

# Travaux pratiques

Chimie Physique – thermochimie -  
électrochimie

Licence 3 de Chimie

Année 2012 - 2013

# AVANT PROPOS

## Instructions pour la rédaction du compte rendu de TP

**A la fin de chaque séance de TP, vous devrez rédiger un compte rendu de votre manipulation en tenant compte des instructions ci-dessous, et en faisant apparaître les réponses aux questions posées dans les énoncés de chaque TP.**

Un compte rendu de TP doit, en général, être composé de 4 parties distinctes :

### **I Introduction**

Présenter rapidement (environ 10 lignes) le principe et le but du TP en donnant le concept chimique abordé.

### **II Résultats**

Présenter les graphes (avec titre, échelle choisie, unités et nom des axes), les tableaux (avec titre), les calculs des grandeurs demandées (avec unités) avec leurs incertitudes associées. Présenter aussi les protocoles qui ne figurent pas dans le fascicule (dilution,...)

### **III Analyse des résultats et discussion**

Interpréter les courbes et les tableaux. Commenter les résultats à l'aide d'une approche théorique.

### **IV Conclusion**

Résumer succinctement les résultats et les commentaires obtenus en II et III, en faisant ressortir les résultats essentiels.

## Sommaire des TP 2012-13

TP1 - DETERMINATION DU COEFFICIENT DE VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE PAR CONDUCTIMETRIE

TP2 - DETERMINATION D'UNE CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE PAR CONDUCTIMETRIE

TP 3 - DETERMINATION DES VOLUMES MOLAIRES PARTIELS DANS UNE SOLUTION BINAIRE

TP 4 - DETERMINATION DE LA CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DE L'EAU ET DE LA MASSE MOLECULAIRE DE L'UREE

TP 5 - LOI D'OHM

TP 6 - TENSION DE VAPEUR D'UNE SOLUTION

TP 7-8 - VOLTAMPEROMETRIE

TP 9-10 - TITRAGE POTENTIOMETRIQUES ET AMPEROMETRIQUES

TP 11 - ETUDE CINETIQUE PAR SPECTROPHOTOMETRIE DE LA REACTION DES IONS IODURE AVEC LES IONS PERSULFATE

TP 12 - RADIOACTIVITE D'UNE ROCHE NATURELLE URANIFERE

TP 13 - CORROSION

Les TP se déroulent de 9h30 à 12h30 et de 13h30 à 16h30  
au bâtiment TP Chimie, 1<sup>er</sup> étage.

Blouse obligatoire

Apporter du papier millimétré

## TP 1 :

### DETERMINATION DU COEFFICIENT DE VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE PAR CONDUCTIMETRIE

#### A - PRINCIPE

##### A.1 - Rappels

La résistance,  $R$ , d'un échantillon croît avec sa longueur  $l$  et décroît avec l'aire,  $A$ , de sa section :

$$R \propto \frac{l}{a}$$

Le coefficient de proportionnalité est appelé *la résistivité*,  $\rho$  et on écrit :

$$R = \rho \frac{l}{a}$$

La conductivité,  $\kappa$ , est l'inverse de la résistivité, et ainsi :

$$R = \frac{l}{\kappa} \cdot \frac{l}{a} \quad \text{ou} \quad \kappa = \frac{l}{a}$$

La résistance est exprimée en ohm ( $\Omega$ ). L'inverse de l'ohm,  $\Omega^{-1}$ , est appelé *siemens* (symbole : S,  $1\text{S} = 1\Omega^{-1}$ ). Il s'en suit que l'unité de la conductivité est le  $\text{S m}^{-1}$  (ou  $\text{S cm}^{-1}$ ).

Le calcul de la conductivité à partir de la résistance de l'échantillon et des dimensions de la cellule n'est pas fiable en raison de la complexité de la distribution du courant électrique. En pratique, la cellule est étalonnée en utilisant une solution de conductivité  $\kappa_{\text{ref}}$  connue (en général une solution de chlorure de potassium) et on détermine une constante de cellule,  $K_{\text{cell}}$  à partir de la relation :

$$\kappa_{\text{ref}} = \frac{K_{\text{cell}}}{R_{\text{ref}}} \quad \text{dans laquelle, } R_{\text{ref}} \text{ est la résistance observée.}$$

Ainsi si l'échantillon a une résistance  $R$ , dans la même cellule et dans les mêmes conditions, sa conductivité sera :

$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R}$$

La conductivité d'une solution d'électrolyte B dépend de la quantité de soluté; on introduit alors *la conductivité molaire*,  $\Lambda_{\text{B}}$ , telle que :

$$\Lambda_{\text{B}} = \frac{\kappa}{c_{\text{B}}}$$

expression dans laquelle  $c_{\text{B}}$  est la concentration molaire de l'électrolyte B. La conductivité molaire s'exprime en  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$  (ou  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ).

On peut aussi ramener la conductivité aux ions provenant de la dissociation de l'électrolyte plutôt qu'à l'électrolyte moléculaire. Il faut dans ce cas tenir compte du nombre de charge  $Z_{\text{B}}$

de l'ion (les ions multichargés peuvent transporter plus de charge bien qu'ils se meuvent plus lentement). On parlera alors de *conductivité molaire équivalente*.

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{c_{\text{eq}}}$$

avec  $c_{\text{eq}} = c_B \nu^+ Z_A = c_B \nu^- Z_C$  pour un électrolyte  $B = (A^{Z_A})_{\nu^+} (C^{Z_C})_{\nu^-}$

Par exemple :  $\text{NaCl}$ ,  $c_{\text{eq}} = c(\text{NaCl})$  ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c_{\text{eq}} = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ;  $\text{LaCl}_3$ ,  $c_{\text{eq}} = 3c(\text{LaCl}_3)$

La conductivité  $\kappa$  des solutions d'un électrolyte est une fonction de leur température et de leur concentration. Pour ce qui est du premier de ces facteurs, nous nous bornerons à dire que  $\kappa$  est une fonction croissante de  $T$ . Le rôle de la concentration est beaucoup plus intéressant ; on supposera donc que l'on considère des solutions de concentration variable prises à des températures différentes.

Bien que la conductivité  $\kappa$  des solutions d'un électrolyte donné augmente toujours avec  $c_{\text{eq}}$ , la conductivité équivalente  $\Lambda_{\text{eq}}$  est une fonction toujours décroissante de  $c_{\text{eq}}$ . En d'autres termes, l'efficacité du transport de l'électricité par les solutions d'un électrolyte augmente avec leur dilution. La conductivité équivalente  $\Lambda_{\text{eq}}$  des solutions d'un électrolyte tend donc vers une limite  $\Lambda^0$  lorsque la concentration équivalente  $c_{\text{eq}}$  tend vers zéro.

$$\Lambda_{\text{eq}}^0 = \lim_{(c_{\text{eq}} \rightarrow 0)} \Lambda$$

L'allure de la courbe  $\Lambda_{\text{eq}} = f(c_{\text{eq}})$  fait distinguer deux grandes classes d'électrolytes :

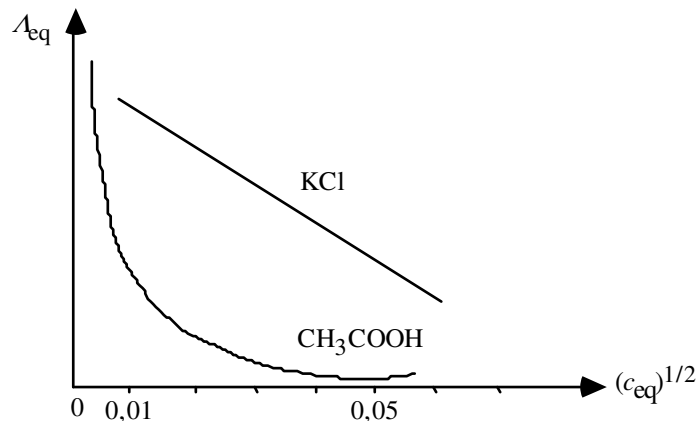
- les "*électrolytes forts*" pour lesquels les résultats expérimentaux peuvent être représentés par une expression de la forme :

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda_{\text{eq}}^0 - u (c_{\text{eq}})^{1/2}$$

dans laquelle,  $u$ , coefficient spécifique de l'électrolyte, n'est fonction que de la température.

- les "*électrolytes faibles*" pour lesquels une expression de  $\Lambda_{\text{eq}}$  du type précédent ne saurait représenter les faits. La variation de  $\Lambda_{\text{eq}}$  au voisinage de  $c_{\text{eq}} = 0$  est très grande.

exemple :



Ceci montre que la détermination de  $\Lambda^0$  (par voie de calcul ou par voie graphique) est possible pour les électrolytes forts. Elle ne l'est pas pour les électrolytes faibles.

En examinant les valeurs des conductivités équivalentes limites des électrolytes forts, Kohlrausch a observé que la différence des  $\Lambda^0_{\text{eq}}$  des sels ayant un ion commun est indépendante de cet ion.

Par exemple à 18°C on a :

$$\Lambda^0 = \Lambda^0_{\text{eq}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{KCl} = 130.1 \\ \text{NaCl} = 108.9 \\ \text{KNO}_3 = 126.3 \\ \text{NaNO}_3 = 105.2 \end{array} \right. \quad (\text{en } \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

et

$$\begin{aligned} \Lambda^0_{\text{KCl}} - \Lambda^0_{\text{NaCl}} &= 21,2 \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Lambda^0_{\text{KNO}_3} - \Lambda^0_{\text{NaNO}_3} &= 21,1 \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Lambda^0_{\text{KCl}} - \Lambda^0_{\text{KNO}_3} &= 3,8 \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Lambda^0_{\text{NaCl}} - \Lambda^0_{\text{NaNO}_3} &= 3,7 \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

L'interprétation la plus simple de cette constatation consiste à admettre que chacun des ions d'un sel contribue, pour une part qui lui est caractéristique, à la conductivité limite du sel. En effet, si nous désignons par  $\lambda_{\text{K}^+}$ ,  $\lambda_{\text{Na}^+}$ ,  $\lambda_{\text{Cl}^-}$ ,  $\lambda_{\text{NO}_3^-}$  des grandeurs, que nous appellerons *conductivités ioniques*, attachées aux ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , telles que :

$$\begin{aligned} \Lambda^0_{\text{KCl}} &= \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} & \Lambda^0_{\text{KNO}_3} &= \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} \\ \Lambda^0_{\text{NaCl}} &= \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} & \Lambda^0_{\text{NaNO}_3} &= \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} \end{aligned}$$

Les différences  $(\Lambda^0_{\text{KCl}} - \Lambda^0_{\text{NaCl}})$  et  $(\Lambda^0_{\text{KNO}_3} - \Lambda^0_{\text{NaNO}_3})$  doivent bien être égales, ayant pour valeur commune  $(\lambda_{\text{K}^+} - \lambda_{\text{Na}^+})$ .

Kohlrausch a pu exprimer son observation sous la forme suivante : à dilution infinie, les migrations des ions d'un électrolyte fort sont indépendantes l'une de l'autre (loi de migration indépendante des ions). Malgré la différence de comportement des électrolytes forts et faibles, le même auteur a admis que la loi de migration indépendante des ions, expérimentalement vérifiée pour les premiers, s'applique également aux seconds.

Considérons alors un ion donné, soumis à l'action d'un champ électrique d'intensité  $E$  (que nous supposons uniforme et constant). La trajectoire de cet ion n'est certainement pas rectiligne. En effet, ses heurts avec les molécules d'eau et d'autres ions excluent cette éventualité. Considérons cependant la projection du mouvement de l'ion sur une direction parallèle au champ électrique projection que nous appellerons *déplacement de l'ion*.

Les chocs que subit l'ion reviennent à créer une *force de freinage*, parallèle et de sens opposé à la vitesse  $v$  du déplacement de l'ion, cette force de freinage croissant avec la valeur absolue de  $v$  jusqu'à ce qu'elle égale, en valeur absolue, la force  $F = Z e E$  que le champ exerce sur l'ion.

Considérons alors à un même instant  $t$  l'ensemble des ions d'un même signe. La répartition de leurs vitesses de déplacement se fait suivant une loi statistique. Cela nous permet de considérer une vitesse moyenne de déplacement de ces ions. Nous dirons, par abréviation, que l'on a affaire à la vitesse  $v^+$  du cation et à la vitesse  $v^-$  de l'anion.

Presque aussitôt qu'est appliquée la différence de potentiel (donc le champ  $\mathbf{E}$ ) la force de freinage  $f$  atteint la valeur  $F$ . Comme elle est alors proportionnelle à la vitesse de l'ion, on a :

- pour le cation :  $f^+ = Z e \mathbf{E} = k^+ v^+$
- pour l'anion :  $f^- = Z e \mathbf{E} = k^- v^-$

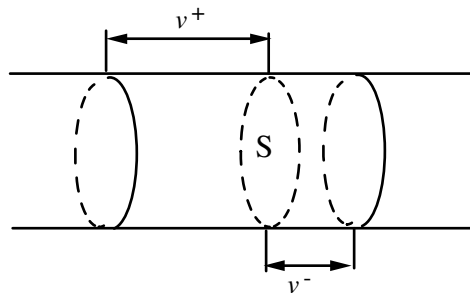
On peut donc écrire :  $v^+ = u^+ \mathbf{E}$  et  $v^- = u^- \mathbf{E}$

Les vitesses des ions sont donc proportionnelles à l'intensité  $\mathbf{E}$  du champ. Les constantes de proportionnalité (vitesses pour un champ de 1 V/m),  $u^+$  et  $u^-$  sont appelés *mobilités* du cation et de l'anion (unité :  $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Montrons à présent qu'il existe une relation entre  $\lambda$  et  $u$ . Considérons pour cela une section plane  $S$  de  $1 \text{ cm}^2$ , perpendiculaire au champ électrique, située dans un bain d'électrolyse. Les cations qui la traversent entre les instants  $t$  et  $(t + 1 \text{ seconde})$  sont ceux qui, à l'instant  $t$ , se trouvent dans un cylindre droit de base  $S$  et de longueur  $v^+$ , de volume  $v^+ \text{ cm}^3$ . Ce cylindre contient donc  $c_{\text{eq}} v^+$  moles de  $B^+$  transportant  $+c_{\text{eq}} v^+ F$  coulombs.

De même, les anions qui traversent  $S$  dans le même laps de temps, en sens inverse, transportent  $-c_{\text{eq}} v^- F$  Coulombs. La quantité d'électricité ayant traversé  $S$  en 1 seconde (c'est-à-dire l'intensité  $I$  du courant) est donc :  $I = c_{\text{eq}} v^+ F - (-c_{\text{eq}} v^- F) = c_{\text{eq}} (v^+ + v^-) F$

ou, en exprimant  $v^+$  et  $v^-$  en fonction des mobilités  $u^+$  et  $u^-$ :  $I = \mathbf{E} c_{\text{eq}} (u^+ + u^-) F$



Mais, par définition, la conductivité  $\kappa$  est :  $\kappa = \Lambda_{\text{eq}} c_{\text{eq}} = \frac{I}{\mathbf{E}} = \frac{j}{\mathbf{E}}$

d'où l'on tire, étant donné l'expression de  $I$ , et lorsque  $c_{\text{eq}}$  tend vers zéro :

$$\Lambda^0 = \Lambda^+ + \Lambda^- = u^+ F + u^- F$$

La conductivité limite d'un ion est donc égale au produit de sa mobilité par la constante de Faraday. La détermination des conductivités limites ioniques se ramène donc à celle des mobilités des ions. C'est ainsi que l'on obtient pour mobilités ioniques (à  $25^\circ\text{C}$ ) en  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  :

CATIONS	$u^+$	ANIONS	$u^-$
H <sup>+</sup>	36,2.10 <sup>-4</sup>	OH <sup>-</sup>	20,5.10 <sup>-4</sup>
K <sup>+</sup>	7,6.10 <sup>-4</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,3.10 <sup>-4</sup>
Ba <sup>2+</sup>	6,6.10 <sup>-4</sup>	Cl <sup>-</sup>	7,9.10 <sup>-4</sup>
Na <sup>+</sup>	5,2.10 <sup>-4</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,4.10 <sup>-4</sup>

Si plusieurs électrolytes sont dissous dans l'eau, on pourra écrire d'après la loi de Kohlrausch que la conductivité  $\kappa$  de la solution a pour expression :

$$\kappa = \sum_i^n \lambda_{iC_{eq}}$$

L'indice s'adresse à un ion d'une espèce donnée. Cette relation n'est valable que pour des solutions très diluées.

Dans ces conditions, les vitesses des réactions où interviennent des ions peuvent être évaluées en mesurant la conductivité  $\kappa$  du mélange réagissant en fonction du temps. En effet, en solution suffisamment diluée d'électrolytes forts, on peut admettre, si la force ionique ne varie pas trop au cours de la réaction, que les conductivités équivalentes restent approximativement constantes, *autrement dit, la participation de chaque électrolyte à la conductivité totale est proportionnelle à sa concentration*. D'où l'application de cette méthode pour la détermination des vitesses de réaction. L'intérêt d'un tel procédé est qu'il ne perturbe pas le milieu réactionnel (à l'inverse des méthodes chimiques d'analyse) et permet de suivre constamment son évolution.

## A.2 - Etude expérimentale

On mesure directement la résistivité ou la conductivité de la solution considérée. La solution à étudier est dans une "cellule" où les deux électrodes (de platine, en général), de formes et de surfaces égales, sont solidaires de façon à demeurer à distance constante et à pouvoir être retirées de la cellule. Lorsqu'on désire effectuer des mesures absolues, il faut connaître avec précision la surface des électrodes et leur distance.

