - solution à doser
- 4 - siphon
- 5 - solution saturée de KCl
- 6 - solution du titrant

On ajoute la base, de concentration bien connue, par petites portions (0,1 - 0,2 ml) à la solution d'acide en mesurant la force électromotrice de la pile après chaque addition.

On écrit les résultats et on construit le graphique "f.e.m. - volume de base".

Une brusque variation de potentiel correspond au point équivalent (p.e.). Après avoir trouvé sur le graphique le volume de base au point d'équivalence (V_b , p.e) on calcul la concentration (normalité) de l'acide

$$N_{\text{acide}} = \frac{N_{\text{base}} \cdot V_b, \text{ p.e.}}{V_{\text{acide}}}$$

TRAVAIL PRATIQUE N° 11

CONDUCTIVITE DES SOLUTION D'ELECTROLYTES.

L'intensité du courant électrique qui traverse un conducteur est proportionnelle à la différence de potentiel appliquée aux extrémités de celui-ci (loi d'Ohm)

$$I = \mathcal{K} \cdot V \quad (1)$$

Pour une température donnée la conductivité \mathcal{K} est proportionnelle à la section du fil "S" exprimée en cm^2 et inversement proportionnelle à sa longueur l , exprimée en cm :

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}_0 \frac{S}{l} \quad (2)$$

où \mathcal{K}_0 est la conductivité spécifique, c'est-à-dire la conductivité d'un conducteur de 1 cm de longueur et d'une section de 1 cm^2 . La conductivité spécifique est indépendante de la longueur et de la section elle ne varie qu'avec la température et la nature du conducteur.

La résistance électrique R d'un conducteur est l'inverse de la conductivité.

$$R = \frac{1}{\mathcal{K}} = \frac{1}{\mathcal{K}_0} \cdot \frac{1}{S} = \frac{1}{\mathcal{K}_0} \frac{1}{l} \quad (3)$$

où $\mathcal{R} = \frac{1}{\mathcal{K}}$ est la résistance spécifique (ou résistivité).

Les solutions d'électrolytes sont conductrices du courant électrique et elles obéissent à la loi d'Ohm. On peut donc mesurer leur conductivité en les plaçant à l'intérieur d'une cellule garnie de deux électrodes dont il est nécessaire de connaître la surface et la distance qui les sépare. La conductivité spécifique est alors

$$\mathcal{K}_0 = \frac{1}{\mathcal{R}} = \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{R} = \frac{N}{R} \quad (4)$$

où N est la constante de cellule (constante de vase), $N = \frac{1}{S}$

La conductivité des solutions varie suivant leur concentration. On appelle conductivité équivalente la valeur

$$\mathcal{R}_e = \frac{1000 \mathcal{K}_0}{C} \quad (5)$$

qui indique la contribution de chaque équivalent-gramme à la conductivité (C - concentration en eq - g/l).

La dilution augmente la dissociation électrolytique et par conséquent accroît aussi la valeur de la conductivité équivalente. Et pour une dilution infinie, on atteint une valeur limite appelée la conductivité limite λ_{∞} qui correspond à la dissociation complète de l'électrolyte. La valeur de conductivité équivalente est égale à la somme des mobilités des ions

$$\lambda_{\text{eq}} = l_{\text{cation}} + l_{\text{anion}} \quad (6)$$

Le rapport entre la conductivité λ d'une solution à une concentration C et la conductivité limite λ_{∞} correspond au coefficient d'ionisation de cet électrolyte :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (7)$$

Mesure de la conductivité des solutions d'électrolytes.

La conductivité d'une solution d'électrolyte peut être déterminée en mesurant sa résistance par la méthode du pont de Wheatstone. Il est indispensable de faire usage d'une source de courant alternatif, car un courant continu provoquerait l'électrolyse de la solution et entraînerait une polarisation des électrodes. On utilise comme source de courant alternatif une bobine d'induction de Ruhmkorff ou un oscilateur dont la fréquence est d'environ 1000 cycles/sec.

