

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Polycopié de travaux pratiques de Chimie analytique II

Réalisé par : Dr. MEDDOURI Melaaz épouse RACHEF



Sommaire

TP0 : Initiation aux Travaux Pratiques	1
TP1 : Les erreurs dans les analyses chimiques : Erreurs dans les mesures de volume	7
TP2 : Dosage acido-basique et détermination de l'indicateur coloré correspondant	12
TP3 : Dosage des polyacides	21
TP4 : Détermination expérimentale d'une constante d'acidité	25
TP5 : Dosage des chlorures dans une eau (eau de mer, eau de robinet et eau minérale)	29
TP6 : Détermination de la dureté de l'eau par complexométrie	32
TP7: Potentiométrie en dosage rédox	37
TP8: Gravimétrie	45
TP9 : Effet de la complexation et de la solubilité sur le potentiel standard.	49
Références bibliographiques	

AVANT PROPOS

Le présent polycopié de travaux pratiques s'adresse aux étudiants de troisième année licence en Chimie Fondamentale, ainsi qu'à ceux de deuxième année en Pharmacie et en Sciences Technologiques. Il a pour vocation de renforcer et d'approfondir les connaissances relatives à la chimie en solution, en s'appuyant sur une série de travaux pratiques structurés et progressifs.

Ce polycopié regroupe neuf travaux pratiques (TP), répartis en différents thèmes, qui couvrent les notions fondamentales de la Chimie Analytique, une discipline essentielle servant de socle à toute démarche d'analyse qualitative et quantitative. Il s'inscrit dans la continuité des enseignements dispensés en troisième année licence de Chimie Fondamentale, en offrant une approche plus approfondie des concepts déjà abordés.

L'objectif principal de cet enseignement est de permettre à l'étudiant d'acquérir une maîtrise solide de la chimie en solution. Il s'agit, entre autres, de développer la capacité à réaliser les calculs nécessaires, d'interpréter les résultats expérimentaux de manière rigoureuse, et de comprendre les mécanismes fondamentaux régissant les phénomènes en solution.

Ce recueil a été conçu comme un outil pédagogique favorisant l'autonomie de l'étudiant, tout en l'accompagnant dans la consolidation de ses compétences pratiques et théoriques en chimie analytique.

TP0 : Initiation aux Travaux Pratiques.

TP1 : Les erreurs dans les analyses chimiques : Erreurs dans les mesures de volume.

TP2 : Dosage acido-basique et détermination de l'indicateur coloré correspondant.

TP3 : Dosage des polyacides.

TP4 : Détermination expérimentale d'une constante d'acidité.

TP5 : Dosage des chlorures dans une eau (eau de mer, eau de robinet et eau minérale).

TP6 : Détermination de la dureté de l'eau par complexométrie.

TP 7: Potentiométrie en dosage rédox.

TP 8: Gravimétrie.

TP 9: Effet de la complexation et de la solubilité sur le potentiel standard.

Les références utilisées pour la réalisation de ce polycopié sont rassemblées à la fin de ce recueil, les utilisateurs (étudiant ou enseignant) pourront s'y rapporter aisément.

TP0 : Initiation aux Travaux Pratiques

Avant d'aborder les différentes techniques expérimentales mises en œuvre lors des travaux pratiques de chimie, il est nécessaire d'apprendre les mesures de sécurité élémentaires à respecter lors de toute manipulation.

La sécurité au laboratoire est un problème de tous les instants. Le chimiste (étudiant) doit être conscient du danger éventuel de chacun de ses gestes, danger, pour lui, pour l'ensemble du laboratoire et pour l'environnement.

A. La sécurité au laboratoire

Pour chaque manipulation, les étudiants disposent de tout le matériel et tous les réactifs en quantité suffisante pour la réaliser. Par 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.

- Ne consommer ni aliment, ni boisson, ni eau dans un laboratoire : le risque d'ingestion de produits chimiques en est la raison principale.
- Il faudra aussi prendre l'habitude de se laver les mains avant et après la manipulation.
- Les produits caustiques (brome, acides minéraux forts, bases fortes, oxydants puissants...), les composés pénétrant facilement à travers la peau (amines aromatiques, dérivés nitrés...) seront manipulés avec des gants et surtout des lunettes de sécurité.
- Le port de lunettes de sécurité est obligatoire dès que vous devez manipuler ou voir manipuler des solutions acides ou basiques de concentration supérieure à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Ces lunettes doivent être propres et non rayées, sans quoi vous faites courir un danger à vos voisins.
- Le port d'une blouse est obligatoire : la blouse doit être en coton, doit avoir les manches longues et doit être fermée ; aucune manipulation sans blouse n'est autorisée.
- Les cheveux longs doivent être attachés.
- Le déplacement des étudiants dans le laboratoire est réduit au minimum et doit être autorisé par le professeur.
- Le pipetage à la bouche est interdit.
- Ne jeter aucune matière dangereuse ou solution de rinçage des contenants dans l'évier ou dans le drain.

- Certains produits chimiques, notamment les solutions concentrées de produits volatils tels que HCl, NH₃, ..., les solvants organiques devront être manipulés sous la hotte ventilée.
 - A la fin du TP, vider tous les récipients, rincer et ranger la verrerie, remplir les burettes d'eau déminéralisée, nettoyer le plan de travail, appeler l'enseignant pour contrôler.
- En cas d'accident**

Gardez absolument votre calme et éviter les grands gestes et autres mouvements désordonnés. La parade la plus efficace consiste à rincer abondamment à l'eau le plus vite possible. Dans tous les cas, il faut prévenir de l'accident, et en cas de brûlures rincer abondamment à l'eau de robinet, surtout pas à l'eau purifiée.

Pour rincer uniquement l'œil, se rincer les mains puis faire couler de l'eau dans le creux de sa main en y plongeant l'œil ouvert, un peu de côté. L'œil doit tremper dans l'eau même si c'est douloureux.

B. Organisation du travail

1. Avant la séance de laboratoire

- Préparer le laboratoire en revoyant dans le cours, ou dans un autre ouvrage, la matière faisant l'objet de la séance de laboratoire.
- Lire en entier le mode opératoire ou la description de l'expérience ainsi que les informations techniques et les précautions à prendre.

2. Pendant le TP

- Au début de chaque séance de laboratoire, le responsable donnera brièvement quelques explications pratiques (danger de certaines manipulations, initiation à certaines techniques, etc.) nécessaires pour mener à bien le travail de la séance. Il mettra l'accent sur les principes illustrés.
- Ensuite, l'étudiant réalisera les manipulations décrites dans les notes de laboratoire.
- L'étudiant lira en entier le mode opératoire ou la description de l'expérience ainsi que les informations techniques et les précautions à prendre.
- L'étudiant notera soigneusement les observations faites et il attendra suffisamment longtemps avant de conclure qu'il n'y a aucun phénomène particulier. D'autre part, lorsqu'il devra faire des observations simultanées, il marquera les divers tubes à essais (ou autres récipients) au moyen d'étiquettes ou d'un crayon spécial. Enfin, il proposera une interprétation cohérente aux observations faites.

- Dans d'autres cas, il devra réfléchir à la conception d'un appareillage, à la méthode la plus adéquate pour préparer une substance ou pour analyser une solution ou une substance.

3. Après le TP

- Ne pas laisser la verrerie contenant des solutions inconnues.
- Laver la verrerie à l'eau de robinet, puis avec de l'eau distillée.
- Ranger la paillasse.
- Se laver les mains. - Au fur et à mesure du déroulement de la séance des laboratoires, les étudiants rédigeront un rapport contenant toutes les observations faites qui permettront d'interpréter les résultats obtenus et de tirer des conclusions.

4. Les comptes rendus

En règle générale, un compte rendu de TP contient les points suivants :

a. But : il s'agit d'écrire de façon concise ce que les manipulations, effectuées au cours de la séance de TP, peuvent mesurer ou vérifier. (Quel objectif est-il visé ?).

b. Principe : il s'agit du plan d'action mis en œuvre pour arriver au but du TP.

Exemple : dans le contrôle de qualité d'une huile d'olive, une séance de TP a pour but la détermination de l'acidité de l'huile. Le principe du TP sera un dosage acido-basique. Pour le même but, une autre séance de TP, peut avoir pour principe la pH-métrie.

c. Mode opératoire : il représente l'ensemble des opérations à effectuer pendant la manipulation. (Exemple : peser une masse, la dissoudre,..., ajouter un catalyseur, agiter, ...)

d. Résultats expérimentaux : si possible sous forme de tableaux clairs, de courbes (tous les graphiques doivent impérativement contenir : titres, légendes et unités).

e. Calculs (un exemple d'application numérique) et résultats avec leurs incertitudes.

f. Conclusion : en rapport étroit avec le but, elle résume les résultats obtenus.

C. Le laboratoire

Dans les lieux publics, on trouve souvent des dessins schématiques pour indiquer la sortie, l'interdiction de fumer, l'accès pour les personnes handicapées, etc. Ces dessins sont appelés **PICTOGRAMME**. En chimie, la manipulation des espèces chimiques n'est pas toujours sans danger pour les utilisateurs mais aussi pour l'environnement. Les fabricants indiquent donc sur chaque flacon de produit chimique des pictogrammes pour montrer les différents dangers.

❖ Savoir lire les étiquettes :

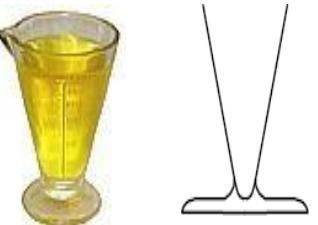
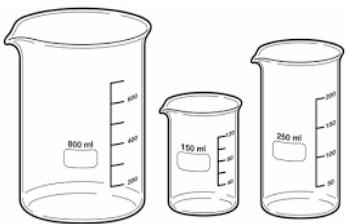
- L'étiquette (la fiche de sécurité) a pour but de renseigner sur les dangers que présente le produit chimique et sur les précautions à prendre.

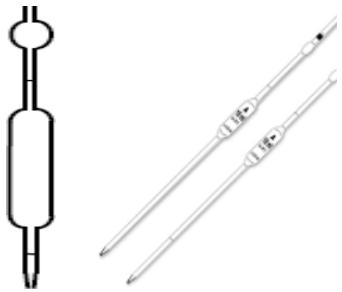
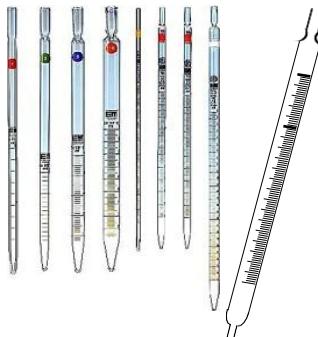
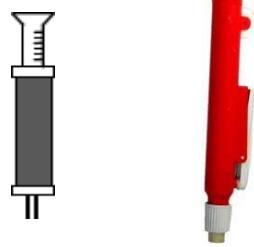
- Identifier les risques en regardant les pictogrammes.

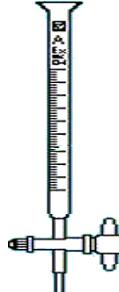
C.1. Symboles (Pictogrammes) utilisés sur les étiquettes des produits chimiques

Signification	Symbole	Description des risques	E
Toxique T Très Toxique T+		Toxique, peut être mortel par ingestion, contact ou inhalation.	(HgCl ₂)
Nocif Xn Irritant Xi		Nocif ou irritant, produit des lésions légères, irrite la peau et les voies respiratoires.	(Toluène)
Facilement inflammable F ; Extrêmement inflammable F+		Inflammable, tenir loin de flammes et de toute source de chaleur.	(Ether)
Comburant O		Comburant, éviter tout contact avec des matières combustibles	(Acide nitrique concentré)
Corrosif C		Corrosif, détruit les tissus vivants et/ou les matériaux.	(Soude)
Explosif E		Explosif, danger de réactions spontanées très exothermiques.	(Peroxydes)

C.2. Matériel et verrerie de laboratoire

		
Verre à pied	Bechers	Erlenmeyers
Sert souvent de « poubelle » sur la paillasse.	Becher qui signifie gobelet en allemand.	Un peu la même utilisation que le bécher. Il peut, en plus, être fermé par un bouchon. Utilisé de préférence au bécher dans les dosages colorimétriques car sa forme conique laisse mieux passer la lumière et permet de mieux visualiser les changements de couleur dans la solution.
		
Tubes à essais	Coupelle (verre de montre)	Cristallisoir
Permet de réaliser des tests qualitatifs avec de petites quantités et une grande visibilité.	Les coupelles permettent d'entreposer de petites quantités de solides. Elles sont entre autre utilisées lors de la pesée d'un composé chimique solide.	On y effectue des cristallisations. Pour cela, on le remplit en général de glace pilée et on y place un autre récipient contenant le produit à cristalliser (bécher en général).

		
Mortier et pilon	Eprouvette graduée	Fiole jaugée
Pour faciliter le broyage de certains végétaux (feuilles de menthe par exemple) on peut ajouter des pincées de sable que l'on retirera ensuite par filtration.	Elle est utilisée pour mesurer des volumes de liquides avec une précision peu importante.	La fiole jaugée permet de mesurer un volume avec une bonne précision.
		
Pipette jaugée	Pipette graduée	Propipette
Elle permet de prélever très précisément un volume donné.	La pipette graduée est moins précise que la pipette jaugée et ne doit donc être utilisée que pour transférer des volumes pour lesquels il n'existe pas de pipette jaugée.	Le pipetage à la bouche est strictement interdit en raison du risque d'avaler un solvant toxique ou corrosif. On utilise donc une propipette qui se place à l'extrémité de la pipette.