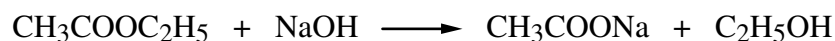
En général, on effectue des *mesures relatives* de conductivité et l'on peut en déduire les valeurs absolues à condition d'avoir étalonné la cellule avec une solution électrolytique étalon (en général, on utilise une solution de KCl à 0,1 mol.l<sup>-1</sup>) dont les tables de constantes donnent la résistivité en fonction de la température. Le rapport de la résistance  $R$  mesurée avec la cellule à la résistivité  $\rho$  trouvée dans les tables donne le coefficient appelé  $K_{cell}$ . Notons que les mesures s'effectuent à température fixe, connue et stabilisée grâce à un thermostat. Ici, l'étalonnage se fera en tenant compte directement de la température et de la constante de cellule indiquée sur l'électrode.



## B - MANIPULATION

### DETERMINATION DU COEFFICIENT DE VITESSE DE LA SAPONIFICATION DE L'ACETATE D'ETHYLE PAR LA SOUDE.

**Rappels :** La saponification de l'acétate d'éthyle par la soude s'écrit :



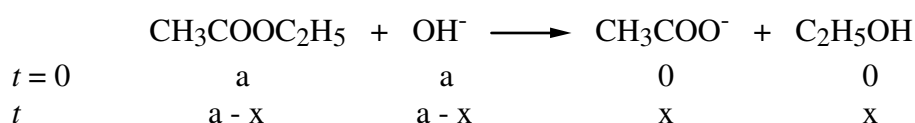
Or, en solution aqueuse, NaOH et CH<sub>3</sub>COONa sont des électrolytes forts, donc entièrement dissociés ; la réaction précédente devient :



Cette réaction est du premier ordre par rapport à chacun des corps réagissants.

Au cours du temps,  $\kappa$  décroîtra, car les ions OH<sup>-</sup> de NaOH, très mobiles, sont remplacés par l'anion du sel CH<sub>3</sub>COONa, c'est-à-dire les ions CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> beaucoup moins mobiles.

Nous choisirons des concentrations initiales égales pour CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et NaOH. La concentration commune est désignée par a ; si x désigne concentration molaire de NaOH ou de CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ayant réagi au temps t, on peut écrire :



la vitesse de la réaction est par définition, égale à :  $v = -\frac{d(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$

la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des constituants :  $v = \frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)(a-x)$   
soit :  $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$

L'intégration de cette équation (condition initiale : x = 0 pour t = 0) donne :

$$k = \frac{1}{a \cdot t} \cdot \frac{x}{a-x}$$

En admettant que les conductivités équivalentes  $\Lambda_{\text{NaOH}}$  et  $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}$  varient peu dans l'intervalle des concentrations étudiées, les conductivités sont respectivement :

$$\kappa_0 = \Lambda_{\text{NaOH}} \cdot a \quad (\text{au temps } t = 0)$$

$$\kappa_t = \Lambda_{\text{NaOH}} \cdot (a-x) + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot x \quad (\text{au temps } t)$$

d'où : 
$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\Lambda_{\text{NaOH}} - \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$$

Si on désigne par  $\kappa_{\infty}$  la valeur finale de la conductivité lorsque toute la soude a réagi

$$(\kappa_{\infty} = \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot a), \text{ on obtient : } k = \frac{1}{a \cdot t} \cdot \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_{\infty}}$$

### Matériel et produits

- un conductimètre avec cellule de mesure
- un bain thermostaté et un chronomètre
- soude 1 mol l<sup>-1</sup>
- acétate d'éthyle pur

### Mode opératoire



*Toutes les mesures doivent être effectuées sur solutions thermostatées.*

*Noter la température.*

*Manipuler l'électrode avec soin, elle est très fragile*

AVANT DE MESURER LA RESISTANCE D'UNE SOLUTION, RINCER LA CELLULE DE MESURE AVEC CETTE SOLUTION.

- 1 - Préparer 250 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle 0,02 mol l<sup>-1</sup>, sachant que la masse molaire est 88,1 g mol<sup>-1</sup>; peser la quantité nécessaire d'acétate d'éthyle dans un bécher de 50 cm<sup>3</sup>.
- 2 - Mesurer 100 cm<sup>3</sup> de solution 0,02 mol l<sup>-1</sup> d'acétate d'éthyle et placer la fiole dans le bain thermostaté.
- 3 - Préparer 500 cm<sup>3</sup> de solution de soude exactement 0,02 mol l<sup>-1</sup> et placer la fiole de solution dans le bain thermostaté.
- 4 - A partir de cette solution, préparer 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de soude 0,01 mol l<sup>-1</sup> permettant d'obtenir la conductivité  $\kappa_0$  du mélange réactionnel à l'instant initial (la solution doit être dans le bain thermostaté lors de la mesure).
- 5 - Effectuer le mélange de 100 cm<sup>3</sup> de solution d'acétate d'éthyle 0,02 mol l<sup>-1</sup> et de 100 cm<sup>3</sup> de la solution de soude 0,02 mol l<sup>-1</sup> et déclencher le chronomètre à cet instant. Rincer la cellule de mesure avec ce mélange.
- 6 - Prélever environ 50 cm<sup>3</sup> du mélange et procéder à une mesure de la résistance au bout de 5 minutes. Poursuivre les mesures toutes les 5 minutes pendant la première demi-heure, puis toutes les 10 minutes, pendant 2 heures environ (*il est vivement conseillé de laisser la sonde dans la solution pendant toute la durée de la cinétique*).
- 7 - Placer le reste du mélange dans un erlen et le chauffer à l'aide dans un bain-marie à 70°C environ pour obtenir la saponification totale (1 heure). On mesurera  $\kappa_{\infty}$  après avoir stabilisé la température du mélange dans le bain thermostaté (*il faut recouvrir sans boucher l'eren pendant toute la durée du chauffage à 70°C*).

## Calculs et résultats

1- Donner les résultats sous forme de tableau x 10<sup>7</sup>:

$t$ (s)	$\kappa_t \times 10^{-3}$ (S cm <sup>-1</sup> )	$(\kappa_0 - \kappa_t) / t \times 10^{-7}$ (S cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
0	$\kappa_0$	-
.	.	.
.	.	.
$\infty$	$\kappa_{\infty}$	0

2- Tracer la courbe donnant la conductivité  $\kappa$  en fonction du temps écoulé  $t$  (en seconde). Déterminer, à partir de ce graphe, le temps de demi-saponification  $t_{1/2}$ . Pour ce faire, on devra relier  $\kappa_{1/2}$  à  $\kappa_0$  et  $\kappa_{\infty}$ . En déduire  $k$ , la constante de vitesse de la réaction.

3- Tracer la droite donnant  $\kappa_t$  en fonction de  $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ .

- A partir de la pente de cette droite, calculer la constante de vitesse  $k$ .
- Déterminer graphiquement  $\kappa_{\infty}$  ; en déduire  $k$ .
- On peut aussi calculer  $k$  point par point. Contrôler la stabilité de la constante puis calculer et commenter les écarts éventuels.

## TP 2

### DETERMINATION D'UNE CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE PAR CONDUCTIMETRIE

#### A - RAPPELS :

Les *agents tensio-actifs* (*agents de surface* ou *amphiphiles* ou *surfactants*) sont des composés formés de deux parties d'affinité opposées : une tête à caractère hydrophile ou polaire et une queue à caractère hydrophobe ou lipophile ou apolaire.

Ces composés, dissous ou dispersés dans un liquide, s'adsorbent préférentiellement aux interfaces ce qui leur confère des propriétés particulières. Ainsi, en solution dans l'eau, ces composés se rassemblent aux interfaces en orientant la partie hydrophile dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur. Lorsque la concentration de la solution aqueuse en agents tensio-actifs est suffisante pour saturer les interfaces, les molécules en excès s'assemblent au sein du liquide en agrégats de molécules, les parties hydrophiles tournées vers l'eau et les parties hydrophobes tournées vers l'extérieur. Ces agrégats sont nommés *micelles* et la concentration à laquelle le phénomène a lieu est la *concentration micellaire critique* (CMC).

La définition officielle retenue pour cette caractéristique est la suivante (recommandation ISO-R 861) : "Concentration caractéristique des agents de surface en solution au dessus de laquelle une partie des molécules et/ou des ions d'agents de surface se rassemblent en micelles dispersées au sein de la solution"

Les caractéristiques de ces produits leur confèrent des propriétés particulières définies selon leur principale activité telles que détergents, solubilisants, émulsionnants, dispersants, mouillants, moussants ou anti-moussant.

A tête polaire constante, la concentration micellaire critique varie avec la longueur de la chaîne hydrophobe des molécules d'agents de surface. Pour une série homologue, elle décroît selon une relation de la forme

$$\log (c. c. m.) \approx A - Bn$$

où A et B sont des constantes, et n le nombre de motifs  $-CH_2-$  de la chaîne grasse. La valeur de B est de l'ordre de 0,3.

La concentration micellaire critique est par contre moins influencée par la nature de la partie hydrophile de la molécule. C'est ainsi que pour des agents de surface non-ioniques dérivés de l'oxyde d'éthylène, la CMC augmente avec la longueur de la chaîne hydrophile. La concentration micellaire critique est légèrement plus élevée pour les agents de surface ioniques que pour les non-ioniques à hydrophobes identiques.

La CMC varie également avec la température et diminue en présence de sels minéraux. Il est donc essentiel, lors de la détermination de la concentration micellaire critique, de bien spécifier la nature et la concentration des additifs éventuels.

Les mesures de la concentration micellaire critique ne sont possibles que lorsque l'agent de surface est soluble dans l'eau

Les méthodes de mesure de cette caractéristique sont nombreuses et basées soit sur des variations d'état de molécules colorées ajoutées à la solution, soit sur la détermination de la position du point singulier des courbes donnant la variation de certaines propriétés physiques de la solution en fonction de la concentration.

**\* Méthodes colorimétriques \***

Ces méthodes sont basées sur les modifications de coloration de molécules colorées en solution dans l'eau, en présence d'agents de surface en dessous et au dessus de la CMC. Pour être utilisables, la molécule colorée doit avoir en solution deux formes en équilibre, l'une de celles-ci étant préférentiellement solubilisée par les micelles formées par l'agent de surface.

Par exemple, le chlorure de pinacyanol, colorant cationique, est sous forme de dimère en solution dans l'eau alors qu'en solution organique il est sous forme de monomère, ces deux formes n'ayant pas la même coloration. En dessous de la concentration micellaire, le chlorure de pinacyanol est dissout dans l'eau sous forme de dimère et absorbe dans la bande des 4800ç. Au-dessus de la concentration micellaire critique, le chlorure de pinacyanol est solubilisé à l'intérieur des micelles d'agents de surface et acquiert les caractéristiques qu'il possède en solution organique; les bandes d'absorption de la forme monomère à 5700 et 6150ç prédominent, la solution vire au bleu.

D'autres colorants peuvent être utilisés, tels que : la rhodamine 6G, colorant cationique, employé pour la détermination de la concentration micellaire critique des agents de surface anioniques; l'éosine ou la fluorescéine, colorants anioniques, employés pour la détermination des concentrations micellaires critiques des agents de surfaces cationiques.

La détermination de la CMC est faite soit à l'œil, soit à l'aide d'un colorimètre ou encore par étude de la fluorescence lorsqu'il s'agit de colorants fluorescents. Il est à noter que la présence de sels ou d'additifs peuvent faire varier les nuances des colorants utilisés et que la concentration en molécules colorées qui sont susceptibles de réagir avec les agents de surface peut provoquer de légères modifications de la CMC.

**\* Méthodes basées sur l'évolution d'une caractéristique physique de la solution \***

**Tension superficielle.** Cette méthode qui est la plus générale, connue et employée, a été choisie comme norme internationale (ISO 4311 - 1978). Elle présente l'avantage d'être applicable aux agents de surface ioniques et non-ioniques, d'être insensible aux électrolytes, ce qui est important pour les produits techniques qui contiennent des sels.

La méthode consiste à établir, à l'aide d'un tensiomètre, la courbe de variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en agent de surface :

- la tension superficielle varie en fonction du logarithme de la concentration d'une façon linéaire mais avec un changement de pente, la CMC correspond au point de rencontre de ces deux droites.
- la courbe passe par un minimum, considéré comme se produisant à la CMC.

**Pression osmotique.** Les courbes de variation du coefficient osmotique  $\pi$  des solutions d'agents de surface en fonction de leur concentration, présentent une partie sensiblement rectiligne, puis une décroissance rapide suivie d'une stabilisation. La brisure de la courbe correspond à la concentration micellaire critique.

Le coefficient osmotique  $\pi$  est donné par la formule :

$$g = \frac{\theta}{21,858m}$$

dans laquelle  $\theta$  est l'abaissement du point de congélation de la solution et  $m$  sa molalité

**Tension de vapeur.** Une méthode similaire consiste à établir la courbe de variation de la tension de vapeur des solutions. La discontinuité de la courbe correspond également à la CMC, mais cette méthode est peu précise.

**Viscosité.** Les courbes donnant les viscosités des solutions d'agents de surface en fonction de leur concentration présentent elles aussi une brisure qui se produit aux environs de la CMC.

**Indice de réfraction.** Il peut être mesuré de façon très précise grâce aux interféromètres, cependant les chiffres trouvés pour la CMC par cette méthode sont en général un peu plus faible qu'avec les autres méthodes.

**Conductivité spécifique équivalente.** Cette méthode, rapide et précise ne s'applique qu'aux agents de surface ioniques. Les courbes de variation de la conductivité équivalente des solutions d'agents de surface ioniques se présentent toutes sous forme de deux droites se coupant à la CMC.

## **B – MATERIEL**

### **Matériel et produits**

- un conductimètre avec cellule de mesure,
- Dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDS)
- 5 fioles jaugées de 100 mL
- 5 béchers de 100 mL
- burette de 50 mL
- pipette jaugée de 25 mL
- 1 éprouvette graduée

### **Mode opératoire**

**1-** Introduire dans 5 fioles jaugées de 100 mL respectivement 1,44 ; 1,15 ; 0,87 ; 0,58 ; 0,29 g de SDS et compléter avec de l'eau Milli-Q. Verser dans 4 béchers de 100 mL, environ 50 mL de chacune des quatre premières solutions.

**2-** Prélever à l'aide d'une pipette jaugée, 25 mL de la dernière solution (qui contient 0,29 g de SDS) et les verser dans un bécher de 100 mL.

Remplir une burette graduée de 50 mL d'eau. Noter la résistance de la solution contenue dans le bécher après ajout d'eau pour les volumes suivants : 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 40 ; 50 mL.

Mesurer la conductivité des différentes solutions à 15°C, 25°C et 35°C.

## C - RESULTATS

a- Donner les résultats sous forme de tableau

---

C (mol l <sup>-1</sup> )	$\kappa \times 10^{-4}$ (S cm <sup>-1</sup> ) [10°C]	$\kappa \times 10^{-4}$ (S cm <sup>-1</sup> ) [25°C]	$\kappa \times 10^{-4}$ (S cm <sup>-1</sup> ) [35°C]
--------------------------	--	--	--

---

b - Tracer la courbe donnant la conductivité en fonction de la concentration en agent de surface (*à une température donnée*). Déterminer, à partir de ce graphe, la valeur de la concentration micellaire critique (*à une température donnée*).

c – Expliquer les variations de la conductivité observées.

d – Définir et en déduire le point de Krafft pour le SDS.

## TP 3

### DETERMINATION DES VOLUMES MOLAIRES PARTIELS DANS UNE SOLUTION BINAIRE

#### A - PRINCIPES

##### A.1 - Grandeur Molaire

En considérant une *grandeur extensive*  $X$  relative à une phase, on peut définir une *grandeur intensive*  $X_m$  appelée *grandeur molaire*, définie par la relation :

$$X_m = \frac{X}{\sum_B n_B}$$

Par exemple, le volume molaire d'une phase est le volume  $V$  de la phase divisé par la quantité totale de substance constituant la phase.

##### A.2 - Grandeur Molaire Partielle

Pour un des constituants  $B$  de la phase, on peut définir une *grandeur intensive*  $X_B$  appelée *grandeur molaire partielle* par la relation :

$$X_m = \left( \frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{A \neq B}}$$

dans laquelle, les indices  $T$ ,  $p$  et  $n_{A-B}$  signifient que température et la pression sont constantes ainsi que les quantités des constituants de la phase autres que  $B$ .

Si l'on considère tous les constituants d'une phase, on a :

$$dX = \sum_B X_B dn_B \quad (T \text{ et } p \text{ constants})$$

Le théorème d'Euler conduit à :  $X = \sum_B X_B n_B$

puisque :  $X_m = \frac{X}{\sum_B n_B}$

il vient :  $X_m = \sum_B X_B X_B$

expression dans laquelle,  $X_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$ , est la *fraction molaire* de la substance  $B$  dans la phase.