Le principe de l'appareil de mesure est le suivant (fig. 1 a) Soient, un fil de résistance AB tendu le long d'une règle graduée sur laquelle on peut lire les diverses distances AC ou CB parcourues par le curseur mobile C; R une boîte de résistance, X le récipient contenant la solution, T un téléphone et Ac un accumulateur qui fournit le courant

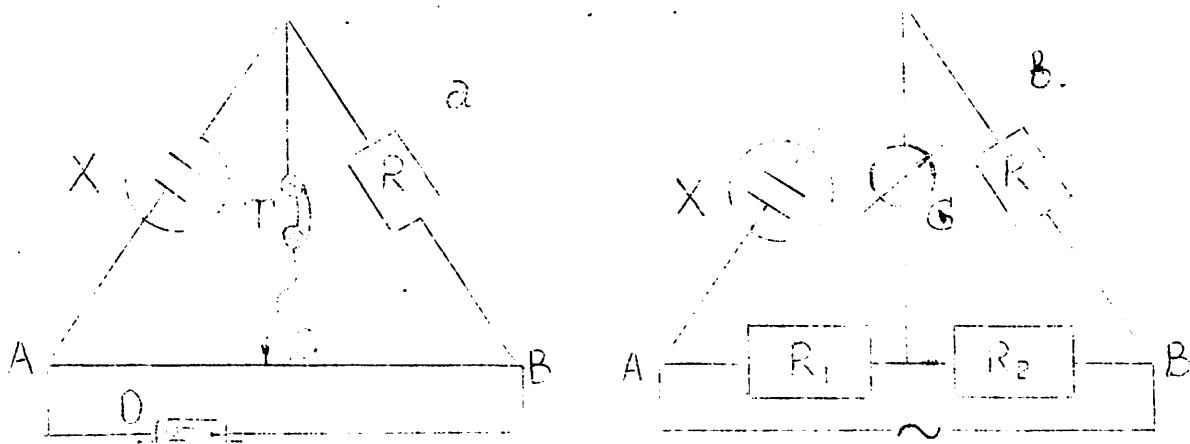


Fig. 1 Appareils de mesure de la conductivité.

primaire à la bobine de Rhumkorff (O). On déplace lentement le curseur C le long du fil de résistance jusqu'au moment où le bruit transmis par le téléphone T sera minimum ou nul. A ce point la résistance de la cellule de conductivité X peut être calculée au moyen de la relation.

$$\frac{R_x}{R} = \frac{AC}{CB} \quad \text{ou} \quad R_x = R \cdot \frac{AC}{CB} \quad (8)$$

A partir de cette relation on peut calculer la conductivité spécifique λ équivalente :

$$\lambda = \frac{N}{R} \cdot \frac{CB}{AC} \quad (9)$$

(N est la constante de vase)

$$\text{et} \quad \lambda = \frac{1000 \cdot N \cdot \lambda}{C}$$

On utilise aussi le schéma avec deux boîtes de résistance R_1 et R_2 au lieu d'un fil de résistance et un galvanomètre G au lieu du téléphone (fig 1 b). Dans ce cas on varie les résistances R_1 et R_2 de telle manière que sa somme ($R_1 + R_2$) reste constante. Au moment où le galvanomètre est au zéro, la résistance de la cellule de conductivité est égale à

$$R_x = R \cdot \frac{R_1}{R_2} \quad (10)$$

Pour les mesures de la conductivité des solutions on utilise

des électrodes spéciales (fig 2). Habituellement on réalise ces électrodes du platine recouvert de noir de platine (platine platiné). Les électrodes sont soudées dans des tubes de verre de façon que la distance entre les électrodes reste toujours constante.

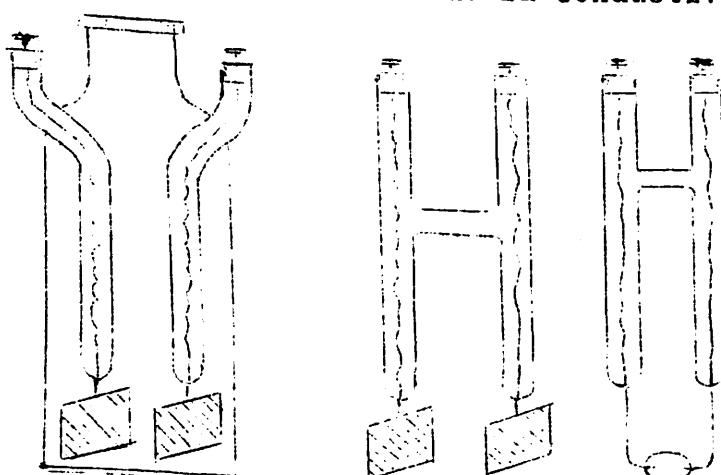


Fig. 2.

