



JONATHAN PIARD

# Chimie générale expérimentale

Tout pour réussir les TP  
aux concours

LICENCE - CAPES ET  
AGRÉGATION PHYSIQUE-CHIMIE

- Techniques expérimentales détaillées
- L'essentiel sur les incertitudes de mesure
- Nombreux exemples et applications

deboeck **B**  
SUPÉRIEUR

# Table des matières

## Avant-propos

## Partie I – Techniques expérimentales

### Chapitre 1 Généralités

<b>1. Description d'un système physico-chimique</b> .....	3
1.1 Descriptions de systèmes en phase condensée (liquide, solide, solution ou mélange) .....	3
1.2 Descriptions des systèmes gazeux : gaz parfait pur ou en mélange .....	5
<b>2. Évolution d'un système physico-chimique</b> .....	6
2.1 Coefficients et nombres stœchiométriques .....	6
2.2 Définition de l'avancement .....	7
2.3 Avancement maximal et avancement final .....	8
2.4 Degré d'avancement ou taux d'avancement.....	9
<b>3. Notion de mélange et solution</b> .....	9
<b>4. Notion d'état standard</b> .....	10
4.1 Définition.....	10
4.2 État standard en phase gaz.....	11
4.3 État standard en phase condensée.....	11
4.4 Résumé .....	12
<b>5. Notion de coefficient d'activité et d'activité</b> .....	13
5.1 Cas des phases gazeuses : notion de fugacité.....	13

5.2	Cas des phases condensées (convention mélange) : notion de coefficient d'activité.....	15
5.3	Cas des phases condensées (convention solution) : notion d'activité...	16

## Chapitre 2 Potentiométrie

<b>1.</b>	<b>Définitions</b> .....	19
1.1	Notion de cellule électrochimique .....	19
1.2	Notions d'oxydant et réducteur .....	20
1.3	Notion d'électrolyte .....	24
1.4	Notion d'électrode .....	25
1.5	Notion de potentiel de Galvani et d'électrode .....	26
1.6	Détermination expérimentale du potentiel d'électrode .....	27
1.7	Notion de potentiel de jonction .....	28
1.8	Formule de Nernst ou loi des potentiels de Nernst .....	30
1.9	Constante de réaction $K^\circ$ .....	31
1.10	Notion d'acide et de base de Brønsted .....	33
1.11	Outil graphique : la règle du gamma.....	37
<b>2.</b>	<b>Description générale</b> .....	41
<b>3.</b>	<b>Classification des électrodes</b> .....	42
3.1	Électrode de première espèce.....	42
3.2	Électrode de deuxième espèce .....	43
3.3	Électrode de troisième espèce.....	43
<b>4.</b>	<b>Électrodes de référence</b> .....	44
4.1	Propriétés d'une électrode de référence .....	44
4.2	Électrode standard à hydrogène (ESH).....	45
4.3	Électrode au calomel saturée en KCl (ECS).....	46
4.4	Électrode au chlorure d'argent Ag/AgCl.....	49
4.5	Électrode au sulfate mercurieux (ou électrode à sulfate de mercure (I)) .....	50
<b>5.</b>	<b>Électrodes indicatrices</b> .....	52
5.1	Caractéristiques d'une électrode indicatrice .....	52
5.2	Électrode de platine, d'or ou en graphite : indicatrices d'oxydoréduction .....	53
5.3	Électrode métallique : indicatrice de concentration d'ions .....	55
5.4	Électrode de verre : électrode indicatrice de l'activité des ions $H^+$ ou du pH .....	56
5.5	Autres types d'électrodes indicatrices sélectives.....	69



<b>6. Protocole à suivre lors d'une mesure potentiométrique</b> .....	78
6.1 pH-métrie .....	78
6.2 Potentiométrie directe .....	80
<b>7. Électrodes combinées</b> .....	81
<b>8. Voltampérométrie</b> .....	82
8.1 Définition .....	83
8.2 Vitesse de la réaction électrochimique .....	83
8.3 Différents modes de transport de matière .....	85
8.4 Transport de matière vs transfert de charge .....	89
8.5 Courbes courant-potentiel : $i(E)$ .....	90
8.6 Conservation de la charge et potentiel mixte .....	100
8.7 Régimes stationnaire et transitoire .....	102
8.8 Applications .....	110