### A.3 - Déterminations graphiques d'une grandeur molaire partielle dans un mélange binaire.

#### 1ère méthode

Soit B et A les deux constituants de fractions molaires respectivement  $x$  et  $(1-x)$ .

$$\text{Il vient : } X_m = (1-x) X_A + x X_B$$

$$dX_m = (X_B - X_A) dx \quad (\text{T et p constants})$$

$$\text{et } X_A = X_m - x \left( \frac{\partial X_m}{\partial x} \right)_{T,P} \quad X_B = X_m + (1-x) \left( \frac{\partial X_m}{\partial x} \right)_{T,P}$$

Si on porte  $X_m$  en fonction de  $x$  et que l'on trace la tangente en un point d'abscisse  $x$  (ex :  $x = 0,55$ ) (figure 1), la tangente en ce point coupe l'axe des ordonnées pour  $x = 0$  et  $x = 1$  respectivement aux quantités molaires partielles  $X_A$  et  $X_B$ .

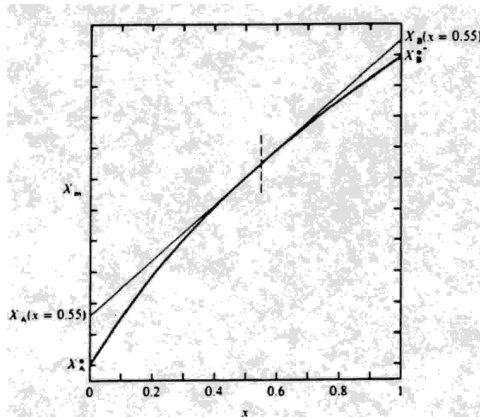


Figure 1

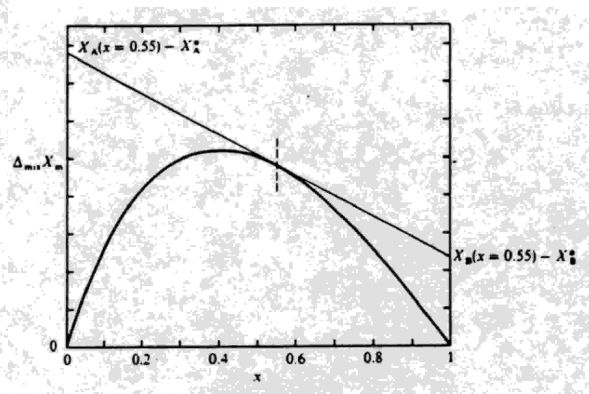


Figure 2

#### 2ème méthode

Pour une composition  $x$  de la phase, on définit la grandeur molaire de mélange par la relation :

$$\Delta_{\text{mix}} X_m = X_m - (1-x) X_A^* - x X_B^*$$

dans laquelle  $X_A^*$  et  $X_B^*$  sont les grandeurs molaires des substances pures.

$$\Delta_{\text{mix}} X_m = (1-x) (X_A - X_A^*) + x (X_B - X_B^*)$$

$$d\Delta_{\text{mix}} X_m = [ (X_B - X_B^*) - (X_A - X_A^*) ] dx \quad (\text{T et p constants})$$

$$\text{et } X_A - X_A^* = \Delta_{\text{mix}} X_m - x \left( \frac{\Delta_{\text{mix}} X_m}{\partial x} \right)_{T,P}$$

$$X_B - X_B^* = \Delta_{\text{mix}} X_m + (1-x) \left( \frac{\Delta_{\text{mix}} X_m}{\partial x} \right)_{T,P}$$

Si on porte  $\Delta_{\text{mix}} X_m$  en fonction de  $x$  et que l'on trace la tangente en un point d'abscisse  $x$  (par exemple pour  $x = 0,55$ ), on obtiendra la figure 2. Cette deuxième méthode est un peu plus précise que la première.

### **Application aux volumes :**

Les volumes molaires des mélanges peuvent être calculés à partir des mesures de densité,  $\rho$ , de ces mélanges :

$$V_m = \frac{[(1-x)M_A + x.M_B]}{\rho} \quad M_A \text{ et } M_B \text{ sont les masses molaires des substances pures}$$

$\rho$  est la densité du mélange

$$V_m^{\text{id}} = \frac{(1-x)M_A}{\rho_A^*} + \frac{x.M_B}{\rho_B^*} \quad \rho_A^* \text{ et } \rho_B^* \text{ sont les densités des substances pures}$$

$V_m^{\text{id}}$  est le volume molaire idéal.

$\Delta_{\text{mix}} V_m = V_m - V_m^{\text{id}}$  est souvent appelé volume molaire d'excès et noté  $V_m^E$

### **A.4 - Méthode de Chimie Quantique**

Les logiciels de chimie quantique, tels que Gaussian98 pour Windows, s'appuient sur la théorie proposée par E. Schrödinger qui a mis en avant que l'énergie d'un système moléculaire pouvait être calculée en résolvant l'équation  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ . Dans cette équation,  $\mathcal{H}$  est l'opérateur Hamiltonien appliqué à la Chimie quantique et regroupe un terme correspondant à l'énergie cinétique et un correspondant à l'énergie potentielle du système électronique.  $\Psi$  s'appelle la fonction d'onde du système. Elle décrit l'état électronique de la molécule et contient notamment le jeu d'orbitales moléculaires du système. Ces orbitales moléculaires sont généralement écrites comme étant des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (méthode LCAO).

Le but d'une étude par mécanique quantique est de déterminer une structure stable du système considéré. C'est à dire, en faisant varier les différents coefficients de pondérations des orbitales atomiques dans le jeu d'orbitales moléculaires, on recherche de façon itérative la structure possédant l'énergie la plus basse. Attention, ce type de méthode ne permet pas à coup sûr de trouver la conformation d'énergie absolue la plus basse.

Une fois optimisée, la structure obtenue peut-être utilisée pour mieux comprendre différents phénomènes physico-chimiques (spectroscopie, solvation...) ou pour élucider certains mécanismes réactionnels (synthèses de chimie organique...). Ici, les paramètres importants resteront des paramètres structuraux (longueurs de liaisons, longueurs de liaisons hydrogène, angles...), énergétiques (comparaisons des énergies entre réactifs et produits) et de charges atomiques nettes. Ils nous permettront de mieux comprendre les phénomènes d'interactions entre l'eau et le méthanol

### **B - MANIPULATION.**

Le but de la manipulation est :

- de déterminer le volume molaire d'un mélange d'eau et de méthanol.
- de calculer les volumes molaires partiels de l'eau et du méthanol en fonction de leurs concentrations dans des mélanges les contenant, par les méthodes des intersections.

### **Matériel et produits**

- flacons de verre rodés de 50 cm<sup>3</sup>

- densimètre automatique
- eau déminéralisée, méthanol anhydre
- burettes, pipettes
- PC comprenant les logiciels Excel et Gaussian98W

## **Mode opératoire**

### *Partie théorique*

**1 -** à l'aide du logiciel GaussView, construire les structures moléculaires de l'eau, du méthanol, des dimères de l'eau et du méthanol et les deux complexes possibles entre l'eau et le méthanol.

**2 -** après avoir défini les paramètres d'optimisation, lancer les calculs afin d'obtenir une structure optimisée de chacun des systèmes moléculaires construits.

### *Partie expérimentale*

- Préparer les mélanges suivants d'eau et de méthanol dans les flacons de 50 cm<sup>3</sup> et les laisser à la température ambiante.

n°	Eau V / cm <sup>3</sup>	Méthanol V / cm <sup>3</sup>	n°	Eau V / cm <sup>3</sup>	Méthanol V / cm <sup>3</sup>
1	45	1	7	18	10
2	30	2	8	15	15
3	25	3	9	10	15
4	30	5	10	6	20
5	20	5	11	3	25
6	25	10	12	1	25

Les volumes supérieurs à 10 cm<sup>3</sup> pourront être mesurés à l'aide d'une burette. Les volumes inférieurs ou égaux à 10 cm<sup>3</sup> seront mesurés à l'aide des pipettes appropriées.

Déterminer la densité de chaque mélange à l'aide du densimètre automatique. Attention de bien rincer l'appareil avec la solution à analyser avant chaque mesure. Répéter la mesure 3 fois.

Déterminer également la densité de l'eau pure et de du méthanol pur.

## **C – RESULTAT et DISCUSSION**

### **Méthode des volumes molaires d'excès**

Après avoir déterminé les différentes formules permettant de calculer les grandeurs suivantes, rassembler les résultats sous une feuille de calcul Excel :

n°	n <sub>A</sub>	n <sub>B</sub>	n <sub>A</sub> +n <sub>B</sub>	x <sub>A</sub>	x <sub>B</sub>	M <sub>mél</sub>	ρ	V <sub>m</sub>	V <sub>id,m</sub>	V <sub>E,m</sub>
1										
...										

A noter : l'indice A est relatif à l'eau et l'indice B est relatif au méthanol

$n_A + n_B$  : quantité totale de matière dans le mélange  
 $x$  : fraction molaire  
 $M$  : masse molaire du mélange ou de la substance pure  
 $V_m$  : volume molaire du mélange  
 $V_{id,m}$  : volume molaire idéal du mélange  
 $V_{E;m}$  : volume molaire d'excès du mélange  
 $\rho$  : densité du mélange ou de la substance pure

Tracer la courbe  $V_{E,m} = f(x_B)$  pour tout le domaine des fractions molaires  $x_B$  de 0 à 1.

Ajouter une courbe de tendance à votre graphe de telle façon à ce qu'elle se superpose au mieux avec votre courbe expérimentale. Noter la formule de cette courbe.

Déterminer la forme analytique de la dérivée de cette courbe et calculer la pente de chaque tangente aux points  $x_B = 0.1; 0.2; 0.3; \dots 0.9$ .

Sachant que l'équation de la tangente est celle d'une droite affine, déterminer les volumes molaires partiels de chacun des constituants du mélange pour ces différentes compositions.

Sur un deuxième graphe et pour chaque constituant du mélange, porter le volume molaire partiel en fonction de la fraction molaire. Qu'en concluez-vous?

### Apport des résultats de mécanique quantique

Pour chacune des structures, relever les énergies. Quels est le système moléculaire le plus stable?

Pour chacune des structures, relever les longueurs de liaison pertinentes. Qu'en concluez-vous?

### D – CONCLUSION GENERALE

Aux vues des résultats expérimentaux et théoriques, que pouvez-vous conclure sur la constitution de mélange entre de l'eau et du méthanol?

### E – EXERCICE SUPPLEMENTAIRE (à préparer avant les TP)

Un barman sans connaissance en thermodynamique essaie de préparer 100 mL d'une boisson en mélangeant 30 mL d'éthanol avec 70 mL d'eau.

Peut-il y arriver ? Indiquer les informations nécessaires pour pouvoir y répondre.

Quels sont les volumes qu'il aurait dû mélanger pour obtenir effectivement 100 mL de mélange avec la même «force» que son mélange initial ?

## TP 4

### DETERMINATION DE LA CONSTANTE CRYOSCOPIQUE DE L'EAU ET DE LA MASSE MOLECULAIRE DE L'UREE

L'objectif de cette expérience est la détermination de la constante cryoscopique de l'eau de manière expérimentale ainsi que de la masse molaire du soluté (urée).

L'abaissement de la température de fusion est une des propriétés colligatives des solutions. Elle peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$T_f$  = diminution de la température

$K_f$  = constante cryoscopique de l'eau

$m$  = molalité de la solution

Pour arriver à une telle expression on a dû faire 3 hypothèses :

- Le soluté n'est pas volatil, il ne contribue pas à la phase vapeur
- Le soluté ne se dissout pas dans le solvant solide
- La quantité de soluté reste faible et l'on peut poser  $a_{\text{solvant}} = x_{\text{solvant}}$

On peut déterminer la valeur de  $K_f$  théoriquement selon la formule suivante :

$$K_f = \frac{RT_{fus}^{*2} M_A}{\Delta_{fus} H_A}$$

$$R = 8,31451 \text{ J. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Pour l'eau à 0°C :

$$T^* = 273,15 \text{ K}$$

$$M_A = 18,0153 \cdot 10^{-3} \text{ kg. mol}^{-1}$$

$$\Delta_{fus} H_A = 6,0078 \cdot 10^3 \text{ J. mol}^{-1}$$

On peut déterminer aussi  $K_f$  expérimentalement en mesurant la diminution de température de fusion à différentes molalités :

$$K_f = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\delta T}{m}$$

Une autre application de cette propriété colligative est la détermination de la masse molaire du soluté :

$$\frac{K_f}{M_B} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\delta T}{p}$$

Où  $p$  = masse soluté (g) par kg de solvant =  $m \cdot M_A$

L'origine de ces propriétés colligatives se trouve dans la diminution du potentiel chimique du solvant liquide en présence du soluté.

## B. MANIPULATION

### a) Matériel et produits

- Vase de Dewar de 500 cm<sup>3</sup>
- Thermomètre de précision au 1/100°C.
- Agitateur mécanique
- Urée
- NaCl

### b) Mode opératoire

1- Préparer les 3 solutions d'urée et 1 solution de NaCl suivantes :

a- Urée

2,5 g dans 100 mL d'eau

5,0 g dans 100 mL d'eau

7,5 g dans 100 mL d'eau

b- NaCl

2,5 g dans 100 mL d'eau

2- Introduire la solution dans le bêcher fournie avec le Dewar (pour assurer un refroidissement graduel) pourvue d'un thermomètre et d'un agitateur.

3- Plonger le bêcher dans le Dewar remplie avec un bain de glace (mélange eau/glace/sel) et observer la diminution de température.

4- Noter la température de la solution toutes les 15 secondes après que la température de la solution soit arrivée à 2°C (*pendant environ 20 min*).

Agiter constamment la solution pendant tout le processus d'abaissement de la température.

### c) Calculs et Compte-rendu

1- Donner les résultats sous forme de tableau :

---

Temps [s]	Urée 2,5 g [°C]	Urée 5,0 g [°C]	Urée 7,5 g [°C]	NaCl 2,5 g [°C]	H <sub>2</sub> O [°C]
-----------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------------

---

1

30

45

...

900

---

Puis sous forme du tableau (*à la fois pour les valeurs théoriques et expérimentales*)

---

$m_B$ [mol/Kg]	$p$ [g/Kg]	$\Delta T$ [K]	$\Delta T/m_{\text{Urée}}$ [K kg/mol]	$\Delta T/p$ [K kg/g]
----------------	------------	----------------	---------------------------------------	-----------------------

---

$m_{\text{Urée}}$  0,5g  
 $m_{\text{Urée}}$  1,0g  
 $m_{\text{Urée}}$  1,5g  
 $m_{\text{NaCl}}$  0,5g

---

- 2- Représenter  $\Delta T/m_B$  fonction de  $m_B$  (*Courbe théorique et expérimentale*)
- 3- En déduire  $K_f$  (théorique),  $K_f$  (expérimentale) ainsi que l'écart type.
- 4- Représenter  $\Delta T/p$  fonction de  $p$  (*Courbe théorique et expérimentale*)
- 5- Calculer la masse moléculaire de l'urée

## TP 5

### LOI D'OHM

#### A - PRINCIPE

Pour tout milieu en mouvement, la vitesse d'écoulement, ou l'intensité du courant c'est-à-dire la quantité d'électricité s'écoulant par unité de temps à travers une section donnée de la trajectoire, est proportionnelle à la force motrice et inversement proportionnelle à la résistance qui se manifeste. Cela vaut aussi pour le "milieu électrique", ici on nomme f.e.m. la force motrice, ou encore tension, et son unité est le Volt. L'unité de l'intensité du courant est l'Ampère, celle de la résistance l'Ohm. S'il s'écoule un courant d'intensité  $I$  à travers un conducteur de résistance  $R$ , la tension (exprimée en V) régnant entre les extrémités de la résistance est d'après la *loi d'Ohm* :  $E = R \cdot I$

S'il y a sur le parcours une f.e.m. dont la valeur est  $E'$  volts, et si elle agit contre le courant qui s'écoule, on a :  $E = R \cdot I + E'$

On appelle  $E'$  *tension de polarisation*, parfois aussi, mais moins justement, résistance de polarisation. Si  $E'$  est nulle, on dit que la cellule électrolytique est impolarisable, si elle est positive, on dit alors qu'elle est polarisable.

Si on remplace  $R$  par  $\rho \frac{l}{s}$  ( $l$  : longueur ;  $s$  : section droite du conducteur ;  $\rho$  : facteur de proportionnalité appelé *résistance spécifique*), on a :

$$E = \rho \frac{l}{s} I \quad \text{ou} \quad E = \rho \frac{l}{s} I + E'$$

Dans l'essai n°1 :  $I$ ,  $\rho$  et  $s$  sont constants tandis que  $E$  et  $l$  sont variables ; on devrait donc avoir :

$$E = kl \quad \text{ou} \quad E = kl + E'$$

Selon que l'extrapolation de la droite  $E = f(l)$  passe par l'origine des coordonnées ou non lorsque  $l = 0$ , signifie que  $E'$  est nulle ou non, c'est-à-dire que le courant en traversant l'électrolyte ne doit pas, ou doit surmonter une f.e.m.

Lorsque l'on ajoute de l'acide sulfurique, on s'aperçoit que la résistance spécifique  $\rho$  de la solution de  $\text{CuSO}_4$  diminue. La diminution de la résistance spécifique est surtout due à l'apport d'ions  $\text{H}^+$  provenant de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; ces ions  $\text{H}^+$  ne peuvent pas du tout être déposés, c'est-à-dire déchargés, mais les ions  $\text{Cu}^{2+}$  cèdent en plus grand nombre qu'auparavant leur charge.

