

**UNIVERSITE ABBES LEGHROUR – KHENCHELA-
FACULTE SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE**



**Travaux pratiques de
Chimie Analytique
2^{ème} Année Licence Chimie**

Dr. BOUAKKADIA Amel

2021/2022

Introduction

Ce document comporte quelques travaux pratiques simples proposés aux étudiants de deuxième année licence chimie de l'université Abbes Laghrour –Khenchela-. Ces travaux pratiques doivent permettre une meilleure compréhension des cours de chimie analytique dispensés. L'objectif principal est de permettre une maîtrise des règles élémentaires et des principes de base relatifs aux différents types de dosages et d'analyses généralement réalisés dans les laboratoires. Il sera proposé également dans une séance de TP la préparation des solutions à partir d'un solide, un liquide ou par dilution. Une manipulation sera réservée aux dosages acido-basiques appliqués à la détermination de la concentration molaire d'un acide ou une base. Ce même TP permettra aux étudiants aussi de déterminer la concentration de Na_2CO_3 . Un TP est proposé où les propriétés d'oxydo-réduction de quelques composés seront mises en application pour les dosages quantitatifs du fer par le permanganate de potassium. Une autre séance sera réservée à une détermination de la solubilité aqueuse du chlorure de sodium. Enfin, Les notions de solubilité et de précipitations feront l'objet d'une séance de dosage des ions chlorures présents dans l'eau de robinet et dans une eau minérale.

Pour pouvoir mener à bien le travail demandé et en tirer le maximum de profit, il est conseillé de suivre les démarches suivantes :

- La préparation préalable du TP est nécessaire.
- Les TP sont exécutés en trinômes ou binômes.
- Les comptes rendus devront être transmis à la prochaine séance à l'enseignant.
- L'attitude de l'étudiant lors des séances de TP sera prise en compte lors de la notation (ponctualité, préparation préalable des TP...).
- Les étudiants devront vérifier avant chaque manipulation qu'ils disposent du matériel nécessaire aux expériences demandées. Les réactifs coûtent chers ! Prendre juste les quantités nécessaires.

- Les paillasses et le matériel doivent être nettoyés et rangés correctement à la fin de la séance. Par exemple, la verrerie doit être lavée puis rincée à l'eau déionisée.
- Signaler à l'enseignant tout matériel défectueux, verreries cassées, matériel manquant, etc....
- Un compte-rendu n'est pas une simple fiche de résultats. Il doit être rédigé et structuré. Un compte-rendu doit contenir une introduction, une partie expérimentale, une partie résultat et une partie exploitation et conclusion.
- Il est inutile de recopier le fascicule pour décrire l'appareillage ou le mode opératoire. En revanche expliquer le rôle de chaque réactif mis en jeu.

Sommaire

TP 01 : Préparation des solutions

TP 02 : Dosage acido-basique

TP 03 : Dosage de l'acidité totale d'un vinaigre

TP 04 : Oxydo – réduction (Dosage de FeSO_4 par KMnO_4)

TP 05 : Détermination de la solubilité d'un sel (NaCl)

TP 06 : Solubilité (Dosage des ions chlorures)

1. Recommandations et conseils

Pour le bon déroulement des travaux pratiques dans un laboratoire de chimie, il est conseillé de suivre les recommandations suivantes :

- 1- Le port de la **blouse** est obligatoire. La blouse doit être à manches longues, en coton et boutonnée.
- 2- L'étudiant doit connaître les mesures de sécurité et doit savoir que **les produits chimiques sont dangereux**.
- 3- Manger, boire ou fumer est interdit
- 4- Ne pas allumer de flamme si quelqu'un travaille à côté des substances inflammables (ether, benzène,...).
- 5- Ne pas transvaser de tels solvants à proximité d'une flamme.
- 6- Eteindre toujours un bruleur (bec bunsen...) après son utilisation.
- 7- Toutes les manipulations avec les acides concentrés, doivent se faire sous la hotte.
- 8- Ne pas pipeter par la bouche les acides concentrés et les bases : utiliser les poires en caoutchouc ou des éprouvettes graduées.
- 9- Il faut arriver à l'heure avant le début de la manipulation.
- 10- Prendre **ses notes dans un cahier** et non sur des feuilles séparées.
- 11- Suivre à la lettre toutes les étapes de la partie expérimentale (en évitant tout gaspillage des produits chimiques).
- 12- Pendant l'exécution du TP, l'étudiant notera toutes les remarques, observations et résultats obtenus.
- 13- N'utiliser que de la verrerie propre.

14- Dès qu'un liquide, une solution, un mélange ou un solide, est mis en récipient de garde, on doit immédiatement le boucher et l'étiqueter.

15- Il est interdit de jeter directement les produits chimiques dans l'évier.

16- Toutes les ordures (papier, allumettes, coton ...) à mettre dans une poubelle et non dans l'évier.

17- Travaux terminés : nettoyer soigneusement la paillasse, laver la verrerie, et ranger le matériel à sa place.

18- A l'issue du TP, l'étudiant devrait être capable de commenter tous les résultats et calculs obtenus (exacts ou inexacts) et comprendre la différence entre l'aspect théorique et l'aspect pratique.

2. Présentation des rapports de TP

Un fascicule de TP est distribué aux étudiants dans lequel sont détaillés précisément les protocoles expérimentaux à suivre. Les étudiants doivent présenter chaque semaine un rapport complet relatif à la manipulation dans le but d'évaluer le taux de compréhension et d'analyse de l'étudiant.

Le compte rendu doit être effectuée selon le schéma suivant :

1ère page : la date, les noms et prénoms des étudiants du binôme, le n° de leur groupe et le titre du TP.

2ème page et plus:

1. Introduction
2. But
3. Principe
 - 3.1. Rappel théorique
 - 3.2. Réactions mises en jeu
4. Matériel et réactifs
 - 4.1. Matériel
 - 4.2. Réactifs
5. Mode opératoire.

6. Résultats et commentaire.
7. Réponse à la question posée.
8. Conclusion

Le compte rendu montrent que les étudiants aient non seulement fait preuve de rigueur de travail au cours du TP par la qualité des résultats obtenus mais aussi qu'ils aient un bon sens de l'analyse et de l'interprétation de leurs résultats. Donc il est interdit de recopier ce qui écrit dans le fascicule de TP.

3. Mesures de sécurité et prévention des risques chimiques

3.1. Consignes de sécurité

Pour chaque manipulation, les étudiants disposent de tout le matériel et tous les réactifs en quantité suffisante pour la réaliser. En conséquence, il est inutile et donc défendu d'emprunter du matériel à une autre manipulation.

Les manipulations de chimie ne présentent aucun risque grave si les étudiants suivent les principes élémentaires de sécurité et les conseils de l'enseignant. D'une manière générale, il est indispensable de suivre les consignes suivantes :

1. Le port de la blouse 100% coton est obligatoire. La blouse doit être de longueur raisonnable et à manches longues, les cheveux longs doivent être attachés.
2. Il est interdit de manger, de boire, et de fumer dans le laboratoire.
3. Les étudiants doivent toujours manipuler debout. Aucun objet ne doit encombrer les paillasses. Les tabourets ou les chaises doivent être rangés sous les paillasses afin de ne pas encombrer les allées.
4. Toute manipulation de produits chimiques présentant un risque doit être réalisée sous une hotte ventilée, avec vitres protectrices.
5. Le pipetage à la bouche est interdit. Utiliser les pro-pipettes.
6. IL est interdit de regarder de près les récipients contenant des liquides en ébullition.

7. Ne pas respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier à son odeur. Reboucher tout flacon immédiatement après usage.
8. Ne jamais prendre de produits solides avec les doigts, utiliser une spatule.
9. Utiliser des verreries résistantes aux hautes températures (verrerie Pyrex) lorsqu'il faut chauffer. Éviter de faire subir des chocs thermiques à la verrerie (ne pas refroidir brutalement un récipient chaud).
10. Les paillasses doivent être nettoyées au cours de la séance et laissées parfaitement propres et sèches en fin de séance.
11. Ecrivez le nom du produit sur le flacon lorsque vous le transvasez un produit dans un flacon différent du flacon de départ.
12. Il est strictement interdit de remettre dans le flacon d'origine un produit que vous auriez prélevé en excès.
13. Il est impératif de se laver soigneusement les mains après manipulation.
14. Il est recommandé de ne jamais jeter dans les éviers de laboratoires, les produits à risque : Verser les solutions dans les flacons de récupération prévus à cet effet.
15. Les vêtements, cartables et sacs doivent être rangés.
16. Ne laisser pas de substance inflammable près d'une source de chaleur.
17. Bien refermer les flacons de produits chimiques : visser correctement les bouchons.



Figure 1 : Quelques Règles de Sécurité lors des Travaux Pratiques au laboratoire de chimie.