Titrage conductométrique.

Si, à une substance dissoute, on ajoute un réactif on a une variation de la conductivité au cours des additions de réactif.

Par exemple au cours du titrage de l'acide chlorhydrique par NaOH les ions H^+ sont remplacés par Na^+ moins mobiles, par conséquent la conductivité décroît (AB, fig. 3 a).

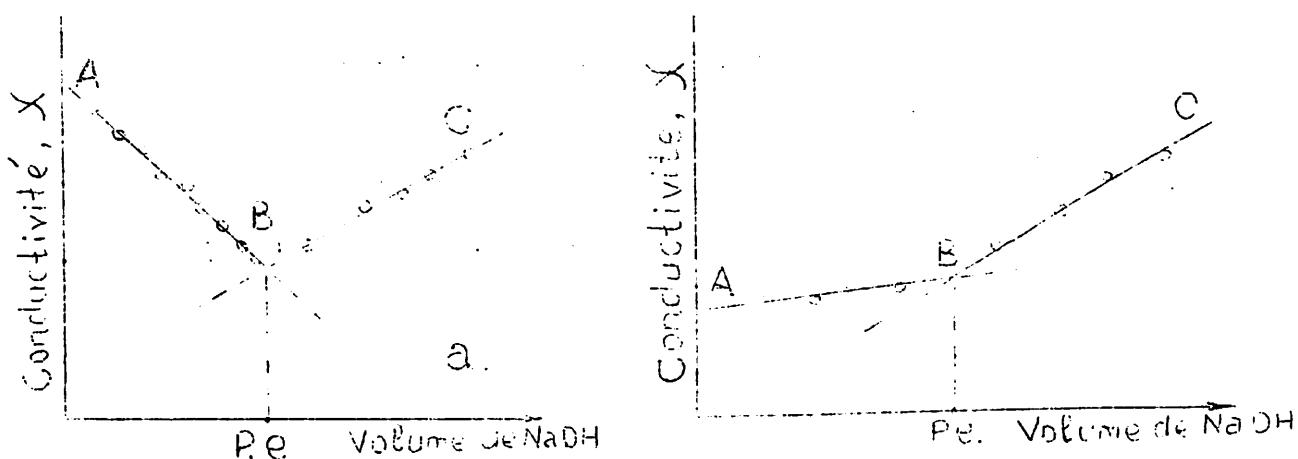


Fig. 3. Courbes de titrage conductométrique.

Après le point d'équivalence (p.e.) \times croît en raison de l'excès de NaOH avec les ions OH^- très mobiles (BC, fig. 3 a).

Au cours de titrage d'un acide faible (par exemple, CH_3COOH) par une base forte (NaOH) la conductivité croît puisque le nombre d'ions augmente (AB, fig. 3 b) - l'acide peut dissocié est remplacé par son sel bien dissocié. Après l'équivalence la conductivité croît encore plus par suite de l'apparition de l'excès des ions OH^- (BC, fig. 3 b)

Le titrage s'effectue dans une cellule de conductivité qui est remplie de solution à examiner de volume déterminé (10 - 20 ml). Les électrodes de distance fixe, sont disposées de façon à permettre une introduction facile des réactifs. On mesure la conductivité (ou la résistance) de la solution à l'aide du pont de Wheatstone. On place le curseur mobile au milieu de la règle et on fait varier la résistance de la boîte R jusqu'au moment où le bruit du téléphone est minimum, on note cette résistance. On introduit du réactif par portions égales (0,2 - 0,5 ml). Après chaque addition du réactif on mesure la résistance de la solution en déplaçant le curseur mobile. On note les résultats dans le tableau suivant.

| Volume du réactif V_1 , ml | Résistance de la boîte R | Longueur du fil, Ac cm | Longueur du fil BC cm | Longueur du fil BC cm | Résistance de la solution R_x = R | Conductivité de la solution $\frac{AC}{BC} = \frac{1}{R_x} = \frac{1}{R}$ |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|---|
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

D'après les données obtenues on construit le graphique "conductivité - volume du réactif" et on trouve le point d'équivalence (c'est le point d'intersection des deux droites).