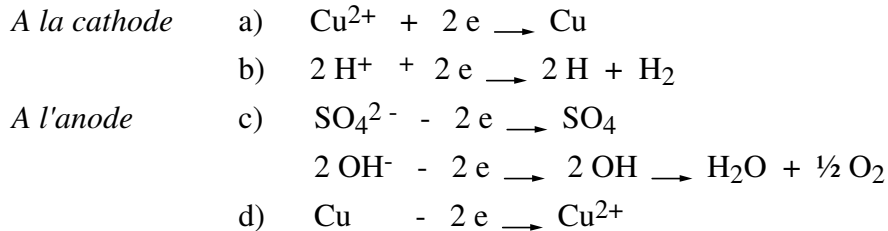
L'apport de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à des solutions de  $\text{CuSO}_4$  ayant une grande importance dans le raffinage technique du cuivre, cela vaut la peine de réfléchir un instant à ces phénomènes.

Quand on applique une tension à deux électrodes plongeant dans un électrolyte, tous les ions présents commencent à se déplacer, en fonction du signe de leur charge, dans le champ électrique. Il importe peu que les ions soient disponibles ou non. Pour la déposition à



l'électrode, ce qui est déterminant, c'est l'énergie nécessaire à l'échange des électrons entre les ions et le métal apportant le courant. Le processus le plus favorisé est évidemment celui exigeant le moins d'énergie, si plusieurs possibilités sont en compétition.

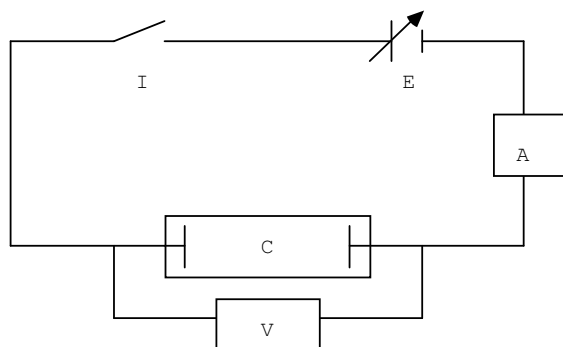
Dans une solution sulfurique de  $\text{CuSO}_4$ , il pourrait se faire les processus suivants :



On a trouvé que a) et d) se font réellement, tandis que b) et c) sont sans signification pratique. Ces faits en eux-mêmes ne donnent encore aucune lumière sur la cinétique du processus global, on suppose que l'interaction entre le matériel de l'électrode et les ions se fait par leur mouvement d'agitation thermique, c'est-à-dire leur diffusion : les ions "s'offrent" ainsi à l'électrode en proportion de leur concentration et de leur vitesse de diffusion.

## B - MANIPULATION

### a) Dispositif expérimental



E : alimentation à tension variable

I : interrupteur

A : ampèremètre

C : cuve électrolytique

V : voltmètre

On n'utilisera que des électrodes impolarisables en cuivre

### b) Mode opératoire

#### **Essai n° 1 : Influence de la longueur de l'électrolyte sur la tension à intensité constante**

La cuve est remplie d'une solution de sulfate de cuivre recouvrant les électrodes jusqu'au départ de la languette. On place d'abord les électrodes aussi loin l'une de l'autre que possible, on mesure leur distance  $d$ , on règle le courant  $I$  en faisant varier le potentiomètre de l'alimentation, puis on note la tension  $V$  sur le voltmètre.

Tracer la courbe  $V = f(d)$  à  $I$  constante.

On donnera à  $I$  les valeurs suivantes : 0,3 A ; 0,5 A ; 1 A et 1,5 A. Expliquer pourquoi il n'est pas nécessaire de prendre plus de trois ou quatre points par valeur d'intensité.

#### **Essai n° 2: Influence de l'intensité du courant sur la tension**

On suspend les électrodes dans la cuve électrolytique remplie de la solution de sulfate de cuivre en les plaçant à la plus grande distance possible l'une de l'autre, contre les faces

étroites de la cuve et on les laisse dans cette position pendant tout l'essai. Puis on règle le courant à une valeur déterminée et on lit la tension.

Tracer la courbe  $V = f(I)$  à  $d$  constante. Calculer  $R$ , résistance de la cellule.

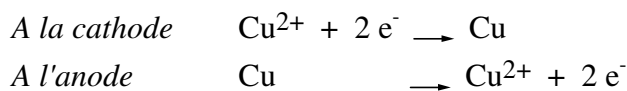
On fera varier  $I$  de 0,1 A à 1,8 A. on interrompra le courant entre chaque mesure en ouvrant l'interrupteur.

**Essai n° 3** : Répéter l'essai n°1 en ajoutant à la solution de  $\text{CuSO}_4$  3  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré.

#### **Essai n° 4 : Etalonnage d'un ampèremètre à l'aide d'un coulomètre au cuivre**

On entend par coulomètre un appareil avec lequel on peut déterminer en vertu des lois de Faraday, à partir de la quantité de substance déposée par électrolyse, la quantité de courant qui s'est écoulée, c'est-à-dire la quantité de charge transportée à travers une section donnée.

Pour le coulomètre au cuivre que l'on utilise, la réaction est :



Le montage étant inchangé, on se propose d'étalonner l'ampèremètre utilisé à l'aide du coulomètre au cuivre. Après avoir établi la relation existant entre l'intensité du courant traversant la cellule pendant le temps  $t$  et la masse de cuivre déposée durant cet intervalle de temps, on procédera de la manière suivante (effectuer 4 mesures) :

- 1/ On pèse la cathode
- 2/ On fixe le courant  $I$  traversant la cellule et l'ampèremètre
- 3/ On le maintient constant pendant 5 minutes
- 4/ On pèse la cathode

**Remarque**- Pour les faibles valeurs de  $I$ , il est conseillé de maintenir le courant constant pendant 10 minutes au lieu de 5.

Tracer  $I_{\text{mesurée}} = f(I_{\text{affichée}})$

#### **Essai n° 5 : influence de la température à intensité constante**

Le montage étant identique à celui de l'essai n°2, on tracera la courbe  $V=f(\theta)$  à intensité constante ( $I=1\text{A}$ ). on fera varier  $\theta$  entre la température ambiante et  $60^{\circ}\text{C}$ .

## TP 6 TENSION DE VAPEUR D'UNE SOLUTION

### PREMIERE PARTIE : VARIATION DE LA TENSION DE VAPEUR D'UN CORPS PUR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

#### A - PRINCIPE

La tension de vapeur, ou pression de vapeur, d'un liquide ou d'un solide, est la pression de la vapeur en équilibre avec ce liquide ou ce solide, à une température donnée. Cette pression pouvant servir à caractériser et à identifier la phase liquide ou solide, sa mesure est utilisée pour des études physicochimiques et analytiques.

La tension de vapeur  $p$  d'un corps pur, chimiquement stable, est uniquement fonction de la température  $T$ . La courbe  $p = f(T)$  est caractéristique de la substance étudiée.

Il existe plus de 50 relations donnant  $p$  en fonction de  $T$ . Parmi celles-ci nous signalerons la *relation de Kirchhoff*, qui est l'une des plus utilisées, et la *relation d'Antoine* dont on vérifiera la validité au cours de la manipulation.

#### a).- Relation de Kirchhoff.

On peut la déduire de l'équation de *Clausius-Clapeyron* :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_e}{T(v_g - v_l)} \quad (1)$$

dans laquelle :

- $l_e$  est la *chaleur latente de vaporisation*, par gramme
- $v_g$  est le *volume spécifique de la vapeur*
- $v_l$  est le *volume spécifique du liquide*.

On supposera que :

- $v_g \gg v_l$
- $l_e = l_0 - \alpha T$  (2)
- le gaz se comporte comme un gaz parfait

$$v_g = \frac{R \cdot T}{M \cdot p} \quad (3)$$

où  $M$  est la masse molaire.

Portons (2) et (3) dans (1) :

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{l_0 - \alpha T}{RT^2} M \cdot p$$

$$\frac{dp}{p} \approx \frac{M}{R} \cdot l_0 \cdot \frac{dT}{T^2} - \frac{\alpha M}{R} \cdot \frac{dT}{T} \quad (4)$$

or :  $\frac{dp}{p} = d \ln p$

L'intégration de (4) donne :  $\ln p = K - \frac{M}{R} \cdot l_0 \cdot \frac{1}{T} - \frac{\alpha M}{R} \cdot \ln(T)$  avec  $K = \text{cste}$  (5)

Si l'on pose :

$$A = K/2,3 \quad B = (M \cdot 10)/(2,3 R) \quad C = M \cdot \alpha/R \quad (6)$$

$$(5) \text{ devient : } \log p = A - B/T - C \log T \quad (7)$$

Dans le cas de la vapeur d'eau, autour de la température critique (374,1°C), si l'on exprime  $p$  en mm de mercure et  $T$  en Kelvin, on trouve comme valeurs pour les constantes :

$$A = 9,3002742$$

$$B = 2113,24$$

$$C = 0,287710$$

Cette relation est valable dans un grand domaine de température.

### b) - Relation d'Antoine

La relation d'Antoine, reliant la température et la pression est :

$$\ln p = A' - B'/(T + C') \quad (8)$$

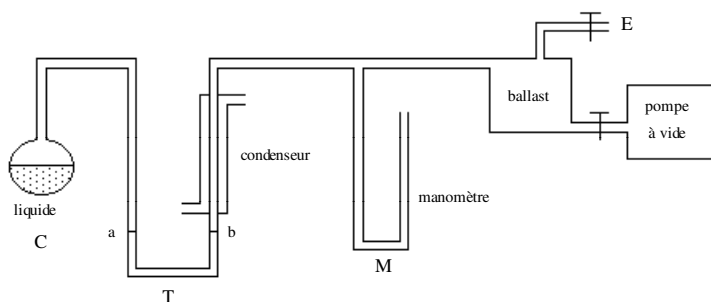
Cette relation s'accorde très bien avec les résultats expérimentaux de la plupart des auteurs jusqu'à la température critique de l'eau (374,1°C).

## B - MANIPULATION

### a) - Appareillage

Diverses méthodes statiques et dynamiques ont été mises au point. Le choix d'un appareil est fonction de l'état du corps et du domaine de température. Un des plus utilisés pour mesurer les tensions de vapeur des liquides est l'*isotensoscope de Smith et Menzies*.

Comme dans toutes les méthodes statiques, on mesure la pression exercée par la vapeur en équilibre avec le liquide étudié à une température donnée. Pour cela, on provoque la vaporisation partielle du liquide, par l'effet du vide, dans la petite chambre C. On compense ensuite la pression de vapeur du liquide dans une branche du tube en U avec une pression connue d'air dans l'autre branche. La compensation s'obtient en ouvrant légèrement l'entrée d'air E du ballast de manière à ce que a et b soient au même niveau.



La pression dans la branche b s'obtient à l'aide du manomètre M et du baromètre se trouvant dans la pièce.

## b) - Calculs et résultats

1/ Tracer la courbe  $p = p(\theta)$  de la vapeur d'eau pour T variant entre la température ambiante et 75°C.

2/ Calculer à partir des résultats expérimentaux les coefficients A', B', C' de la relation d'Antoine. Vérifier la validité de cette relation.

3/ Calculer la chaleur de vaporisation de l'eau à  $\theta = 30^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ .

## **DEUXIEME PARTIE : ETUDE THEORIQUE DU MELANGE PARFAIT DE DEUX LIQUIDES**

### **A - PRINCIPE**

La pression de vapeur de chacun des constituants satisfait à la *loi tonométrique de Raoult* :

$$p_i = p_i^* x_i$$

où :  $p_i^*$  est la pression de vapeur du constituant i pur à T K,  
 $x_i$  est la fraction molaire du constituant i pur à T K.

La pression de vapeur du mélange est :  $p = p_1 + p_2 = p_1^* x_1 + p_2^* x_2$

avec  $x_1 + x_2 = 1$

$p = p_1^* + (p_2^* - p_1^*) x_2$  Elle est ainsi reliée à la composition totale du mélange.

Lorsque dans un mélange binaire un seul constituant, le solvant par exemple, est volatil, la vapeur en équilibre est uniquement constituée par le solvant, mais elle dépend encore de la constitution du mélange.

Désignons par : 1 le solvant  
2 le soluté.

On a :  $p_1 = p_1^* x_1 = p_1^* (1 - x_2)$

d'où :  $p_1^* - p_1 = p_1^* x_2$

$$x_2 = (p_1^* - p_1) / p_1^* = \Delta p_1 / p_1^* \qquad \text{Loi de Raoult}$$

L'abaissement relatif  $\Delta p_1$  de la pression de vapeur du solvant dans une telle solution est égal à la fraction molaire du soluté (c'est le cas d'une solution aqueuse de KCl, NaOH, ...).

**B - APPLICATION** (peut être réalisé avant la séance de TP)

*Variation de la pression de vapeur d'une solution binaire de glycérol dans l'eau à 60°C.*

- 1) donner la définition de la fraction molaire.
- 2) Calculer la masse molaire du glycérol, indiquer sa formule chimique.
- 3) Soient les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
glycérol V(cm <sup>3</sup> )	10	20	30	40	50	30	35	40	45
eau V (cm <sup>3</sup> )	50	50	50	50	50	25	25	25	25

\* Pour chaque solution, calculer la fraction molaire du glycérol  $x_2$ . Indiquer le détail du calcul au moins pour la première valeur de  $x_2$ . (densité du glycérol : 1,256).

\* Pour chaque solution, calculer  $p_1$  .

\* Tracer , sur papier millimétré, la courbe  $p_1 = f(x_2)$ .

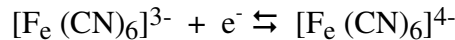
On donne : pression de vapeur de l'eau à 60°C : 149,38 mm Hg.

## TP7-8 - VOLTAMPEROMETRIE

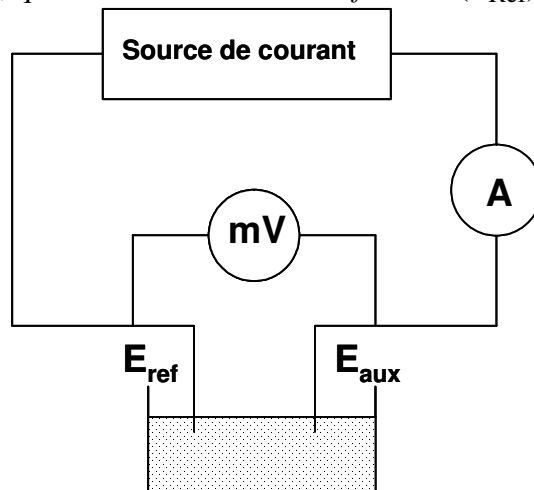
Ce TP se fera en 2 séances de 3 heures d'où 2 parties.

### A - PRINCIPE

On tracera les courbes intensité-potentiel d'une solution d'hexacyanoferrate II :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , puis d'une solution d'hexacyanoferrate III :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , enfin, d'une solution contenant à la fois les deux antagonistes. Deux concentrations différentes seront étudiées avec et sans agitation.



Le montage électrique le plus simple pour la détermination des courbes intensité-potentiel, est celui utilisant deux électrodes : une *électrode indicatrice* ( $E_{\text{Ind}}$ ) dont le potentiel est imposé en appliquant une d.d.p. déterminée entre cette électrode et une électrode dont le potentiel reste invariable, qui est dite *électrode de référence* ( $E_{\text{Ref}}$ ) (ou de comparaison) :



Ce montage présente un inconvénient. En effet, en appelant  $R$  la résistance totale du circuit d'électrolyse (y compris la résistance interne de la cellule d'électrolyse), la *loi d'Ohm* donne la réaction :

$$V = E_{\text{Ref}} - E_{\text{Ind}} + R i \quad (i = \text{intensité du courant d'électrolyse})$$

La d.d.p. mesurée n'est pas seulement la tension d'électrolyse, mais englobe le produit ( $Ri$ ) que l'on désigne par "*chute ohmique*" dans la cellule. Le montage précédent n'est donc utilisable pratiquement que si cette chute ohmique est très faible, c'est-à-dire, si la cellule et la solution sont peu résistantes et les intensités de courant très petites.

Par contre, si  $R$ , ou  $i$  (dans le cas qui nous intéresse) devient grand, il est nécessaire d'effectuer une correction, ou plus simplement d'utiliser un *montage à trois électrodes*.

On détermine le potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence, aucun courant ne passant dans ce circuit qui est donc exempt, en principe de chute ohmique. L'électrolyse est effectuée entre l'électrode indicatrice et une troisième électrode (quelconque en principe) appelée *électrode auxiliaire* ( $E_{\text{Aux}}$ ) ou *contre-électrode*.

L'utilisation d'un potentiostat permet de stabiliser la différence de potentiel imposée entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence (Figure 1).

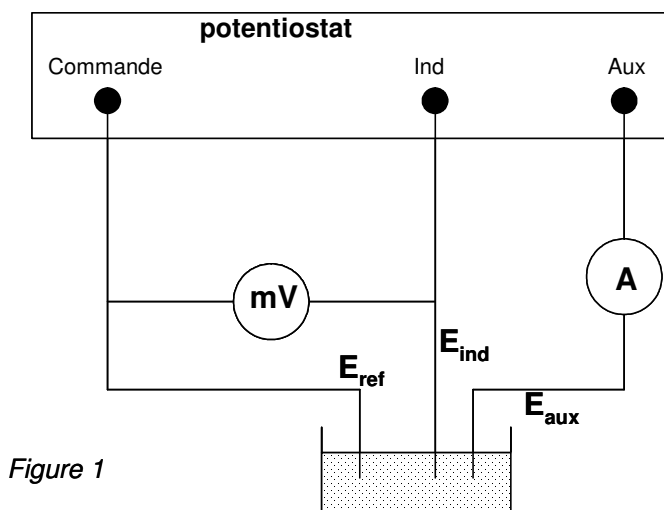


Figure 1

*Electrodes :*

- deux électrodes de platine (électrode indicatrice + électrode auxiliaire) composant le circuit d'électrolyse.
- une électrode de référence au calomel saturé permettant la mesure du potentiel de l'électrode indicatrice.