		
Colonne de vigreux	Burette graduée	Agitateur magnétique
Elle est utilisée dans le montage à distillation fractionnée. Son rôle est d'assurer une bonne séparation de deux liquides miscibles portés à ébullition en purifiant progressivement les vapeurs du liquide le plus volatil qui y montent.	La burette sert à verser un volume précis de liquide. Elle est principalement utilisée lors des dosages.	Il permet d'homogénéiser un mélange de façon automatique. Ainsi, il est très utile pour les agitations qui durent longtemps comme pour la préparation d'une solution à partir d'un composé solide qui se dissout difficilement ou les dosages conductimétriques ou pH-métriques.
		
Entonnoir	Balance analytique	pH-mètre
Il permet de faire écouler un liquide dans un récipient à l'ouverture étroite. Il est aussi utilisé dans les montages de filtration.	sont des instruments hautement sensibles conçus pour mesurer la masse avec exactitude. Leur lecture a une plage de 0,1 mg à 0,01 mg.	Le pH-mètre est un appareil, souvent électronique, permettant la mesure du pH d'une solution. Un pH-mètre muni d'une sonde de température.

TP1 : Les erreurs dans les analyses chimiques

La mesure précise des volumes est d'une grande importance au laboratoire. Elle peut être effectuée à l'aide d'une pipette jaugée ou graduée, d'une burette graduée ou d'une fiole jaugée. Nous allons montrer dans cette séquence comment préparer une solution en utilisant une fiole jaugée pour contenir un volume précis de liquide.

En chimie, une solution est un mélange liquide homogène (une seule phase) dans lequel un des constituants (le solvant) est en large excès par rapport aux autres constituants du mélange (les solutés). Dans une solution, les solutés (sous forme solide, liquide ou gaz) sont usuellement présents en faible quantité, contrairement au solvant qui est l'espèce très largement majoritaire.

1.1. Types d'erreurs dans les données expérimentales

On peut distinguer deux types principaux d'erreurs :

- Les erreurs aléatoires (ou indéterminées)
- Les erreurs systématiques (ou déterminées)

1.1.1. Erreurs systématiques

Les erreurs systématiques ont une valeur définie, on peut leur attribuer une origine et elles sont du même ordre de grandeur et de même signe pour une série de mesures effectuées de la même manière.

1.1.2. Les erreurs aléatoires dans les analyses

Les erreurs aléatoires, ou indéterminées, apparaissent lorsqu'un système de mesure est poussé à son maximum de sensibilité. Ce type d'erreur est causé par les nombreux paramètres incontrôlables qui font inévitablement partie de toute mesure physique ou chimique. Seul ce type d'erreurs qui est pris en considération par l'étude statistique.

1.2. Précision du matériel et pureté des produits, incertitude

1.2.1. Notion d'incertitude sur une mesure, incertitudes absolue et relative

La valeur numérique d'une toute grandeur mesurée est toujours une approximation puisqu'elle dépend de la précision du matériel utilisé pour la mesure. L'incertitude sur le résultat d'une mesure doit donc être indiquée, par la notation \pm .

Par exemple pour une masse mesurée avec une balance graduée au dixième de gramme près, on écrirait : $m = 476,2 (\pm 0,1) \text{ g}$ où : $\Delta m = \pm 0,1 \text{ g}$ est l'incertitude absolue (même unité que m) et l'incertitude relative ; celle-ci est sans unité et est généralement exprimée en %.

Exemple: une balance d'analyse de laboratoire permet de peser typiquement à $\pm 0,1 \text{ mg}$ près. Si la pesée est de 10 mg l'incertitude absolue est $\pm 0,1 \text{ mg}$. L'incertitude relative est 1%. Si la pesée est de 1000 mg l'incertitude absolue est toujours $\pm 0,1 \text{ mg}$. L'incertitude relative est 0,01%. Mais on peut choisir de peser à 10 mg près si on se contente d'une incertitude relative de 1%.

1.2.2. Incertitudes absolues sur les pipettes et les jauge

Elles dépendent du volume et de la classe de la pipette ou du jaugé utilisé et sont généralement indiquées dessus. Quelques exemples sont donnés dans le tableau ci-après :

Matériel	Volume (mL)	Incertainitude absolue (mL)
Jaugés Classe A	500	0,25
	250	0,15
	200	0,15
	100	0,08
	50	0,06 ou 0,05
Pipettes Classe A	50	0,05
	20	0,03
	10	0,015
	5	0,010
Pipettes Classe B	25	0,06
	10	0,04

1.2.3. Incertitudes sur les appareils gradués (balance et burette)

L'incertitude absolue sur chaque valeur lue est égale à *une demi-graduation*. Par exemple :

- Balance analytique (graduée au dixième de mg) :

$$\Delta m = 5 \times 10^{-5} \text{ g} \quad (1.1)$$

Cette erreur est commise lors de la tare et lors de la lecture de la masse « m » d'où :

$$\Delta m = 2 \times 5 \times 10^{-5} \text{ g} = 10^{-4} \text{ g} \quad (1.2)$$

- Burette : les burettes n'ont pas toutes les mêmes graduations, ΔV dépend donc de la burette utilisée. Cette erreur ΔV est commise lors de la mise à zéro de la burette et lors de la lecture du volume d'où :

$$\Delta V_{\text{réel}} = 2 \times \Delta V \quad (1.3)$$

- Par exemple pour une burette de 10 mL, graduée tous les 0,1mL :

$$\Delta V_{\text{réel}} = 2 \times \frac{0.1}{2} = 0,1 \text{ mL} \quad (1.4)$$

1.1.4. Pureté des produits

Un produit chimique n'est jamais parfaitement pur. Les fabricants de produits chimiques indiquent donc sur le flacon (en %) la pureté et les taux maximums de certaines impuretés. Dans ce cas, on associe à la masse molaire une incertitude liée à la pureté.

Par exemple,

Un produit dont la pureté est de 99,9%, a une incertitude relative sur sa masse molaire

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0,1}{100} \quad (1.5)$$

Soude 0,215 N à 0,5% près, N = 0,215 ($\pm 0,005$) N.

1.4. Matériel de laboratoire et utilisation-Incertitude

1.4.1. Mesure de volumes nécessitant une grande précision

Certains volumes sont à mesurer de façon extrêmement précise. Pour cela, vous disposez en salle de TP d'une pipette et d'un pipeteur, d'une fiole jaugée ou d'une burette. Pour le matériel gradué (burette) ou comportant des traits de jauge (pipette ou fiole jaugée), la lecture du volume ou l'ajustement au trait correspond au point le plus bas du ménisque concave dans le cas d'un liquide mouillant comme une solution aqueuse.

1.4.2. Incertitudes, Calculs d'incertitude et chiffres significatifs

1.4.2.1. Incertitude absolue, Incertitude relative

a. **Incertitude absolue Δx** : Est l'erreur maximale que l'on est susceptible de commettre dans l'évaluation de x. l'incertitude absolue s'exprime donc dans les unités de la grandeur mesurée.

$$X = X_{\text{estimé}} + \Delta X \quad (1.6)$$

b. **Incertitude relative $\frac{\Delta x}{x}$** : représente l'importance de l'erreur par rapport à la grandeur mesurée. Elle n'a pas d'unités et s'exprime en %.

c. Calculs d'incertitudes

➤ Calculs d'incertitude et chiffres significatifs

a. Calculs d'incertitude : méthode de calcul

Pour une grandeur obtenue par calcul, l'incertitude sur la valeur de cette grandeur se calcule également.

Le nombre de chiffres significatifs avec lequel un résultat est exprimé doit être en accord avec l'incertitude absolue calculée.

- Cas d'une somme ou d'une différence

Soit x la grandeur qu'on veut déterminer. Si $x = a \pm b$

$$\text{Alors } \Delta x = \Delta a + \Delta b \quad (1.7)$$

- Cas d'un produit ou d'un quotient

$$\text{Si } x = ab \quad \text{ou} \quad x = \frac{a}{b}$$

$$\text{Alors } \frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \quad (1.8)$$

- Cas d'une expression plus complexe

$$\text{Si } x = \frac{a-b}{c}$$

$$\text{Alors } \frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a + \Delta b}{a-b} + \frac{\Delta c}{c} \quad (1.9)$$

b. Chiffres significatifs

Le calcul de l'erreur relative et de l'erreur absolue permet de connaître le nombre de chiffres significatifs du résultat. Les chiffres significatifs d'une grandeur comprennent tous les chiffres déterminés avec certitude ainsi que le premier chiffre sur lequel porte une incertitude.

Le nombre de chiffres avec lesquels est donné le résultat doit correspondre à la précision obtenue, l'incertitude portant sur le dernier chiffre. Un seul chiffre pour l'erreur absolue.

Par exemple

Normalité : 0,10286 ; Erreur absolue : $\pm 0,001$

On écrira $N = (0,103 \pm 0,001) N$

1.5. Partie expérimentale

1.5.1. But

- Savoir préparer une solution par plusieurs méthodes ;
- Calcul d'incertitude ;

Eau distillée, chlorure de sodium NaCl, hydroxyde de sodium NaOH, chlorure d'hydrogéné HCl, verre de montre, fiole jaugée, bêcher, erlenmeyer.

1.5.2. Préparation des solutions à des concentrations précises

- Préparation de 100mL d'une solution de NaCl (sel de table) de concentration C_1 (g/L)

Dans une fiole jaugée de 100 mL remplie au préalable à 1/3 d'eau distillée, introduire la masse de NaCl nécessaire pour préparer la solution demandée (0.05M, 0.1M). Agiter jusqu'à dissolution complète puis compléter jusqu'au trait de jauge.

- Préparation d'une solution de NaCl de concentration C_2 (g/L) par dilution

A partir de la solution préparée auparavant, préparer 50mL d'une solution de concentration 0.02M.

- Préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.3 N)

Dans une fiole jaugée de 100 mL remplie au préalable à moitié d'eau distillée, introduire la masse de NaOH nécessaire pour préparer la solution demandée. Agiter jusqu'à dissolution complète puis compléter jusqu'au trait de jauge, puis agiter pour homogénéiser la solution.

Dilution : à partir de la solution préparée précédemment, préparer la solution suivante : 100mL de NaOH 0.03N.

- **préparation de 100mL d'une solution d'HCl à 0.1N à partir d'une solution de HCl à une normalité connue**

Dans une fiole jaugée de 100 mL remplie au préalable à moitié d'eau distillée, verser à l'aide d'une éprouvette, le volume de HCl concentré nécessaire pour la préparation de la solution demandée, compléter avec de l'eau distillée à l'aide de la pissette jusqu'au trait de jauge.

1.5.3. Compte rendu

1. Réécrire les quatre manipulations faites en citant les valeurs des masses ou des volumes prélevés pour les réaliser.
2. Pour la préparation de la solution de NaCl à C_2 , donner les formules de calcul de l'erreur relative sur la mesure des concentrations C_1 et sur C_2 .
3. Comment préparer 100 mL d'une solution HCl de 1% massique à partir de la bouteille commerciale (37 %, $d=1,18$).
4. Pourquoi faut-il verser lentement l'acide dans l'eau et non pas l'inverse ?
5. Si le trait de jauge est dépassé, un prélèvement à la pipette du liquide excédentaire permet-il de rectifier l'erreur, et de préparer avec précision la solution souhaitée ? Oui ou non et justifier.
6. Vous devez préparer 50 mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 5.10^{-2} g/mL. Vous disposez de carbonate de sodium solide, d'eau distillée, d'une fiole jaugée de 50 ± 0.05 et d'une balance précise au mg dans la plage de pesée est de 1 à 100 g.

TP2 : Dosage acido-basique et détermination de l'indicateur coloré correspondant

2.1. Rappels théoriques

2.1.1. Les acides et les bases

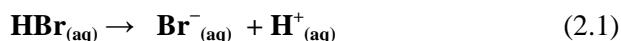
Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, seules méritent d'être retenues les quatre approches théoriques développées de fin du XIXe siècle jusqu'aux années 1960 : les théories d'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, Les acides et les bases sont connus depuis l'Antiquité par leurs effets. Sur le plan conceptuel, seules méritent d'être retenues les quatre approches théoriques développées de la in du XIXe siècle jusqu'aux années 1960 : les théories d'Arrhenius (1887) et de Brønsted -Lowry (1923), ainsi que le modèle de Lewis(1923) complété de la classification de Pearson en 1963 (acides et bases durs et mous).

2.1.1. 1. Définition d'Arrhenius Ostwald (1880)

Selon cette première théorie historique :

- Un acide est une substance contenant des atomes d'Hydrogène qui par dissociation dans l'eau vont se transformer en ions hydrogène chargé, H^+ (c'est-à-dire en proton).

Exemple 1:



- Une base est une substance qui par dissociation dans l'eau libérera des ions hydroxyde OH^- .

Exemple 2:



Cette théorie n'est pas assez générale, en effet tous les acides ne contiennent pas d'atomes d'Hydrogène (exemples : BF_3 , $AlCl_3$...) et toutes les bases ne contiennent pas le groupement Hydroxyle OH (exemples : NH_3 , $CaCO_3$...). D'autre part, cette théorie n'est applicable qu'aux seules solutions aqueuses.

2.1.1. 2. Définitions de la théorie de Brønsted-Lowry (1923)

En 1923, les deux chimistes J.N. Brønsted (Dnemark) et J.M. Lowry (Angleterre) ont proposé simultanément une définition de la notion d'acide et de base, reposant sur les échanges de protons entre espèces.

Dans cette théorie beaucoup plus satisfaisante que la précédente :

- Un acide (noté HA) est une substance susceptible de céder des protons H^+ au cours d'une réaction chimique.



Les propriétés d'une solution acide sont celles de l'ion hydronium H_3O^+ .

- Une base (notée B) est une substance susceptible de fixer (capter) des protons H^+ au cours d'une réaction chimique.



Les propriétés d'une solution basique sont celles de l'ion hydroxyde OH^- .