On calcule la concentration de la substance à examiner d'après la formule.

$$N_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

où N_1 et N_2 sont respectivement les normalités de la solution à examiner et du réactif

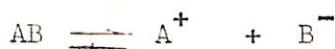
V_2 est le volume de la solution à examiner et

V_1 le volume de réactif ajouté jusqu'au point d'équivalence.

TRAVAIL PRATIQUE N° 12

DETERMINATION DES CONSTANTES D'IONISATION DES ELECTROLYTES FAIBLES.

Soit un électrolyte AB qui se dissocie incomplètement dans un solvant en cations A^+ et anions B^-



Si α représente le degré de dissociation (d'ionisation), les concentrations des cations C_A , des anions C_B et des molécules non dissociées seront

$$C_A = C_B = \alpha c \text{ et } C_{AB} = (1 - \alpha) c$$

où C est la concentration totale de l'électrolyte.

Suivant la loi d'action de masse, la constante d'ionisation de l'électrolyte considéré est

$$K = \frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Puisque $\alpha = \frac{R}{R_0 \cdot R^2 \cdot c}$, il s'ensuit que

$$K = \frac{R^2 \cdot c}{R_0 \cdot (R_0 - R)}$$

On détermine d'abord la constante de vase. Pour cela on remplit la cellule de conductivité d'une solution de KCl bien connue (l'étalon utilisé à cet effet est KCl). On mesure la résistance de cette solution de façon déjà décrite (travaux pratiques N° 11) et on calcule la constante de vase N ;

$$N = R \cdot \alpha^2 \quad (N = \frac{1}{S})$$

On prépare des solutions d'un électrolyte faible (par exemple, CH_3COOH) de concentrations différentes ($0,1 \pm 0,5 \text{ m}$) et on mesure quelques fois la résistance de chaque solution.

On calcule la conductivité spécifique des solutions et leurs conductivités équivalentes pour chaque concentrations. On trouve la valeur de α sur la table comme la somme des mobilités ioniques et on calcule la constante d'ionisation.

On écrit les résultats dans le tableau N° 1

Tableau N° 1

| | |
|--|--|
| Concentration de la solution C mole/l | |
| Résistance de la boîte de résistance R, ohm | |
| Longueur du fil AC, cm (ou la résistance R ₁) | |
| Longueur du fil CB (ou la résistance R ₂) | |
| Résistance de la solution R _X = R $\cdot \frac{AC}{BC} R_1 R_2$ | |
| Résistance moyenne de la solution R _X = $\frac{R_1 + R_2}{2}$ | |
| Conductivité spécifique de la solution $\kappa_X = \frac{R}{N}$ | |
| Conductivité équivalente 1000 x $\lambda = \frac{C}{\kappa_X}$ | |
| Degré d'ionisation $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ | |
| Constante d'ionisation K = $\frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$ | |

Tableau N° 2

Conductivité spécifique des solutions aqueuses de KCl à 25°C

| C, eq-g/l | κ , ohm ⁻¹ cm | C, eq-g/l | κ , ohm ⁻¹ cm |
|-----------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|
| 0,5 | 0,05940 | 0,02 | 0,00277 |
| 0,2 | 0,02484 | 0,01 | 0,00141 |
| 0,1 | 0,01288 | 0,005 | 0,00072 |
| 0,05 | 0,00667 | 0,001 | 0,00015 |

Tableau N°3

Conductivité équivalente limite des ions (ohm⁻¹ cm²/ion-g)