## B – MANIPULATION

### a) - Matériel et produits

*Appareillage*

- Potentiostat Radiometer Analytical VoltaLab PGP 201
- Electrodes : électrodes de platine  
électrodes au calomel saturé
- Cellule d'électrolyse
- Agitateur magnétique et barreau aimanté

*Solutions*

- Hexacyanoferrate II de potassium 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup>
- Hexacyanoferrate III de potassium 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup>
- Nitrate de potassium 2 mol.L<sup>-1</sup>

### b) - Mode opératoire

Chaque expérience sera réalisée sans agitation à 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup> et avec une agitation constante à 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup>.

Il n'est pas nécessaire de refaire une solution pour étudier l'influence de l'agitation.



## PARTIE 1 (1<sup>ère</sup> demi-journée)

### 1/ Hexacyanoferrate II de potassium

Préparer les 6 solutions suivantes :

K <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] 0,5 et 0,005 mol.L <sup>-1</sup> (V / cm <sup>3</sup> ) :	2	4	5
Nitrate de potassium 2 mol.L <sup>-1</sup> (V / cm <sup>3</sup> ):	25	25	25

Compléter à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée.

L'électrode de platine, plongée dans cette solution, mesure un potentiel mixte  $E_{M1}$  (Figure 2).

Tracer les 12 courbes d'oxydation (6 avec agitation à 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup> et 6 sans agitation à 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup>).

## PARTIE 2 (2<sup>ème</sup> demi-journée)

### 2/ Hexacyanoferrate III de potassium

Préparer les 2 solutions suivantes :

K <sub>3</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] 0,5 / 0,005 mol.L <sup>-1</sup>	:	5 cm <sup>3</sup>
Nitrate de potassium 2 mol.L <sup>-1</sup>	:	25 cm <sup>3</sup>

Compléter à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée.

L'électrode de platine, plongée dans cette solution, mesure un potentiel mixte  $E_{M2}$  (Figure 3).

Tracer les 4 courbes de réduction (2 avec agitation à 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup> et 2 sans agitation à 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup>).

### 3/ Hexacyanoferrate II, Hexacyanoferrate III

Préparer les 2 solutions suivantes :

Hexacyanoferrate II de potassium 0,5 / 0,005 mol.L <sup>-1</sup>	:	5 cm <sup>3</sup>
Hexacyanoferrate III de potassium 0,5 / 0,005 mol.L <sup>-1</sup>	:	5 cm <sup>3</sup>
Nitrate de potassium 2 mol.L <sup>-1</sup>	:	25 cm <sup>3</sup>

Compléter à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée.

L'électrode de platine, plongée dans cette solution, mesure un potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  (Figure 4).

Tracer les 4 courbes d'oxydoréduction (2 avec agitation à 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup> et 2 sans agitation à 0,5 et 0,005 mol.L<sup>-1</sup>).

## C – RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Définir les différents courants qui peuvent être présents lors d'une réaction électrochimique. Lequel sera représentatif de la concentration de l'élément en solution ? Comment est-il alors possible de s'affranchir des autres courants ?

2. Pourquoi utilise-t-on un montage avec 3 électrodes ?

3. Donner l'allure théorique de la courbe intensité potentiel de la solution de nitrate de potassium seule.

4. Analyser les 6 courbes d'oxydation, les 2 courbes de réduction et les 2 courbes d'oxydoreduction : donner le potentiel à  $i=0$  ; le potentiel de demi vague ; le potentiel mixte ou d'équilibre ; l'intensité du palier de diffusion. Donner une conclusion sur le rôle de l'agitation, l'influence de la concentration et la cinétique du couple étudié.

5. Tracer les intensités du palier de diffusion pour les courbes d'oxydation en fonction de la concentration de l'espèce oxydée.

Vérifier la loi  $i_d = k_d c$ .

$i_d$  : courant limite de diffusion

$c$  : concentration de la solution en  $\text{mol.L}^{-1}$  ;

Déterminer le coefficient de proportionnalité  $k_d$  avec son unité.

Quelle utilisation pourriez-vous faire de cette représentation graphique ?

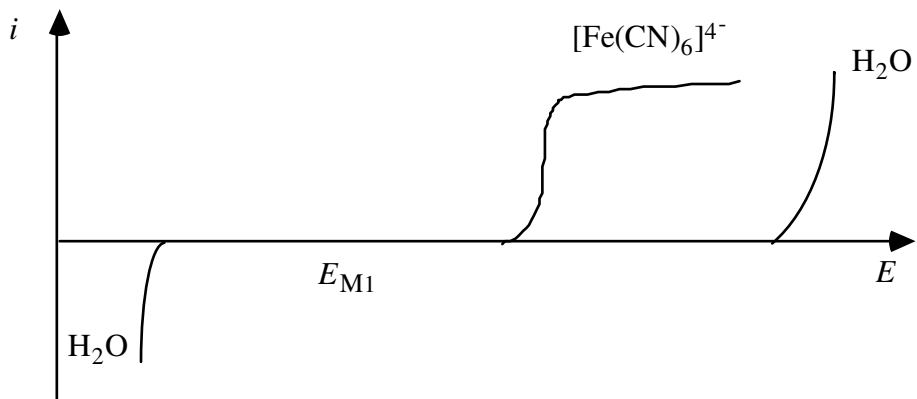


Figure 2

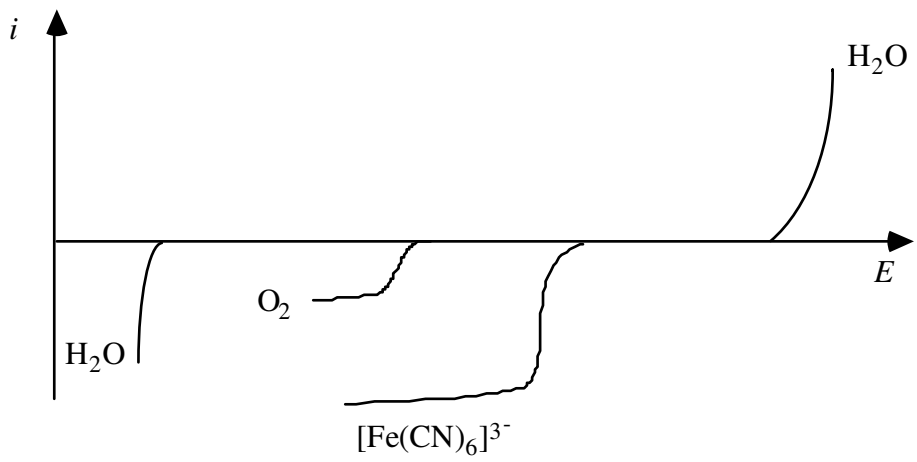


Figure 3

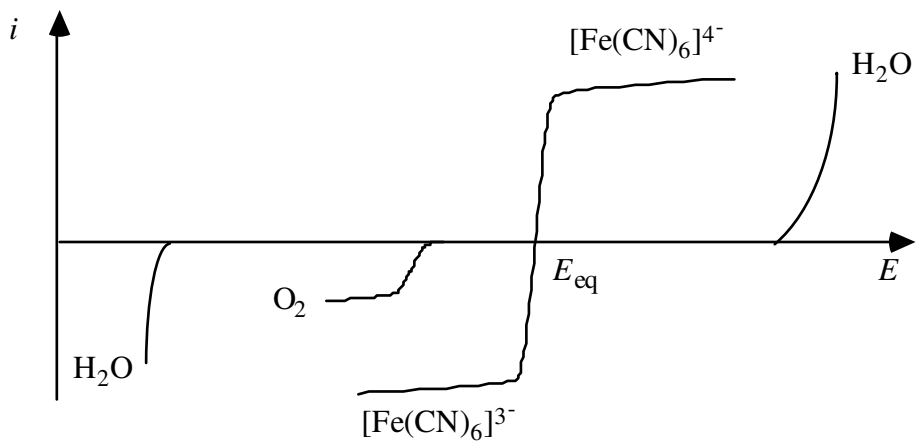


Figure 4

## TP 9-10 TITRAGE POTENTIOMETRIQUES ET AMPEROMETRIQUES

Ce TP se fera en 2 séances de 3 heures d'où 2 parties.

### A - GENERALITES

Les deux systèmes oxydo-réducteurs sont les suivants :

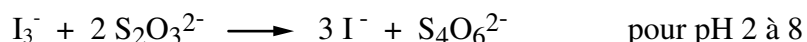


En réalité, l'iode (peu stable en milieu aqueux) est en solution aqueuse en présence d'iodure et se trouve sous la forme complexé  $\text{I}_3^-$  :



et l'on a :  $E_2 > E_1$

La réaction de titrage est la suivante :



Les courbes  $i = f(E)$  au cours du titrage sont représentées sur la figure 1.

#### • Remarque

- Le tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  n'est pas électroactif dans l'eau.
- L'oxydation de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  est voisine de l'oxydation de  $\text{I}^-$ .

Nous nous proposons de déterminer le point équivalent de cette réaction par diverses méthodes électrochimiques:

- Potentiométrie à  $i = 0$  à une électrode indicatrice Platine et Graphite
- Potentiométrie à intensité imposée
- Ampérométrie à potentiel constant
- Ampérométrie à différence de potentiel constante

### B – MANIPULATION

#### a) Réactifs

- Iode en solution dans l'iodure de potassium de concentration  $C$  à déterminer.
- Thiosulfate de sodium  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

#### b) Mode opératoire

Pour chacun des dosages, on titrera la solution d'iode (qui est dans la burette) par 10 mL de solution de thiosulfate (de l'eau distillée pourra être ajoutée dans le bécher afin que les électrodes trempent bien dans la solution). Le fait de travailler avec un couple oxydo-réducteurs cinétiquement lent et non électroactif dans l'eau va engendrer des courbes expérimentales éloignées en partie de la théorie. Un titreur automatique est à votre disposition afin de réaliser plusieurs fois le même titrage en modifiant des paramètres pour obtenir une courbe expérimentale la plus représentative possible. Quatre essais seront faits pour chaque expérience.

## PARTIE 1 (1<sup>ère</sup> demi-journée)

### - Potentiométrie à intensité nulle a une électrode indicatrice

#### • Principe

On mesure le potentiel d'une électrode indicatrice (platine ou graphite) plongée dans la solution par rapport à une électrode de référence (calomel) (figure 2).

#### • Interprétation des résultats

Avant le point équivalent, les seules substances électroactives sont  $I^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  et  $H_2O$  ; une électrode inattaquable plongée dans la solution prend un *potentiel mixte*  $E_M$  peu stable et mal défini (figure 1).

Après le point équivalent, l'iode en excès apparaît dans la solution ; l'électrode prend alors le *potentiel d'équilibre*  $E_{eq}$  du système rapide  $I^- / I_3^-$  ( $E_{eq} > E_M$ ).

Au point équivalent, on observe une brusque variation du potentiel de l'électrode.

#### • Courbe de titrage : figure 3

Tracer la courbe avec une électrode de platine puis avec une électrode de graphite.

### - Potentiométrie à intensité nulle à deux électrodes indicatrices (ne pas faire la manipulation)

#### • Principe

On mesure la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode de graphite plongées dans la solution (figure 4).

#### • Interprétation des résultats

Avant le point équivalent, les deux électrodes de nature différente prennent des potentiels mixtes différents ; on mesure donc une certaine d.d.p. entre les deux électrodes, soit  $\Delta E$ .

Après le point équivalent, les deux électrodes prennent le potentiel d'équilibre du système  $I^- / I_3^-$  et l'on a alors  $\Delta E = 0$ .

#### • Courbe de titrage : figure 5

Cette courbe peut se déduire des deux courbes obtenues au cours de la manipulation II. Tracer la courbe théorique à partir des résultats expérimentaux de la manipulation II.

### - Potentiométrie à intensité imposée

#### • Principe

Le circuit indicateur est constitué par deux électrodes de platine parcourues par un courant d'intensité constante  $i$  ; on mesure la d.d.p.  $\Delta E$  entre les deux électrodes (figure 6).

#### • Interprétation des résultats

Avant le point équivalent, les réactions électrochimiques sont les suivantes (figure 7) :

- à l'anode : oxydation de  $I^-$
- à la cathode : réduction de l'eau

Il existe donc entre les deux électrodes une d.d.p.  $\Delta E_1$  ; après le point équivalent, les réactions aux électrodes sont :

- à l'anode : oxydation de  $\Gamma$
- à la cathode : réduction de  $I_3^-$

Comme le système  $\Gamma / I_3^-$  est rapide, la d.d.p. entre les électrodes  $\Delta E_2$  devient très petite.

• *Courbe de titrage* : figure 8

• *Remarque* : On prendra  $i = 10 \mu A$

## **PARTIE 2 (2<sup>ème</sup> demi-journée)**

### **- Ampérométrie à potentiel constant (une électrode indicatrice)**

#### • *Principe*

On impose une d.d.p. constante  $E$  entre l'électrode de référence (calomel) et l'électrode indicatrice (platine) ; on fixe ainsi le potentiel de cette dernière de manière à être sur le palier de diffusion de  $I_3^-$  (il suffit que son potentiel soit inférieur à  $E_{eq}$ ). On mesure l'intensité du courant d'électrolyse (figure 9a).

La figure 7 montre qu'il suffit de fixer le potentiel de l'électrode de platine au potentiel de l'électrode au calomel pour être sur le palier de diffusion de  $I_3^-$ . Dans ce cas particulier, on a donc  $\Delta E = 0$ ; pratiquement, il suffit de relier les deux électrodes à un galvanomètre (figure 9b).

#### • *Interprétation des résultats*

Avant le point équivalent, on n'a pas d'iode en excès dans la solution et  $i \neq 0$ .

Après le point équivalent, on a un courant dont l'intensité est proportionnelle à l'excès d'iode ajouté.

• *Courbe de titrage* : figure 10

### **- Ampérométrie à d.d.p. constante (deux électrodes indicatrices)**

#### • *Principe*

On impose une d.d.p. constante  $\Delta E$  entre les électrodes indicatrices (platine) ; on mesure l'intensité du courant d'électrolyse (figure 11).

#### • *Interprétation des résultats*

Avant le point équivalent, si  $\Delta E$  est suffisamment petit, aucune réaction électrochimique ne peut avoir lieu ( $i \neq 0$ ). Après le point équivalent on a en solution l'oxydant  $I_3^-$  et le réducteur  $\Gamma$  d'un système rapide ; on observe l'apparition d'un courant  $i$  ; si  $\Delta E$  est très petit,  $i$  n'est pas proportionnelle à l'excès d'iode ajouté (figure 12).

• *Courbe de titrage* : figure 13

• *Remarque* : on prendra  $\Delta E = 20 \text{ mV}$ .