3.2.Pictogrammes de sécurité

Tableau I : Pictogrammes de sécurité

	<p>Explosifs: Ces produits peuvent exploser au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de frottements ...</p> <p>Exemple : Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3); Gaz (hydrogène, acétylène, propane, butane) ; Les aérosols de tous genres (même vides) : purificateurs d'air, laques pour cheveux, peintures, vernis.</p>
	<p>Inflammables : Ces produits peuvent s'enflammer, suivant les cas : *au contact d'une flamme ou d'une étincelle, *sous l'effet de la chaleur ou d'un frottement *au contact de l'air (en s'évaporant certains produits dégagent des gaz qui s'enflamment spontanément).</p> <p>Exemple: L'essence, le pétrole ; L'éther, Le méthanol (alcool) ; Le méthane (CH_4)</p>
	<p>Combustibles : Ces produits peuvent provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion s'ils sont en présence de produits inflammables.</p> <p>Exemple : Dioxygène O_2 ; Eau oxygénée H_2O_2, Acide nitrique ; Halogène (Fluor, Chlore, Brome, Iode)</p>
	<p>Gaz sous pression : Certains peuvent exploser sous l'effet de la chaleur : il s'agit des gaz comprimés, des gaz liquéfiés et des gaz dissous. Les gaz liquéfiés réfrigérés peuvent, quant à eux, être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid.</p> <p>Exemple : Gaz en bonbonne (hydrogène, acétylène, propane..); Les aérosols (même vides) sont des bombes en puissance au-dessus de 50°C : purificateurs d'air, laques pour cheveux.</p>
	<p>Corrosifs: ils endommagent les tissus vivants (humains) et s'attaquent à d'autres matières comme les métaux et le bois. Certaines substances qui ne sont pas corrosives à l'état naturel et au sec le deviennent au contact de l'eau ou de l'humidité de la peau ou des muqueuses.</p> <p>Exemple : Déboucheur pour conduites, détartrants ; Acides forts (acide sulfurique) (batteries) ; Bases fortes (soude) ; Nettoyants pour fours, toilettes....etc.</p>
	<p>Dangereux pour la santé : Ces produits rentrent dans une ou plusieurs de ces catégories : * produits cancérogènes * produits mutagènes * produits toxiques pour la reproduction (effets néfastes sur la fonction sexuelle, diminution de la fertilité ou provoquant la mort du fœtus ou des malformations chez l'enfant à naître) ; * produits qui peuvent modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux... * produits qui peuvent entraîner de graves effets sur les poumons et qui peuvent être mortels s'ils pénètrent dans les voies respiratoires. * produits qui peuvent provoquer des allergies respiratoires (asthme, par exemple).</p> <p>Exemple : Le dibrome (Br_2), Arsenic (As), Chloroforme (CHCl_3), Chlorure de Cobalt (CoCl_2).</p>
	<p>Toxiques : Ces produits empoisonnent rapidement, même à faible dose. Ils peuvent provoquer des effets très variés sur l'organisme : nausées, vomissements, maux de tête, perte de connaissance ou d'autres troubles plus importants entraînant la mort. Exemple : Méthanol, alcool à brûler, détachants ; désinfectants (créoline); trichloréthylène ; CCl_4 (tétrachlorure de carbone).</p>
	<p>Dangereux pour l'environnement : Ces produits provoquent des effets néfastes sur les organismes du milieu aquatique (poissons, crustacés, algues, autres plantes aquatiques...).</p> <p>Exemple : Certaines matières actives de pesticides (composés organochlorés : lindane, parathion) et de désherbants ; CFC (chlorofluorocarbone) ; Certains solvants (thiodicrésol) ; Certains composés de métaux lourds (méthanesulfonate de cuivre) ; PCB (polychlorobiphenyls).</p>
	<p>Nocifs/Irritants : Ils ont un ou plusieurs des effets suivants : ils empoisonnent à forte dose ; ils sont irritants pour les yeux, la gorge, le nez ou la peau ; ils peuvent provoquer des allergies cutanées (eczémas) ; ils peuvent provoquer une somnolence ou des vertiges.</p> <p>Exemple : Le Chrome(Cr):eczéma et allergies ; Chloroforme (CHCl_3) : somnolence ou vertige ; eau de Javel ; acide acétique.</p>

3.3 Matériels usuel d'un Laboratoire

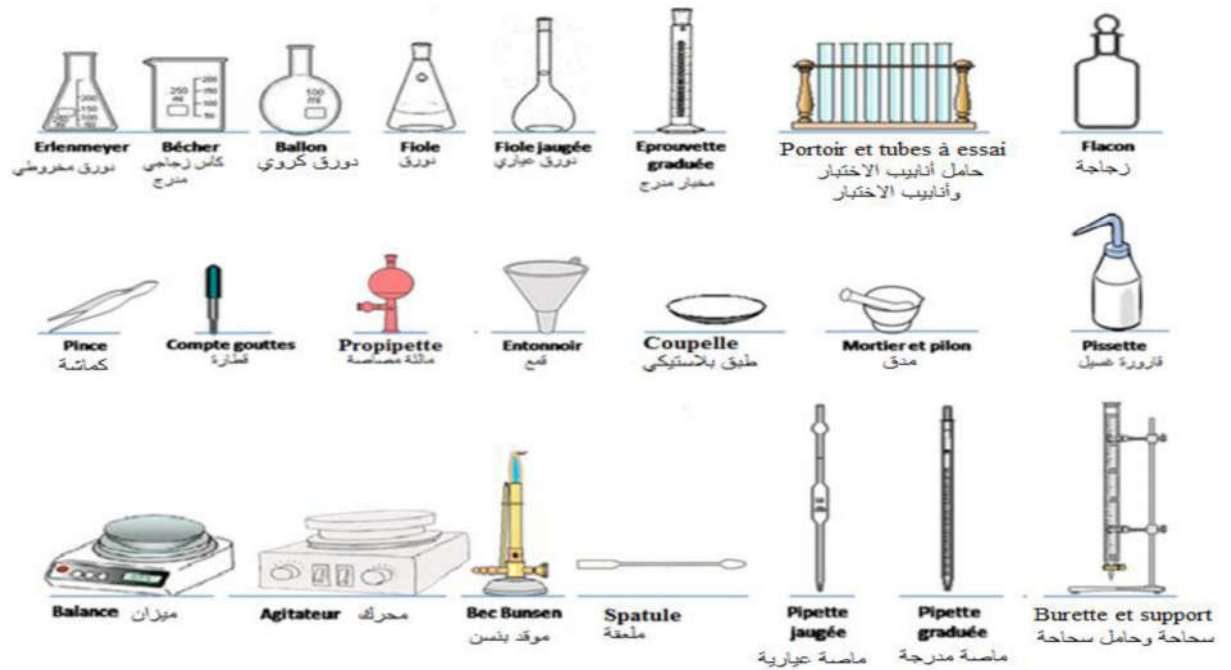


Figure 2 : Matériels du laboratoires

3.4. Les premiers soins aux victimes d'accident

3.4.1. En cas de projection cutanée

* Rincer la peau longuement et abondamment à l'eau claire jusqu'à ce que le produit soit éliminé.

* Attention, ne pas chercher à neutraliser les produits acides ou basiques.

3.4.2. En cas de projection oculaire

* Rincer immédiatement et abondamment à l'eau froide.

* Consulter systématiquement un ophtalmologue.

TP 01

Préparation des solutions

1. Introduction :

Solution : C'est un mélange homogène de deux ou plusieurs corps. Lorsque le solvant est de l'eau, la solution est dite aqueuse

Soluté : C'est la substance ou la matière ou l'espèce chimique dissoute dans un solvant.

Solvant : C'est le liquide dans lequel le soluté est dissout. Le solvant peut être de l'eau distillée, de l'éthanol, ...etc.

Réactif : Lors d'une réaction chimique, un réactif est une espèce chimique présente dans le système réactionnel qui tend à diminuer au cours du temps : les réactifs sont consommés. Les atomes se réarrangent pour former de nouvelles molécules : les produits de cette réaction.

Masse moléculaire : La masse moléculaire est le rapport entre la masse d'une molécule et l'unité de masse des atomes (uma, équivalente à 1/12 de la masse d'un atome de carbone (12)). La masse molaire est équivalente à autant de g qu'il y a d'unités dans la masse moléculaire.

Masse molaire : La masse molaire est la masse d'une mole d'un composé chimique exprimée en grammes par mole (g.mol⁻¹ ou g/mol).

$$n = m / M \quad n : \text{nombre de moles (mol)} \quad m : \text{masse (g)} \quad M : \text{masse molaire (g/mol)}$$

Masse volumique: La masse volumique ("density" en anglais) d'une substance ou solution est sa masse par unité de volume (en unité SI, la densité est exprimée en kg m⁻³ ou g/cm⁻³)

La densité : ("specificgravity" en anglais) est le rapport de la masse volumique d'une substance ou solution à la masse volumique d'un corps pris comme référence, pour les liquides et les solides le corps de référence est l'eau à 4°C, dans le cas des gaz ou des vapeurs le corps de référence est l'air (sans dimension)

Molarité: (M) Nombre de moles d'une espèce chimique par litre de solution.

Molarité analytique: décrit comment une solution a été préparée – donne le nombre total de moles d'un soluté par litre de solution.

Molarité à l'équilibre : donne le nombre de moles d'une espèce particulière ou d'espèces: dans un litre de solution.

Molalité : la quantité de soluté (nombre de moles) contenue dans 1 Kg de solvant.

Normalité : le nombre d'équivalent gramme de soluté par litre de solution. $M = N/x$.

p-Fonction : Les scientifiques expriment fréquemment la concentration d'une espèce X en terme de sa p-fonction, La p-valeur est le logarithme négatif (base 10) de la concentration molaire d'une espèce.

$$pX = -\log [X]$$

Parties par million (ppm) : - utilisé pour des solutions très diluées ou billion: (ppm ou ppb)
 $ppm = mg/kg (10^6)$, $ppb = \mu g/kg (10^9)$

Fraction molaire: (X_i) rapport du nombre de moles d'un composant i avec le nombre total de moles de tous les composants en solution.

$$x_i = \frac{i}{i + j + \dots + n}$$

Pourcentage : (%)

$$\text{Pour – cent masse } \left(\frac{w}{w}\right) = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse solution}} \times 100$$

$$\text{Pour – cent volume } \left(\frac{v}{v}\right) = \frac{\text{volume soluté}}{\text{volumesolution}} \times 100$$

Dilution : C'est un procédé consistant à obtenir une solution finale de concentration inférieure à celle de départ. Diluer une solution aqueuse signifie, lui ajouter de l'eau distillée, pour obtenir une solution moins concentrée. La solution initiale que l'on dilue et appelée **solution mère** ; la solution finale obtenue est appelée dilution (en biochimie) ou solution fille (en chimie).