à 25°C

$$\lambda = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}$$

| Cations | $\lambda_{+\infty}$ | Anions | $\lambda_{-\infty}$ | Anions | $\lambda_{-\infty}$ |
|------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|--|---------------------|
| H ⁺ | 349,8 | OH ⁻ | 198,6 | 1/2 CO ₃ ²⁻ | 69,3 |
| K ⁺ | 73,5 | | | | |
| NH ₄ ⁺ | 73,5 | Cl ⁻ | 76,3 | 1/2 SO ₄ ²⁻ | 80,0 |
| As ⁺ | 61,9 | Br ⁻ | 78,1 | CH ₃ COO ⁻ | 40,9 |
| 1/2 Ca ⁺⁺ | 59,5 | I ⁻ | 76,8 | C ₂ H ₅ COO ⁻ | 35,8 |
| 1/2 Ba ⁺⁺ | 63,6 | HCO ₃ ⁻ | 44,5 | C ₆ H ₅ COO ⁻ | 32,5 |

Mesure des coefficients d'activité.

La loi d'action de masse appliquée aux activités donne

$$K = \frac{c_A \gamma_A \cdot c_B \gamma_B}{c_{AB} \cdot \gamma_{AB}}$$

En posant $\gamma_{AB} = 1$ (molécules non dissociées), considérant que $\gamma_A \cdot \gamma_B = \gamma_+^2$ et remplaçant les concentrations par leurs valeurs en fonction de α on a :

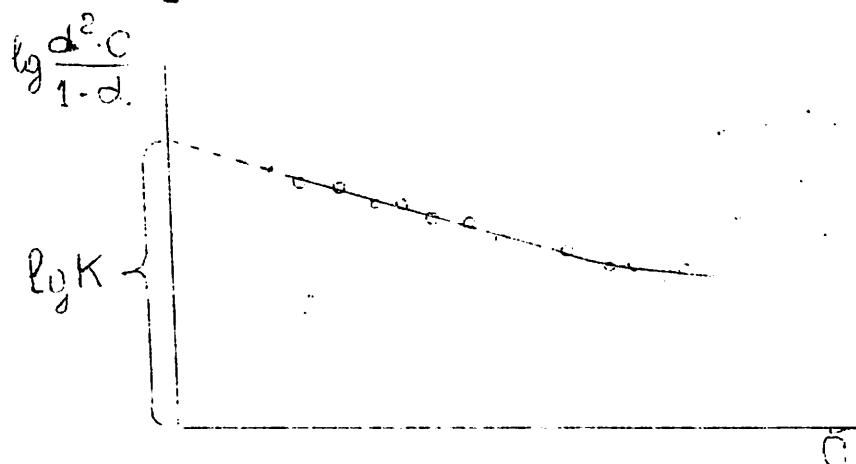
$$\frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{K}{\gamma_+^2}$$

ou

$$\lg \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \lg K - 2 \lg \gamma_+$$

On voit qu'en portant $\lg \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$ en fonction de c et en extrapolant à $c = 0$, on obtient une ordonnée à l'origine égale à $\lg K$, puisque $\gamma_+ = 1$ quand $c = 0$.

En sachant le degré d'ionisation α de mesure conductométrique et la valeur exacte de K il est facile de calculer les coefficients d'activité γ_+ pour toute valeur de concentration.



TRAVAIL PRATIQUE N° 13

CHALEUR DE VAPORISATION D'UN LIQUIDE.

Les processus de transformation de phases sont décrits par équation de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Pour le processus de vaporisation d'un liquide

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T (V_{\text{gaz}} - V_{\text{liq}})}$$

où $\frac{dp}{dT}$ = variation de la pression des vapeurs en fonction de la température;

λ = chaleur latente de vaporisation;

V_{gaz} et V_{liq} = volumes du gaz et du liquide respectivement.

Comme $V_{\text{gaz}} \gg V_{\text{liq}}$, on peut prendre $V_{\text{gaz}} - V_{\text{liq}} = V_{\text{gaz}}$, étant donné que $V = \frac{RT}{P}$, on a $\frac{dp}{P} = \frac{\lambda}{RT^2} dT$.