**C – Résultats : tableau des essais à réaliser :**

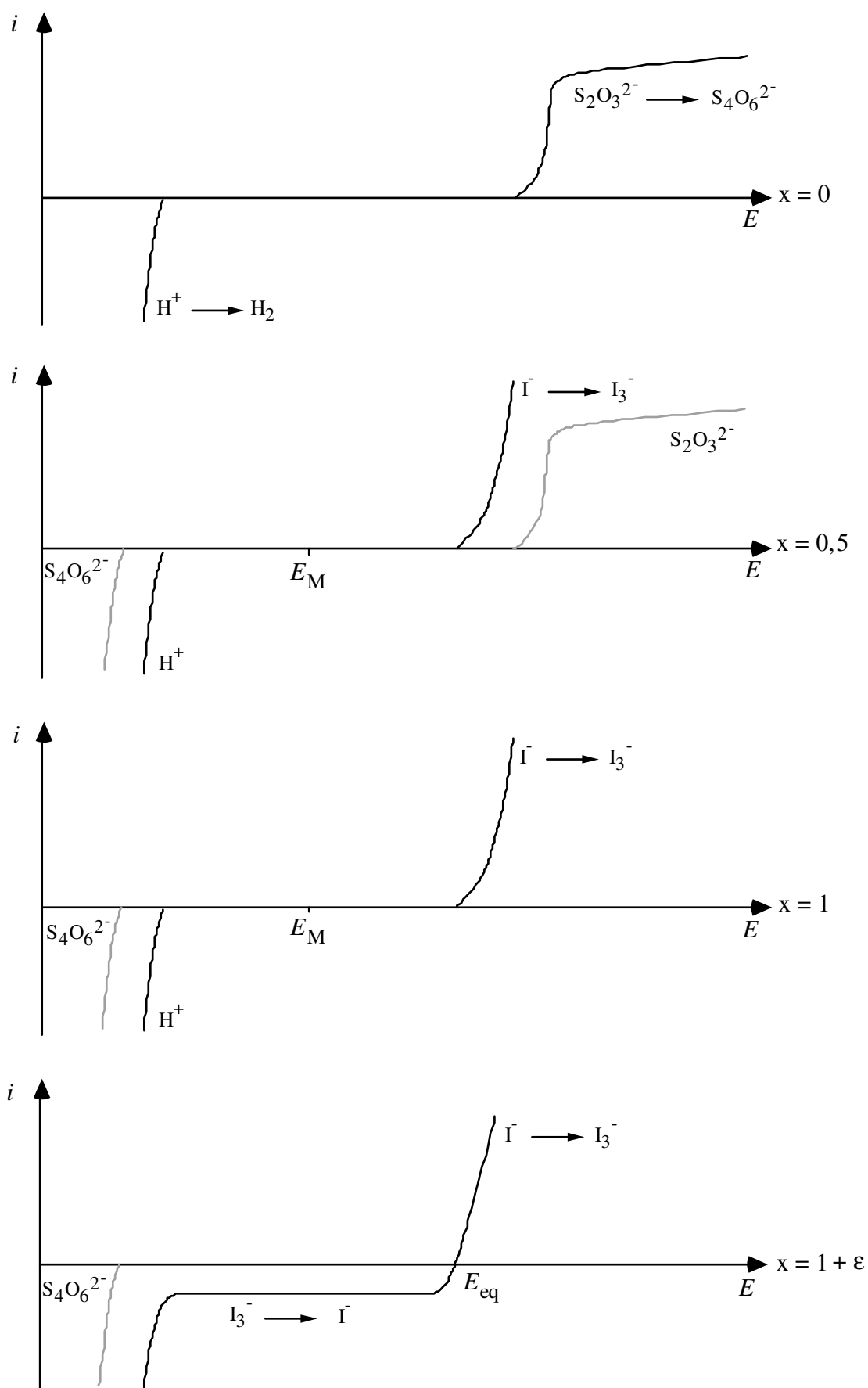
	électrode indicatrice Pt/Gr/doublePt			
	ESSAI 1	ESSAI 2	ESSAI 3	ESSAI 4
<b>CONDITIONS DE DEPART</b>				
Activation impulsion	off	off	off	off
Pause de départ	0	0	0	0
<b>Volume de départ</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
Débit de dosage	max	max	max	
<b>Pause</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>30</b>
Pause sur demande	0	0	30	30
<b>PARAMETRES DE TITRAGE</b>				
vitesse de titrage	Utilisat.	Utilisat.	Utilisat.	Utilisat.
Densité point de mesure	4	4	4	4
Incrément minimum				
Incrément maximum				
Débit de dosage	max	max	max	max
<b>Dérive du signal</b>	<b>50</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>25</b>
Temps d'attente min				
Temps d'attente max				
Capteur	Pt/Gr	Pt/Gr	Pt/Gr	Pt/Gr
I(pol)/U(pol)	-/10/20	-/10/20	-/10/20	-/10/20
Test d'électrode				
Agitateur	On	on	on	on
<b>CONDITIONS D'ARRET</b>				
Volume d'arrêt	20	20	20	20
Val. mes. d'arrêt	-	-	-	-
EP d'arrêt	-	-	-	-
Volume après EP	-	-	-	-
Temps d'arrêt	-	-	-	-
Débit de remplissage	Max	max	max	max
<b>EVALUATION</b>				
Fenêtre	Off	off	off	off
Critère EP				
Reconnaissance EP	tous	tous	tous	tous

1- Faire une analyse des différentes courbes obtenues : donnez les potentiels/intensités avant, à et après l'équivalence ; donnez le volume équivalent et la concentration en iode en mol.L<sup>-1</sup>.

2- Comparer vos courbes expérimentales aux théoriques. Pour les 4 essais, commentez l'évolution des courbes obtenues en fonction du paramètre qui a été changé.

3- Comparer pour chaque manipulation électrochimique les résultats obtenus et conclure sur la méthode la plus performante et/ou la plus reproductible.

Figure 1





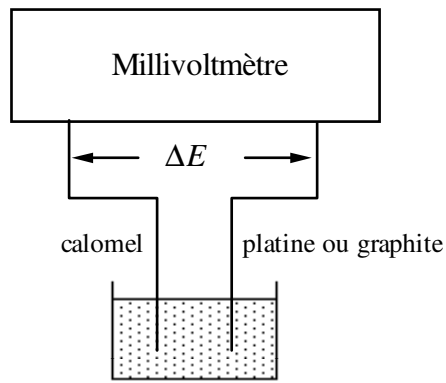


Figure 2

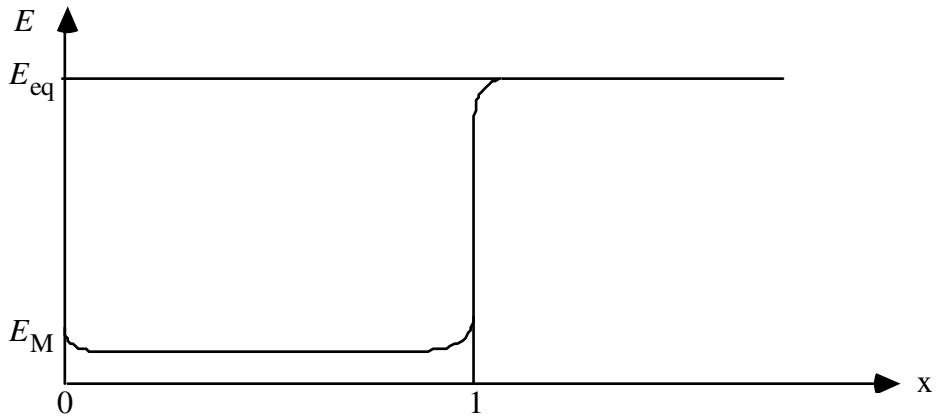


Figure 3

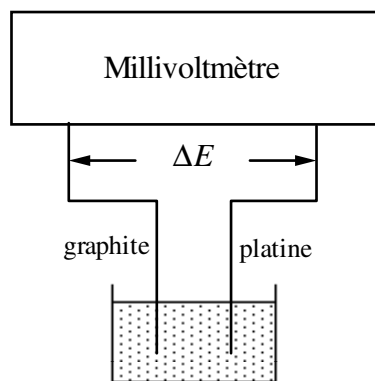


Figure 4

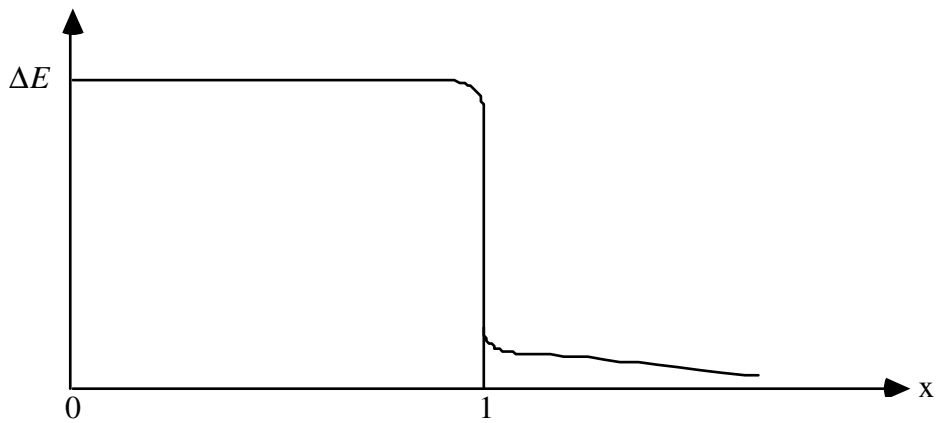


Figure 5

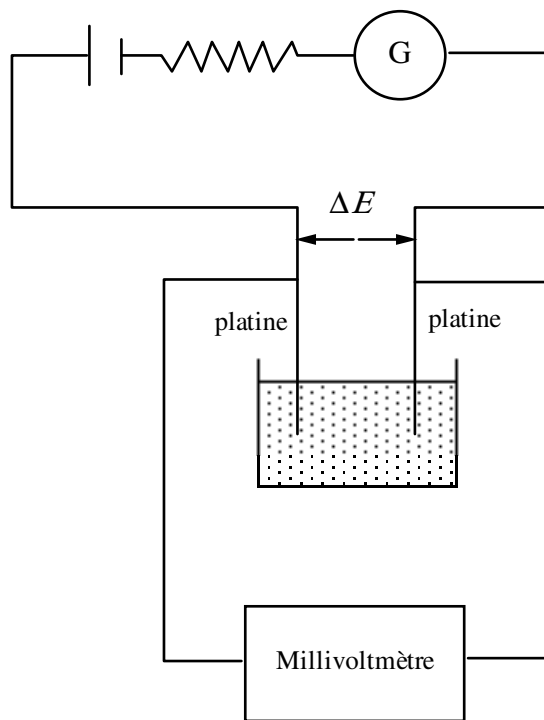


Figure 6

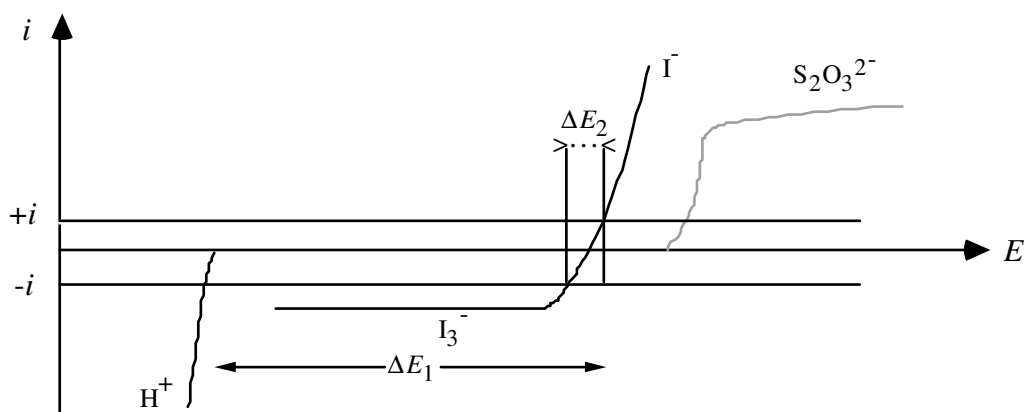


Figure 7

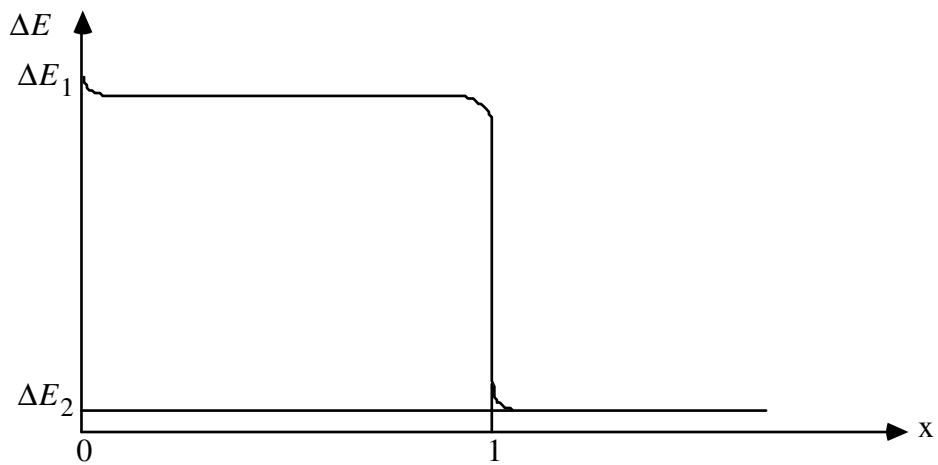


Figure 8

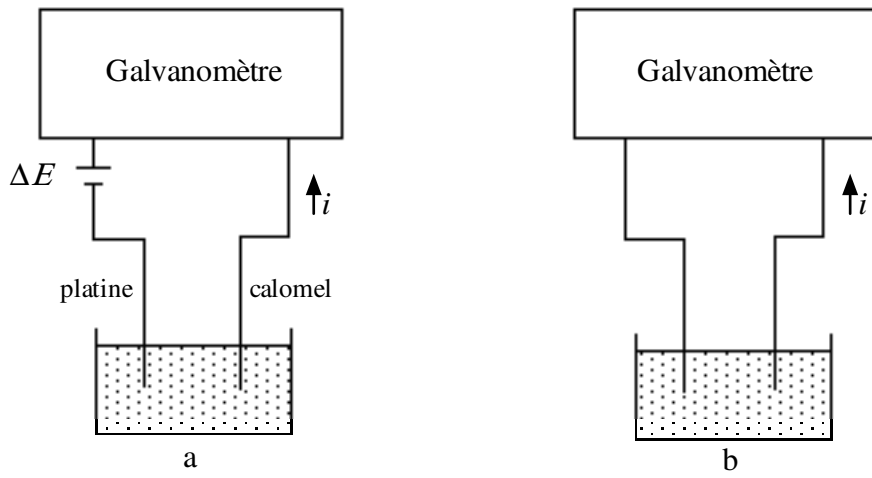


Figure 9

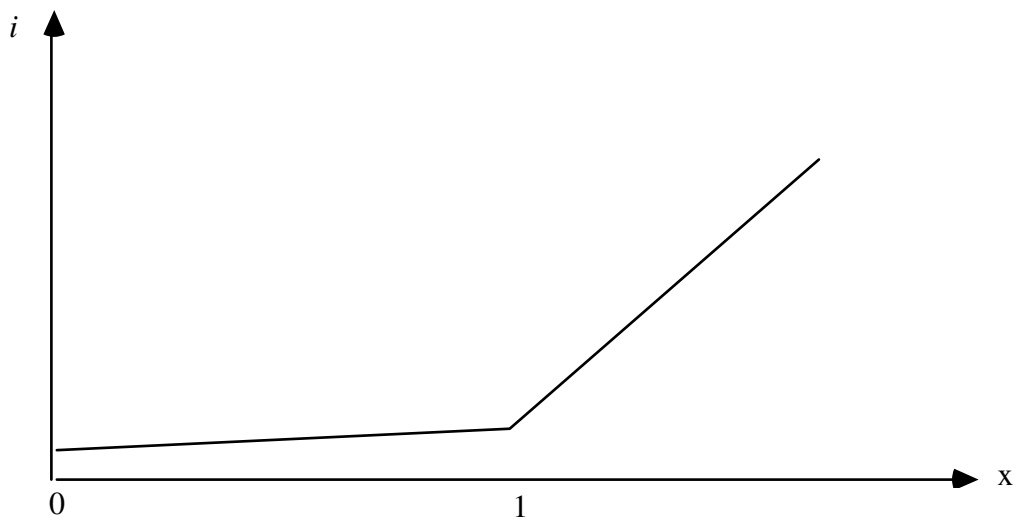


Figure 10

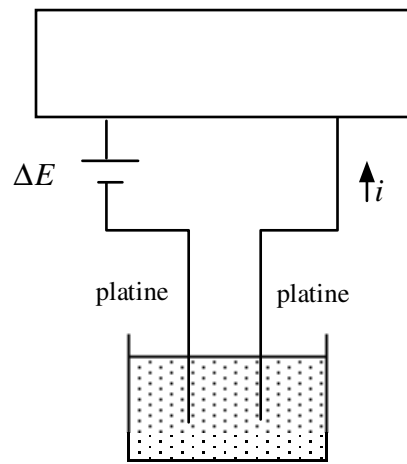


Figure 11

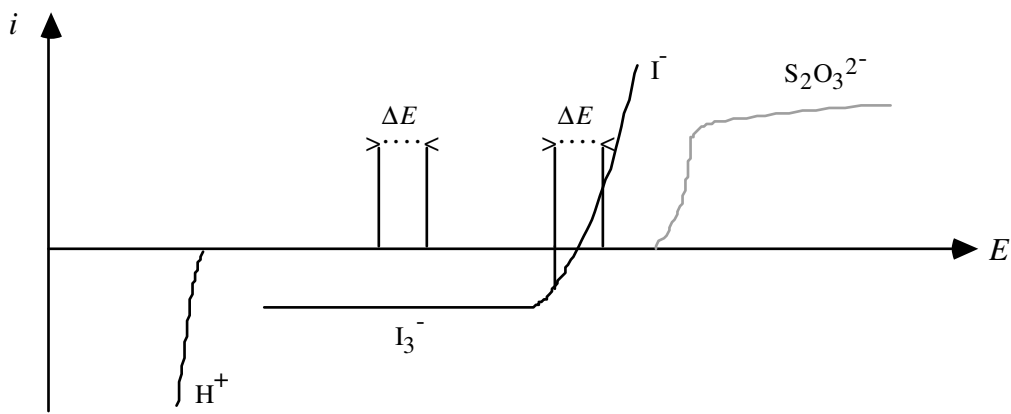


Figure 12

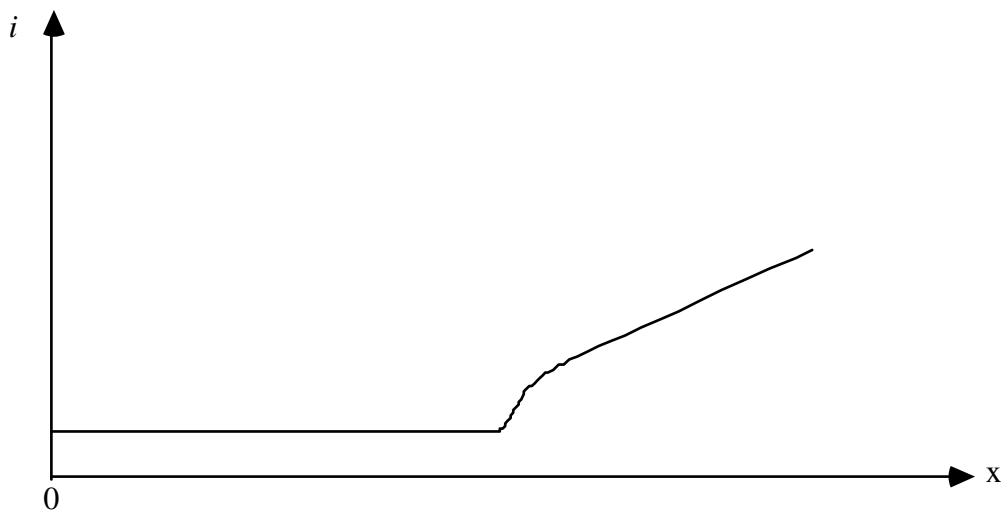


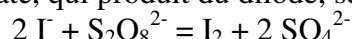
Figure 13

## TP n°11

### ETUDE CINÉTIQUE PAR SPECTROPHOTOMETRIE DE LA REACTION DES IONS IODURE AVEC LES IONS PERSULFATE

#### A - PRINCIPE

Le suivi cinétique des réactions chimiques peut être effectué par de nombreuses méthodes : prélèvement d'une petite quantité du mélange réactionnel et dosage d'un réactif ou d'un produit, suivi par conductimétrie lorsque des variations significatives de la conductivité sont attendues, suivi spectrophotométrique par exemple dans le domaine du visible lorsqu'un des réactifs ou produits est coloré, etc. Nous nous intéressons dans cette étude à la réaction des ions iodure avec les ions persulfate, qui produit du diiode, selon l'équation-bilan :



La concentration choisie pour les ions iodure sera suffisamment importante pour permettre la complexation totale et immédiate du diiode formé par les ions iodure, pour former le complexe  $\text{I}_3^-$  selon la réaction :



Le complexe  $\text{I}_3^-$  est jaune orangé : sa vitesse d'apparition pourra donc être suivie par spectrophotométrie UV-Visible.