Diluer 10 fois : une solution aqueuse: c'est ajouter de l'eau à cette solution jusqu'à ce que le volume final soit **10 fois** plus grand que le volume de départ. La concentration est alors divisée par **10**. C'est une dilution au **1/10**. Si on veut un grand volume de dilution, on prend **10 ml** de la solution mère que l'on met dans **la fiole jaugée de 100 ml**, et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Au contraire si c'est pour un petit volume de dilution : **1ml** de la solution mère + **9 ml** d'eau distillée (dans **un tube à essai**).

2. But : préparer des solutions par dissolution d'un solide, par dilution d'une solution mère, et à partir d'un liquide.

3. Partie expérimental :

3.1. Préparation d'une solution de NaCl

3.1.1 Matériels et produits

Balances électroniques, béchers, verre de montre, fiole jaugée, pipette, eau distillée, NaCl.

3.1.2 Mode opératoire :

Prélever à l'aide d'une spatule une masse 0,58g de chlorure de sodium.

Peser en utilisant une balance électronique et une coupelle ou un verre de montre.

- Introduire le solide dans une fiole jaugée de volume $V = 100$ ml.
- Rincer le récipient utilisé et avec une pissette d'eau distillée. L'eau de rinçage doit couler dans la fiole jaugée.
- Remplir la fiole jaugée environ aux $\frac{3}{4}$ avec de l'eau distillée.
- Agiter pour accélérer la dissolution et homogénéiser la solution.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Ajuster au trait de jauge avec une pissette d'eau distillée.
- Boucher et agiter pour homogénéiser. On obtient la **solution 1**.

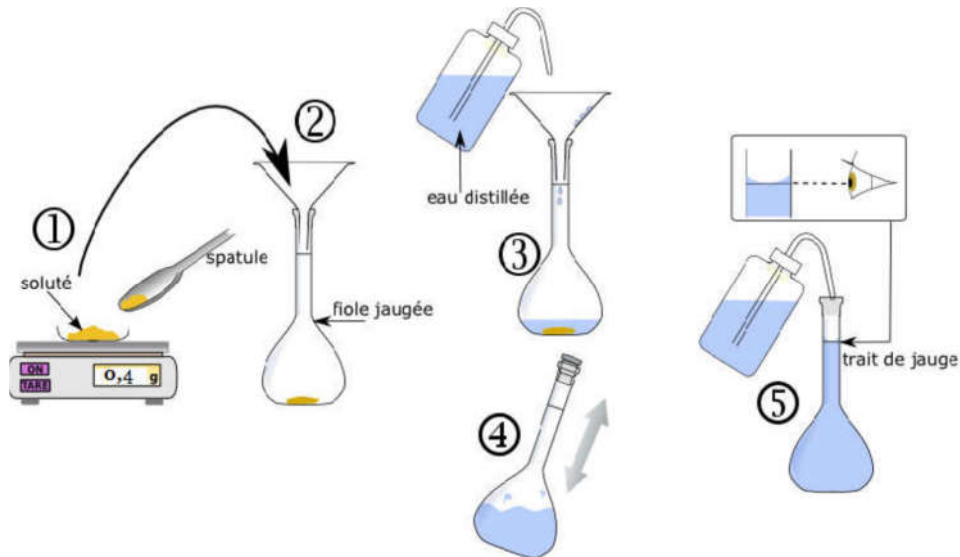


Figure 3: Préparation d'une solution à partir d'un solide

3.1.3 Compte-rendu :

1. Schématiser les opérations nécessaires à la préparation de la **solution 1** en indiquant toute la verrerie utilisée.
2. Calculer le titre massique t_m et la concentration molaire C de la **solution 1**.
3. Indiquer les espèces chimiques présentes dans la **solution 1**.
4. Écrire l'équation simplifiée de la réaction de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

3.2. Préparation d'une solution par dilution d'une solution mère

3.2.1 Matériels et produits :

Flie jaugée, bécher, pipette, pissette ; eau distillée, solution mère (solution 1).

3.2.2 Mode opératoire :

On dispose d'une solution mère de chlorure de sodium de concentration C_M .

On souhaite préparer par dilution, un volume $V_F = 100$ ml d'une solution fille de concentration $C_F = C_M/10$, appelée **solution 2**.

Quel volume V_M de solution mère faut-il prélever ?

Effectuer la préparation de la **solution 2**.

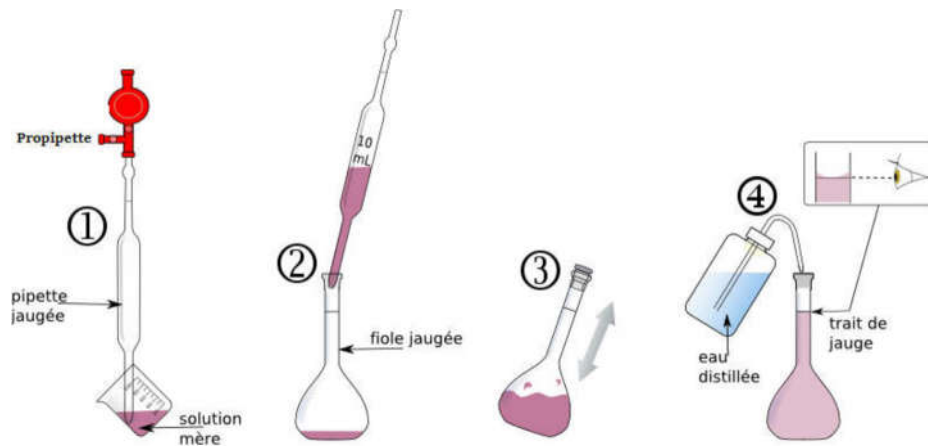


Figure 4 : Dilution d'une solution

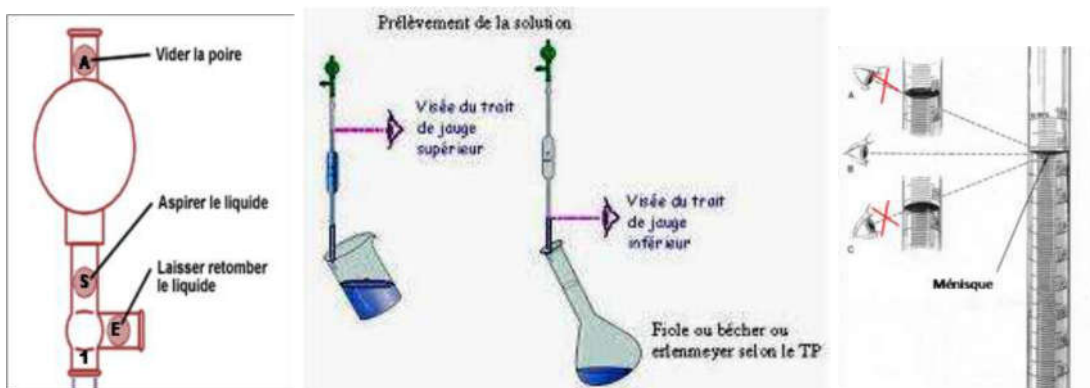


Figure 5 : Mode d'emploi de la pipette et la lecture correcte

3.2.3 Compte-rendu :

1. Schématiser les opérations nécessaires à la préparation de la **solution 2** en indiquant toute la verrerie utilisée.
2. Déterminer la valeur du titre massique et la concentration C_F de la **solution 2**.

3.3. Préparation d'une solution de HCl

3.3.1 Matériels et produits :

Fiole jaugée, pipette, pissette, eau distillée, HCl.

3.3.2 Mode opératoire :

Pour préparer 100 ml d'une solution de HCl à 0.1N ($t= 37\%$, $d=1,17$) on suit les étapes suivantes :

- Calculer le volume V_0 d'acide à prélever :
$$V_0 = \frac{M \times C \times V}{t \times d}$$

- Rincer un bécher avec un peu d'acide concentré.

- Verser dans ce bécher un volume d'acide concentré légèrement supérieur au double de celui calculé.

- Rincer un autre bécher avec de l'eau distillée.

- Mettre environ $\frac{V}{2}$ ml d'eau distillée dans ce bécher.

- Rincer une pipette avec l'acide concentré.

- Ajouter V_0 ml d'acide concentré prélevé à l'aide de la pipette muni d'un dispositif d'aspiration.

- Mélanger avec un agitateur en verre. Puis le rincer à l'eau distillée au-dessus du bécher.

- Laisser refroidir (la dilution peut produire un échauffement important lorsque la concentration est élevée).

- Verser le contenu du bécher dans une fiole jaugée adaptée. Rincer à plusieurs reprises le bécher avec de l'eau distillée et ajouter l'eau de rinçage dans la fiole.

- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- Fermer la fiole avec un bouchon. Agiter la solution pour l'homogénéiser.

- Verser le contenu de la fiole dans un flacon de stockage.
- Noter sur le flacon : le nom de la solution, sa concentration, sa date de fabrication et un pictogramme de risques.

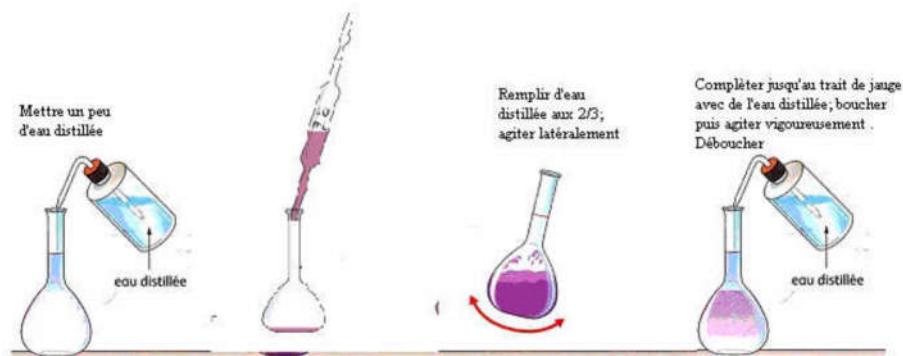


Figure 6 : Préparation d'une solution de HCl

3.3.3 Compte-rendu :

1. Schématiser les opérations nécessaires à la préparation de la **solution de HCl** en indiquant toute la verrerie utilisée.
2. Déterminer la valeur du volume de HCl, V_0 nécessaire pour la préparation de cette solution (**solution de HCl**).

