

[CH2] Coefficient de partage

Principe / Aspect théoriques / Questions préliminaires

Q préliminaires

Exprimer K partage

$$\frac{[[I_2]_{org}]}{[[I_2]_{aq}]}$$

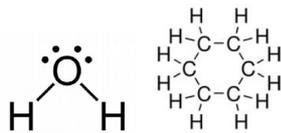
Paramètres dont dépend Kp (Température, nature du soluté et du solvant orga.)

$$\mu_{org}(I_2) = \mu_{aq}(I_2)$$

$$\mu_{org}^0(T) + RT \ln \left(\frac{[[I_2]_{org}]}{C^0} \right) = \mu_{aq}^0(T) + RT \ln \left(\frac{[[I_2]_{aq}]}{C^0} \right)$$

$$K_p = \frac{[[I_2]_{org}]}{[[I_2]_{aq}]} = \exp \left(\frac{\mu_{aq}^0(T) - \mu_{org}^0(T)}{RT} \right)$$

Expliquez pourquoi l'eau et le cyclohexane sont non miscibles



Eau = solvant polaire et protique ; cyclohexane = solvant apolaire et aprotique.

Principe « les semblables dissolvent les semblables »

Justifier qualitativement $K_p > 1$ pour le diiode

Diiode = moléculaire apolaire et aprotique

Donc diiode plus soluble dans cyclohexane que dans eau. $\rightarrow [I_2]_{org} > [I_2]_{aq}$ et $K_{partage} > 1$

RQ: un peu soluble dans l'eau car effet de dipôle induit

Calculer surface en supposant gouttelettes

$$\text{Volume de } 50\text{cm}^3 \rightarrow S = \frac{4 \pi r^2}{\left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3} * 50 \cdot 10^3 \rightarrow S = 0,3 \text{ m}^2 (d=1 \text{ mm}) ; S = 3\text{m}^2 (d=0,1 \text{ mm})$$

Justifier l'intérêt de l'agitation : transfert plus rapide du diiode

Agiter \rightarrow augmt. nb de gouttelettes \rightarrow augmt. surface d'échange (au repos $\approx 50\text{cm}^2$; gouttelettes

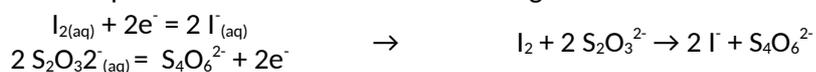
$= f(r) \rightarrow$ augmt. Vitesse de transfert diiode dans la phase aqueuse

Principe : Dosage par spectro. UV-visible $[I_2]_{org}$.

très succins, quel appareil utilisé, rappel loi Beer Lambert, principe rapide du dosage par spectro UV-Visible

Principe : Dosage colorimétrique $[I_2]_{aq}$.

Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage.



Établir la relation à l'équivalence du dosage

$$\frac{C_1 \cdot V_{eq}}{2} = C_0 \cdot V_0$$

C_1 = concentration molaire en solution titrante,
 V_{eq} = volume introduit à l'équivalence,
 C_0 = concentration molaire de la solution de diiode
 V_0 = volume dosé

Quel changement de couleur est attendu à l'équivalence du dosage ?

Le diiode est naturellement jaune foncé.

Rapprochant équivalence = **consommation diiode** → solution teinte **jaune de plus en plus claire**.

A l'équivalence et après = plus de I_2 , solution **incolore** car ions iodure, thiosulfate et tétrathionate incolore.

Dosage colorimétrique / Intérêt de l'emplois d'amidon :

Ajout d'empois d'amidon = repérer nettement l'équivalence par un virage du **bleu à l'incolore**.

Avant l'équivalence, empois d'amidon + I^- → **coloration verdâtre** de la solution I_2 .

Proche de l'équivalence, empois d'amidon + I^- → coloration **bleue** de la solution I_2 car $[I_2]$ faible

A l'équivalence = tout le diiode consommé → solution incolore.