Il a été montré que la vitesse de cette réaction s'écrit :  $v = k[\text{I}]^a[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^b$ , avec a et b des entiers. Dans le TP, nous choisirons une concentration des ions iodure très grande devant celle des ions persulfate : la concentration des ions iodure peut alors être considérée comme constante, il y a alors dégénérescence de l'ordre et la vitesse s'écrit  $v = k'[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^b$  avec  $k' = k[\text{I}]^a$ , avec  $[\text{I}] \approx [\text{I}]_0$ . Il existe alors différentes méthodes, que nous allons tester, pour vérifier que l'ordre de la réaction par rapport aux ions persulfate est égal à 1 et déterminer la constante de vitesse apparente (puis la constante de vitesse, une fois que l'ordre par rapport aux ions iodure aura également été déterminé).

#### a) méthode différentielle

$$v = k'[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^b \text{ d'où } \ln(v) = \ln(k') + b \ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

La droite  $\ln(v)$  en fonction de  $\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  est une droite de pente b et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k')$ .

#### b) méthode intégrale

Si l'ordre par rapport aux ions persulfate est égal à 1, alors :

$$v = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k'[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

dont la forme intégrée est  $\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - k't$ .

La droite  $\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  en fonction de t est une droite de pente  $-k'$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ .

#### c) ajustement sur un modèle

Si la réaction est du premier ordre par rapport aux ions persulfate, on peut montrer (demandé dans la partie résultats) que l'absorbance de la solution est de la forme  $A = A_{\text{max}} [1 - \exp(-k't)]$ .

#### d) méthode de Guggenheim

En admettant que la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions persulfate, on peut montrer (demandé dans la partie résultats) que pour des absorbances mesurées à des intervalles de temps égaux  $\Delta t$  qui correspondront à des temps de mesure  $t_1, t_2, \dots, t_n$ , la courbe  $A_n = f(A_{n+1})$  est une droite de pente  $\exp(k'\Delta t)$ , avec  $A_n$  l'absorbance au temps  $t_n$  et  $A_{n+1}$  l'absorbance au temps  $t_{n+1}$ .

## **B - MANIPULATION**

### **a) Appareillage - Dispositif de mesures analytiques**

Un spectrophotomètre UV-Visible est utilisé, avec une automatisation des mesures permettant un suivi de l'absorbance à une longueur d'onde donnée.

La solution à étudier est placée dans une cuve de mesure jetable d'épaisseur 1 cm. Préalablement à chaque acquisition, un « blanc » sera effectué selon le protocole indiqué dans le fascicule.

Il est recommandé de prendre grand soin de la propreté des cellules, de les nettoyer avec le solvant et d'essuyer les faces translucides avec du papier Joseph avant leur utilisation. Les cellules seront manipulées en les tenant par leurs faces dépolies. Il faut de plus éviter de renverser les solutions dans le compartiment porte-cellules.

### **b) Matériel et produits**

- cuves de mesure spectrométrique de 1 cm jetables
- béchers de 50 mL
- fiole jaugée de 100 mL
- fioles jaugées de 20 mL
- pipettes jaugées graduée de 1 à 5 mL et de 10 mL
- iodure de potassium solide KI
- solution de persulfate de sodium à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>
- solution de nitrate de potassium KNO<sub>3</sub> à 1 mol.L<sup>-1</sup>
- solution de sel de Mohr  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>
- 1 chronomètre

### **c) Expérimentations**

Préparer 100 mL d'une solution d'iodure de potassium à 1 mol.L<sup>-1</sup>. La solution peut jaunir légèrement et lentement au cours du temps. Pour pallier à ce problème, on fera le « blanc » non pas sur le solvant utilisé comme habituellement en spectrophotométrie, mais sur des solutions préparées dans les mêmes conditions que les manipulations de cinétique, mais sans les ions persulfate.

Préalablement aux mesures spectrophotométriques, définir les paramètres dans le logiciel d'acquisition de données. On se placera dans le mode « cinétique », en choisissant une longueur d'onde de travail de 415 nm et un temps d'acquisition de 12 minutes.

### *Manipulation 1 : vérification de l'ordre 1 pour les ions persulfate*

#### Préparation du blanc :

Mettre dans une fiole jaugée de 20 mL, 15 mL de la solution de KI à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Compléter à 20 mL avec de l'eau distillée. Faire le « blanc » à 415 nm grâce au logiciel d'acquisition.

#### Expérience de cinétique :

Mettre dans un bécher 15 mL de la solution de KI à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ajouter et mélanger rapidement 5 mL de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , en déclenchant le chronomètre au moment de l'ajout. Introduire le mélange dans la cuve du spectrophotomètre et démarrer l'acquisition de données à 415 nm, en notant le temps indiqué sur le chronomètre qu'on notera pour l'utiliser ensuite pour l'exploitation des données dans la partie résultats. L'acquisition s'arrête au bout du temps défini dans les paramètres. Exporter alors les résultats en fichier texte, qui pourra ensuite être traité sous Excel.

### *Manipulation 2 : détermination de l'ordre pour les ions iodure*

#### Préparation du blanc :

Mettre dans une fiole jaugée de 20 mL, 5 mL de la solution de KI à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et 10 mL de la solution de  $\text{KNO}_3$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Compléter à 20 mL avec de l'eau distillée. Faire le « blanc » à 415 nm.

#### Expérience de cinétique :

Mettre dans un bécher 5 mL de la solution de KI à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et 10 mL de la solution de  $\text{KNO}_3$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ajouter et mélanger rapidement 5 mL de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , en déclenchant le chronomètre au moment de l'ajout. Introduire le mélange dans la cuve du spectrophotomètre et démarrer l'acquisition de données à 415 nm, en notant le temps indiqué sur le chronomètre. A la fin de l'acquisition, exporter les résultats en fichier texte.

### *Manipulation 3 : effet de l'ajout du sel de Mohr*

#### Préparation du blanc :

Mettre dans une fiole jaugée de 20 mL, 14 mL de la solution de KI à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et 1 mL de la solution de sel de Mohr à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Compléter à 20 mL avec de l'eau distillée. Faire le « blanc » à 415 nm.

#### Expérience de cinétique :

Mettre dans un bécher 14 mL de la solution de KI à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et 1 mL de la solution de sel de Mohr à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ajouter et mélanger rapidement 5 mL de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , en déclenchant le chronomètre au moment de l'ajout. Introduire le mélange dans la cuve du spectrophotomètre et démarrer l'acquisition de données à 415 nm, en notant le temps indiqué sur le chronomètre. A la fin de l'acquisition, exporter les résultats en fichier texte.

## C – RESULTATS

- 1) Expliquer pourquoi la solution de KI peut jaunir légèrement pendant le TP. Justifier l'utilisation des solutions de « blancs » telles que décrites dans le mode opératoire. Quelle est l'approximation faite lorsqu'on utilise ces « blancs » ?
- 2) Grâce à la valeur de l'absorbance  $A_{\max}$ , qu'on supposera obtenue à  $t = \infty$ , et d'un tableau d'avancement, calculer à l'aide de la loi de Beer-Lambert le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) des ions  $I_3^-$  (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ). Tracer sur Excel la courbe d'apparition du diiode ( $[I_2] = f(t)$ ) en n'oubliant pas d'inclure le décalage entre les temps indiqués sur le fichier au format texte importé sur Excel et le temps mesuré au départ grâce au chronomètre, correspondant au temps écoulé entre l'ajout des ions persulfate et le début de l'acquisition. Tracer également la courbe de disparition des ions persulfate  $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$ .

- 3) Justifier que la vitesse de la réaction est égale à la vitesse d'apparition du diiode. En utilisant les résultats de la question précédente déduire la courbe  $v = f(t)$ . Pour calculer la vitesse, on fera la dérivée de la concentration de  $I_2$  en fonction du temps, en faisant la moyenne suivante pour calculer la dérivée au temps  $t_n$  :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{([I_2]_{n+2} - [I_2]_{n-2})}{t_{n+2} - t_{n-2}}$$

- 4) En utilisant la méthode différentielle, et en faisant une régression linéaire, déterminer l'ordre par rapport aux ions persulfate ainsi qu'une première estimation de  $k'$ . On notera le coefficient de corrélation  $R^2$ . Plus ce dernier est proche de 1, plus la régression linéaire est un bon modèle pour les données et plus les résultats obtenus sont précis.
- 5) En utilisant la méthode intégrale, vérifier que l'ordre est égal à 1 pour les ions persulfate et déterminer par régression linéaire la constante de vitesse  $k'$ . Noter la valeur de  $R^2$ .
- 6) Démontrer la formule donnée dans la partie A pour la méthode par ajustement. En partant de la valeur de  $k'$  déterminée en 5) tracer sur le même graphe la courbe  $A = f(t)$  et la courbe  $A = A_{\max} [1 - \exp(-k't)]$ . Affiner la valeur de  $k'$  pour que la courbe d'ajustement se rapproche le plus près des données expérimentales.
- 7) Démontrer la formule donnée dans la partie A pour la méthode de Guggenheim. Tracer  $A_n = f(A_{n+1})$  et déterminer par régression linéaire la valeur de  $k'$ . Noter la valeur de  $R^2$ .
- 8) Comparer les différentes valeurs de  $k'$  obtenues et leur précision en se basant en particulier sur les coefficients de corrélation  $R^2$ . Proposer une explication si la méthode semble peu précise.
- 9) Déterminer à l'aide de la manipulation 2, l'ordre de la réaction par rapport aux ions iodure. En déduire la constante de vitesse  $k$  de la réaction.
- 10) Quel est l'effet de l'ajout du sel de Mohr ? Comment appelle-t-on en cinétique ce type de composé et quelles sont ses propriétés ? Proposer un mécanisme pour expliquer l'effet du sel de Mohr sur la cinétique de la réaction.  
On donne  $E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$ ,  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$  et  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ .



## TP 12 :

### RADIOACTIVITE D'UNE ROCHE NATURELLE URANIFERE

#### A - PRINCIPE

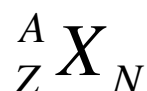
##### A.1 – Rappels

##### Radioactivité, définitions

Dans le tableau périodique, les éléments sont classés par **nombre atomique Z**. Dans un atome neutre il y a Z protons, donc Z électrons. L'interaction des électrons avec l'environnement chimique de l'élément détermine les propriétés chimiques de ces derniers.

Mais les propriétés nucléaires (stabilité) d'un noyau sont déterminées par le nombre de protons et de neutrons qu'il contient. Un **nucléide** est un noyau avec un nombre fixe de Z protons et de N neutrons. Puisque le proton et le neutron ont à peu près la même masse, la masse d'un nucléide est approximativement donnée par le **nombre de masse, A**, où **A = Z+N**.

La notation est la suivante :



Quelques définitions :

- Nucléide : Noyau atomique défini par son nombre de protons et de neutrons (donc de nucléons).
- Radionucléide : Noyau atomique émetteur d'un rayonnement ionisant (radioactif) et défini par son nombre de protons et de neutrons
- Radioéléments : Élément du tableau périodique dont tous les isotopes sont radioactifs
- Isotopes : Nucléides de même Z. Par conséquent, deux isotopes possèdent des propriétés chimiques identiques mais des propriétés physiques différentes.

Exemples de radioéléments : l'uranium, le plutonium. Ces éléments appartiennent tous les deux à la famille des actinides. Dans cette famille, tous les éléments sont des radioéléments.

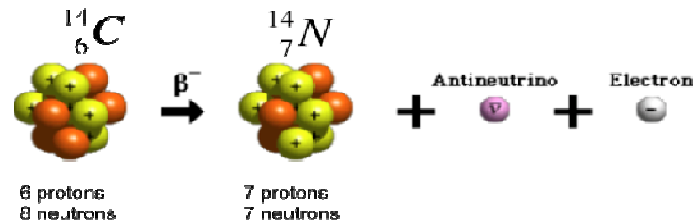
Exemples de radionucléides : le  ${}^{14}_6\text{C}$  ou  ${}^{60}_{27}\text{Co}$

On distingue 331 nucléides naturels (dont 256 stables et 75 radioactifs). De plus, tous les radioéléments du tableau périodique placés après l'uranium sont artificiels à l'échelle de temps humaine. Tous les éléments placés après l'uranium ont donc été créés par l'homme (historiquement depuis les années 1940-45).

##### Emission radioactive

Un radionucléide émet spontanément un/des particules porteuses d'une certaine énergie. Il s'agit d'un phénomène nucléaire. Cette énergie peut se présenter soit sous forme d'énergie cinétique pour des particules de masse non nulle soit sous forme d'énergie électromagnétique. On distingue 4 types de rayonnement

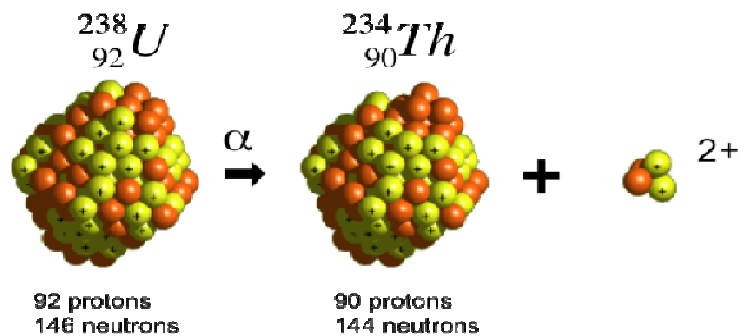
### 1) le rayonnement $\beta$



Il s'agit de l'émission d'une particule  $\beta$  apparentée à un électron ( $\beta^-$ ) ou à un positon ( $\beta^+$ ).

### 2) le rayonnement $\alpha$

Il se rencontre le plus souvent pour les éléments lourds (au delà de Bi). C'est le moyen le plus efficace pour un noyau lourd de perdre des nucléons puisque la particule  $\alpha$  est constituée de 2 neutrons et 2 protons (on dit également que c'est un noyau d'He doublement ionisé).



### 3) le rayonnement $\gamma$

Il accompagne souvent (mais pas toujours) l'émission des autres type de rayonnement. Le rayonnement  $\gamma$  s'apparente à l'émission d'un photon dans une gamme d'énergie allant au delà du domaine des rayons X.

Ces rayonnements se caractérisent par la masse et la charge de la particule émise. Ainsi le rayonnement  $\alpha$  met en jeu la particule de plus grande pouvant être émise. A l'inverse, le rayonnement  $\gamma$  est un rayonnement électromagnétique mettant en jeu un photon de masse nulle au repos.

#### Décroissance radioactive

Pour un radionucléide donné, tous les atomes ne se désintègrent pas en même temps (ou avec la même vitesse) et la population totale des atomes obéit à une loi dite de décroissance. Elle est "déterministe" au niveau global de tous les atomes (on peut en prévoir les quantités) et aléatoire au niveau d'un atome individuel, c'est-à-dire que pour un atome donné, il n'a qu'une probabilité  $\lambda$  de se désintégrer pendant un temps donné (pris pour unité).

L'activité est donnée par le nombre de désintégrations par unité de temps :

$$A = -\frac{dN}{dt}$$

où N est la population de noyaux considérée.

C'est la loi de décroissance radioactive qui s'écrit sous la forme d'une loi de vitesse au 1<sup>er</sup> ordre.