4. Conclusion générale

TP 02

Dosage acido-basique

1. Introduction :

Le dosage acido-basique est utilisé afin de déterminer la concentration inconnue d'une solution composée d'un acide ou d'une base, ou d'un mélange. Si la solution de titre inconnu est un acide, on verse une base de façon à neutraliser l'acide, l'intérêt étant de déterminer précisément la quantité de base ajoutée pour neutraliser l'acide. Il existe deux méthodes :

- L'utilisation d'un indicateur coloré (volumétrie colorimétrique non-instrumentale),
- Le tracé de la courbe qui donne le pH en fonction du volume de base ajouté (volumétrie instrumentale).

* **Force des acides et des bases** : Un acide fort est un acide qui se dissocie complètement en ions positifs et négatifs, comme l'acide chlorhydrique. Une base forte se dissocie complètement en ions positifs et négatifs, comme la soude. Au contraire, la plupart des acides et des bases se dissocient très peu en solution aqueuse. Prenons par exemple l'acide acétique (CH_3COOH) et l'ammoniaque (NH_3).

* **Définition du pH** : On définit (Sørensen, 1909) le pH comme étant le cologarithme décimal de l'activité des protons.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$$

C : est la concentration dans l'état de référence $C^\circ = 1 \text{ mol/l}$

Dans les conditions de dilution telles que les interactions ioniques sont négligeable (solution idéale), $\gamma_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \approx 1$, et la molarité de H_3O^+ est faible (inférieure à 1M) nous prendrons :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Pour l'eau pure $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e}$ soit $\text{pH} = 7$ $\text{pK}_e = 14$. La solution est neutre.

Si $\text{pH} < 7,0$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$: la solution est acide.

Si $\text{pH} > 7,0$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$: la solution est basique.

D'après l'expression de pK_e , on constate que le pH de l'eau pure (point de neutralité) décroît lorsque la température augmente.

1.1. Exploitation d'un titrage :

Comme toujours, pour étudier une réaction acido-basique et en tirer des informations on doit passer par le tableau d'avancement de la transformation : On désire doser l'espèce A (espèce titrée) par l'espèce titrante B :

Tableau II : Avancement de la réaction

Equation de la réaction		$a\text{A}_{(\text{aq})} + b\text{B}_{(\text{aq})} = c\text{C}_{(\text{aq})} + d\text{D}_{(\text{aq})}$			
Etat	Avancement(mol)	n_A	n_B	n_C	n_D
Initial	0	n_{0A}	n_{0B}	0	0
En cours	X	$n_{0A} - a_x$	$n_{0B} - b_x$	c_x	d_x
A l'équivalence	X_E	$n_{0A} - a_{X_E}$	$n_{0B} - b_{X_E}$	c_{X_E}	d_{X_E}

On rappelle qu'à l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés : leur quantité de matière est donc nulle. On a donc : $n_{0A} - a_{X_E} = 0 = n_{0B} - b_{X_E}$ donc $X_E = n_{0A}/a = n_{0B}/b$

Et comme on cherche la concentration de A : $c_A = \frac{a}{b} \left(\frac{C_B \cdot V_{EB}}{V_A} \right)$

1.2.Plusieurs types de réaction de titrage

a. 1^{er} cas : on veut titrer un acide complètement dissociée dans l'eau :

Alors la réaction : $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est totale et l'espèce acide réellement présente est $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.

On utilisera donc une solution d'hydroxyde de sodium comme solution titrante.

L'équation du dosage sera : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Cette réaction est bien totale ($K = 10^{14}$)

b. 2^{ème} cas : on veut titrer un acide dont la dissociation est limitée dans l'eau :

Comme la réaction $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est limitée alors il subsiste dans la solution les espèces : $\text{HA}_{(\text{aq})}$; $\text{A}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.

Lorsque l'on titre cette solution, on considère que la seule espèce acide présente est $\text{HA}_{(\text{aq})}$ et donc la concentration de la solution sera la concentration de soluté apporté.

On utilisera aussi une solution d'hydroxyde de sodium comme solution titrante. L'équation du dosage sera : $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Cette réaction est la plupart du temps totale car

$$K = \frac{[\text{A}^-_{\text{aq}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}] * [\text{OH}^-_{\text{aq}}]} = \frac{[\text{A}^-_{\text{aq}}] * [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}] * K_e} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{14} * K_A$$

Même avec un K_A de 10^{-10} , K a une valeur de 10^4 synonyme de réaction totale.

c. 3^{ème} cas : on veut titrer une base complètement dissociée dans l'eau :

On raisonnera comme pour l'acide totalement dissocié dans l'eau, on considèrera que la base dosée est $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ et on utilisera une solution d'acide chlorhydrique pour effectuer ce dosage.

d. 4^{ème} cas : on veut titrer une base dont la dissociation est limitée dans l'eau :

Comme pour l'acide dont la dissociation est limitée, on va utiliser une solution d'acide chlorhydrique comme solution titrante en considérant que la seule base présente est $\text{A}^-_{(\text{aq})}$.

- **Expression du pH au cours du titrage** : il est possible de déterminer de façon approchée l'expression analytique de $\text{pH} = f(V_b)$ ou V_b désigne le volume de base (titrant) ajouté.

- **Titration acide fort / base forte**

- ❖ **$V_b = 0$** : le bêcher contient un acide fort

$$\text{pH} = -\log C_a$$

❖ $0 < V_b < V_{b,eq}$:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b} \right) = -\log \left(\frac{c_b (V_{b,eq} - V_b)}{V_a + V_b} \right)$$

En utilisant la relation en équivalence. Il s'agit d'une courbe dont la pente est croissante.

❖ $V_b = V_{b,eq}$: la solution équivalente ne contient que de l'eau, l'équilibre de contrôle est la réaction d'autoprotolyse qui conduit à $[H_3O^+] = [OH^-]$. Le pH vaut donc :

$$pH = 7$$

❖ $V_b > V_{b,eq}$: la base ajoutée est en excès dans le milieu et impose le Ph. Ainsi :

$$pH = 14 + \log \left(\frac{c_b (V_b - V_{b,eq})}{V_a + V_b} \right)$$

Il s'agit dans ce cas d'une courbe de pente décroissante.

Remarquons que la pente étant croissante avant l'équivalence et décroissante après, elle est par conséquent maximale à l'équivalence. Il s'agit donc d'un bon critère pour repérer expérimentalement la position de l'équivalence. Par ailleurs, notons que la valeur de $pH = 7$ au point équivalent est caractéristique d'un titrage acide fort/base forte.

- Titrage acide faible / base forte

❖ $V_b = 0$: la solution est un acide faible. En le supposant peu dissocié il vient

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$$

❖ $0 < V_b < V_{b,eq}$: la solution contient un mélange AH/A⁻ (mélange acide/base conjuguée).

Le pH s'exprime par :

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Exprimons chacune des concentrations:

$$[AH] = \left(\frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b} \right) = \left(\frac{c_b (V_{b,eq} - V_b)}{V_a + V_b} \right) \quad \text{et} \quad [A^-] = \left(\frac{c_b V_b}{V_a + V_b} \right)$$

Ainsi :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{V_b}{V_{b,\text{eq}} - V_b}$$

❖ $V_b = V_{b,\text{eq}}$: le b cher contient la base A- à la concentration:

$$c' = c_a \frac{V_a}{V_a - V_{b,\text{eq}}}$$

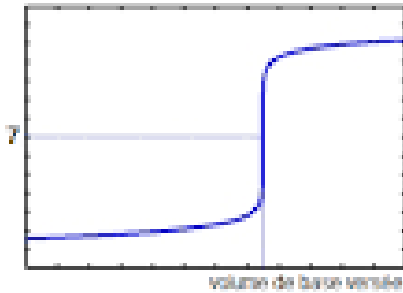
En supposant la base peu protonée, il vient :

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{P}k_b - \log C') \text{ d'où pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{P}k_b - \log C')$$

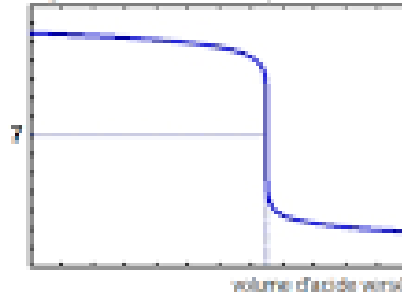
❖ $V_b > V_{b,\text{eq}}$: le pH est imposé par la base forte en excès (en réalité la solution est un mélange base forte/ base faible):

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{c_b (V_b - V_{b,\text{eq}})}{V_a + V_b} \right)$$

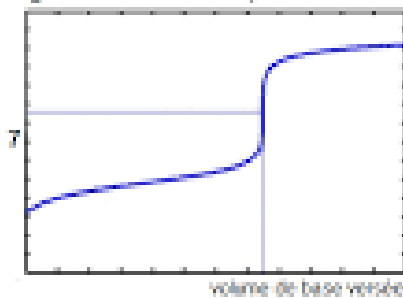
Titrage d'un acide fort par une base forte



Titrage d'une base forte par un acide fort



Titrage d'un acide faible par une base forte



Titrage d'une base faible par un acide fort

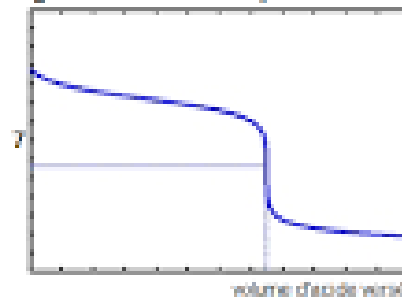


Figure 7 : $\text{pH} = f(V_b)$

2. But du TP

L'objectif de cette manipulation est de savoir réaliser un dosage acido-basique simple. Il y sera effectué la détermination par dosage de la normalité, la molarité et la concentration pondérale d'une solution de NaOH inconnue. La réalisation de cette expérience nécessite la maîtrise de calcul en volumétrie.