2.1.1. 3. Définitions de la théorie de Lewis

Cette théorie est beaucoup plus générale que les précédentes :

- Un acide de Lewis est une substance (espèce) qui possède une lacune électronique (c'est-à-dire un déficit électronique).

Exemples : les métaux de transition (Cu^{2+} , Ni^{2+} ...), sels métalliques (AlCl_3 , FeBr_3 ...)

- Une base est une substance (espèce) possédant un doublet électronique.

Exemples : les amines et ses dérivés (RNH_2), les imines ($-\text{C}=\text{N}$),....

Cette théorie explique en particulier l'acidité de composés ne possédant pas d'atomes d'Hydrogène (ou de protons).

2.1.2. Dosage acido-basique

a. Définitions

Le dosage ou titrage 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. Le titre peut être donné en molarité (concentration molaire), normalité ou en concentration massique.

b. Montage expérimental

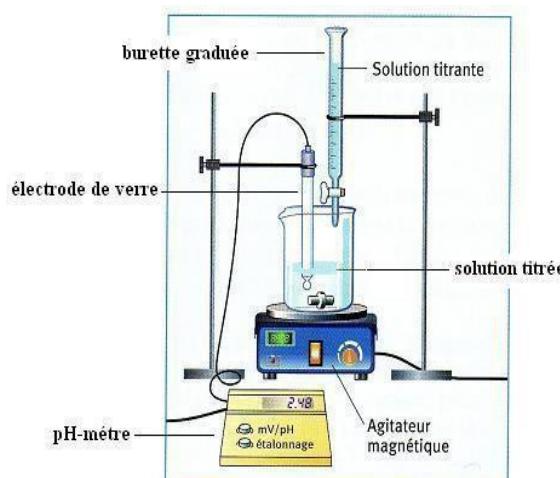


Figure 2. 1. Schéma du dispositif expérimental pour un titrage acido basique.

2.1.3. Notion de pH

L'ion oxonium H_3O^+ est la forme hydratée du proton H^+ (qui n'existe jamais seul dans l'eau). L'activité des ions H^+ est celle des ions H_3O^+ donc, en solution aqueuse, le potentiel hydrogène, ou pH, est défini comme la valeur négative du logarithme décimal de l'activité du proton solvaté $a_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$

Pour des solutions suffisamment diluées, $a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Le pH alors défini par :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2.5)$$

En pratique, cette formule est utilisable tant que $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1\text{M}$ et $[\text{OH}^-] < 1\text{M}$, soit tant que $0 \leq \text{pH} \leq 14$

Dans le cas de l'eau pure, l'électroneutralité combinée avec le produit ionique de l'eau conduisent à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}\text{mol/L}$$

La valeur du pH permet de déterminer la nature de la solution.

- Une solution est dite neutre, lorsque : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} = 7$
- Une solution est dite acide lorsque : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} < 7$
- Une solution est dite basique lorsque : $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} > 7$

Remarque

Le produit ionique de l'eau est une constante $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C .

Le produit ionique de l'eau K_e dépend de la température. Lorsque celle-ci s'élève, la dissociation de l'eau augmente, l'activité des ions formés également ainsi que K_e , tandis que $\text{pK}_e = -\log K_e$ décroît.

2.1.4. Mesure du pH

Les mesures expérimentales du pH peuvent s'effectuer de plusieurs manières, parmi elles les indicateurs colorés, pH métrie et le papier pH.

Les indicateurs colorés sont des substances organiques (des acides (HA) ou des bases (A^-) faibles) susceptibles de changer de couleur dans des intervalles de pH précis (voir le tableau 2.1). Ils permettent de connaître la nature du milieu réactionnel (solution : acide, basique ou neutre) et sont utilisés lors des dosages afin de mettre en évidence les points équivalents (zone de virage).

Tableau 2.1 : Zone de virage et teintes de quelques indicateurs colorés usuels.

Indicateurs colorés	Couleurs		Domaines de virage
	Milieu acide	Milieu basique	
Phénolphtaléine	Incolore	Rose-violacé	8,2 -10,0
Hélianthine	Rouge	Jaune	2,9 – 4,6
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	6,0 – 7,6
Bleu de thymol	Rouge	Jaune	1,2 - 2,6
Vert de bromocresol	Jaune	Bleu	3,6 - 5,4
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	7,0 - 8,8
Bleu de thymol	Jaune	Bleu	8,0 - 9,6
Thymolphtaléine	Incolore	Bleu	9,3 - 10,0

2.1.5. Principe de fonctionnement du pH-mètre

Expérimentalement, la mesure de pH s'effectue à l'aide d'une électrode de verre. Cette dernière est constituée d'une membrane de verre très mince, perméable seulement aux ions H_3O^+ , remplie d'une solution de HCl de concentration 0,1 M saturée en chlorure d'argent. Un fil d'argent plongeant dans cette solution forme une électrode de référence argent-chlorure d'argent.

Le principe de fonctionnement de l'électrode de verre repose sur la différence de concentration en ions H_3O^+ existant de part et d'autre de la membrane de verre, qui génère un potentiel électrique, appelé potentiel de membrane. Celui-ci est proportionnel au pH de la solution aqueuse dans laquelle l'électrode est plongée. Les mesures de pH de solutions aqueuses à l'aide d'une électrode de verre nécessitent au préalable une procédure d'étalonnage avec des solutions étalons. Généralement deux solutions tampons suffisent pour faire l'étalonnage: pH = 7,00 et pH = 4,00.

L'ensemble électrode de verre et solution de pH inconnu constitue une demi-pile. On ne peut mesurer la d.d.p entre l'électrode et la solution qu'en associant cette demi-pile (dite de mesure) à une autre demi-pile de référence de potentiel constant. La demi-pile de référence est généralement constituée par un fil d'argent chlorure plongeant dans une solution saturée de KCl.

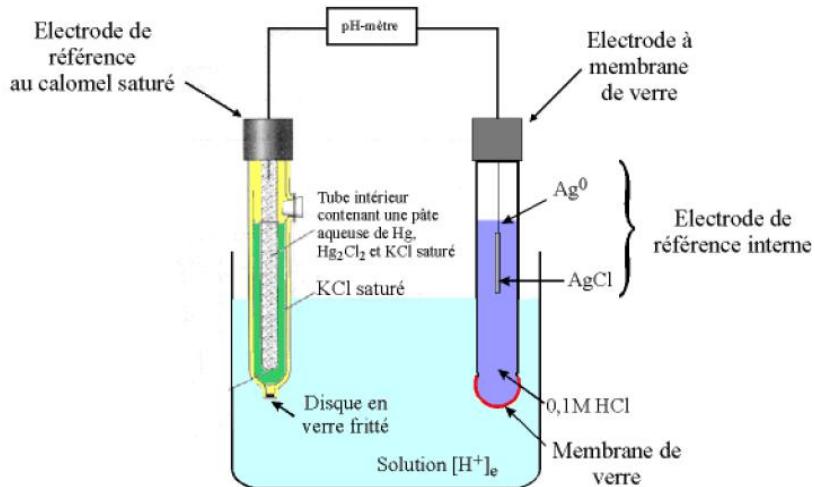


Figure 2. 2. Système d'électrodes pour la mesure de pH.

2.1.6. Principe d'un dosage colorimétrique

Doser (ou titrer) une espèce chimique (molécules ou ions) en solution, consiste à déterminer sa concentration molaire dans la solution considérée. Cela revient aussi à déterminer la quantité de matière de cette espèce présente dans un volume donné de cette solution donc c'est une méthode analytique qui utilise une solution de concentration connue (solution témoin) pour trouver la concentration d'une substance inconnue.

Pour qu'une réaction chimique soit utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit :

- **Univoque (sélective)** : il faut que les deux réactifs, titré et titrant, réagissent selon une seule et unique réaction (non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents).
- **Totale** : un des deux réactifs mis en présence doit disparaître complètement.
- **Rapide** : parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref.

Les différentes conditions pour un titrage réussi sont : connaître la réaction exacte qui a lieu entre le titrant et la substance à analyser.

- Le point d'équivalence doit coïncider avec le point de virage de l'indicateur utilisé.
 - Le volume de titrant requis pour atteindre le point d'équivalence doit être mesuré précisément.
- a. Réactif titré** : est l'espèce dont on veut déterminer la concentration, il est contenu dans la solution à doser.
- b. Solution titrante** : contenant un réactif titrant choisi en fonction de l'espèce à doser et dont on connaît précisément la concentration.

c. **Équivalence** : lorsque les réactifs sont introduits dans des proportions stoechiométriques. Le volume de réactif titrant versé noté V'_{eq} est alors celui permettant de consommer la totalité des réactifs.

2.1.7. La courbe du titrage

Lors du titrage pH-métrique, on mesure le pH à l'équilibre après chaque ajout de réactif titrant. Ensuite on trace la courbe représentant les variations du pH en fonction du volume versé V_B de la solution titrante, cette courbe est appelée : courbe du titrage.

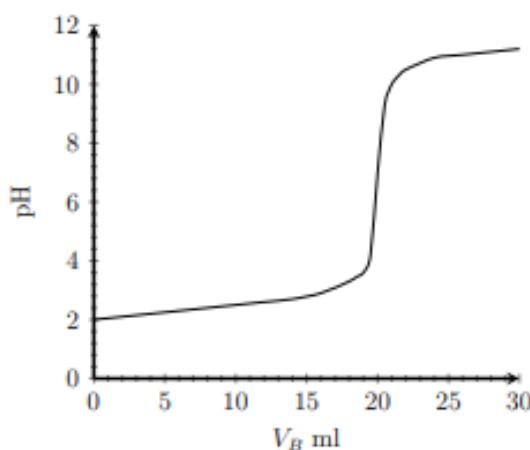
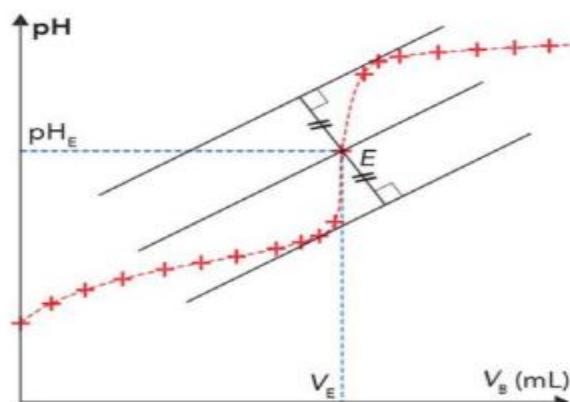


Figure 2.3. Courbe de titrage d'un acide fort par une base forte.

Le point appartenant à la courbe correspondant à l'équivalence est appelé : point d'équivalence, il est caractérisé par ses coordonnées ($V_B E$; pH_E). Pour repérer les volumes équivalents, on peut utiliser :

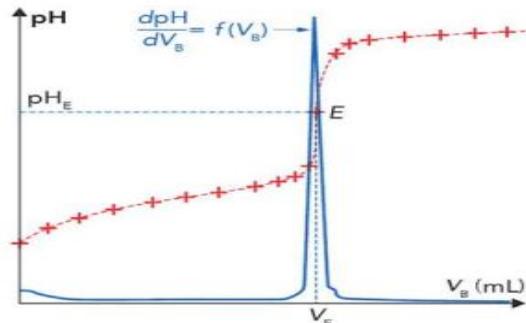
➤ La méthode des tangentes

Elle consiste à tracer deux tangentes à la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$, parallèles et placées de part et d'autre du point d'infexion ; ensuite tracer une droite parallèle à ces deux tangentes, équidistante de celles-ci. Cette dernière droite coupe la courbe de titrage au point d'équivalence E, d'abscisse V_E et d'ordonnée pH.



➤ La méthode de la courbe dérivée

Il suffit de représenter, sur la courbe de titrage, la courbe $\frac{d\text{pH}}{dV} = f(V_{\text{Sol. titrante versée}})$. L'abscisse de l'extremum de cette courbe correspond au volume V_E de solution titrante versée à l'équivalence.



2.1.8. Réaction de neutralisation

Lorsqu'on mélange une solution acide HA avec une solution basique B, les ions H_3O^+ réagissent avec les ions OH^- pour donner de l'eau c'est la réaction de neutralisation. La neutralisation est totale lorsque les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- sont égales. Dans la pratique, le point d'équivalence peut être déterminé à l'aide d'indicateurs colorés (par le changement de couleur) ou par la mesure du pH.

2.2. Partie expérimentale

2.2.1. But du TP

Le but du TP est de déterminer la quantité de matière d'un acide/base, connaissant le volume de l'échantillon, de déterminer une concentration.

Dans le cas d'un titrage acido-basique, il peut s'agir :

- de déterminer la concentration d'une base dans une solution aqueuse
- de déterminer la concentration d'un acide dans une solution aqueuse

Pour cela on utilise une réaction acido-basique permettant par ajout d'une solution titrante de déterminer les caractéristiques de la solution à titrer.

2.2.2. Principe

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

2.2.3. Dosage colorimétrique

2.2.3. 1. Détermination de la concentration

Mode opératoire :

- Avec une pipette propre bien rincée avec la solution de travail, prendre 10 mL de HCl de concentration inconnue et verser le dans un erlenmeyer bien propre.

- Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré (bleu de bromothymol).
- Rincer puis remplir la burette avec la solution de soude (NaOH , 0.1N) préparée.
- Commencer le titrage en ouvrant le robinet de la burette doucement, tout en agitant le mélange au moyen de mouvements circulaires.
- Titrer le HCl jusqu'au point d'équivalence (changement de couleur).
- Noter le volume de NaOH versé (Refaire le titrage une autre fois). La différence entre deux valeurs successives ne doit pas dépasser 0,1mL.