Pendant un temps  $dt$ , un noyau instable a une probabilité  $\lambda \cdot dt$  de se désintégrer (soit  $\lambda$  par unité de temps). En partant de  $N$  noyaux, cette probabilité devient  $N \cdot \lambda \cdot dt$ , ce qui, en raison du grand nombre d'atomes présents, représente la réalisation des événements probabilistes.

$$dN = -\lambda \cdot N \cdot dt$$

$$\text{donc } \frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

En intégrant et en partant d'une population initiale  $N_0$  :

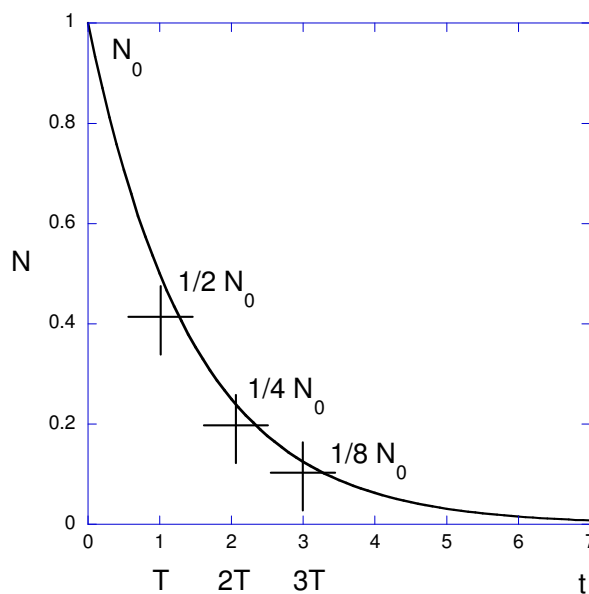
$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

$$\text{ou encore } N = N_0 e^{-\lambda t}$$

L'exposant de l'exponentielle contient le produit  $\lambda t$ , ce qui signifie que  $\lambda$  est l'inverse d'un temps. La variation de  $N$  en fonction du temps est représentée sur la courbe de décroissance radioactive ci-dessous.

Le temps au bout duquel la moitié du produit a disparu est appelé **période radioactive T** du radionucléide et est caractéristique de ce dernier.

$$\text{Pour } N/N_0 = 0.5 \quad T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$



L'unité de désintégration est le Becquerel : 1 Becquerel (Bq) = 1 désintégration/seconde

### Notion de dose absorbée

Lorsqu'un rayonnement rencontre la matière, il interagit avec elle et lui transfère de l'énergie. La **dose absorbée D** par la matière caractérise ce transfert d'énergie. La dose absorbée représente l'énergie cédée (en Joules) à la matière par unité de masse (en kg).

L'unité S.I. de dose est le gray (Gy) :  $1\text{Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$

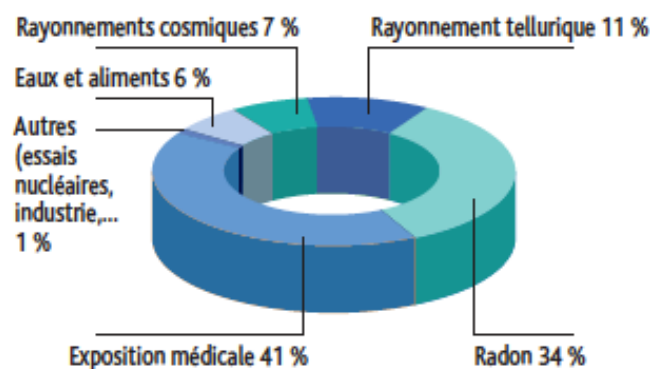
Les effets biologiques des rayonnements ionisants sont liés aux doses reçues et à la durée d'exposition pendant laquelle ces doses sont absorbées : une même dose reçue en quelques secondes est considérablement plus dangereuse que si elle est reçue pendant plusieurs semaines.

En radioprotection, on mesure donc le débit de dose absorbée, exprimé généralement en dose absorbée par heure  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$

La dose efficace moyenne totale reçue en France est de l'ordre de 4 mSv/an. Elle se décompose en environ 60 % de dose naturelle (environ 2.4 mSv/an) et 40 % de dose artificielle (dont 99% d'origine médicale).

Source : IRSN, Rayonnements ionisants et santé, 2004

CEA, les effets des faibles doses sous surveillance, les défis du CEA, Novembre 2010.



% des sources de dose efficace moyenne annuelle totale (source IRSN).

### **A.2 – Etude expérimentale**

Ce TP a pour but de mettre en évidence et caractériser la radioactivité émise par un minerai naturel uranifère.

Il s'agira également de quantifier cette activité et d'établir la variation de la dose en fonction de la distance et des matériaux absorbants pouvant être utilisés.

Pour ce faire, vous utiliserez un compteur de type Geiger Muller portable. Le principe de fonctionnement de ce type de détecteur est basé sur la création d'électrons par interaction entre le rayonnement émis par la source et le gaz contenu dans le nez du compteur. Sous l'influence du champ électrique qui règne dans la chambre du détecteur, ces électrons sont accélérés en direction du fil central et acquièrent une grande vitesse sur une courte distance. Cette vitesse élevée va permettre à ces électrons d'ioniser à leur tour d'autres atomes, et de libérer de nouveaux électrons. Cette multiplication des charges se répète très rapidement et produit une avalanche d'électrons autour du fil anodique : cela permet d'amplifier plus d'un million de fois le signal initial.

## B – MANIPULATION

### Matériel :

- \* Source radioactive sous forme d'un minerai naturel d'uranium.
- \* Compteur de type Geiger Muller
- \* Matériaux absorbants

### B.1 – MESURE DE LA DOSE

La mesure en nombre de coups par seconde donne une valeur instantanée de la dose vue par le capteur. Cette mesure fluctue car elle dépend de la probabilité de mesurer chaque valeur, fonction de la nature de la grandeur mesurée mais aussi de l'appareil de mesure.

Il s'agit d'établir un histogramme fréquentiel de mesure pour une géométrie donnée et de vérifier que la distribution peut être décrite par une courbe de Gauss (que vous caractériserez).

#### Mode opératoire

- Placer la source et le détecteur à une distance de xxx cm l'un de l'autre. Attention à ne plus modifier à cette géométrie durant la mesure.
- Etablir l'historgramme fréquentiel de mesure à partir du tableau de mesure ci-dessous (faire autant de points de mesure que vous le jugerez nécessaire (entre 20 et 100))

Mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Cps/s																					

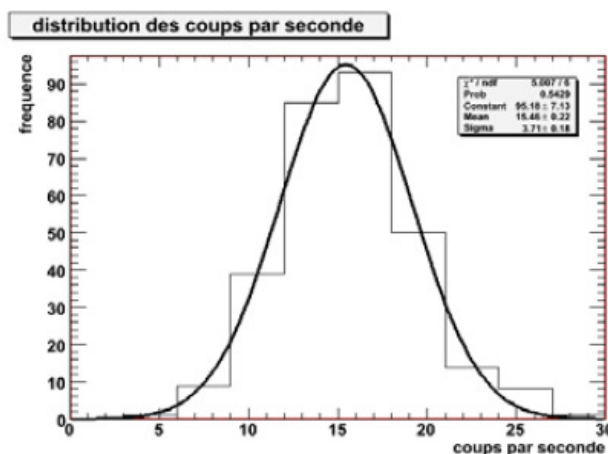
- Etablir le tableau suivant

Pour ce faire, vous regrouperez vos mesures par plages de 3 Cps/s : 1<sup>ère</sup> division pour [0 ;3[ Cps/s, 2<sup>ième</sup> pour [3 ;6[, 3<sup>ième</sup> pour [6 ;9[ Cps/s etc...

fréquence								
Plage Cps/s	[0 ;3[	[3 ;6[	[6 ;9[	[9 ;12[	[12 ;15[	[15 ;18[	[18 ;21[	[21 ;24[

- Etablissez le diagramme fréquentiel ; Pour ce faire, vous tracerez la fréquence d'apparition d'une plage de valeurs donnée de Cps/s en fonction de cette plage de valeur.

Un exemple d'historgramme obtenu sur 300 mesures est donné ci-dessous



source : radioactivité, travaux pratiques, Université Joseph Fourier

La courbe de Gauss est caractérisée par sa valeur moyenne  $\mu$  et son écart type  $\sigma$ .  
Calculer ces 2 valeurs de façon analytique pour les données que vous avez obtenues :

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

où N est le nombre de plages considérées et  $x_i$  la valeur de la fréquence pour chaque plage.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}$$

68,3 % de la surface de la Gaussienne est comprise à  $\pm 1\sigma$  du centre  $\mu$  et 98.5 % à  $\pm 2\sigma$  du centre  $\mu$ .

Vous exprimerez le résultat final à 95% de confiance sous la forme de nombre de coups par secondes mesurés :  $\mu \pm 2\sigma$

## B.2 – EFFET DE MATERIAUX ABSORBANTS

Il s'agit d'observer l'effet de matériaux absorbants placés à une distance donnée entre la source et le compteur sur la dose. Vous utiliserez 3 types de matériaux : le carton, l'aluminium et le cuivre.

Carton : épaisseur = xxx  $\mu\text{m}$

Aluminium : épaisseur = xxx  $\mu\text{m}$

Cuivre : épaisseur = xxx  $\mu\text{m}$

### Mode opératoire

- Placez successivement les 3 types de matériaux en face de la source (proche de la surface de la source).

- Décrire qualitativement quel est le matériau le plus absorbant

Après la traversée  $dl$  de matière, la quantité de photons  $P$  diminue d'une quantité

$$dP = P(l + dl) - P(l)$$

La variation du nombre de photons  $P$  après traversée d'une épaisseur  $dl$  est donnée par :

$$dP(l) = -\mu P(l)dl$$

où  $\mu$  (ne pas confondre avec le centre de la Gaussienne) est le coefficient d'atténuation linéique qui dépend du matériau et de l'énergie des photons incidents.

Par intégration on obtient  $\frac{P}{P_0} = e^{-\mu l}$

$\mu$  est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

où  $P_0$  est le nombre initial de photons et  $l$  l'épaisseur traversée.

Cette expression peut se mettre sous la forme

$$\ln P(l) = \ln P_0 - \mu l$$

- Pour différentes épaisseurs d'aluminium (au moins 5 points), tracez  $P(l)$  en fonction de  $\mu l$  sous la forme :

$$Y = \mu X + B$$

où  $Y = \ln P(l)$ ,  $X = l$  et  $B = \ln P_0$

Pour ce faire, vous ferez l'approximation que  $P(l)$  est proportionnel à Cps/s pour la valeur de la moyenne  $\mu$  définie précédemment.

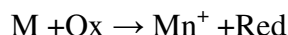
- Déterminer  $\mu(\text{Al})$  pour les photons  $\gamma$  correspondant à cette source uranifère.

A titre indicatif, on donne : valeur tabulée pour l'Al =  $0.182 \text{ cm}^{-1}$  à 835 keV

## TP 13

### Corrosion et Passivation du fer

La corrosion est le phénomène par lequel les métaux et alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait retourner à l'état d'ion métallique, état qu'ils avaient sous leur forme originelle dans les minerais. Il s'agit de réaction d'oxydo-réduction.



Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte sont en présence et qu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans la solution. Elle résulte de l'établissement de courant locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes.

#### 1 – Corrosion électrochimique du fer

##### *Matériel et réactifs :*

- tube à essai, erlenmeyer
- solution d'acide chlorhydrique molaire
- clou en fer
- solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium ou orthophénanthroline.

##### *Mode opératoire :*

Tremper entièrement le clou dans l'acide chlorhydrique. Il se produit un dégagement gazeux de dihydrogène que l'on peut caractériser par sa combustion.

Enlever le clou et rajouter dans la solution quelques gouttes de la solution  $K_3Fe(CN)_6$  ou d'orthophénanthroline. Que se passe-t-il ? Quelles est l'espèce mise en évidence ?

Ecrire les réactions d'oxydo-réduction.

#### 2 – Comportement du fer dans l'acide nitrique

##### *Produit et matériel :*

- acide nitrique dilué ( $d \approx 1,18 \approx 6 \text{ mol}^{-1}$ ) ; acide nitrique fumant ( $d \approx 1,49 \approx 21 \text{ mol}^{-1}$ )
- verres à pied et béchers, clous en fer, pince
- gants, lunette, hotte bien ventilée

##### *Mode opératoire :*

Tremper un clou dans l'acide nitrique dilué : un dégagement gazeux incolore apparaît qui se transforme en vapeurs rousses au contact de l'air. Une teinte brune se développe à proximité du clou.

Ecrire les réactions et définir les espèces qui se sont formées.

Tremper le clou dans de l'acide nitrique fumant : le clou devient brun sur sa partie immergée.



Tremper ensuite le clou dans 'acide nitrique diluée en prenant soin de n'immerger que la partie du clou qui a été trempée dans l'acide fumant.  
Que remarquez-vous. Que s'est-il passé ?

### 3 - Passivation anodique

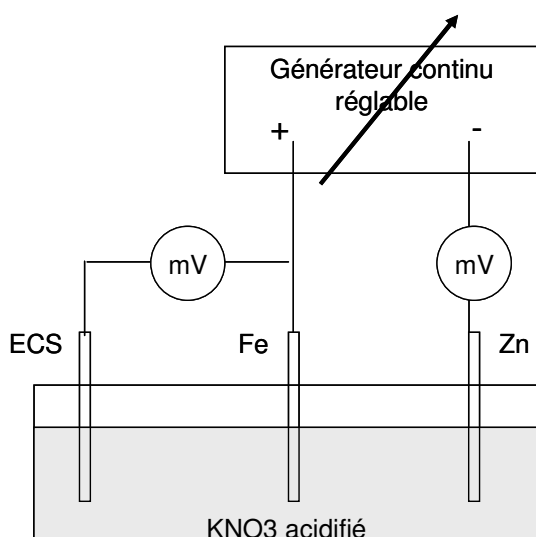
#### *Produits et matériels*

- solution de 1,2 mol.l-1 en nitrate de potassium, ajustée à pH=2,5 à 3 à l'aide d'acide nitrique ; acide sulfurique 2mol.l-1
- cellule d'électroanalyse ou équivalent ; électrode auxiliaire de platine ; électrode de travail en fer (clou); électrode au calomel saturé
- Voltalab, lame de ziunc.

#### *Mode opératoire :*

L'enregistrement de la branche anodique de la courbe intensité potentiel de certains métaux permet de montrer la passivation de ceux-ci.

A l'aide du Voltalab, réaliser le montage tel qu'indiqué ci-dessous. La cathode est une lame de zinc, l'anode est la pointe limée d'un clou en fer. La surface de l'électrode de fer doit être très petite par rapport à celle de l'électrode de zinc.



Placer la solution nitrique dans la cellule, y introduire les électrodes ; l'électrode de travail est en fer. Fixer la valeur initiale du potentiel imposé à l'électrode de fer vers -0.8V/ECS. Augmenter progressivement la tension aux bornes du générateur et enregistrer les variations de l'intensité en fonction de la différence de potentiel entre l'électrode de fer et l'ECS. Faire défiler vers les potentiels positifs (5mV.s-1)

Tracer la courbe. Indiquer les différentes phases et les réactions mises en jeu pour chacune des parties de la courbe.

#### *Discussion*

L'examen du diagramme potentiel pH du fer permet de prévoir dans les conditions de pH de l'expérience l'oxydation du fer en  $Fe^{2+}$  lorsque l'on augmente le potentiel, puis l'obtention

du FeIII à l'état de précipité.

La courbe intensité potentiel présente une première partie d'intensité croissante, correspondant à l'obtention de  $\text{Fe}^{2+}$ . L'intensité tombe brusquement presque à 0 au de là d'une certaine valeur de potentiel dite potentiel de Flade : le fer est alors recouvert d'un film qui empêche son oxydation ultérieure ; il est passivé. Au-delà, l'intensité croit à nouveau car il y a oxydation de l'eau en oxygène à la surface du film passivant

Le tracé de la courbe de polarisation sans potentiostat nécessite l'utilisation d'une contre-électrode dont le potentiel soit bien défini à courant nul, et peu sensible à l'intensité qui la traverse. Le choix du zinc comme matériaux répond à la première condition à cause de l'existence d'un potentiel mixte zinc/eau ; la seconde condition est remplie si l'on utilise une lame de zinc de surface très grande comparativement à celle de l'électrode de fer.

Dans le cas du chrome, le potentiel de Flade a une valeur de l'ordre de  $-0,2\text{V/ENH}$ , plus faible que dans le cas du fer. Cette valeur est également celle pour laquelle on observe la passivation des alliages fer/chrome contenant au moins 18% de chrome, ce qui explique l'utilisation de tels alliages comme acier-inoxydables.

#### **4 – Mesure de la vitesse de corrosion- diagramme d'Evans**

##### ***Matériel et réactifs.***

- montage à trois électrodes : électrode en fer (clou), contre-électrode en zinc, ECS
- Voltalab
- solution de chlorure de sodium à 3% en masse

##### ***Mode opératoire***

Placer dans un béccher les trois électrodes plongeant dans la solution saline. La méthode consiste à réaliser une voltamétrie linéaire  $E=f(I)$  en partant d'un courant nul et appliqué à deux métaux dont l'un est le siège d'une oxydation et l'autre d'une réduction (précisez le rôle de chacun).

On mesure le potentiel de ces deux électrodes par rapport à l'ECS et on arrête le balayage en courant lorsque ces deux potentiels deviennent égaux. Le potentiel est alors égal au potentiel mixte du système, ou potentiel de corrosion, et le courant est égal au courant de corrosion.

Tracer les courbes obtenues, indiquer les réactions mises en jeu, déterminer les potentiels et courant de corrosion.