3. Principe

Le titrage (dosage) acido-basique est une méthode volumétrique pour la détermination de la normalité inconnue de la base en utilisant la normalité connue de l'acide et inversement.

Un dosage acidobasique peut être suivi par :

- pH-métrie : on suit l'évolution du pH au cours de la réaction.
- Colorimétrie : on utilise un indicateur coloré.

Un indicateur coloré est un réactif dont la couleur dépend du milieu (ou le pH). Il peut être utilisé pour repérer la fin d'un dosage si l'équivalence est atteinte dans sa zone de virage.

Exemples d'indicateurs colorés :

Tableau III : Quelques indicateurs colorés

Indicateur	Milieu acide	Zone de virage	Milieu basique
Phénol phtaléine	Incolore	8,2 - 10	Rose
Bleu de bromothymol	Jaune	6 - 7,6	Bleu
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Rouge de méthyle	Rouge	4,08 - 6	Jaune

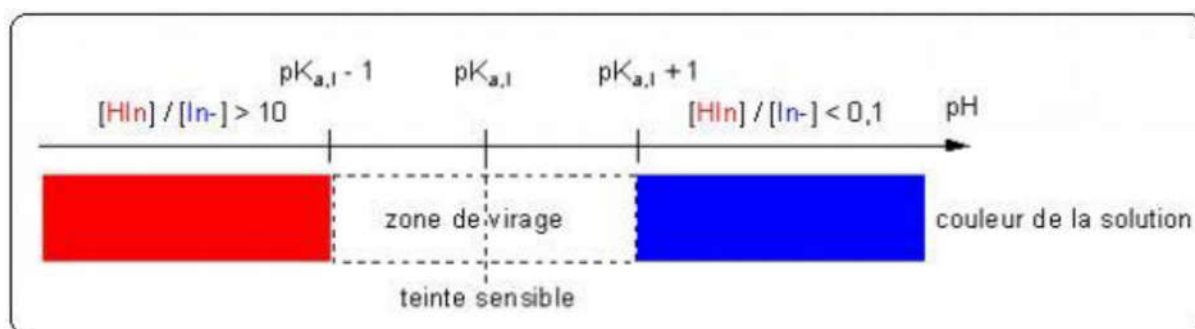


Figure 8 : Couleur de la solution d'indicateur en fonction du Ph

4. Partie expérimental :

4.1. Dosage d'une base forte par un acide fort (NaOH, HCl)

4.1.1 Matériels et produits utilisés

Erlenmeyer, burette, pipette, eau distillée, HCl (0.1M), NaOH, phénolphtaléine.

4.1.2 Mode opératoire

1. Avec une pipette propre bien rincée avec la solution NaOH préparée, prendre 10 ml de NaOH et verser la dans un erlenmeyer bien propre.
2. Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré (phénolphtaléine).
3. Rincer puis remplir la burette avec la solution d'acide chlorhydrique (HCl) préparée.
4. Poser l'erlenmeyer sur une feuille blanche au-dessous de la burette.
5. Commencer le titrage en ouvrant le robinet de la burette doucement, tout en agitant la solution de NaOH au moyen de mouvements circulaires.
6. Titrer le NaOH jusqu'au point d'équivalence (fermeture du robinet). La solution devient transparente (auparavant elle était rose).
7. Noter le volume d'HCl versé.
8. Refaire le titrage 2 autres fois. La différence entre deux valeurs successives de HCl ne doit pas dépasser 0,05ml.

4.1.3. Compte rendu

1. Ecrire la réaction chimique qui se produit lors de ce titrage ?
2. Calculer la normalité, la molarité de NaOH ?
3. Définir les indicateurs colorés. Peut-on utiliser un autre indicateur pour cette réaction?
4. Pourquoi avoir arrêté le titrage à la disparition de la couleur rose?

4.2. Dosage d'un acide faible par une base forte (CH₃COOH, NaOH)

4.2.1. Matériels et produits utilisés

Erlenmeyer, burette, pipette, eau distillée, CH₃COOH, NaOH (0.1M), phénolphtaléine.

4.2.2. Mode opératoire

1. Avec une pipette propre bien rincée avec la solution CH_3COOH préparée, prendre 10 ml de CH_3COOH et verser la dans un erlenmeyer bien propre.
2. Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré (phénolphthaléine).
3. Rincer puis remplir la burette avec la solution d'acide chlorhydrique (NaOH) préparée.
4. Poser l'erlenmeyer sur une feuille blanche au-dessous de la burette.
5. Commencer le titrage en ouvrant le robinet de la burette doucement, tout en agitant la solution de CH_3COOH au moyen de mouvements circulaires.
6. Titrer le CH_3COOH jusqu'au point d'équivalence (fermeture du robinet). La solution devient rose (auparavant elle était transparente).
7. Noter le volume de NaOH versé.
8. Refaire le titrage 2 autres fois. La différence entre deux valeurs successives de NaOH ne doit pas dépasser 0,05ml.

4.2.3. Compte rendu

1. Ecrire la réaction chimique qui se produit lors de ce titrage.
2. Calculer la normalité, la molarité de CH_3COOH .
3. Schématiser les opérations nécessaires au dosage en indiquant toute la verrerie utilisée.
4. Pourquoi avoir arrêté le titrage à l'apparition de la couleur rose?

4.3. Double titrage (Na_2CO_3 , HCl)

Le carbonate de sodium peut être titré par un acide fort comme HCl . La courbe d'évolution du pH en fonction de l'ajout d'acide montre deux points d'équivalence correspondant à l'ajout du même nombre de mole d'acide, et du double. La phénolphthaléine et le méthyle orange peuvent être successivement utilisés pour le premier et le second point d'équivalence.

4.3.1. Matériels et produits utilisés

Erlenmeyer, burette, pipette, eau distillée, Na_2CO_3 , HCl (0.1M), phénolphthaléine, méthyle orange.

4.3.2. Mode opératoire

- Prélever 10 ml de la solution "inconnue" et l'introduire dans un erlenmeyer de 100 ml.
- Ajouter 3 à 4 gouttes de phénolphtaléine
- Ajouter à la burette une solution HCl 0.1 mole/litre jusqu'à décoloration (1ère équivalence)
- Ajouter 3 à 4 gouttes de méthyle orange
- Ajouter encore HCl 0.1 mole/litre jusqu'au début du changement de coloration (jaune -> orange), correspondant à la 2ème équivalence.

4.3.3. Compte rendu

1. Ecrire les réactions chimiques qui se produisent lors de ce titrage.
2. Déterminer la concentration de la solution initiale de carbonate de sodium.

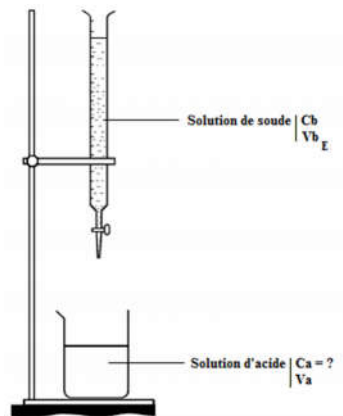


Figure 9 : Titrage Acido- Basique

5. Conclusion

TP 03

Dosage de l'acidité totale d'un vinaigre

1. Introduction

Un vinaigre est essentiellement une solution aqueuse d'acide éthanoïque (ou acétique). Les concentrations commerciales sont exprimées en degrés. Le degré d'un vinaigre s'exprime par la masse, en grammes, d'acide éthanoïque pur contenu dans 100 g de vinaigre.

2. But de TP

Déterminer le degré d'acidité d'un vinaigre commercial par titrage en présence d'un indicateur coloré convenablement choisis.

3. Principe

- A l'équivalence $C_A \times V_A = C_B \times V_E$ (où C_A est la concentration de la solution A)
- Le degré d'acidité D° du vinaigre s'exprime par la masse, en grammes, d'acide éthanoïque pur contenu dans 100g de vinaigre.

4. Matériels utilisés

Erlenmeyer, burette, pipette, eau distillée, vinaigre, NaOH (0.025M), phénolphtaléine.

5. Mode opératoire

- Prélever $V_A=10$ ml de la solution A (vinaigre dilué à 10%) à l'aide d'une pipette.
- Ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine.
- Remplir la burette de solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,025$ mol/L. Ajuster le niveau du liquide au niveau zéro de la burette.
- Placer, alors, l'erenmeyer sous la burette.
- Agiter afin d'homogénéiser le mélange vinaigre + phénolphtaléine.
- Verser à la burette, goutte à goutte, de l'hydroxyde de sodium dans l'erenmeyer jusqu'au virage au rose persistant.

- Indiquer la valeur du volume d'hydroxyde de sodium V_E correspondant à la zone de virage au rose persistant.

6. Compte rendu

1. Ecrire la réaction du dosage de l'acide éthanoïque.
2. Calculer la concentration molaire apportée C_A en acide acétique dans la solution diluée A.
3. En déduire la concentration molaire apportée C_0 en acide acétique dans le vinaigre utilisé.
4. Sachant que la masse molaire moléculaire de l'acide acétique est $M_a = 2(C) + 2(O) + 4(H)$, calculer la masse d'acide acétique contenue dans 100 mL de vinaigre.
5. En déduire le degré du vinaigre, sachant que la masse volumique du vinaigre est voisine de $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
6. Comparer le résultat obtenu du degré d'acidité avec celui écrit sur l'étiquette du vinaigre utilisé.