2.2.3. 2. Choix de l'indicateur coloré : à l'équivalence d'un titrage acido-basique, on a un saut de pH, c'est à dire que lorsque $V \approx V_{\text{éq}}$, un faible ajout de solution titrante entraîne une forte augmentation (ou diminution) du pH. Pour bien choisir un indicateur coloré, il faut donc que le saut de pH soit accompagné d'un changement de teinte de l'indicateur. Refaire deux fois le dosage précédent (dosage colorimétrique) mais en utilisant l'acide acétique CH_3COOH et en ajoutant à chaque fois trois gouttes d'un indicateur coloré : phénolphtaléine ou héliantine (méthylorange).

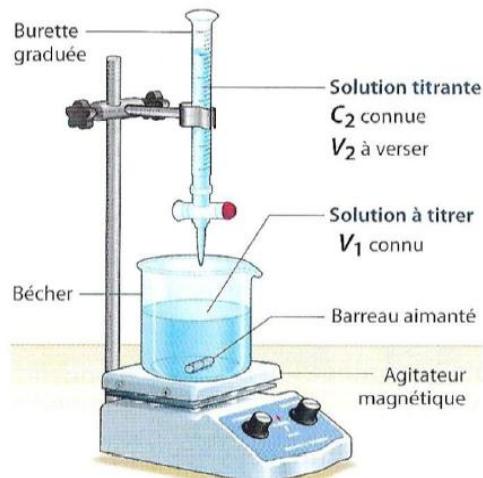


Figure 2.4. Schéma du montage de dosage.

2.2.4. Suivi pH-métrique d'un titrage acido-basique

La solution à titrer est placée dans un bêcher : par exemple, un volume $V_a = 10 \text{ mL}$ de solution d'acide acétique CH_3COOH de concentration en soluté apporté C_a supposée inconnue. On y ajoute de l'eau distillée pour que la sonde du pH-mètre trempe convenablement dans la solution en ajoutant 3gouttes d'un indicateur coloré acido-basique : héliantine ou phénolphtaleine.

La burette est remplie d'une solution de soude NaOH , de concentration en soluté apporté ($C_b = 0.1\text{N}$), dont on verse progressivement un volume V dans la solution titrée, sous agitation, en relevant au fur et à mesure les valeurs du pH. Ajouts successifs de 1mL au début,

puis de la précision lorsque le pH évolue de façon significative (ajouts successifs plus faibles), retour à des ajouts de 1mL lorsque l'équivalence est passée sans aller inutilement trop loin.

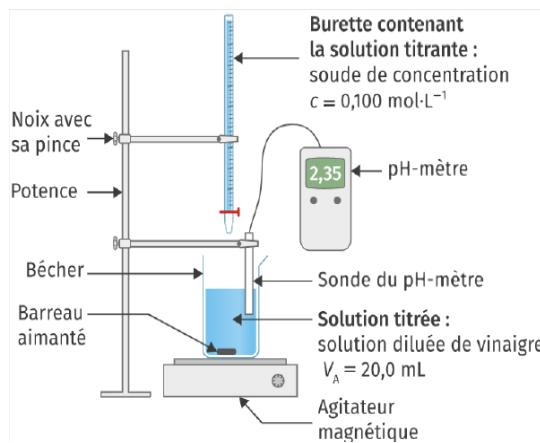


Figure 2.5. Dispositif expérimental de dosage pH-métrique.

2.2.5. Questions

- Ecrire les réactions chimiques qui se produisent lors du titrage de HCl et CH_3COOH par NaOH.
- Calculer la concentration de HCl.
- Quelles sont les espèces en excès dans chaque domaine (b : base)

	HCl	NaOH
$V_b = 0$		
$V_b < V_E$		
$V_b = V_E$		
$V_b > V_E$		

- L'ajout de l'eau modifie-t-il l'équivalence. Pourquoi ?
- Quelles sont les conditions pour qu'une réaction soit utilisée pour un titrage ?
- Quel est l'indicateur adéquat pour le dosage de CH_3COOH par NaOH, tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$ correspondante sur une feuille millimétrée ?
- Calculer la concentration de CH_3COOH .
- Indiquer la position du point d'équivalence E et de ces coordonnées, d'un point de vue chimique, à quoi ce point correspond-il ?
- Conclure sur l'utilité de choisir un indicateur coloré pour connaître l'équivalence pour un titrage et surtout comment le choisir

TP3 : Dosage des polyacides

3.1. Rappels théoriques

3.1.1. Définition des polyacides

Un polyacide est une espèce susceptible de libérer deux ou plusieurs protons. À un polyacide on associe donc autant de couples acide base qu'il peut libérer de protons, mais lui-même n'apparaît que dans un seul des couples.

Exemples

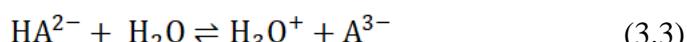
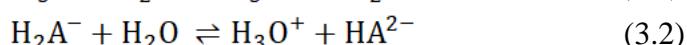
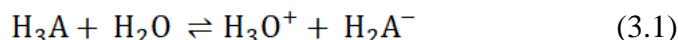
Tableau 3.1. pK_a des couples acido-basiques

Acide oxalique	H ₂ C ₂ O ₄ /HC ₂ O ₄ ⁻	HC ₂ O ₄ ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻	
pK _a	1,3	4,3	
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻
pK _a	2,1	7,2	12,4
Acide citrique	C ₆ O ₇ H ₈ /C ₆ O ₇ H ₇ ⁻	C ₆ O ₇ H ₇ ⁻ /C ₆ O ₇ H ₆ ²⁻	C ₆ O ₇ H ₆ ²⁻ /C ₆ O ₇ H ₅ ³⁻
pK _a	3,1	4,8	6,4

3.1.2. Constantes d'acidité successives d'un polyacide

Pour distinguer trois sauts de pH, lors de dosage d'un triacide faible, il faudrait que les trois valeurs de pKa ne soient pas trop proches d'une de l'autre et que la troisième acidité ne soit pas trop faible.

Considérons un triacide faible H₃A (titré) de constantes d'acidité K_{a1}, K_{a2} et K_{a3}, de concentration inconnue C_a et un volume V_a



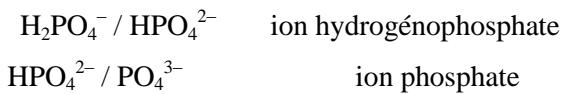
Base forte NaOH (titrante) de concentration C_b, volume V_b à verser de la burette



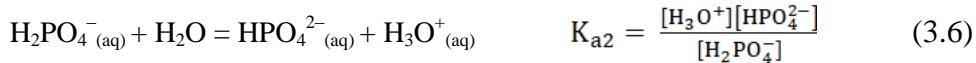
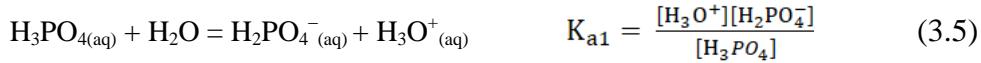
Pour distinguer trois sauts de pH, lors de dosage d'un triacide faible, il faudrait que les trois valeurs de pKa ne soient pas trop proches d'une de l'autre et que la troisième acidité ne soit pas trop faible.

- Par exemple, pour H₃PO₄ (acide phosphorique) qui est un triacide faible, on définit trois couples successifs :

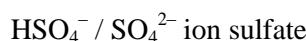
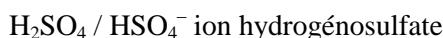




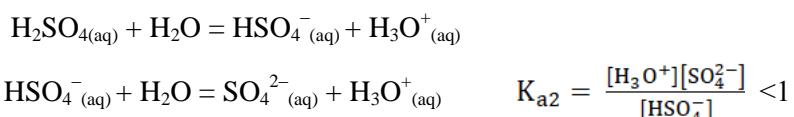
On peut envisager les réactions acido-basiques suivantes avec l'eau :



- On indique les constantes successives d'acidité dans l'ordre de la perte des protons. On observe expérimentalement : $1 > K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \Leftrightarrow 0 < pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3}$ si on définit $pK_{ai} = -\log K_{ai}$. Cet ordre sera toujours vérifié quel que soit le polyacide.
- Il existe des cas particuliers, par exemple pour H_2SO_4 (acide sulfurique) qui est un diacide dont la première acidité est forte dans l'eau alors que la seconde est faible. On définit deux couples successifs :



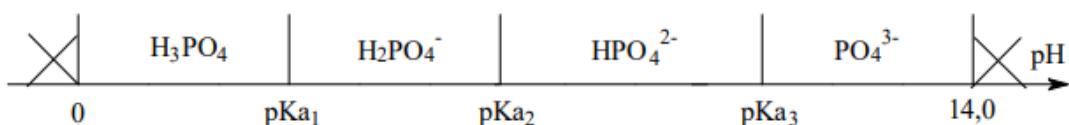
On peut envisager les réactions acido-basiques suivantes avec l'eau :



3.1.3. Diagramme de prédominance

Dans le cas d'un polyacide faible H_nA , son diagramme de prédominance se situe toujours le plus à gauche ($0 < \text{pH} < pK_{a1}$), celui de la polybase A^{n-} se situe le plus à droite ($pK_{an} < \text{pH} < 14,0$) et ceux du ou des ampholytes entre deux pK_{ai} successifs (par exemple pour H_{n-1}A^- il joue le rôle de base pour le premier couple, il prédomine pour $\text{pH} > pK_{a1}$ et il joue le rôle de l'acide pour le second couple, il prédomine pour $\text{pH} < pK_{a2}$; soit un domaine de prédominance compris entre pK_{a1} et pK_{a2}).

Exemple : diagramme de prédominance de H_3PO_4 ($pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,4$) :



3.1.4. Exemples de titrages de polyacides

3.1.4. 1. Titrage d'un diacide : l'acide 4hydroxybenzoïque

La figure suivante donne l'allure du graphe obtenu pour la simulation du titrage d'une solution d'acide 4-hydroxybenzoïque (Figure ci-après) de concentration apportée $c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol. L⁻¹ par une solution d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol. L⁻¹.

Comme $pK_{A1} = 4,5$ et $pK_{A2} = 9,3$, $\Delta pK_A = 4,8$: les deux acidités sont titrées successivement.

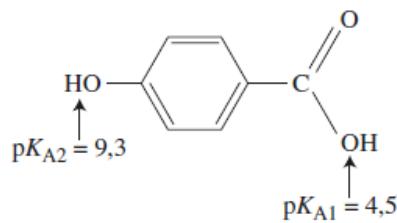


Figure 3.1. Acide 4 hydroxybenzoïque.

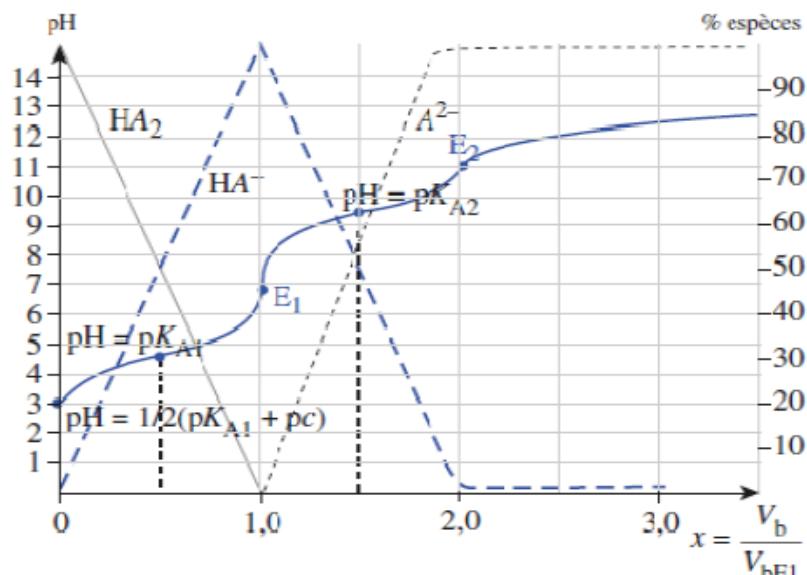


Figure 3.2. Simulation du titrage d'une solution d'acide 4hydroxybenzoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

3.2. Partie expérimentale

3.2.1. But

- Déterminer la concentration d'un polyacide, et déterminer les pK_a .
- Vérifier que les points d'équivalence d'un polyacide ne sont nettement séparés que si les pK_a correspondants diffèrent d'au moins trois unités.

3.2.2. Matériel utilisé

- pH mètre
- Burette
- Agitateur magnétique
- Pipette jaugée 10,00 mL
- Propipette
- Bécher de 200 mL
- 2 bêchers de 50 mL
- Eprouvette graduée de 50 mL
- Soude 0,10 mol /L
- Acide oxalique 0,10 mol/L
- Acide phosphorique 0,10 mol/L
- Acide citrique 0,10 mol/L.

3.2.3. Dosage d'un polyacide par suivi pH-métrique

Quand on dose un polyacide par suivi pH métrique, si les pK_a des couples successifs sont séparés de plus de trois unités, alors on doit observer autant de sauts de pH que de couples :

On dit que les acidités sont dosées successivement.

À la demi-équivalence le pH est égal au pK_a si la forme acide du couple se comporte comme un acide faible.

- Prélever un volume $V = 10,0$ mL d'acide oxalique, ajouter environ 40 mL d'eau distillée.
- Remplir une burette de soude et suivre par pH- métrie la réaction de dosage. Verser jusqu'à 40 mL de soude, et rassembler les résultats dans un tableau.

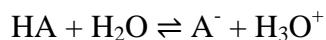
3.2.4. Questions

- Écrire la formule semi-développée du polyacide.
- Écrire son équation de réaction avec l'eau, les réactions successives et donner les expressions des K_a .
- Écrire les équations de dosage avec la soude.
- Tracer la courbe $pH = f (V_B)$.
- Les points d'équivalence apparaissent ils nettement ?
- Déterminer la concentration de l'acide oxalique.
- Déterminer les valeurs des pK_a et les comparer aux valeurs théoriques.