### Chapitre 3 Conductimétrie

<b>1. Généralités</b> .....	115
1.1 Notion de conductivité .....	115
1.2 Notion de mobilité .....	115
1.3 Notion de conductivité molaire .....	116
1.4 Électrolyte fort vs électrolyte faible .....	120
1.5 Principe de la conductimétrie .....	122
1.6 Dispositif expérimental .....	123
1.7 Principe de la mesure .....	125
<b>2. Utilisation et entretien</b> .....	126
<b>3. Applications</b> .....	127
3.1 Constante d'équilibre .....	128
3.2 Détermination d'un $pK_A$ .....	128

### Chapitre 4 Polarimétrie

<b>1. Généralités</b> .....	135
1.1 Isomérie .....	135
1.2 Notion de centre stéréogène et descripteurs stéréochimiques .....	136
1.3 Notion de chiralité .....	138
<b>2. Principe</b> .....	140
<b>3. Dispositif expérimental</b> .....	141

<b>4. Utilisation du polarimètre de Laurent (ou de Zeiss)</b> .....	142
<b>5. Polarimètre à cellule de Faraday</b> .....	147
<b>6. Applications</b> .....	148
6.1 Pureté optique $p_{opt}$ et excès énantiomérique $ee$ .....	148

## Chapitre 5 Réfractométrie

<b>1. Définitions</b> .....	153
1.1 Indice de réfraction .....	153
1.2 Loi de Snell-Descartes .....	154
1.3 Formules du prisme .....	155
<b>2. Indice de réfraction</b> .....	157
<b>3. Dispositif expérimental</b> .....	160
<b>4. Applications</b> .....	166
4.1 Nombre de plateaux théoriques d'une colonne à distillée .....	166
4.2 Pourcentage de sucres dans un jus de pomme .....	167

## Chapitre 6 Spectroscopies

<b>1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible</b> .....	171
1.1 Principe .....	171
1.2 Loi de Beer-Lambert .....	173
1.3 Dispositif expérimental .....	179
1.4 Utilisation et entretien .....	188
1.5 Applications .....	200
<b>2. Spectrofluorimétrie UV-Visible ou d'émission UV-Visible</b> .....	211
2.1 Les phénomènes de luminescence .....	211
2.2 Les processus de photoluminescence : fluorescence et phosphorescence .....	211
2.3 Dispositif expérimental .....	213
2.4 Spectre d'émission et d'excitation .....	217
2.5 Utilisation et entretien .....	219
2.6 Applications .....	224
<b>3. Spectroscopie d'absorption infra-rouge (IR)</b> .....	229
3.1 Principe .....	229
3.2 Dispositif expérimental .....	230
3.3 Mesure expérimentale en réflectance totale atténuée : spectrophotomètre IR en mode ATR .....	235

3.4	Spectre infrarouge .....	236
3.5	Signaux caractéristiques .....	238
3.6	Utilisation et entretien .....	251
3.7	Applications .....	255

## Chapitre 7 Calorimétrie

<b>1.</b>	<b>Principe de la calorimétrie</b> .....	261
1.1	Principe général.....	261
1.2	Définitions .....	261
1.3	Premier principe de la thermodynamique .....	262
1.4	Chaleur de réaction à pression constante .....	266
1.5	Loi de Hess .....	267
<b>2.</b>	<b>Principe de la mesure</b> .....	267
2.1	Dispositif expérimental.....	267
<b>3.</b>	<b>Étalonnage : détermination de la capacité thermique du calorimètre (masse en eau)</b> .....	268
<b>4.</b>	<b>Applications</b> .....	270
4.1	Détermination de la chaleur latente de fusion de la glace .....	270
4.2	Chaleur de neutralisation .....	271
4.3	Chaleur de réaction .....	271
4.4	Réaction de titrage.....	272
<b>5.</b>	<b>Principe de la DSC (Differential Scanning Calorimetry)</b> .....	274
5.1	Principe de la mesure .....	274
5.2	Applications .....	275

## Chapitre 8 Balance de Gouy et d'Evans

<b>1.</b>	<b>Définitions</b> .....	279
1.1	Généralités.....	279
1.2	Paramagnétisme et diamagnétisme .....	280
1.3	Notion de moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}}$ .....	280
1.4	Règle de Stoner .....	282
<b>2.</b>	<b>Principe de la mesure</b> .....	282
2.1	Principe de la balance de Gouy.....	282
2.2	Balance d'Evans .....	283
<b>3.</b>	<b>Applications</b> .....	285