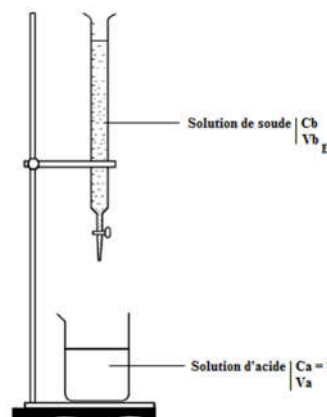


Figure 10 : Dosage du vinaigre

7. Conclusion

TP 04

Oxydo - réduction

Dosage de $FeSO_4$ par $KMnO_4$

1. Introduction

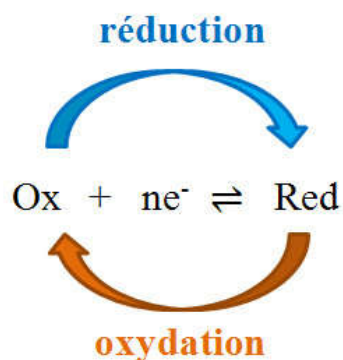
Oxydant : est une espèce chimique capable de capter des électrons.

Réducteur : est une espèce chimique capable de céder des électrons.

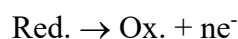
Oxydation : est une réaction au cours de laquelle des électrons sont perdus.

Réduction : est une réaction au cours de laquelle des électrons sont gagnés.

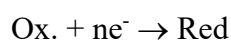
Couple redox : est formé des espèces dites conjuguées Ox (Oxydant) et Red (Réducteur) reliées par la demi-équation d'oxydoréduction.



Une réaction d'oxydation est une réaction correspondant à une perte d'électrons. L'élément réducteur (Red) fait une réaction d'oxydation en libérant un ou plusieurs électrons.



Une réaction de réduction correspond au phénomène inverse. L'élément oxydant (Ox) capte l'électron du réducteur.



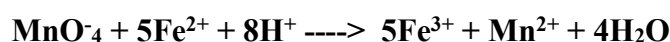
Lors de la réaction entre plusieurs couples Redox, l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé oxyde le réducteur du couple de potentiel le plus faible.

2. But du TP

Il s'agit de déterminer la normalité d'une solution (FeSO₄), à l'aide d'une solution de Permanganate de Potassium (KMnO₄) préparée au laboratoire.

3. Principe

Le dosage consiste à déterminer la normalité d'une solution réductrice connaissant celle de la solution oxydante. On se propose d'étudier l'oxydation de l'ion Fe²⁺ par l'ion permanganate MnO₄⁻ en milieu acide.



Ce dosage est appelé **manganimétrie**. Les propriétés oxydantes de l'ion permanganate sont à l'origine de la manganimétrie. La forme oxydante MnO₄⁻ est violette, la forme réductrice Mn²⁺ est incolore, ce qui permet de déterminer le point équivalent sans utiliser d'indicateurs colorés.

Les ions H⁺ sont mis en excès. On utilise de l'acide sulfurique H₂SO₄. L'excès d'acide sulfurique permet d'éviter la réaction en milieu neutre.

A l'équivalence les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques, ainsi :

$$(n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{initial}} = 5 (n_{\text{MnO}_4^-})_{\text{ajouté}}$$

D'où

$$C_0V_0 = 5 C_1V_1$$

En notant V_{eq} le volume de solution titrante versé à l'équivalence. L'équilibre chimique est rapidement réalisé en chaque point de titrage. Il est possible d'exprimer le potentiel de l'électrode de platine en utilisant indifféremment le couple (Fe³⁺/Fe²⁺) ou bien le couple (MnO₄⁻/Mn²⁺). Le potentiel de l'électrode de platine s'exprime en fonction du volume de permanganate ajouté.

- ❖ $V = 0$: de même que précédemment le potentiel n'est pas défini mais une mesure est effectuée par le voltmètre (présence d'ions Fe^{3+} en très faible quantité).
- ❖ $0 < V < V_{eq}$: il est plus facile d'exprimer le potentiel en utilisant le couple en excès Fe^{3+}/Fe^{2+} . Ainsi :

$$E_{pt} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{5c_1V}{c_0V_0 - 5c_1V} \right)$$

$$E_{pt} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{5c_1V}{5c_1V_{eq} - 5c_1V} \right) = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{V}{V_{eq} - V} \right)$$

- ❖ $V_{eq} < V$: il est alors plus simple d'utiliser le couple MnO_4^-/Mn^{2+} (couple en excès).

En supposant un $pH = 0$, il vient :

$$E_{pt} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{c_1(V - V_{eq})}{c_1V_{eq}} \right) = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{V - V_{eq}}{V_{eq}} \right)$$

Les points particuliers sont les suivants:

$$E_{pt} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

A la demi équivalence et :

$$E_{pt} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$$

À la double équivalence. Le calcul du potentiel E_{eq} au point équivalent passe par l'utilisation des deux couples engagés. Ecrivons l'expression du potentiel E_{eq} en utilisant chacun des deux couples oxydant-réducteur :

$$E_{eq} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \right)$$

Et :

$$E_{eq} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]_{eq}}{[Mn^{2+}]_{eq}} \right)$$

A pH= 0 la deuxième relation est multipliée par le nombre d'électrons échangés (=5) puis ajoutée à la première. Ainsi il vient :

$$6 E_{eq} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5 E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq} [MnO_4^-]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq} [Mn^{2+}]_{eq}} \right)$$

Or à l'équivalence $[Fe^{3+}]_{eq} = 5[Mn^{2+}]_{eq}$ et $[Fe^{2+}]_{eq} = 5[MnO_4^-]_{eq}$

$$E_{eq} = 1/6(E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5 E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}})$$

L'allure de $E_{pt} = f(V)$ est dissymétrie au voisinage du point d'équivalence (ceci est dû à la stoechiométrie de la réaction : 5 d'équivalent d'ions Fe^{2+} pour un équivalent d'ions MnO_4^-). Une détermination du volume équivalent par une méthode type méthode des tangentes n'est pas applicable.

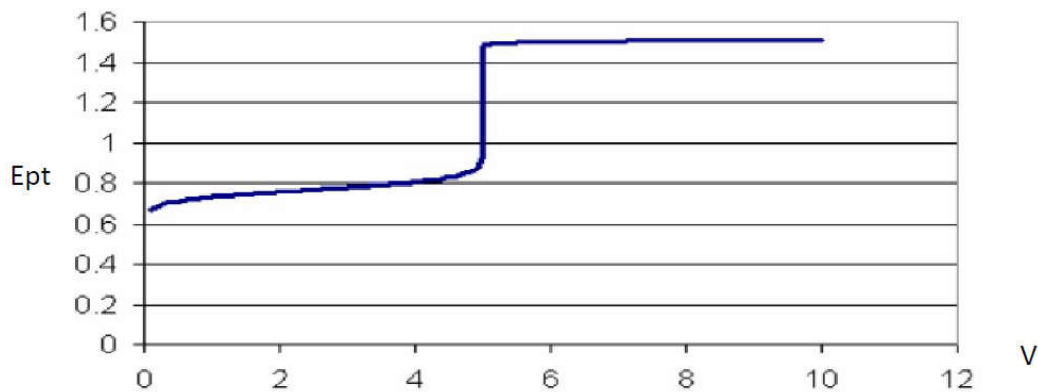
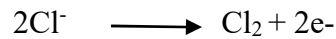


Figure 11 : $E_{pt} = f(V)$

Remarques :

1- l'acide sulfurique doit être en grand excès. Si l'acide sulfurique en quantité insuffisante, il se forme des oxydes de manganèse qui colorent la solution en brun et la fin de la réaction est difficile à percevoir.

2- on ne peut pas utiliser l'acide chlorhydrique (sauf avec des solutions très étendues), car l'ion Cl^- , étant réducteur, peut réagir sur le permanganate avec dégagement de chlore :



De même l'acide nitrique est à éviter, car il peut agir comme oxydant concurremment avec le permanganate.

4. Matériels et produits utilisés

Erlenmeyer, burette, pipette, eau distillée, H_2SO_4 , KMnO_4 , FeSO_4 .

5. Mode opératoire

1. Prélever dans un erlenmeyer 10 ml de FeSO_4 de normalité inconnue N, ajouter environ 5ml de H_2SO_4 à 2N.
2. Remplir la burette de la solution oxydante de KMnO_4 de normalité 0,1N.
3. Laisser couler goutte à goutte la solution oxydante de KMnO_4 avec agitation. La première goutte de la solution de KMnO_4 en excès c'est-à-dire qui n'est plus réduite, colore la solution contenue dans l'erlenmeyer en rose persistant.
4. Effectuer 3 essais de dosage.

6. Compte rendu

1. Indiquer sur le schéma les solutions utilisées.
2. Calculer la normalité de (FeSO_4) et en déduire sa concentration.
3. Préciser les couples redox présents. Ecrire les demi-équations.
4. Expliquer l'ajout de H_2SO_4
5. L' HCl ou l'acide HNO_3 à la place de l' H_2SO_4 ne conviennent pas à cette réaction. Expliquer.

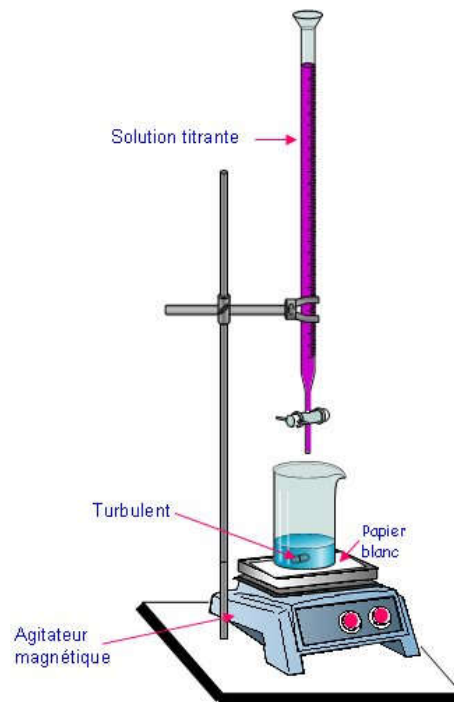


Figure 12 : Titrage Oxydo- Réduction

7. Conclusion

TP 05

Détermination de la solubilité d'un sel

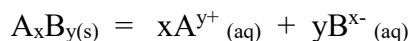
1. Introduction

La solubilité est la dissolution d'un solide ionique dans l'eau. En effet lorsqu'un solide ionique de type A_nB_m est dissout dans l'eau, il ya formation d'ions hydratés. La dissolution atteint une limite (appelée saturation) lorsqu'on obtient un équilibre. Cet équilibre correspond à l'égalité des vitesses de dissolution et de précipitation.