TP4 : Détermination expérimentale d'une constante d'acidité

4.1. Rappels théoriques

La constante d'acidité K_a est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau,

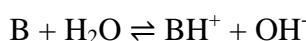


et

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.1) \quad \text{avec } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

On note : $pK_a = -\log(K_a)$

1. Equilibre de dissociation d'une base faible

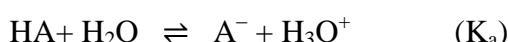


La constante K_b , associée à l'équilibre d'une base avec l'eau (avec $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) est

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (4.2)$$

On note : $pK_b = -\log(K_b)$

2. Relation entre K_a et K_b



$K_a \cdot K_b = K_e$ Soit $pK_a + pK_b = pK_e$

Puisque la constante K_b peut être calculée à partir de la valeur de K_a , un couple acide/base est caractérisé par la valeur de sa constante K_a .

- Plus la valeur de K_a est grande (pK_a faible), plus l'acide est fort
- Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible ($K_b = \frac{K_e}{K_a}$)

La constante K_a (ou pK_a) caractérise un couple Acide/Base. Sa valeur est donnée par des tables à 25°C pour les couples acido-basiques usuels en solution aqueuse.

3. Diagramme de prédominance

Considérons le couple HA/A- de constante Ka

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$-\log K_a = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log ([\text{A}^-]/[\text{HA}])$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \quad (4.3)$$

Si on considère qu'une espèce X est négligeable devant une espèce Y si $[X] < 10\% [Y]$ alors ; on peut évaluer la valeur de l'espèce majoritaire en solution en fonction de la valeur du pH par rapport au $\text{p}K_a$.

- Si $\text{pH} = \text{p}K_a$ alors $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$;
- Si $\text{pH} > \text{p}K_a$ alors $[\text{HA}] < [\text{A}^-]$ donc A^- est l'espèce prédominante ;
- Si $\text{pH} < \text{p}K_a$ alors $[\text{HA}] > [\text{A}^-]$ donc HA est l'espèce prédominante ;
- Si $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ alors $[\text{HA}] \ll [\text{A}^-]$ donc AH est négligeable devant A^- ;
- Si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ alors $[\text{HA}] \gg [\text{A}^-]$ donc A^- est négligeable devant HA.

Les domaines de prédominance des formes HA et A^- peuvent être visualisés simplement sur un diagramme horizontal gradué en unité de pH, comme présenté ci-dessous :

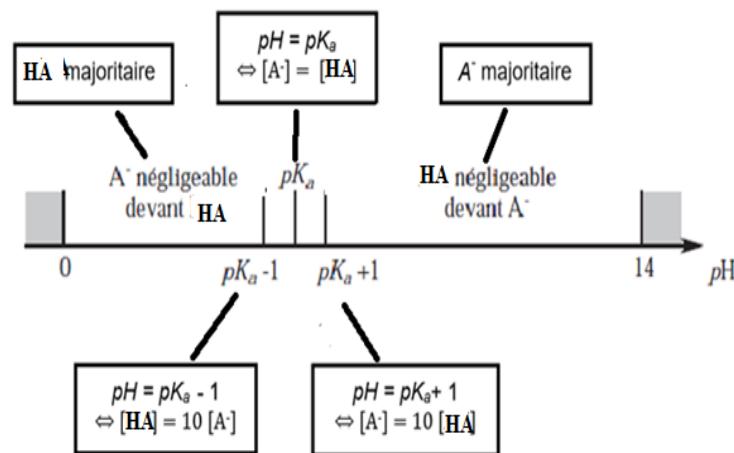


Figure 4.1. Diagramme de prédominance des espèces acides/bases.

Dans le cas de l'eau, une solution est nettement acide si OH^- est négligeable devant H_3O^+ , soit, (à 10% près) :

$$\text{OH}^- < 0.1 \text{ [H}_3\text{O}^+ \text{]} \Leftrightarrow K_e / \text{[H}_3\text{O}^+ \text{]} < 0.1 \text{ [H}_3\text{O}^+ \text{]} \Rightarrow 10 K_e < [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_e - 1) = 6.5$$

De même une solution est nettement basique si H_3O^+ est négligeable devant OH^- , soit, (à 10% près) :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 0.1 [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 0.1 K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 < 0.1 K_e \text{ donc} \quad \text{pH} > \frac{1}{2} (\text{p}K_e + 1) = 7.5$$

Ainsi pour des calculs à 10% près, l'apport des ions par l'autoprotolyse de l'eau pourra être négligé si $\text{pH} < 6.5$ ou $\text{pH} > 7.5$

4.2. Partie expérimentale

4.2.1. But du TP

Le but de la manipulation est de mélanger des acides avec leurs bases conjuguées dans différentes proportions pour étudier la constante d'acidité de ces couples. Pour cela on utilise une mesure de pH d'une façon à pouvoir tracer la courbe $\text{pH} = \log (V_b/V_a)$. Nous mettrons ensuite en évidence l'existence d'une constante caractéristique du couple, constante que l'on notera $\text{p}K_a$ (K_a : constante d'acidité). Les deux couples acide / base étudiés sont :

Couple 1: Acide éthanoïque / ion éthanoate ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$)

Couple 2: ion ammonium / ammoniac ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$)

4.2.2. Détermination de la valeur de $\text{p}K_a$ de chaque couple

V_A est le volume de la solution contenant l'acide, V_B celui de la solution contenant la base conjuguée. Toutes les solutions sont de la même concentration $C = 10^{-1}$ mol/L.

CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻				NH ₄ ⁺ /NH ₃			
V _A (mL)	V _B mL	pH	log(V _B /V _A)	V _A (mL)	V _B mL	pH	Log (V _B /V _A)
2	20			2	20		
4	20			4	20		
6	20			6	20		
8	20			8	20		
10	20			10	20		
20	20			20	20		
30	20			30	20		

4.2.3. Questions

- 1) Tracer la courbe $pH = (\log V_B/V_A)$ (les 2 courbes sur la même feuille) et déterminer la constante d'acidité pour chaque couple.
- 2) Pour chaque couple étudié, exprimer la concentration de l'espèce acide et de la base en fonction de C, V_A et V_B et quelle relation y a-t-il entre V_B / V_A et [A⁻]_f / [HA]_f ?
- 3) Quelle relation existe-t-il entre le pH de la solution, le pKa du couple acide base et [A⁻]_f / [HA]_f ?
- 4) A quoi correspond la situation $pH = pK_a$?
- 5) Une espèce A est dite prédominante devant une espèce B dès que [A] > [B]. Sur des axes gradués en unités de pH, placez les zones de prédominance des espèces étudiées au cours de ce TP. (Vous tracerez un axe par couple).

TP5 : Dosage des chlorures dans une eau (eau de mer, eau de robinet et eau minérale)

5.1. Rappes théoriques

Plusieurs méthodes de détermination des taux de chlorures, par voie volumétrique en particulier par précipitation et, par voie conductimétrique peuvent être utilisées.

Les méthodes de précipitation sont basées sur les réactions accompagnées de composés peu solubles, le point d'équivalence est caractérisé par la précipitation complète des ions à doser. Bien qu'on connaisse beaucoup de réactions accompagnées de formation de composés insolubles, seules certaines peuvent être utilisées dans l'analyse volumétrique. Il existe une série de conditions auxquelles doivent satisfaire ces réactions :

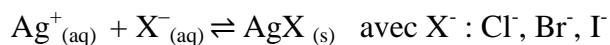
*Le précipité doit être pratiquement insoluble.

*La précipitation doit se produire avec une rapidité suffisante (la formation d'une solution sursaturée est absente).

*Il doit exister une possibilité de fixer le point d'équivalence lors du titrage.

Les méthodes de précipitation les plus importantes sont :

Argentimétrie : basée sur la réaction suivante :



Mercurimétrie : basée sur la réaction suivante : $\text{Hg}^{2+} + 2\text{X}^{-} \rightleftharpoons \text{A}_2 + \text{HgX}_2$

5.1.1. Méthode de Mohr

Cette méthode consiste à introduire un indicateur de fin de réaction, il s'agit du chromate de potassium (K_2CrO_4). Le chromate d'argent étant plus soluble que le chlorure d'argent, il ne se précipite qu'une fois toute la quantité de chlorure d'argent est précipitée. Lorsque la totalité des ions chlorure Cl^{-} ont réagi avec les ions argent Ag^{+} , les ions chromate CrO_4^{2-} réagissent avec les ions argent Ag^{+} en excédent pour donner un précipité rouge orangé de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$.

La réaction de neutralisation est donnée dans l'équation (5.1)



5.1.1.1. Domaine de travail

Pour doser les ions chlorure $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ selon la méthode de Mohr on utilise comme réactif titrant les ions argent $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$.

En milieu basique ($\text{pH} > 7.5$) une partie des ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme $\text{AgOH}_{(\text{s})}$. Cette méthode ne peut pas être utilisée en milieu basique à $\text{pH} > 7.5$.

En milieu acide ($\text{pH} < 6.5$), le précipité de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$ qui est un indicateur de fin de réaction est soluble : on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage par apparition du précipité rouge brique. Cette méthode ne peut pas être utilisée en milieu acide à $\text{pH} < 6.5$.

Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la méthode de Mohr est restreint au domaine : $6.5 < \text{pH} < 7.5$.

5.1.1.2. Mode opératoire

Introduire dans un erlenmeyer 10 mL (eau de mer (diluée), eau de robinet ou eau minérale), ajouter 10 gouttes de solution de chromate de potassium (K_2CrO_4) et ajuster le pH par l'ajout de HNO_3 (0,1N) ou de NaOH (0,1N) ($6.5 < \text{pH} < 7.5$), puis ajouter la solution de nitrate d'argent (AgNO_3 0,1N) goutte à goutte. Il se forme un précipité jaune à cause du chromate d'argent. L'équivalence est atteinte quand la coloration rouge orangé persiste.

Noter le volume V obtenu à l'équivalence ? (3 essais).

5.1.2. Méthode de Charpentier – Volhard

Cette méthode est axée sur une méthode thiocyanométrique et basée sur la réaction :



Les ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ sont ici introduits en excès pour que tous les ions $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ soient consommés. L'excès d'ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ est précipité sous la forme de thiocyanate d'argent $\text{AgSCN}_{(\text{s})}$ par les ions thiocyanate $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$.

Le dosage effectué est de type indirect : en effet on ne dose pas directement les ions chlorure $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ par les ions argent $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ mais on détermine la concentration des ions $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ par dosage de l'excès d'ion argent qui n'a pas réagi avec les ions $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$.

5.1.2.1. Domaine de travail

En milieu basique à $\text{pH} > 7,5$, une partie des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme $\text{AgOH}(\text{s})$. La méthode Charpentier – Volhard ne peut pas être utilisée en milieu basique avec $\text{pH} > 7,5$.

Lorsque le $\text{pH} > 3$, les ions Fe^{3+} précipitent sous forme d'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{HO})_{3(\text{s})}$. Dès lors, ils ne sont plus disponibles pour former le complexe rouge sang, et on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée dans un milieu dont le $\text{pH} > 3$. Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la méthode de Charpentier-Volhard est restreint à $\text{pH} < 3$.

5.1.2.2. Mode opératoire

Dans un erlenmeyer, on verse d'abord 10 mL de diluée (eau de robinet et eau minérale), puis on ajoute avec précaution 5 mL d'acide nitrique. Ensuite, on incorpore 20 mL de nitrate d'argent à 0,1 N suivi d'environ 3 mL de la solution saturée d'alun ferrique ammoniacal $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Enfin, il convient de vérifier que le pH de la solution est inférieur à 3 pour garantir les conditions appropriées à la réaction.

Dans la burette graduée, placer la solution de thiocyanate de potassium (KSCN) à 0,1 mol/L. On arrêtera le dosage à l'obtention d'une teinte rose orangée (qui tend cependant à disparaître au bout d'un certain temps).

Noté le volume de thiocyanate de potassium versé ? (2 essais)

5.3. Questions

- 1- Donner les réactions du début et de fin de dosage dans le cas de la méthode de Mohr ?
- 2- Déterminer la concentration des ions chlorures dans chaque eau, dans le cas de la méthode de Mohr.
- 3- Donner les différentes réactions dans la méthode de Charpentier – Volhard ?
- 4- Exprimer $n \text{ Ag}^+$ en fonction de $n \text{ Cl}^-$ et $n \text{ SCN}^-$
- 5- Calculer la concentration de Cl^- dans le cas de la méthode Charpentier – Volhard et comparer là à celle trouvée par la méthode de Mohr ?
- 6- Quelles ont été les masses d' AgNO_3 et de KSCN utilisées pour préparer 500 mL de solution de AgNO_3 (0.1N) et de KSCN (0.1N) ?
- 7- Peut-on utiliser l'acide chlorhydrique pour acidifier le mélange ? Expliquer.
- 8- Conclusion.

TP6 : Détermination de la dureté de l'eau par complexométrie

6.1. Rappels théoriques

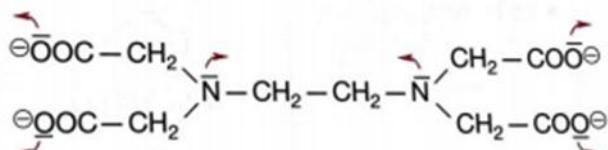
6.1.1. Définition

Les dosages complexométriques reposent sur les réactions de formation de complexes qui donnent certaines solutions lorsqu'elles sont mises en présence.

Un complexe résulte de l'union par liaisons semi-polaires :

- D'un métal possédant des cases quantiques vides,
 - D'un donneur de doublets appelé ligand.
- ✓ Quand un ligand donne plusieurs doublets, le complexe formé s'appelle un chélate.
- ✓ L'un des complexes les plus utilisés est le complexon III, ou trilon B, qui est également appelé EDTA.

