

Premier et deuxième cycles • CAPES • AGRÉGATION

Chimie physique expérimentale

**Bruno Fosset
Christine Lefrou
Arlette Masson
Christophe Mingotaud**

HERMANN  ÉDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS

METHODES

Table des matières

Avant propos	i
Table des matières	v
1 Rappels sur les méthodes d'analyse physico-chimiques	1
1.1 Méthodes électrochimiques	1
1.1.1 Conductimétrie	1
1.1.2 Potentiométrie – pHmétrie	8
1.1.3 Polarographie	20
1.2 Méthodes spectroscopiques	24
1.3 Magnétochimie	42
2 Acides – Bases	53
2.1 Détermination de constantes d'acidité dans l'eau	53
2.1.1 Détermination de la constante d'acidité de l'acide acétique par conductimétrie	53
2.1.2 Détermination des constantes d'acidité de l'acide tartrique	56
2.1.3 Dosage des acides fumarique et maléique	58
2.1.4 Acidité d'ions métalliques hydratés	60
2.2 Influence du milieu	62
2.2.1 Effet de la force ionique sur la constante de dissociation du vert de bromocrésol	62
2.2.2 Comportement acido-basique de la 8-hydroxyquinoléine en présence de trichlorométhane	65
2.2.3 Comportement acido-basique des acides perchlorique, chlorhydrique et bromhydrique dans l'acide acétique	68
2.2.4 Dosage pHmétrique de l'acide borique en présence de mannitol. Étude du complexe borate-mannitol	73
2.2.5 Dosages en milieu non aqueux : dosage d'acides benzoïques substitués, effets des substituants	76

2.3	Applications en chimie analytique	79
2.3.1	Dosage pHmétrique de l'acide phosphorique	79
2.3.2	Dosage conductimétrique de l'acide phosphorique	81
2.3.3	Dosage calorimétrique de l'acide phosphorique	82
2.3.4	Dosage d'un acide fort par conductimétrie	84
2.3.5	Dosage d'un acide faible par conductimétrie	86
2.3.6	Dosage conductimétrique d'une base très faible	88
2.3.7	Dosage coulométrique d'un acide très dilué	90
2.4	Solution tampon - indicateur coloré	94
2.4.1	Dosage colorimétrique de l'acide phosphorique	94
2.4.2	Indicateur universel de pH	95
2.4.3	Pouvoir tampon de mélanges acide acétique/acétate de sodium	97
3	Solubilité	101
3.1	Constantes de solubilité	101
3.1.1	Détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent (I) par potentiométrie	101
3.1.2	Détermination du produit de solubilité du sulfate de plomb	104
3.1.3	Enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque	106
3.1.4	Solubilité du sulfate de calcium – mise en évidence de paires d'ions par conductimétrie	108
3.2	Facteurs influençant la solubilité	113
3.2.1	Diagramme binaire de mélanges eau/phénol	113
3.2.2	Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le dichlorométhane et l'eau	115
3.2.3	Influence de la force ionique sur la solubilité de l'iodure de plomb (II)	118
3.2.4	Démixtion du mélange eau/acétone en présence de chlorure de sodium	121
3.2.5	Influence du pH sur la solubilité de l'aluminium (III) et du zinc (II)	122
3.3	Applications en chimie analytique	127
3.3.1	Dosage ampérométrique des ions plomb (II) par les ions chromate	127
3.3.2	Précipitation sélective des sulfures	131
3.4	Applications en synthèse inorganique	134
3.4.1	Synthèse du tétrachloroiodate (III) de tétrabutylammonium	134
3.4.2	Synthèse de l'acétate de chrome (II)	136
3.4.3	Séparation des deux énantiomères du mélange racémique du complexe $\text{Ni}(\text{o-phen})_3\text{Cl}_2$	138
4	Complexes	145

4.1	Stœchiométrie et stabilité	145
4.1.1	Application de la méthode de Job à la détermination de la stœchiométrie du complexe fer (III)-thiocyanate . . .	145
4.1.2	Étude du complexe diammineargent (I) par potentiométrie	149
4.1.3	Détermination de la formule d'un complexe par la méthode des coefficients de partage	152
4.1.4	Étude des complexes nickel (II)-éthylènediamine par la méthode de Bjerrum	156
4.1.5	Étude polarographique du complexe tétramminecadmium (II)	160
4.1.6	Étude de la formation d'un adduit de Lewis	164
4.1.7	Synthèse, étude conductimétrique et étude du spectre électronique d'un complexe	167
4.1.8	Détermination de la formule d'un complexe en solution .	170
4.1.9	Stabilisation du degré d'oxydation (I) du cuivre par complexation : mise en évidence par polarographie	174
4.2	Propriétés spectroscopiques et magnétiques	176
4.2.1	Étude infrarouge des complexes du DMSO avec le cuivre (II), l'étain (IV) et le palladium (II)	176
4.2.2	Étude infrarouge d'une isomérisation de liaison	179
4.2.3	Isomérisation <i>cis-trans</i> du complexe bis(glycanato)cuivre (II)	182
4.2.4	Complexe tétraédrique et complexe octaédrique du cobalt (II)	186
4.2.5	Synthèses et spectres électroniques de quelques complexes du chrome (III)	189
4.2.6	Série spectrochimique du nickel (II)	192
4.2.7	Synthèse et spectres électroniques de quelques complexes du vanadium	194
4.2.8	Préparation et étude des spectres électroniques des complexes $\text{Cu}(\text{py})_4^{2+}$ et $\text{Ag}(\text{py})_4^{2+}$	199
4.2.9	Synthèse et étude des spectres électroniques de complexes oxalato-métal (III)	201
4.2.10	Solvatochromie	205
4.2.11	Thermochromie	207
4.2.12	Complexe plan carré du nickel (II)	209
4.2.13	Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques et magnétiques de complexes $\text{Co}(\text{halogénure})_2(\text{pyridine})_2$. .	211
4.2.14	Propriétés spectrales de complexes du néodyme (III) . .	215
4.3	Applications en chimie analytique	219
4.3.1	Dosage du magnésium (II) et du nickel (II) par l'EDTA .	219
4.3.2	Séparation des ions zinc (II) et mercure (II) par extraction des dithizonates à pH contrôlé	222