1.1. Equilibre de dissolution des solides ioniques :

Les équilibres de précipitation de solides ioniques sont des équilibres chimiques hétérogènes, dans les quels coexistent une phase solide et une phase liquide.

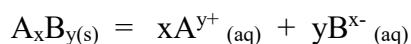
- Produit de solubilité – Réaction de dissolution



$K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$ sans unité et ne dépend que de la température.

Pour les espèces peu solubles, K_s est petit et pK_s est grand.

- Relation entre la solubilité et le produit de solubilité



t=0 C 0 0

C - S x.S y.S

$$K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = (y.S)^x \cdot (y.S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y} \Rightarrow S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

1.2. Condition de précipitation :

Pour un sel peu soluble : A_xB_y on a trois cas :

- Cas où la solution n'est pas saturée : $[A_{y+}]_x [B_{x-}]_y < K_s$: le sel ne précipite pas
- Cas où la solution est saturée : $[A_{y+}]_x [B_{x-}]_y = K_s$: équilibre entre formation du sel et sa dissolution
- Cas où la solution sursaturée: $[A_{y+}]_x [B_{x-}]_y > K_s$: le sel précipite

2. But du TP

Il s'agit de déterminer la solubilité d'un sel (NaCl).

3. Principe

Pour une quantité d'eau (mesurée avec une éprouvette graduée) contenue dans un bécher, on ajoute progressivement du sel par quantité. On diminue alors les quantités de sel ajouté jusqu'à ce que le sel ne se dissolve plus (saturation). On en déduit ainsi la limite de solubilité du sel à température ambiante.

4. Matériels et produits utilisés

Erlenmeyer, éprouvette, balance, verre de montre, agitateur magnétique, eau distillée, NaCl.

5. Mode opératoire

- 1- Mesurer 10 ml d'eau dans une éprouvette graduée et verser ce volume d'eau dans un erlenmeyer.
- 2- Peser 5g de NaCl, l'ajouter en petite quantité dans les 10 ml, toute en agitant jusqu'à l'apparition d'un précipité. On obtient une **solution 1** saturée.

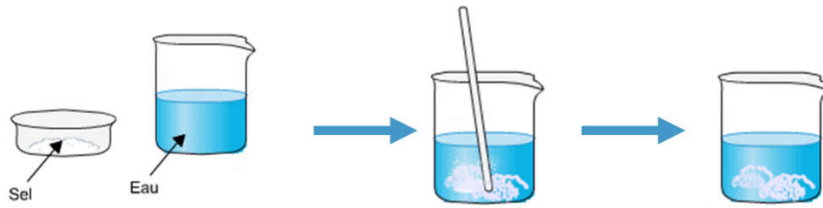


Figure 13 : précipitation de NaCl

6. Compte rendu

- 1- Calculer la masse de saturation
- 2- Calculer la molarité, la molalité de la **solution 1**
- 3- En déduire la solubilité de NaCl dans l'eau à température ambiante.
- 4- Comparer les constantes avec celles de la littérature.

7. Conclusion

TP 06

Solubilité

Dosage des ions chlorures

1. Introduction

Il est bien connu que les chlorures ont des effets sur l'organisme. Le chlorure de sodium est responsable de certains problèmes rénaux, du cancer du col de l'utérus mais, le plus connu est l'hypertension.

Les titrages par précipitation, basé sur la formation de composés de solubilité limitée, constituent une des plus anciennes techniques analytiques (milieu XIXe siècle). Les halogénures Cl^- , Br^- , I^- , excepté les fluorures, les cyanures CN^- , les thiocyanates SCN^- et quelques acides organiques forment des composés insolubles avec les ions Ag^+ . Ces composés pourront donc être dosés dans une solution par formation d'un précipité avec l'ion argent. Les méthodes de titrages basées sur le nitrate d'argent sont parfois appelées méthodes argentimétriques.

Parmi les titrages par précipitation les plus courants, l'argentimétrie occupe une place de choix. Ceci est dû au fait que le produit de solubilité des (pseudo) halogénures d'argent est petit.

AgCl ($K_s = 1,82 \cdot 10^{-10}$); AgBr ($K_s = 5,0 \cdot 10^{-13}$); AgI ($K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$); AgSCN ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$); AgCN ($K_s = 2,2 \cdot 10^{-16}$).

Trois approches distinctes existent: le titrage selon Mohr, le titrage selon Volhard et le titrage selon Fajans.

2. But du TP

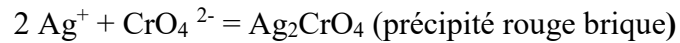
Il s'agit de doser les ions chlorures (Cl^-) contenues dans une eau minérale et dans l'eau de robinet à l'aide d'une solution de Ag^+ par formation d'un sel peu soluble.

3. Principe

Le titrage selon Mohr permet de quantifier les halogénures et les pseudo halogénures en solution.

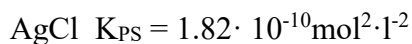
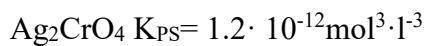
Il s'agit de dosages par précipitation différentielle en milieu neutre

Le chromate de sodium sert d'indicateur de fin de réaction pour le dosage des chlorures, bromures et cyanures car il réagit avec Ag^+ pour former un précipité rouge brique de chromate d'argent (Ag_2CrO_4) au point d'équivalence.



IMPORTANT Tant que les ions chlorures restent en solution, la concentration des ions argent est trop faible pour que le chromate d'argent précipite. Lorsque tous les ions chlorures sont consommés, la concentration en ions argent augmente rapidement, ce qui permet la précipitation du chromate

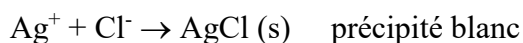
Comme indicateur de fin de titrage, on utilise le chromate (CrO_4^{2-}) qui forme un composé rouge peu soluble Ag_2CrO_4 (chromate d'argent).



On se propose dans ce qui suit de doser les ions chlorures par la méthode de Mohr, à l'aide d'une solution de AgNO_3 de concentration connue.

Les nitrates sont totalement solubles, le sel AgNO_3 se dissocie alors totalement pour donner Ag^+ et NO_3^- . L'ion Ag^+ s'associe avec Cl^- pour précipiter sous la forme du sel AgCl . La présence de CrO_4^{2-} n'est repérable qu'après consommation totale des chlorures. A ce moment, une quantité supplémentaire de Ag^+ versé, conduit à la précipitation du sel Ag_2CrO_4 caractérisé par sa couleur.

On peut alors écrire les deux équations successives :



➤ **Expression de $pAg = f(V)$:**

$$pAg = -\log [Ag^+] = f(V)$$

L'évolution de pAg en fonction de volume ajouté ($pAg = f(V)$) est accessible expérimentalement :

- ❖ **$V = 0$** : en toute rigueur pAg n'est pas défini, mais dès la première goutte versée le précipité apparait. Lors de l'apparition du précipité $Ks = [Ag^+] [Cl^-]$
- ❖ **$0 < V < V_{eq}$** : il y a un excès d'ions de chlorure coexistant avec le précipité $AgCl(s)$. le produit de solubilité est vérifié, $Ks = [Ag^+] [Cl^-]$

$$[Cl^-] = (C_0V_0 - C_1V) / (V_0 + V) = [C_1(V_{eq} - V)] / (V_0 + V)$$

Ainsi :

$$pAg = pKs + \log [C_1(V_{eq} - V)] / (V_0 + V)$$

- ❖ **$V = V_{eq}$** : la solution équivalente n'est formée que du précipité $AgCl(s)$ engagé dans l'équilibre de solubilité :

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \varepsilon = \sqrt{Ks}$$

- ❖ **$V > V_{eq}$** : les ions Ag^+ sont versés en excès (en négligeant la très faible dissociation du précipité), ainsi :

$$[Ag^+] = (C_1(V - V_{eq})) / (V_0 + V)$$

$$pAg = -\log(C_1(V - V_{eq})) / (V_0 + V)$$

➤ **Propriétés des précipités et des réactifs de précipitation**

Idéalement, un réactif précipitant gravimétrique doit réagir avec l'analyte de manière spécifique, ou du moins de manière sélective. Les réactifs spécifiques, qui sont rares, ne réagissent qu'avec une seule espèce chimique. Les réactifs sélectifs, qui sont plus courants, réagissent avec un nombre limité d'espèces. En plus de sa spécificité ou de sa sélectivité, le réactif précipitant idéal doit réagir avec l'analyte pour donner un produit qui soit.

1- Facilite à filtrer et à débarrasser de ses contaminants.

2- Suffisamment peu soluble pour c'aucune perte significative de l'analyte ne se produise au cours des opérations de filtration et de lavage.

3- Inerte vis-à-vis des constituants de l'atmosphère.

4- De composition bien définie après avoir été séché ou, calciné.

Très peu de réactifs forment des précipités qui remplissent toute ces conditions.

➤ **Mécanisme de formation des précipités :**

L'effet de la sursaturation relative sur la taille particulaire peut s'expliquer si l'on admet que les précipités se forment selon deux mécanismes : par nucléation et par croissance particulaire. La taille particulaire d'un précipité nouvellement formé et déterminée par le mécanisme dominant.

Lors de la nucléation, un petit nombre d'ions, d'atomes ou de molécules (peut-être seulement quatre ou cinq) s'assemblent pour former un solide stable. Ces noyaux se forment souvent à la surface de contaminants solides en suspension, comme des particules de poussière. La précipitation ultérieure implique donc une compétition continue entre une nouvelle nucléation et la croissance des noyaux existants (croissance particulaire). Si la nucléation prédomine, le précipité contiendra un grand nombre de petites particules, si la croissance l'emporte. Il se formera un plus petit nombre de plus grosses particules.