C'est un sel de l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique qui a la formule suivante :



-Le pouvoir complexant est dû aux doublets de l'azote qui sont cédés à un métal.

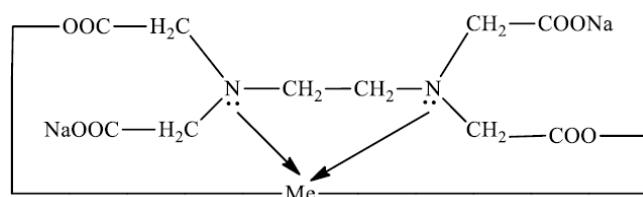
-La forme commerciale de l'EDTA est le sel di sodique de cet acide.

-L'ion Na^+ ne joue aucun rôle dans la réaction.

L'anion est symbolisé par H_2Y^{2-} , l'acide par H_4Y et l'EDTA par $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

-La masse molaire de l'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) = 372,2 g/mol.

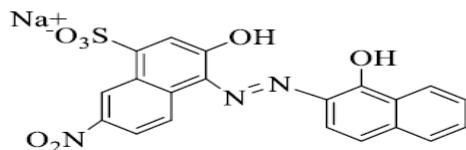
-L'EDTA forme avec beaucoup de métaux des complexes qui sont très stables et très solubles.



Les complexes formés sont incolores. On utilise alors des indicateurs colorés. Ce sont des agents complexant qui forment aussi des complexes avec les cations mais ces complexes sont

moins stables que les complexes du métal avec l'EDTA. On emploie généralement comme indicateur le noir ériochrome T (NET).

Noir ériochrome T (NET)

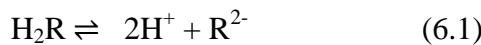


-En solution aqueuse, à pH compris entre 7 et 11, et en absence de métal, sa couleur est bleue.

-Quand il complexe un cation, sa couleur devient rouge vin.

-On représente l'indicateur par H_2R

-En solution les molécules sont dissociées :



- En présence d'ion métallique Me^{2+}



- Pour effectuer un dosage, on ajoute l'indicateur à la solution à doser.

- Il forme des complexes avec les ions métalliques et la couleur de la solution devient rouge vin.
- Si on ajoute la solution d'EDTA, ces complexes se décomposent, les ions métalliques formant des complexes plus stables avec l'EDTA, et les anions de l'indicateur passent en solution. Au point équivalent la coloration rouge vin de la solution aura viré au bleu.

6.1.2. Définition de la dureté d'une eau

La dureté ou titre hydrotimétrique TH d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques, à l'exception des métaux alcalins. Les ions calcium et magnésium y sont majoritairement responsables. Elle s'exprime généralement en degré hydrotimétrique français (symbole : °f).

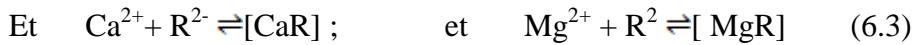
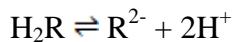
- 1 °f est équivalent à une concentration molaire en ions Ca^{2+} et/ou Mg^{2+} égale à 10^{-4} mol/L ou à 4 mg de calcium et/ou à 2,4 mg de magnésium par litre d'eau.

On distingue :

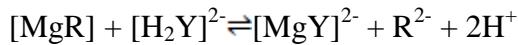
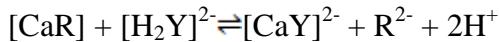
- **La dureté totale** : Correspond à la somme des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} .
 - **La dureté calcique** : Correspond à la teneur globale en sels de calcium.
 - **La dureté magnésienne** : Correspond à la teneur globale en sels de magnésium.
 - **La dureté carbonatée** : ou titre alcalimétrique complet TAC qui est la somme des alcalinités carbonatée et bicarbonatée.
 - **La dureté permanente P** : C'est la dureté qui persiste après ébullition prolongée de l'eau, elle est égale à $\text{TH} - \text{TAC}$ et correspond aux sulfates de calcium et de magnésium
 - **La dureté temporaire** : est égale à la différence : dureté totale – dureté permanente ($\text{TH} - \text{P}$). Le degré hydrotimétrique n'est pas un critère de potabilité d'une eau. Cependant, idéalement, on estime que le TH d'une eau potable doit se situer entre 20 et 30 °f.

❖ Réactions chimiques effectuées en complexométrie :

- Avant addition de l'EDTA (H_2Y^{2-}) on aura dans l'erlenmeyer :



-après addition de l'EDTA, et à l'équivalence, on aura :



6.2. Partie expérimentale

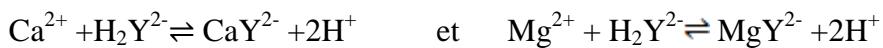
6.2.1. Objectifs

Savoir comment déterminer le degré hydrotométrique TH d'une eau.

6.2.2. Principe

Pour déterminer la concentration en ions calcium et en ions magnésium dans une eau on utilise une réaction de complexation. Le dosage s'effectue avec une solution du sel di-sodique

de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) symbolisé par $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, en milieu tamponné à pH 10, pH auquel on observe de bons résultats expérimentaux.



Les complexes de l'EDTA formés avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ne sont pas colorés. La fin du dosage est repérée grâce au noir d'ériochrome T (NET) qui donne une coloration violette en présence des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et reprend sa teinte bleue lorsque la totalité de ces ions sont sous la forme CaY^{2-} et MgY^{2-} .

6.2.3. Mode opératoire

6.2.3.1. Test préliminaire

Pour juger du changement de couleur lors du dosage, il faut réaliser un tube de couleur témoin : dans un bécher, versez : 25 mL d'eau distillée, 2 mL de tampon pH 9,2 et quelques gouttes de NET : la solution est bleu un peu foncé. Réservez le bécher témoin.

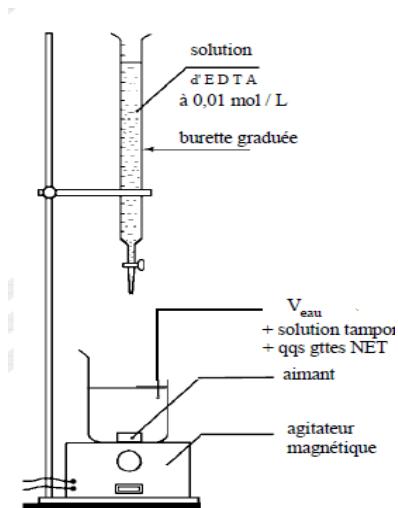
6.2.3.2. Détermination de la dureté totale de l'eau à analyser

Le montage est schématisé ci-contre.

Il est impératif d'introduire les composés dans l'ordre indiqué.

- Prélever 100 mL d'eau minérale à analyser.
- À l'aide de l'éprouvette graduée, ajouter 5 mL de solution tampon
- Ajouter une quinzaine de gouttes d'indicateur coloré (Noir d'ériochrome T)
- Introduire le barreau aimanté dans l'rlenmeyer et le placer sur l'agitateur magnétique sous la burette.
- Verser la solution d'EDTA jusqu'au virage du rouge au bleu vert.
- Vérifier qu'une goutte d'EDTA ne produit plus de tache bleu-vert. Soit V le volume d'EDTA versé.

Refaire l'essai avec l'eau du robinet, comparer sa dureté à celle de l'eau minérale déjà analysée.



6.2.3.3. Calcul du degré hydrotimétrique TH d'une eau brute

1-calcu de la concentration C (Ca^{2+} , Mg^{2+}) existant dans l'eau brute :

Au point d'équivalence on a :

$$C_E \times V_E = C_{(Mg^{2+}, Ca^{2+})} \times V_{(Mg^{2+}, Ca^{2+})}$$

$$C_{(Mg^{2+}, Ca^{2+})} = [C_E / V_{(Mg^{2+}, Ca^{2+})}] \times V_E = 0.01/10 \times V$$

$$C_{(Mg^{2+}, Ca^{2+})} = 10^{-3} \times V_E$$

TH (°F)	0 à 5	5 à 10	10 à 20	20 à 40	Supérieur à 40
Eau	Très douce	Douce	Moyennement dure	dure	Très dure

6.2.4. Questions

- 1- Faites 3 essais sur ce type de dosage, calculer le V_E moyen
- 2- Calculer la concentration en $Ca^{2+} + Mg^{2+}$
- 3- Que signifie la couleur bleu à l'équivalence ?
- 4- Calculer le degré hydrotimétrique de cette eau. Conclure.

TP 7 : Dosage d'oxydoréduction - Suivi potentiométrique

7.1. Rappels théoriques

7.1.1. Oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un échange d'électron (s) entre un donneur d'électron (s) (réducteur) et un accepteur d'électron (s) (oxydant).

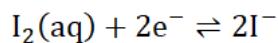
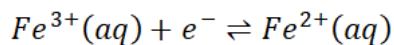
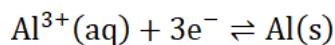
Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse : l'échange d'électron (s) ne peut avoir lieu que lorsqu'une particule susceptible de s'oxyder vient au contact d'une particule susceptible de se réduire.

Un réducteur est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible **de céder** un ou plusieurs électrons.

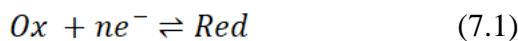
Un oxydant est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible **de capter** un ou plusieurs électrons.

L'oxydation correspond à une perte d'électron (s) et la réduction à un gain d'électron(s).

Exemples :



Ces deux définitions sont complémentaires: à tout oxydant Ox correspond un réducteur Red selon le schéma formel , appelé demi-équation d'oxydoréduction électronique :



Cette écriture traduit la possibilité de passage de Ox Red et réciproquement par transfert d'électrons. Cette écriture est formelle puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

• Ecriture de réaction d'oxydoréduction

Comme les réactions redox ne font pas apparaître les électrons dans le bilan, elles sont plus complexes à équilibrer que les autres réactions chimiques. Il faut suivre un certain nombre d'étapes indispensables.

Exemple : Réaction entre les ions permanganate et les ions fer (II) :

1^{re} étape : détermination des deux couples redox mis en jeu : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

2^{eme} étape : détermination du nombre d'oxydation de l'élément oxydé ou réduit dans les deux couples :

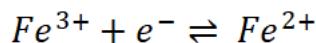
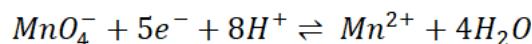
– le manganèse dans MnO_4^- : n.o. (Mn) = +VII.

- le manganèse dans Mn^{+2} : n.o.(Mn) = + II.
- le fer dans Fe^{+3} : n.o. = + III.
- le fer dans Fe^{+2} : n.o. = + II.

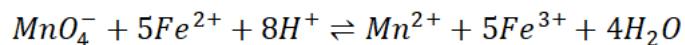
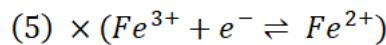
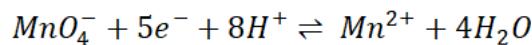
3^{eme} étape : écriture des deux demi-équations électroniques ; le nombre d'électron(s) échangé(s) est égal à la différence du nombre d'oxydation de l'élément dans les deux espèces du couple :

- Pour Mn, $\Delta n.o = 5$ soit 5 électrons échangés.
- Pour Fe, $\Delta n.o = 1$ soit 1 électron échangé.

On peut donc écrire :



4^{eme} étape : combinaison des demi-équations électroniques pour éliminer les électrons de l'équation-bilan :



❖ Les indicateurs redox généraux

La demi-équation d'oxydo-réduction s'écrit : $In_{ox} + ne^- \rightleftharpoons In_{red}$

La relation de Nernst pour ce couple s'écrit : $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$ à 25°C et en identifiant

Les activités aux concentrations. La forme oxydée de l'indicateur prédomine, et sa couleur aussi lorsque $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} \geq 10$. La forme réduite prédomine lorsque $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} \leq \frac{1}{10}$. Ceci se traduit en termes de potentiel par le terme diagramme de prédominance ci-dessous :

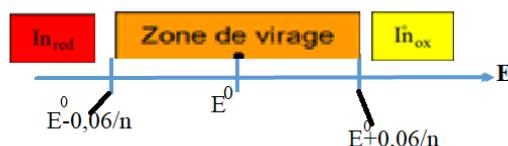
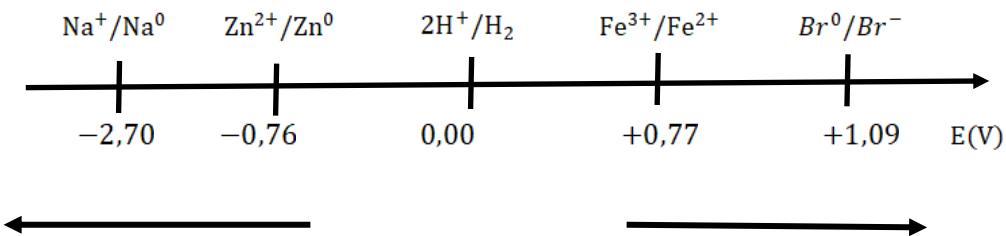


Figure 7.1. Diagramme de prédominance en termes de potentiel.

❖ Echelle des potentiels normaux des couples redox

On peut hiérarchiser le pouvoir oxydant (ou réducteur) de tous les couples redox en plaçant leurs potentiels normaux sur un axe de potentiel. Le système de référence est le couple $2\text{H}^+/\text{H}_2$ dont le potentiel normal est, par convention, égal à 0,00 V.

Exemple :



7.1.2. Principe de la potentiométrie

Soit une solution contenant le couple redox : Ox/Red



Le potentiel (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) d'une électrode plongeant dans la solution contenant les espèces Ox et Red est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} \quad (7.2)$$

Avec :

R= constante des gaz parfaits ; T=température absolue (K) ; F=Faraday ; a=activité

En remplaçant R et F par leur valeur et en convertissant les logarithmes népériens en logarithmes décimaux, pour une température de 25°C l'équation de Nernst devient :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} \quad (7.3)$$

La valeur généralement donnée pour E^0 , à une température T, correspond à un milieu non complexant. En fait, le potentiel apparent d'électrode E^0 dépend de la nature du milieu.