Après l'intégration il en résulte :

$$\ln P = - \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

$$\text{ou } \ln P = - \frac{\lambda}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

C'est l'équation d'une droite en coordonnées $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ dont la tangente est égale à $\frac{\lambda}{2,3 R}$

Partie expérimentale

On met dans le récipient (1) le liquide à examiner et on place ce premier dans thermostat (2) avec le mélange refroidissant (un mélange de glace, d'eau et de sel) à la température de - 12 - 15°C.

En ouvrant le robinet (3) on évacue l'air, on ferme le robinet et on marque le niveau de mercure (H). On répète cette opération 2-3 fois jusqu'au niveau constant (la température doit rester constante).

On ajoute de l'eau chaude dans le thermostat pour éléver la température de 3-5° et on marque les niveaux de mercure dans le tube (H).

On répète cette opération plusieurs fois (jusqu'à la température de 15-20°). On note chaque fois la température et le niveau de mercure. On compose le tableau suivant :

| $t^{\circ}\text{C}$ | $T^{\circ}\text{K}$ | P_{atm} | H mm | P | $\lg P$ | $1/T$ |
|---------------------|---------------------|------------------|------|-------|---------|-------|
| | | mm Hg | | mm Hg | | |

Les pressions des vapeurs P du liquide

$$P \approx P_{\text{atm}} - H$$

D'après les données obtenues on construit les graphiques : $P = f(t)$; $\lg P = f(\frac{1}{T})$ et à partir de ce dernier on calcule la chaleur de vaporisation du liquide. On compare la valeur obtenue avec celle présentée dans le guide.

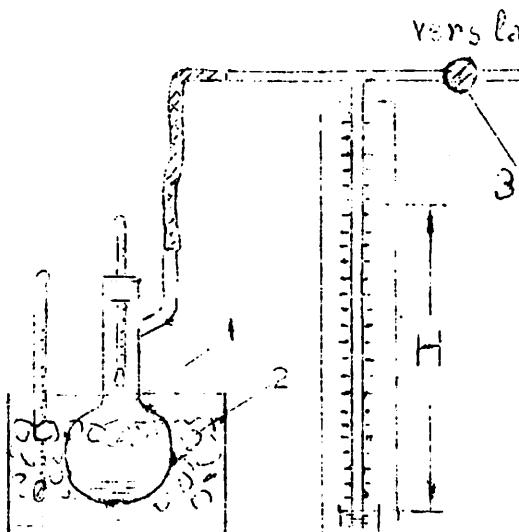


Fig.1 Appareil de mesure

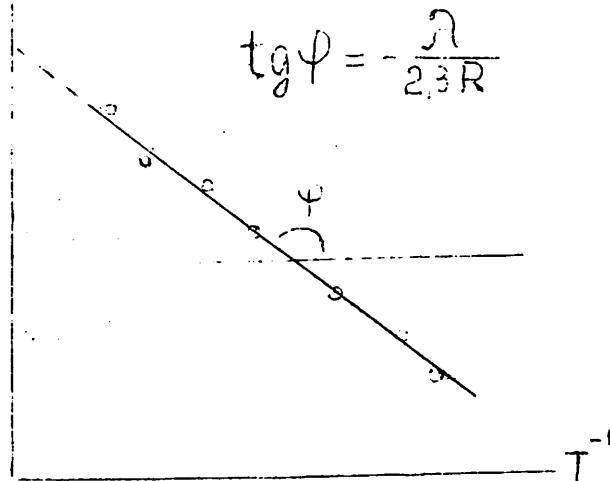


Fig.2. Relation $\lg P = \phi \left(\frac{1}{T} \right)$

TRAVAIL PRATIQUE N°14

CALORIMETRIE

Les effets thermiques les plus essentiels sont tels que :

- 1) Chaleur de formation;
- 2) Chaleur de combustion;
- 3) Chaleur de dissolution et de neutralisation.

Dans ce travail on détermine la chaleur de dissolution du sel. On appelle chaleur intégrale de dissolution la chaleur qui accompagne la dissolution d'une mole de substance dans la quantité déterminée du solvant, c'est-à-dire la formation de la solution d'une concentration bien déterminée.

La dissolution comprend deux processus :

- a) la décomposition du réseau cristallin qui est accompagnée d'effet endothermique. Dans ce cas les ions du sel se distribuent dans tout le volume;
- b) l'interaction des ions et des molécules d'eau, qui est accompagnée d'effet exothermique.