La vitesse de nucléation augmente considérablement avec la sursaturation relative.

Par contre, la vitesse de croissance particulaire ne croit que modérément dans ces mêmes conditions. Ainsi, lorsque la sursaturation relative est élevée et lors de la formation du précipité, la nucléation est le mécanisme de précipitation dominant, ce qui entraîne la formation d'un grand nombre de petites particules. Par contre, lorsque la sursaturation relative est faible, la vitesse de croissance particulaire a tendance à l'emporter et le solide se dépose sur des particules préexistantes à l'exclusion de toute nouvelle nucléation. Il en résulte des suspensions cristallines.

4. Matériels et produits utilisés

Burette, erlenmeyer, pipette, pissette, éprouvette, K_2CrO_4 0.1M, $AgNO_3$ 0.1M, eau minérale, eau de robinet,

5. Mode opératoire

- Préparer dans une fiole de 50mL, une solution diluée de $AgNO_3$ 0.01M à partir de la solution mère 0.1M.
- Remplir la burette de la solution de nitrate d'argent 0.01M
- Verser 50 mL d'eau minérale doser dans un erlenmeyer
- Ajouter à l'erlenmeyer, 1mL de chromate de potassium
- Verser goutte à goutte jusqu'au changement de couleur
- Noter le volume du point équivalent Il faut noter, qu'il est possible d'améliorer l'appréciation de la couleur au point équivalent en préparant une solution servant de témoin par mélange dans un bécher, 1mL de $AgNO_3$ 0.1M, 1mL de K_2CrO_4 0.1M et 20mL d'eau minérale.
- Doser de la même manière 50mL d'eau de robinet.

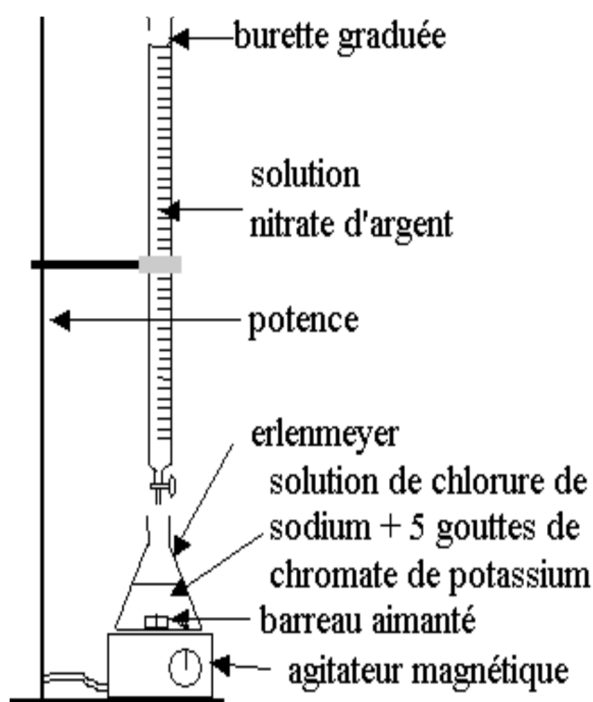


Figure 14 : Dosage des ions de chlorure

6. Compte rendu

- 1- Noter les volumes de AgNO_3 versés pour l'eau minérale et l'eau de robinet.
- 2- Calculer la concentration en Cl^- et comparer les résultats.
- 3- Exprimer la teneur en chlorure en mg.L^{-1}
- 4- Calculer la constante de solubilité K_s de AgCl .

7. Conclusion

Incertitudes et représentation des résultats

Tout nombre a , résultant de la mesure d'une grandeur physique, n'est qu'une valeur approchée de la valeur exacte a_e de cette grandeur. L'écart entre la valeur approchée et la valeur "exacte" est appelé *erreur absolue* ou *incertitude* de la mesure.

On distingue l'*incertitude* Δa , qui s'exprime avec la même unité que la grandeur mesurée, et l'*erreur relative*, quotient de la précédente par la valeur approchée a de la grandeur. L'erreur relative est sans unité et s'exprime généralement en %. Elle permet de comparer la précision de mesures portant sur des ordres de grandeurs différents ou, la précision de mesures exprimées en unités différentes ou encore, la précision de mesures effectuées par plusieurs expériences.

Un résultat s'écrit sous la forme : $a \pm \Delta a$

Cela signifie que la vraie valeur a_e est telle que : $a - \Delta a \leq a_e \leq a + \Delta a$

Erreur relative: $\frac{\Delta a}{a}$

Les erreurs peuvent être classées principalement en deux groupes: directes et indirectes.

1. Erreurs directes

Ce sont celles résultant directement de la prise des mesures:

Exemples:

- Erreur de parallaxe liée à l'angle de vue de la lecture
- Erreur de zéro
- Erreurs dues au calibre (ampèremètre, voltmètre, ...)

Remarque: Souvent l'incertitude est à estimer par l'expérimentateur lui-même car elle peut être supérieure à celles citées ci-dessus. En effet, il faut toujours **surestimer** une incertitude que la sous-estimer

2. Erreurs indirectes

Elles concernent les grandeurs déduites soit graphiquement, soit à partir de relations analytiques ($R=V/I$ par exemple) dépendant de valeurs directes. Les erreurs sur ces grandeurs sont alors déduites soit graphiquement soit à partir des valeurs directes, de leurs incertitudes ainsi que de la relation qui existent entre elles.

Autrement dit, si une grandeur recherchée y se calcule à l'aide d'une relation dans laquelle interviennent une ou plusieurs grandeurs mesurées séparément, et donc entachées d'incertitudes, la recherche de l'incertitude sur y est un problème mathématique qui se résout en calculant la variation Δy résultant de variations sur la ou les grandeurs mesurées. Les incertitudes sont en général suffisamment petites pour qu'il soit possible d'appliquer le calcul différentiel au calcul des incertitudes. L'incertitude relative sur y se calcule, soit à partir de l'incertitude absolue en divisant par y , soit en cherchant la différentielle du logarithme naturel de y car: $d(\ln y) = \frac{dy}{y}$

Le tableau suivant indique les incertitudes et les erreurs relatives des fonctions les plus courantes.

Tableau IV : incertitudes et les erreurs relatives des fonctions les plus courants

Fonction y	Incertainite Δy	Erreur relative $\frac{\Delta y}{y}$
Somme: $x + z$	$\Delta x + \Delta z$	$\frac{\Delta x + \Delta z}{ x + z }$
Soustraction: $x - z$	$\Delta x + \Delta z$	$\frac{\Delta x + \Delta z}{ x - z }$
Produit: $x \times z$	$ z \Delta x + x \Delta z$	$\frac{\Delta x}{ x } + \frac{\Delta z}{ z }$
Quotient: $\frac{x}{z}$	$\frac{ z \Delta x + x \Delta z}{z^2}$	$\frac{\Delta x}{ x } + \frac{\Delta z}{ z }$
ax , a constante	$ a \Delta x$	$\frac{\Delta x}{ x }$
x^n	$ n x^{n-1} \Delta x$	$ n \frac{\Delta x}{ x }$
$\sin x$	$ \cos x \Delta x$	$\frac{\Delta x}{ tgx }$
$\cos x$	$ \sin x \Delta x$	$ tgx \Delta x$
e^x	$e^x \Delta x$	$\frac{\Delta x}{x}$
$\ln x$	$\frac{\Delta x}{x}$	$\frac{\Delta x}{x \ln x }$

Représentation des résultats

- ✓ Un résultat expérimental est toujours suivi de son incertitude absolue.
- ✓ Les nombres exprimant, la grandeur et l'incertitude absolue s'écrivent avec le même nombre de décimales.
- ✓ Le nombre de chiffres significatifs est déterminé par la précision, c'est à dire par l'incertitude.
- ✓ L'incertitude comporte toujours un seul chiffre significatif.
- ✓ L'unité doit toujours être indiquée.

Liste des tableaux

Tableau I : Pictogrammes de sécurité	10
Tableau II : Avancement de la réaction.....	20
Tableau III : Quelques indicateurs colorés.....	24
Tableau IV : incertitudes et les erreurs relatives des fonctions les plus courants.....	46

Liste des figures

Figure 1 : Quelques Règles de Sécurité lors des Travaux Pratiques au laboratoire de chimie...	9
Figure 2 : Matériels du laboratoire	11
Figure 3: Préparation d'une solution à partir d'un solide	15
Figure 4 : Dilution d'une solution	16
Figure 5 : Mode d'emploi de la pipette et la lecture correcte	16
Figure 6 : Préparation d'une solution de HCl	18
Figure 7 : $\text{pH} = f(V_b)$	23
Figure 8 : Couleur de la solution d'indicateur en fonction du Ph.....	24
Figure 9 : Titrage Acido- Basique.....	27
Figure 10 : Dosage du vinaigre	29
Figure 11 : $E_{pt} = f(V)$	33
Figure 12 : Titrage Oxydo- Réduction	35
Figure 13 : précipitation de NaCl.....	38
Figure 14 : Dosage des ions de chlorure	43

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✓ Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes (6e édition). Francis Rouessac, Annick Rouessac avec la collaboration de Daniel Cruché.
- ✓ Analyse Chimique Quantitative de Vogel (6e édition). MENDHAM, DENNEY, BARNES, THOMAS, traduction de Jean Tonllec, Monique Mattet.
- ✓ Chimie Analytique (3rdEDIT). Skoog, West, Holler, Crouch, traduction de C Buess-Herman, J Dauchot, T Donex.
- ✓ Chimie Analytique. Tome 1. Chimie des Solution (2ème EDIT). M Guernet, M Hamon.
- ✓ Chimie Générale en 30 fiches. Richard MAUDUIT, Éric WENNER, 2008, Dunod, Paris.
- ✓ Cours de Statistique de Base. Anne Philippe, Marie-Claude Viano.