Par exemple, pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0,77$ V), quelques valeurs sont indiquées ci-dessous.

milieu	HNO_3 (1 mol.L ⁻¹)	H_2SO_4 (0,5 mol.L ⁻¹)	HCl (1 mol.L ⁻¹)
E^0 (V)	0,73	0,68	0,65

On associe cette électrode à une électrode de référence dont le potentiel par rapport à la solution est constant et on mesure la f.e.m. de la pile ainsi constituée.

Dans un dosage potentiométrique, comme dans tous les dosages, on verse dans un bécher la solution à titrer et dans la burette la solution titrante.

- On place 2 électrodes dans le bécher :

- Une électrode « dite de mesure » (en général une électrode de platine)
- Une électrode « dite de référence ». Cette électrode est une demi-pile à part entière, dont le potentiel est connu et reste stable.

*Electrodes de référence

- au calomel (KCl saturé) : $E_{ref} = 0,244 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$
- au chlorure d'argent (KCl saturé) : $E_{ref} = 0,199 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$
- au sulfate mercureux (K_2SO_4 saturé) : $E_{ref} = 0,656 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$

* Electrodes indicatrices

- électrode de platine
- électrode métallique si les ions du métal considéré sont en solution.

Pour une électrode de platine, par exemple, la f.e.m. de la pile ainsi constituée est :

$$E_p = E_{Pt} - E_{ref}$$

A l'aide de la relation de Nernst il vient :

$$E = E_p^0 + \frac{0.06}{n} \ln \frac{[ox]^a}{[red]^b} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad \text{avec} \quad E_p^0 = E^0 - E_{ref} = \text{constante (à T donnée)}$$

*Mesure de Ep

On utilise un millivoltmètre électronique de très grande résistance d'entrée de façon à travailler dans des conditions voisines de l'équilibre ($I \approx 0$).

La mesure de la f.e.m. de la pile au fur à mesure de l'addition de réactif réagissant avec l'un des éléments du couple redox permet de suivre la variation de [ox] et [red]. Lors du dosage, la variation de E_p , très rapide au point équivalent, permet d'effectuer des titrages potentiométriques.

7.1.2. Prévision de l'allure des courbes de dosage redox

Rappel : potentiel standard apparent

On appelle potentiel standard apparent la valeur du potentiel lorsque les activités des entités contenant l'élément oxydé et réduit du couple valent 1.

a. Recherche de l'allure d'une courbe potentiométrique de dosage redox :

On peut procéder exactement de la même façon qu'en dosage A / B pour prévoir la courbe E solution = $f(v)$. Attention, la courbe E potentiomètre sera décalée puisque

$$E \text{ potentiomètre} = E \text{ solution dosage} - E \text{ référence.}$$

b. **Dosage par un oxydant** : la courbe $E = f(v)$ sera croissante :

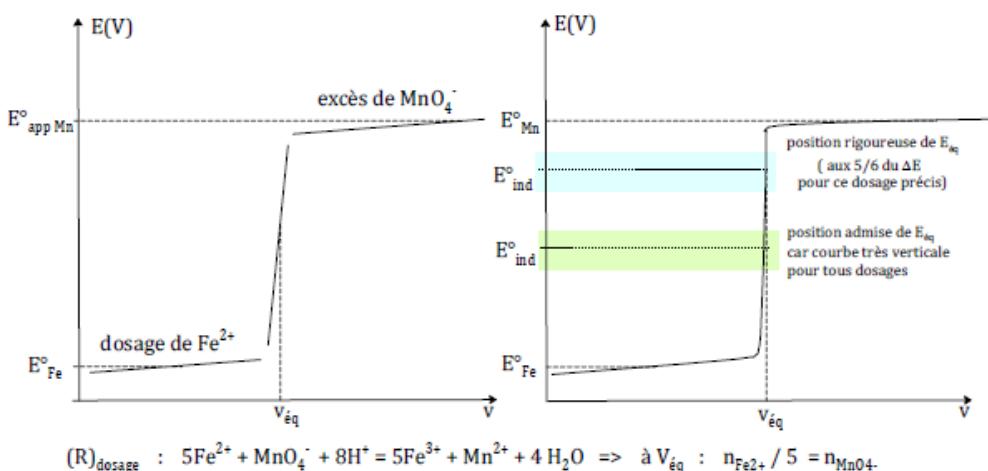
- ✓ Faire le bilan des réducteurs dosables en solution : soit n leur nombre
- ✓ Chaque dosage provoque un plateau à la hauteur du potentiel standard apparent du couple du réducteur dosé.
- ✓ La courbe se termine par un plateau à la hauteur du potentiel standard apparent du couple de l'oxydant dosant.
- ✓ On prévoit donc $(n+1)$ plateaux de dosage.
- ✓ Joindre ces plateaux par des quasi verticaux qui marquent les équivalences.

c. **Dosage par un réducteur** : la courbe sera décroissante :

Inverser les mots oxydants et réducteurs dans la méthode précédente

Un indicateur redox est un mélange d'espèces d'un même couple redox de couleurs différentes, dont un au moins a une couleur très intense, même à très faible concentration. Le changement de couleur devant indiquer la variation de potentiel entre 2 plateaux, il convient que le E° de ce couple soit intermédiaire entre les 2 potentiels de plateaux avant et après l'équivalence. Les sauts à l'équivalence en redox sont très marqués en général.

Exemple : Dosage de Fe^{2+} par MnO_4^- : 1 réducteur à doser $\Rightarrow 1+1 = 2$ plateaux, courbe croissante, car ox ajouté.



7.2. Partie expérimentale

7.2.1. Objectifs

- Réaliser des titrages mettant en jeu les propriétés oxydantes du diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et de l'ion permanganate MnO_4^- .
- Exploiter un dosage potentiométrique pour déterminer des potentiels standard d'oxydoréduction.

7.2.2. Matériel

- Solutions titrantes de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C_{\text{S}_2\text{O}_3} = 1,000(5) \cdot 10^{-1}$ mol/L, solution ferreuse de sel de Mohr de concentration $C_{\text{Fe}} = 5,000(3) \cdot 10^{-2}$ mol/L, acide sulfurique concentré A, papier pH,
- Solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration $C(\text{MnO}_4^-) \approx 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, solution de diiode I_2 (aq) de concentration $C\text{I}_2 \approx 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L,
- Burettes de 25 mL, bêchers, électrode de référence et électrode de platine, millivoltmètre haute impédance,
- Thermomètres.

Données :

Propriétés redox

Couples	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_{2(\text{s})}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$E^0(\text{Ox/Red}) \text{ V}$	1,51	1,23	0,77	0,62	0,09

Masses molaires

éléments	H	C	O	Na	Fe	S	I
M(g/mol)	1,01	12,01	16,00	22,99	55,85	32,07	126,90

7.2.3. Dosage colorimétrique par iodométrie

Le diiode I_2 (aq) est un bon oxydant $E = \frac{I_{2\text{aq}}}{I^-} = 0,62 \text{ V}$. Une solution de diiode est colorée (jaune) mais pour une solution diluée, la différence avec une solution d'ions iodure I^- est trop peu marquée pour être utilisable en colorimétrie. On dispose cependant du test à l'empois d'amidon.

7.2.3.1. Test à l'empois d'amidon

a. Protocole

Dans un bêcher, préparer une solution très diluée d'eau iodée (eau distillée + une goutte de solution de diiode). Ensuite, incorporer une goutte d'empois d'amidon. Enfin, verser progressivement quelques gouttes de thiosulfate de sodium jusqu'à disparition de la coloration.

b. Questions

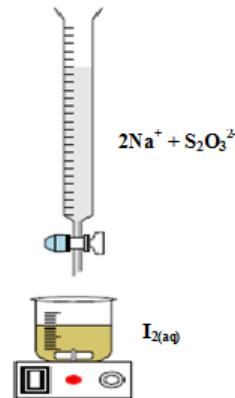
En déduire que l'empois d'amidon permet de distinguer des traces d'iode au degré d'oxydation **0** mais non au degré d'oxydation **-I**.

7.2.3. 2. Dosage

On dose une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), un bon réducteur aqueux.

a. Protocole

- Placer dans un bêcher un volume 20 mL de la solution de diiode.
- Placer dans la burette la solution décimolaire de thiosulfate de sodium.
- Vider lentement la burette. Quand la coloration jaune a presque disparu, ajouter une ou deux gouttes d'empois d'amidon.
- Continuer l'addition de thiosulfate jusqu'au volume équivalent $V_{\text{eq}3}$ caractérisé par la disparition de toute trace bleue. On aura intérêt à placer un papier ou tissu blanc sous le bêcher, voire à placer un bêcher d'eau distillée à côté du bêcher de réaction pour apprécier facilement le changement de couleur à l'équivalence.



b. Exploitation :

Écrire les demi-équations et la réaction de dosage. En déduire la concentration C_3 et la précision relative $\Delta C_3/C_3$ de la solution de diiode.

c. Questions :

Quel problème pose l'équilibrage de la demi-équation du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à l'aide des nombres d'oxydation ? Résoudre ce problème en considérant que seuls deux des quatre atomes de S voient leur nombre d'oxydation changer lors de la réduction de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

7.2.4. Dosage potentiométrique par manganimétrie

L'ion permanganate MnO_4^- est souvent utilisé en dosage redox car c'est un bon oxydant en milieu acide : $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$. Il est de plus coloré (violet) alors que l'ion réducteur associé, Mn^{2+} , est incolore en solution aqueuse. Le couple est donc utilisable pour des dosages colorimétriques.

a. Principe

On suit l'évolution du potentiel d'électrode des couples présents en solution au cours du dosage en mesurant, à l'aide d'un millivoltmètre haute impédance, la force électromotrice U de la pile formée par :

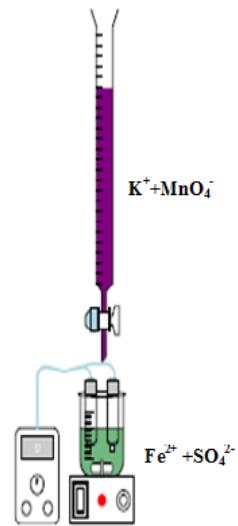
- Electrode de platine plongeant dans le bêcher de réaction : demi-pile de 3 espèces,
- Electrode de référence de 2espèce : électrode au chlorure d'argent ou au calomel saturé.

7.2.4. Dosage des ions permanganate MnO_4^- par les ions Fe^{2+}

On oxyde ici, en milieu acide, les ions ferreux Fe^{2+} (couple Fe^{3+}/Fe^{2+}) par les ions permanganate.

a. Protocole

- Placer la solution de permanganate dans la burette.
- Placer dans le bécher un volume 20 mL (prélevé à la pipette jaugée) de solution de sulfate de fer, environ 40 mL d'eau distillée et environ 3 mL d'acide sulfurique concentré.
- Placer également un thermomètre dans le mélange réactionnel on notera sa valeur au cours du dosage, en surveillant une éventuelle évolution.
- Verser mL par mL et mesurer en chaque point la tension U. Resserrer les points quand les variations de U avec le volume V versé deviennent plus rapides. Poursuivre le dosage jusqu'à un volume double de celui à l'équivalence (double équivalence).
- À l'issue du dosage, mesurer le pH de la solution au papier pH. On en prélèvera une petite quantité qu'on décolorera par ajout d'ions Fe^{2+} .



b. Exploitation

- Déterminer le volume équivalent V_{eq} ,
- Déterminer les valeurs de la tension U à l'équivalence, à la demi équivalence et à la double équivalence, notées respectivement U_{eq} , $U_{1/2eq}$.

c. Questions

1. Écrire les demi-réactions des couples intervenant ainsi que l'équation bilan du dosage. En déduire la concentration c_{KMnO_4} ainsi que la précision relative $\Delta CKMnO_4/CKMnO_4$ sur sa détermination.
2. Pourquoi ne peut-on pas utiliser ici la méthode des tangentes pour déterminer V_{eq} ?
3. Il existe une autre espèce contenant l'élément Mn, il s'agit de MnO_2 (s). Classer les couples (MnO_4^-/Mn^{2+}) , $(MnO_2$ (s)/ $Mn^{2+})$ et $(MnO_4^-/MnO_2$ (s)) selon leur pouvoir oxydant (on sera amené à calculer $E (MnO_4^- / MnO_2$ (s)) en fonction des données). En déduire pourquoi on place le permanganate dans la burette et justifier qu'on doit bien considérer le couple (MnO_4^{2-}/Mn^{2+})

TP8 : Gravimétrie

8.1. Rappels théoriques

8.1. 1. Principe de la gravimétrie

Les méthodes gravimétriques sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement.

La gravimétrie est l'illustration par excellence du principe de le Châtelier soit par volatilisation, soit par précipitation, on déplace l'équilibre vers les produits favorisant ainsi une réaction quantitative.

Deux méthodes sont utilisées : les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation. Cette méthode d'analyse quantitative a pour but d'obtenir une séparation quantitative (c'est-à-dire totale) d'un cation ou d'un anion (en solution aqueuse) par précipitation sélective d'un sel insoluble. La méthode consiste à transformer une espèce soluble en un composé insoluble, dans un milieu déterminé. Le précipité formé est pesé ce qui permet de quantifier l'espèce soluble dans le milieu de départ. L'espèce chimique aura les propriétés suivantes :

- Elle ne sera pas soluble dans le milieu réactionnel ;
- Elle ne devra pas absorber d'autres ions, ni une quantité inconnue de solvant ;
- Pour faciliter la filtration, donc son isolation, elle devra bien cristalliser.