La somme algébrique des effets thermiques (enthalpies) de ces processus fournit la valeur de la chaleur de dissolution.

Détermination de la capacité calorifique du système.

La quantité de la chaleur dégagée ou absorbée au cours d'une réaction chimique dans le calorimètre

$$Q = (c_1 m_1 + c_2 m_2 + c_3 m_3) \Delta t$$

où c_1 , c_2 , c_3 - sont les chaleurs spécifiques des substances réagissantes, du calorimètre, du thermomètre;

m_1 , m_2 , m_3 - leurs masses respectives,

Δt - la variation de la température au cours de la réaction.

Les valeurs des capacités calorifiques et des masses restent constantes pour un système donné, donc la quantité de la chaleur est proportionnelle à la variation de la température.

$$Q = K \cdot \Delta t$$

où $K = (c_1 m_1 + c_2 m_2 + c_3 m_3)$ est la constante calorifique du système. Il est facile de trouver sa valeur en sachant l'effet thermique d'une réaction quelconque (réaction standard).

Après avoir déterminé K on peut trouver l'effet thermique des autres réactions.

Partie expérimentale

On verse 400 ml d'eau dans le verre calorimétrique à l'aide d'une éprouvette graduée.

On fixe dans le calorimètre le thermomètre de Beckmann réglé de manière que le niveau du mercure se trouve dans la partie supérieure de ce dernier (entre 4 et 5°).

A cause de la faible différence des températures de l'air et du calorimètre surgit un échange de chaleur qui influe sur la température du liquide calorimétrique et qui altère la variation réelle de la température lors de l'expérience.

Pour déterminer la variation réelle de la température on divise l'expérience en trois périodes :

1) période préalable durant 5 - 10 min;

2) période essentielle - le temps du déroulement du processus étudié;

3) période finale durant 5 - 10 min

Après avoir fixé le thermomètre de Beckmann dans le calorimètre rempli d'eau on inscrit la température toutes les 1/2 min. avec la précision de 0,005° en se servant de loupe.

Dans 5-7 min, on écrit la dernière indication du thermomètre et on met la quantité posée du sel (15 g) dans le calorimètre. Le moment initial d'introduction de sel est fixé comme le début de la période essentielle. Le processus de la dissolution dure 1-2 min. Au cours de ce temps la température de la solution tombe brusquement, puis avec une allure régulière elle s'établit. On fixe la température dans la période finale pendant 5-7 min., toutes les 30 sec.

On détermine la valeur du changement de la température Δt par la méthode graphique. Pour cela on construit sur le papier millimétrique le graphique "température-temps" (fig.1) Sur celui-ci on prend pour fin des périodes les points correspondants au premier sur la ligne passant à travers tous les points de la période correspondante.

Un exemple du processus endothermique de dissolution est présenté sur la figure 1. La courbe "ab" correspond à la période préalable, "cd" à la période finale. On abaisse les perpendiculaires des points "b" et "e" sur l'axe des abscisses. On divise le segment obtenu en deux parties égales, et on abaisse la perpendiculaire "kl". On fait l'extrapolation des lignes droites "ab" et "cd" jusqu'à l'intersection avec cette perpendiculaire. Le segment de la perpendiculaire "gh" obtenu comme résultat de l'intersection fournit le changement réel de la température pendant l'expérience.

Calcul de la constante thermique du calorimètre.

Dans le tableau on trouve la chaleur de dissolution du sel qui correspondrait à la concentration choisie et on calcule la valeur de constante thermique du calorimètre d'après la formule

$$k = \frac{Q}{\Delta t}$$

Après avoir trouvé la valeur "k" on se met à déterminer la chaleur de dissolution de la substance étudiée.

On opère de la même manière qu'en cas de la détermination de la constante thermique du système.