## Chapitre 9 Granulométrie et diffusion dynamique de la lumière

1. Principe de la granulométrie laser .....	289
2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	290

## Chapitre 10 Réflectométrie

1. Définitions .....	293
2. Principe de la mesure et applications .....	294

## Chapitre 11 Cellule de Clark

1. Composition de la cellule .....	297
2. Principe de fonctionnement.....	298
3. Influence de la température .....	301
4. Influence de la salinité d'un milieu .....	301
5. Utilisation et entretien .....	302
Bibliographie et sitographie .....	304

## Partie II – Incertitudes de mesure

### Chapitre 12 La mesure : vocabulaire et notations

1. Définitions .....	309
1.1 Vocabulaire sur la mesure .....	309
1.2 La notion d'erreur .....	311
1.3 Erreurs aléatoires .....	312
1.4 Erreurs systématiques .....	312
1.5 Erreurs grossières .....	313
1.6 Précision et exactitude .....	314
1.7 Schémas récapitulatifs .....	315
2. Incertitudes sur la mesure.....	316
2.1 Notion d'incertitudes.....	316
2.2 Évaluation des incertitudes .....	316
2.3 Distribution de probabilité.....	318
2.4 Incertitude-type élargie et intervalle de confiance.....	327
2.5 Intérêt de la méthode des écarts-types.....	330

3.	Notion de mesures « indépendantes ».....	330
4.	Conclusion.....	331

## Chapitre 13 Calcul d'incertitudes

1.	Calcul d'incertitude « classique » ou logarithmique .....	333
2.	Calcul d'incertitude probabiliste.....	334
2.1	Évaluation de type A .....	334
2.2	Évaluation de type B.....	339
2.3	Grandeur M mesurée directement : cas complexe (évaluation de type B).....	340
2.4	Grandeur M mesurée indirectement = propagation des incertitudes (évaluation de type B).....	341
2.5	Comparaison avec le calcul d'incertitude logarithmique.....	342
2.6	Grandeur M mesurée par une régression linéaire (évaluation de type B).....	343
2.7	Ajustement d'une fonction $y = f(x)$ non linéaire.....	354
2.8	Choix d'un facteur de confiance .....	355

## Chapitre 14 Présentation des résultats

1.	Introduction .....	357
2.	Présentation des résultats d'un calcul.....	358
2.1	Chiffres significatifs .....	358
2.2	Notion d'arrondi.....	358
3.	Écriture des résultats de la mesure .....	360
4.	Schéma récapitulatif.....	361

## Chapitre 15 Les sources d'incertitudes

1.	Verrerie de précision .....	364
1.1	Bon usage de la verrerie .....	364
1.2	Cas général.....	365
1.3	Pipettes ou fioles jaugées.....	369
1.4	Pipettes et éprouvettes graduées .....	369
1.5	Les burettes graduées .....	370
1.6	Cas d'un titrage : incertitudes sur le volume équivalent $V_{\text{éq}}$ .....	371
2.	Balance de pesée.....	373
3.	Appareils de mesure .....	374



<b>4. Micropipettes</b> .....	376
<b>5. Pureté et masse molaire</b> .....	376
<b>6. Concentration de solutions commerciales</b> .....	380
<b>7. Analyse graphique</b> .....	380
7.1 Spectrophotométrie .....	380
7.2 Conductimétrie.....	382
7.3 pH-métrie/potentiométrie.....	383

## **Chapitre 16 Exemples applicatifs**

<b>1. Méthodologie</b> .....	387
<b>2. Cas d'un titrage colorimétrique</b> .....	388
2.1 Cas 1 : en partant d'une solution de soude « commerciale ».....	388
2.2 Cas 2 : en partant d'une solution de soude dont l'incertitude est donnée.....	390
2.3 Cas 3 : en utilisant deux fois une pipette jaugée .....	391
2.4 Cas 4 : en partant de soude en pastille .....	392
<b>Bibliographie et sitographie</b> .....	394

<b>Abréviations</b> .....	395
---------------------------	-----