RQ : Empois d'amidon ajouté **trop tôt** (et $[I_2]$ trop élevée), un peu de **diiodo reste adsorbé** sur l'amidon → **précipité** qui reste présent **sans réagir** avec le thiosulfate.

Mode Opérateur : Dosage en phase organique

Liste de matériel / Liste de réactif

Précautions spécifiques

(**les rinçages, sécurité, gestion des déchets, précautions exp. Spécifiques...**)

* Quelle gamme de concentrations explorer ?

Analyse spectre UV-visible de $[I_2]_{org.} = 0,001 \text{ M}$

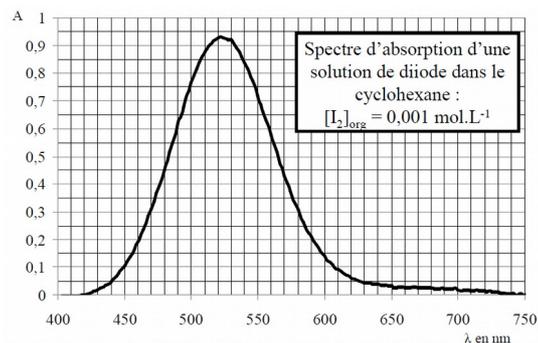
Absorbance max. $A_{max} = 0,95$ pour $\lambda_{max} = 520 \text{ nm}$

→ Mesures à **520 nm** pour gagner en sensibilité

+ $[I_2]_{org.} \leq 0,001 \text{ M}$ (validité Loi de Beer Lambert)

OR $[I_2]_{org} \approx (2-4) \cdot 10^{-2} \text{ M}$

→ **Diluer éch. avant analyse !**



* Quel facteur de dilution pour la solution mère ?

$[\text{échantillon}] \in$ au centre gamme étalon (précision)

→ Diluer échantillon pour $\in [0,4-0,8] \cdot 10^{-4} \text{ M}$;

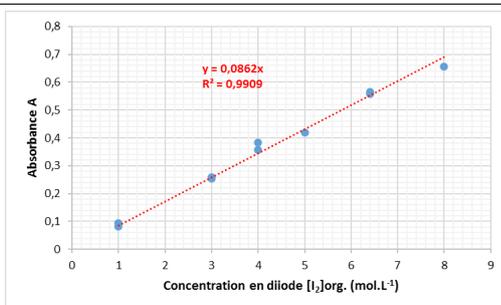
→ **Facteur dilution 50** (pipette jaugée 2mL dans fiole jaugée de 100mL)

Schémas des dispositifs expérimentaux annotés

Explications et descriptions

# Mode Opérateur : Dosage en phase aqueuse	
Liste de matériel / Liste de réactif	
Précautions spécifiques (les rinçages, sécurité, gestion des déchets, précautions exp. Spécifiques...)	
Schémas des dispositifs expérimentaux annotés	
Explications et descriptions	
<p><u>Prédosage</u> : ? (Prise d'essai ?)</p> <p><u>Dosage</u> :</p> <p>Introduire dans un erlenmeyer de 150 mL :</p> <ul style="list-style-type: none"> - une prise d'essai de 50 mL de solution de $(I_2)_{aq}$ (pipette jaugée 50ml), - environ 10 mL d'une solution de KI à 4% (éprouvette graduée 10 ml) <p>Doser (burette graduée 25mL) avec la solution de thiosulfate de sodium qui vous est fournie.</p> <p>Environ 10 gouttes emplois d'amidon devra être ajouté vers la fin du dosage lorsque la phase</p> <p>Ajout empois d'amidon (10 gouttes) vers la fin du dosage (= phase aqueuse teinte jaune claire)</p>	