❖ Méthodes par précipitation

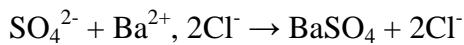
Afin que les méthodes gravimétriques par précipitation soient utiles certaines conditions du précipité doivent être assurées :

1. Le réactif précipitant doit réagir idéalement de manière spécifique ou de manière sélective (AgX ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$).
2. Le précipité devrait être un produit :

- Facile à filtrer (grosses particules, cristaux plutôt que colloïdes).
- Très peu soluble de manière à pouvoir le laver.
- Composition stœchiométrique connue et reproductible.

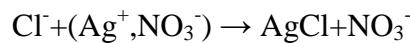
a - Quelques exemples

- Les sulfates (SO_4^{2-}) peuvent être dosés en les précipitant sous forme de BaSO_4 par addition d'une solution de chlorure de baryum (BaCl_2).



BaSO_4 est très peu soluble dans l'eau ($s = 3 \cdot 10^{-3}$ g/L soit environ 10^{-5} M). Il précipite sans adsorption de molécules d'eau de cristallisation, mais il peut adsorber des ions étrangers. Il est alors nécessaire de bien laver le précipité avant de le sécher.

- Il est possible également de doser les ions Cl^- en formant le composé AgCl (très peu soluble, $s_{\text{AgCl}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$) par addition d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3).



b - Facteurs influençant la solubilité : si l'on veut doser un anion A^- avec un cation C^+ , la réaction suivante sera utilisée.



Où AC est un précipité insoluble.

Le produit de solubilité $K_s = [\text{A}^-] \times [\text{C}^+]$ est une constante connue.
(ex: $K_s = 1.82 \cdot 10^{-10}$ pour AgCl).

- **Effet d'ions étrangers**

On peut montrer que la présence d'ions étrangers entraîne une croissance de la solubilité du précipité due en fait à l'augmentation de la force ionique. L'analyse gravimétrique sera donc moins précise en présence d'ions étrangers.

Effet d'ions étrangers On peut montrer que la présence d'ions étrangers entraîne une croissance de la solubilité du précipité due en fait à l'augmentation de la force ionique. L'analyse gravimétrique sera donc moins précise en présence d'ions étrangers.

- **Effet du pH**

Le pH joue un rôle important. Par exemple, si la solution est basique, de nombreux métaux précipitent sous forme d'hydroxyde. Dans ce cas, la formation du précipité ne sera pas quantitative. D'une manière plus générale, le pH a un rôle sur les précipitations qui font intervenir un agent acide-base comme les acides organiques, les sulfures (ex : FeS , Fe(OH)_2 et Fe(OH)_3), les phosphates ou les carbonates. Les réactions secondaires pourront perturber le dosage.

- **Excès de réactif**

Le but de l'analyse gravimétrique est de transformer tous les anions A^- en composé insoluble AC . Or $[\text{A}^-] = K_s / [\text{C}^+]$. On voit donc que lorsque la quantité de réactif, $[\text{C}^+]$, augmente, $[\text{A}^-]$ diminue. Pour augmenter la précision, nous aurons donc intérêt à ajouter un excès de réactif

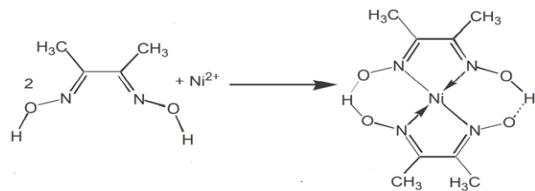
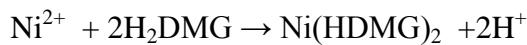
(C⁺). Toutefois, l'ajout d'un excès trop important sera néfaste en raison de l'augmentation de la force ionique.

c - Formation des précipités

Le précipité commence à apparaître lorsque la limite de solubilité est atteinte. Si le réactif est ajouté rapidement, la formation du précipité s'effectue immédiatement. Le nombre de germes (cristaux initiaux) formés est alors très important ; ces nombreux germes donneront naissance à des cristaux très petits. La surface d'un tel précipité étant grande, elle favorise les phénomènes d'absorption et d'adsorption d'ions étrangers. Il vaut donc mieux ajouter lentement le réactif. Ainsi le nombre de germes de départ est relativement faible. Au fur et à mesure que l'on ajoute le réactif, le précipité s'agglomérera sur les germes préalablement formés. Ceux-ci auront tendance à croître plutôt qu'à se multiplier, ce qui sera aussi plus favorable pour la séparation du précipité formé. Pour obtenir une meilleure cristallisation, il est donc nécessaire de laisser reposer le précipité un certain temps.

8.1. 2. Dosage du nickel(II) par gravimétrie

La diméthylglyoxime C₄H₈N₂O₂ (ou H₂DMG) forme avec Ni²⁺ un complexe rouge insoluble dans l'eau :



La précipitation se fait à pH ~ 9 (milieu ammoniacal). Il faudra éviter un grand excès de réactif car le composé H₂DMG est peu soluble dans H₂O (0,4 g/L).

8.2. Partie expérimentale

8.2. 1. Mode opératoire

Peser deux fois exactement 0.2 g (au mg près) du sel NiCO₃.2Ni(OH)₂. 4H₂O. Placer chaque prise dans un bécher (numérotés 1 et 2) de 400 ml recouvert d'un verre de montre. Dissoudre dans H₂O déminéralisée (env. 100 mL). Ajouter 5 mL d'HCl concentré et diluer avec H₂O jusqu'à 200 mL environ. Chauffer à 70-80 °C. Ajouter le réactif (solution alcoolique à 10 g/L de diméthylglyoxime) en léger excès (environ 50 mL). Immédiatement après, ajouter directement dans la solution (et non le long de la paroi du bécher) de l'ammoniaque

concentrée goutte à goutte jusqu'à pH 9. Agiter constamment la solution. Après addition complète, laisser reposer 20 à 30 minutes. Pendant ce temps, chauffer 2 verres frittés pendant 15 minutes (numérotés et marqués à votre nom) à 110 – 120°C à étuve. Laisser les refroidir. Pesez-les.

Filtrer sous vide les solutions sur les verres frittés correspondants. Faire attention à la taille du raccord entre le verre fritté et la tulipe pour obtenir l'étanchéité du système. Laver le précipité avec de l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de chlorures. Pour s'assurer de cela, ajouter quelques gouttes d' AgNO_3 aux eaux de lavage. La formation éventuelle d'un précipité blanc d' AgCl indique que le précipité contient des chlorures. Dans ce cas : jeter les eaux de lavage, laver le précipité avec de l'eau et répéter le test de chlorures sur les eaux de lavage « nouvelles ». Continuer ainsi jusqu'à disparition des chlorures des eaux de lavage ce qui indique que les chlorures ne sont plus présents dans le précipité. Sécher pendant une heure le précipité à 110-120 °C. Laisser refroidir. Peser. Répéter ces 3 opérations (sécher, refroidir et peser) jusqu'à obtenir le même poids 2 fois de suite.

8.2. 2. Exploitation :

1 - Calculer le volume théorique nécessaire de H_2DMG à 1% pour précipiter le nickel contenu dans 0.2 g de $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2 - Calculer le pourcentage (en masse) théorique de Ni(II) contenu dans $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3 - Donner vos résultats sous forme de tableau.

N°	Masse de sel	Masse de précipité	Masse de Ni^{II} dosé	% de Ni dans le sel de départ
1				
2				

4 - Faire une moyenne des 2 pourcentages obtenus. Comparer avec le résultat obtenu en

TP9 : Effet de la complexation et de la solubilité sur le potentiel standard

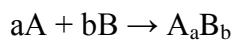
9.1. Rappels théoriques

9.1.1. Solubilité

On appelle solubilité d'un corps dans un liquide la quantité maximum de ce corps pouvant être dissoute dans un certain volume de liquide à une température et une pression donnée. Au-delà de la solubilité, on a un système hétérogène : une phase liquide et une phase solide, en équilibre chimique. La solution alors obtenue est dite saturée.

9.1.1.1. Produit de solubilité

Quand on a un équilibre liquide-solide :



Le produit de solubilité est : $K_s = [A]^a [B]^b$

avec les concentrations en mol/L à l'équilibre

9.1.1.2. Conditions de précipitation

Soit PI (produit ionique) $= [A]^a [B]^b$ avec les concentrations en mole introduites dans le bécher :

- Si PI $> K_s \Rightarrow$ précipitation.
- Si PI $< K_s \Rightarrow$ rien ne se passe (solution homogène non saturée)
- Si PI $= K_s$ solution saturée.

9.1.2. Complexation

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands ou coordinats.

Un complexe est l'entité obtenue lors de la réaction entre un acide de lewis (possédant des orbitales vacantes) et une base de Lewis (ayant un ou des doublets électroniques non liants).

L'atome central ou l'ion métallique central : souvent un élément de transition capable de capter des doublets d'électrons

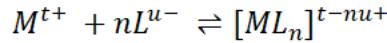
Exemple : Ag^+ ; Co^{3+} ; Cu^{2+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+} ; Mn^{2+} ; Fe^{3+} ; Hg^{2+} ; Ce^{4+} .

Ligands ou coordinats : molécules ou ions possédant au moins un doublet libre

Exemple : H_2O ; NH_3 ; OH^- ; $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$.

9.1.2. 1. Constante de formation et de dissociation du complexe

Soit un ion M, possédant des lacunes d'électrons, et un ligand L, molécule ou ion, supposons que M fixe n ligands L pour donner ML_n suivant l'équation globale :



À cette réaction est associée une constante d'équilibre K_f :

- K_f : constante de formation qui s'écrit :

$$K_f = \beta = \frac{[M(L)_n]}{[M][L]^n}$$

- K_d : constante de dissociation qui s'écrit :

$$K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$$

$$pK_{di} = -\log K_{di} = \log K_{fi}$$

Plus le pK_d est petit moins le complexe est stable.

9.2. Partie expérimentale

9.2.1. Objectif du TP : étudié comment la complexation et la solubilité influencent le potentiel standard d'un couple redox.

9.2.2. Matériel et réactifs

- Electrode de platine (électrode de travail) ;
- Electrode de référence au calomel saturé ($E_{ref} = +0,244V$ à $25^{\circ}C$) ;
- Voltmètre ou potentiomètre ;
- Béchers, agitateur magnétique ;
- Pipettes, burette et une balance.
- Solutions :
 - ✓ $AgNO_3$ 0,01M (source de Ag^+) ;
 - ✓ Solution de cyanure de potassium KCN 0,1 M (complexant) ;
 - ✓ Solution saturée $AgCl$ (pour étude de solubilité)
 - ✓ Eau distillée.

9.2.3. Protocole expérimental

9.2.3.1. Mesure du potentiel standard sans complexant

1. Préparer une solution d' $AgNO_3$ (10mL) dans un bécher.
2. Immerger l'électrode de platine et l'électrode de référence dans la solution.

3. Mesurer la force électromotrice (f.e.m) entre les deux électrodes.
4. Calculer le potentiel standard du couple Ag^+/Ag .

9.2.3.2. Effet de la complexation (avec ions CN^-)

1. Ajouter 5 mL de solution KCN 0,1M à la solution AgNO_3 .
2. Agiter doucement pour homogénéiser.
3. Mesurer la nouvelle (f.e.m) E'
4. calculer le nouveau potentiel standard apparent E' du couple $\text{AgCN}_2^-/\text{Ag}$.
5. noter la diminution attendue du potentiel due à la formation du complexe stable AgCN_2^- .

9.2.3.3. Effet de la solubilité (avec AgCl)

1. Préparer une solution saturée d' AgCl en ajoutant un excés de solide AgCl dans de l'eau distillée (environ 0,1g dans mL).
2. Filtrer pour éliminer le solide non dissous.
3. Mesurer la f.e.m de la pile AgCl/Ag constituée avec la solution saturée.
4. Calculer le potentiel standard apparent lié à la solubilité limitée d' AgCl .

9.2.3.3. Questions

- Utiliser la loi de Nernst pour relier les concentrations, la complexation et le potentiel mesuré.
- Calculer le produit de solubilité K_s pour AgCl à partir des concentrations mesurées.
- Déduire l'influence de la complexation sur le potentiel standard par comparaison avec la valeur sans complexant.

Références bibliographiques

- [1]:** A. Picot, J. Ducret, Sécurité et prévention des risques en laboratoire de chimie et de biologie, 3ème édition Book, 2013.
- [2]:** Rouaud Mathieu, Calcul d'incertitudes : Application aux Sciences Expérimentales : Exercices corrigés 1 vol 2014.
- [3]:** C. Fares, A. abdi, Travaux pratiques de chimie des solutions, Département Génie des Procédés, Universite hassiba ben bouali –chlef 2016.
- [4] :** D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Hollers, Chimie analytique, 7ème édition De Boeck 1997.
- [5]:** J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, R. Brunet, L'analyse de l'eau : eau naturelle, eau résiduaire, eau de mer, 9ème édition Dunod 2009.
- [6]:** J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, L'analyse de l'eau, 10ème édition Dunod 2016.
- [7]:** Jean-Louis Brisset, Ahmed Addou, Mustapha Draoui, David Moussa, Fatiha Abdelmalek, Chimie analytique en solution, Principes et applications, 2éme édition Lavoisier 2011.
- [8]:** Richard Mauduit , Eric Wenner, Chimie générale en 30 fiches, Dunod, Paris 2008.
- [9] :** Mohammed Hadj Youcef, Cours de chimie en solution, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran -Mohamed Boudiaf 2016.
- [10]:** Sofiane Mekki, Cours de Chimie des solutions, Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran 2016.
- [11]:** Brahmi-Ingrachen Daouia, cours de Chimie Analytique, Université A. Mira de Bejaia 2023.
- [12]:** Chang Raymond, Luc Papillon. Chimie fondamentale, 3 e édition – Chimie générale volume 1, Montréal, Éd. Chenelière Éducation, 2009.