Ayant déterminé la variation de la température on calcule la chaleur de dissolution

$$Q = k \cdot \Delta t$$

Chaleurs intégrales de dissolution des sels

$$(\Delta H \text{ kcal/mole} \text{ à } 25^\circ\text{C})$$

| moles de sel dans 1000 g d'eau | NaCl | KCl | KBr | KI | NH ₄ Cl |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| 1/100 | 0,930 | 4,119 | 4,790 | 4,900 | 3,520 |
| 0,01 | 0,970 | 4,157 | 4,820 | 4,940 | 3,550 |
| 0,02 | 0,980 | 4,168 | 4,840 | 4,950 | 3,570 |
| 0,05 | 1,000 | 4,185 | 4,850 | 4,955 | 3,590 |
| 0,1 | 1,015 | 4,195 | 4,860 | 4,950 | 3,610 |
| 0,2 | 1,020 | 4,199 | 4,850 | 4,940 | 3,630 |
| 0,3 | 1,015 | 4,194 | 4,840 | 4,920 | 3,640 |
| 0,4 | 0,995 | 4,182 | 4,815 | 4,880 | 3,650 |
| 0,5 | 0,980 | 4,195 | 4,790 | 4,850 | 3,650 |
| 1,0 | 0,905 | 4,199 | 4,670 | 4,715 | 3,660 |
| 2,0 | 0,760 | 3,995 | 4,465 | 4,450 | 3,650 |
| 3,0 | 0,635 | 3,865 | 4,300 | 4,220 | 3,640 |
| 4,0 | 0,540 | 3,765 | 4,150 | 4,020 | 3,630 |

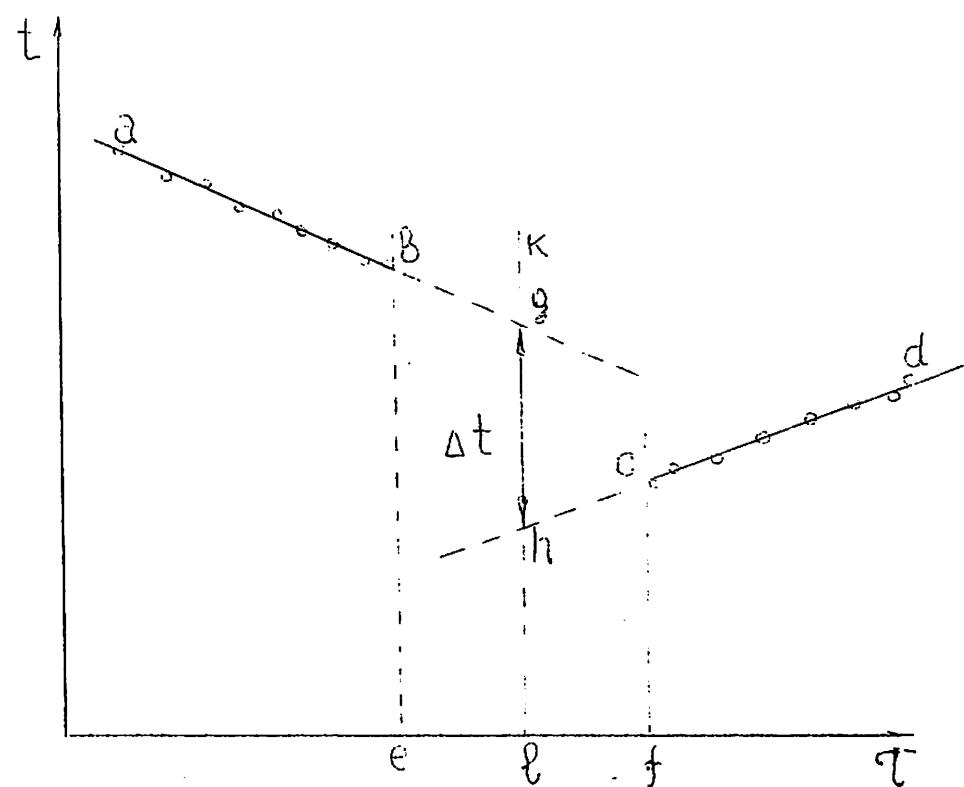


Fig.1. Relation "température-temps".

Cette brochure, imprimée dans les ateliers du
Centre Africain des Hydrocarbures et du Textile
est réservée exclusivement aux étudiants du Centre.
Elle ne peut être ni vendue, ni échangée.