4.3.3	Extraction du cuivre (II) par le trichlorométhane en présence de 8-hydroxyquinoléine	226
4.3.4	Séparation du cobalt (II) et du nickel (II) à l'aide d'une résine échangeuse d'anions avec analyse polarographique des éluats	230
4.3.5	Analyse qualitative d'un mélange de nickel (II) et de zinc (II) par polarographie. Effet de la complexation	234
5	Oxydoréduction en solution	239
5.1	Étude thermodynamique de l'oxydoréduction	239
5.1.1	Notion de potentiel d'électrode et application de la loi de Nernst à la caractérisation du complexe diammine argent (I)	239
5.1.2	Application de la loi de Nernst : détermination potentiométrique de la structure de l'ion mercure (I) en solution aqueuse	243
5.1.3	Application de la loi de Nernst : étude du couple fer (III)/fer (II)	247
5.1.4	Corrosion du fer par aération différentielle	252
5.1.5	Électrode au calomel saturée	255
5.1.6	Électrode à quinhydrone : variation de son potentiel en fonction du pH	257
5.1.7	Influence de la complexation sur le dosage potentiométrique du fer (II)	260
5.1.8	Mesure du potentiel standard d'oxydoréduction du couple Na/Na^+ en milieu aqueux	263
5.1.9	Potentiel de jonction	266
5.2	Étude cinétique de l'oxydoréduction	271
5.2.1	Tracé des courbes intensité/potentiel de la réduction du proton en dihydrogène sur différentes électrodes métalliques	271
5.2.2	Étude des vagues polarographiques de réduction des ions Pb^{2+} et Zn^{2+}	273
5.2.3	Polarisation, dépolarisation d'une électrode	276
5.2.4	Mise en évidence de la corrosion. Protection contre la corrosion	279
5.2.5	Diagrammes d'Evans	281
5.2.6	Tracé potentiodynamique de la courbe de passivation anodique du fer. Potentiel de Flade	283
5.2.7	Potentiel de dissolution de l'aluminium	287
5.2.8	Passivation du fer par l'acide nitrique fumant	289
5.2.9	Anodisation de l'aluminium	292
5.2.10	Migration/diffusion	294
5.3	Applications en chimie analytique	298

5.3.1	Différentes méthodes potentiométriques de dosage du fer (II) par l'ion permanganate	298
5.4	Applications en synthèse inorganique	303
5.4.1	Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium avec cathode de mercure	303
5.4.2	Synthèse électrochimique d'un complexe	305
5.4.3	Synthèse électrochimique de l'ion peroxodisulfate	308
6	Cinétique	313
6.1	Facteurs influençant la vitesse d'une réaction (catalyse exclue)	313
6.1.1	Contrôle cinétique/contrôle thermodynamique : formation d'iodure de mercure (II)	313
6.1.2	Photoisomérisation du dithizonate mercurique	315
6.1.3	Iodation de la cyclohexanone	318
6.1.4	Étude cinétique de l'anation de l'ion complexe aquapentamminecobalt (III) par l'ion thiocyanate	321
6.1.5	Influence de la force ionique sur la réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate	324
6.1.6	Influence du solvant sur la vitesse d'une réaction	328
6.1.7	Étude cinétique de la saponification de l'acétate d'éthyle	331
6.2	Catalyse	334
6.2.1	Oxydation de l'ion tartrate par le peroxyde d'hydrogène catalysée par le cobalt (II)	334
6.2.2	Dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions Fe (III)	336
6.2.3	Étude de la vitesse de réduction du diiode par l'ion azoture catalysée par le disulfure de carbone	339
6.2.4	Catalyse micellaire	343
6.2.5	Exemple d'une réaction chimique oscillante	346
7	Organisation en phase condensée	351
7.1	Interactions soluté/solvant	351
7.1.1	Détermination des volumes molaires partiels de mélanges eau/éthanol	351
7.1.2	Solvatation relative des cations alcalins	354
7.1.3	Influence du solvant sur la mobilité des ions. Règle de Walden	357
7.1.4	Conductimétrie dans un milieu de faible constante diélectrique	361
7.1.5	Méthode de la frontière mobile	363
7.1.6	Méthode de Hittorf : détermination de nombres de transport d'ions en solution	367

7.1.7	Mise en évidence de liaison hydrogène par chromatographie	372
7.2	Interactions soluté/soluté	374
7.2.1	Mise en évidence de la formation de paire d'ions	374
7.2.2	Extraction de l'ion permanganate par un agent de transfert de phase en milieu organique	376
7.2.3	Étude de la formation de paires d'ions	379
7.2.4	Dimérisation par liaison hydrogène	382
7.2.5	Complexation par un éther-couronne	385
7.2.6	Dosage complexométrique par un éther-couronne	387
7.2.7	Formation de micelles	390
7.2.8	Formation d'un gel d'hydrocarbure	393
7.2.9	Diagramme pseudo-ternaire de stabilité de microémulsions	394

Index des produits	398
---------------------------	------------

Index thématique	401
-------------------------	------------