# Résultats / Discussions										
Résultat théorique pour comparaison										
<p>On a :</p> $K_p = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$ $n(I_{2,tot}) = n(I_{2,org}) + n(I_{2,aq})$										
<p>D'où :</p> $K_p = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$ $[I_2]_{tot} \cdot V_{tot} = [I_2]_{org} \cdot V_{org} + [I_2]_{aq} \cdot V_g$										
<p>Dès lors,</p> $[I_2]_{aq} = \frac{K_p \cdot V_{org} + V_{aq}}{[I_2]_{tot} \cdot V_{tot}}$ $[I_2]_{org} = \frac{[I_2]_{tot} \cdot V_{tot}}{K_p \cdot V_{org} + V_{aq}} \cdot K_p$										
<p>Pour $K_p=63$ (théorique) :</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Echantillon</th> <th>$[I_2]_{aq}$, théorique (mol.L⁻¹)</th> <th>$[I_2]_{org}$, théorique (mol.L⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7 g.L⁻¹</td> <td>4,06. 10⁻⁴</td> <td>256. 10⁻⁴</td> </tr> <tr> <td>10 g.L⁻¹</td> <td>5,79. 10⁻⁴</td> <td>365. 10⁻⁴</td> </tr> </tbody> </table>		Echantillon	$[I_2]_{aq}$, théorique (mol.L ⁻¹)	$[I_2]_{org}$, théorique (mol.L ⁻¹)	7 g.L ⁻¹	4,06. 10 ⁻⁴	256. 10 ⁻⁴	10 g.L ⁻¹	5,79. 10 ⁻⁴	365. 10 ⁻⁴
Echantillon	$[I_2]_{aq}$, théorique (mol.L ⁻¹)	$[I_2]_{org}$, théorique (mol.L ⁻¹)								
7 g.L ⁻¹	4,06. 10 ⁻⁴	256. 10 ⁻⁴								
10 g.L ⁻¹	5,79. 10 ⁻⁴	365. 10 ⁻⁴								
Dosage en phase organique										
<u>Courbe d'étalonnage</u>										



Gamme étalon : analyse à 520 nm – solution de diiode dans le cyclohexane

Rq :solution étalon ne peut être exploitée car on dépasse le domaine de validité de la Loi de Beer Lambert.

Incertitude sur la courbe étalon [I₂]dilué, étalon :

2 possibilités (à voir selon consignes données, copies...)

1) Incertitudes liées au matériel

* Incertitudes sur dilution :

V(prise essai)

$$[I_2]_{\text{dilué, étalon}} = [I_2]_{\text{étalon}} * \frac{V(\text{total})}{V(\text{prise essai})}$$

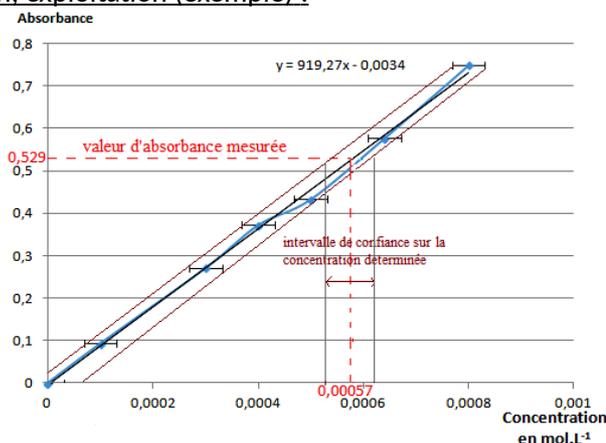
$$\frac{\Delta[I_2]_{\text{org. dilué étalon}}}{[I_2]_{\text{org. dilué étalon}}} = \frac{\Delta[I_2]_{\text{étalon}}}{[I_2]_{\text{étalon}}} + \frac{\Delta V(\text{prise essai})}{V(\text{prise essai})} + \frac{\Delta V(\text{total})}{V(\text{total})}$$

2) Incertitude statistique (nécessite le regroupement des datas des autres binômes)

Courbe étalon, pour chaque point : moyenne, écart type, intervalle de confiance...

NB : A noter que la courbe de tendance faite au PC, qui est une régression linéaire par moindre carré, implique une approche statistique de l'équation de droite extraite. Il n'est donc pas forcément nécessaire de faire le calcul pour chaque point avec un logiciel de traitement.

Résultats [I₂] orga. Graph, exploitation (exemple) :



Détermination de [I₂]org. dilué éch.

A = a * [I₂]org. (dilué) éch. , avec a pente de la droite étalon

Incertitude sur la valeur calculée [I₂]org. (dilué) éch (à voir selon consignes données, copies...)

* Incertitudes graphique sur la mesure de [I₂]org.éch., (incertitude de pente) :

Pente min : droite entre (X₁-ΔX₁ ; Y₁+ΔY₁) et (X₂+ΔX₂ ; Y₂-ΔY₂) → a_{min}

Pente max : droite entre (X₁+ΔX₁ ; Y₁-ΔY₁) et (X₂-ΔX₂ ; Y₂+ΔY₂) → a_{max}

$$\Delta(a) = a_{\text{max}} - a_{\text{min}}$$

(X : [I₂]org. dilué étalon ; Y : Absorbance)

$$\frac{\Delta[I_2]_{\text{org. dilué éch.}}}{[I_2]_{\text{org. dilué éch.}}} = \frac{\Delta(A)}{A} + \frac{\Delta(a)}{a}$$

* Incertitude statistique sur valeur calculée $[I_2]_{\text{org. (dilué) éch.}}$ (datas des autres binômes)
Moyenne, écart type, intervalle de confiance... sur la valeur de $[I_2]_{\text{org. (dilué) éch.}}$

Valeur de $[I_2]_{\text{org. éch.}}$

$$[I_2]_{\text{org. (éch.)}} = [I_2]_{\text{org. (dilué)}} * F ; \text{ avec } F : \text{ facteur de dilution (ici 50)}$$

$$[I_2]_{\text{org. (éch.)}} = ???$$

Incertitude sur $[I_2]_{\text{org. éch.}}$

$$\frac{\Delta[I_2]_{\text{org. éch.}}}{[I_2]_{\text{org. éch.}}} = \frac{\Delta[I_2]_{\text{org. dilué éch.}}}{[I_2]_{\text{org. dilué éch.}}} + \frac{\Delta(F)}{F}$$

Dosage en phase aqueuse

Résultats $[I_2]_{\text{aq.}}$ (exemple)

$$C_1 \cdot V_{\text{eq}}$$

$$[I_2]_{\text{aq}} = \frac{C_1 \cdot V_{\text{eq}}}{2 \cdot V_0}$$

Ech.	Ve _q (mL)	$[I_2]_{\text{aq.}}$ (mol.L ⁻¹)
7 g.L ⁻¹	11,8	3,93.10 ⁻⁴
10 g.L ⁻¹	16,8	5,60.10 ⁻⁴

Incertitude sur $[I_2]_{\text{aq.}}$

$$\frac{d([I_2]_{\text{aq}})}{[I_2]_{\text{aq}}} = \frac{d(C_1)}{C_1} + \frac{d(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}} - \frac{d(2)}{2} - \frac{d(V_0)}{V_0}$$

$$\frac{\Delta([I_2]_{\text{aq}})}{[I_2]_{\text{aq}}} = \frac{\Delta(C_1)}{C_1} + \frac{\Delta(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}} + \frac{\Delta(2)}{2} + \frac{\Delta(V_0)}{V_0}$$

Détermination K_p expérimentale

Calcul de K_p exp. (préciser la température)

Ech.	$[I_2]_{\text{orga. réel}}$	$[I_2]_{\text{aq. réel}}$	K _p
7 g.L ⁻¹	247. 10 ⁻⁴	3,93.10 ⁻⁴	62,7
10 g.L ⁻¹	352. 10 ⁻⁴	5,60.10 ⁻⁴	62,8

Comparaison des K_p : Avec valeurs des autres binômes. (Noter T_(expérience))

* Influence $[I_2]_{\text{initiale}}$ sur $[I_2]_{\text{équilibre}}$

* Influence $[I_2]_{\text{initiale}}$ sur K_p

Conclusion / Perspectives / Ouverture