

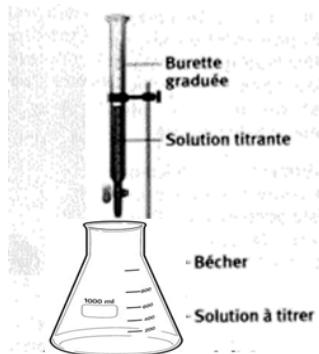


Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Travaux pratiques de «Chimie analytique II »

3^{ème} Année Licence Chimie Fondamentale



TP N°1 : Dosage acido-basique et détermination de l'indicateur coloré correspondant.

TP N°2 : Détermination expérimentale d'une constante d'acidité

TP N°3 : Dosage des chlorures dans une eau (eau de mer, eau de robinet et eau minérale)

Proposé par :

Dr. MEDDOURI Melaaz

TP N°1 : Dosage acido-basique et détermination de l'indicateur coloré correspondant.

1) Introduction

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

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

2) But du TP

Le but d'un titrage est de déterminer une quantité de matière et par extension, 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.

3) 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.

I) Dosage colorimétrique

I.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.

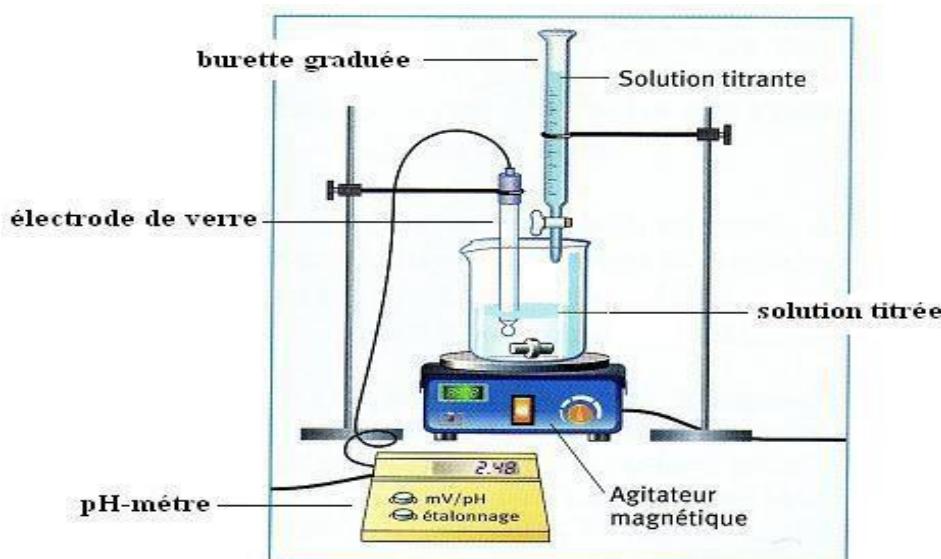
I.2) Choix de l'indicateur coloré : À l'équivalence d'un titrage acido-basique, on a un saut de pH, c'est à dire que lorsque $V \sim V_{\text{éq}}$, un faible ajout de solution titrante entraîne une forte augmentation (ou diminution) du pH. Pour bien choisir un indicateur coloré, il faut donc que le 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 CH₃COOH et en ajoutant à chaque fois trois gouttes d'un indicateur coloré : **phénolphthaléine, héliantine (méthylorange)**.

II) Suivi pH-métrique d'un titrage acido-basique

La solution à titrer est placée dans un bécher : par exemple, un volume $V_a = 10\text{mL}$ de solution d'acide acétique CH₃COOH 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 phénolphthaleine**.

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.



4) Questions :

- Ecrire les réactions chimiques qui se produisent lors de titrage de HCl et CH₃COOH 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 CH₃COOH par NaOH, tracer la courbe pH = f(V) correspondante sur une feuille millimétrée ?
- Calculer la concentration de CH₃COOH.
- 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 ?

TP N°2 : Détermination expérimentale d'une constante d'acidité

1) Principe de la manipulation : 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 $pH = \log(V_B/V_A)$. Nous mettrons ensuite en évidence l'existence d'une constante caractéristique du couple, constante que l'on notera **pK_a** (K_a : constante d'acidité). Les deux couples acide / base étudiés sont :

Couple1: Acide éthanoïque / ion éthanoate ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$)

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

2) Détermination de la valeur du pK_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.

H ₃ COOH/H 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		

3) Questions

Au cours de cette séance, nous avons créé artificiellement des états d'équilibre en mélangeant des quantités variables de HA (aq) et de A⁻(aq). Les réactions de ces deux espèces sur l'eau sont très limitées, nous considérerons qu'elles ne modifient pas sensiblement les concentrations de ces deux espèces. De plus, la réaction entre AH_{aq} et A⁻_{aq} ne modifie pas non plus ces concentrations. Nous aurons donc [AH]_f = [AH]_i et [A⁻]_f = [A⁻]_i.

- 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.

- 3) Quelle relation y a-t-il entre V_B / V_A et $[A^-]_f / [AH]_f$?
- 4) Quelle relation existe-t-il entre le pH de la solution, le pKa du couple acide base et $[A^-]_f / [AH]_f$?
- 5) A quoi correspond la situation $pH = pK_A$?
- 6) Ecrivez l'équation de la réaction entre chaque acide et l'eau.
- 7) 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).

TP 3 : Dosage des chlorures dans une eau. (eau de mer, eau de robinet et eau minérale)

Introduction

Les méthodes de précipitation sont basées sur les réactions accompagnées de composés peu solubles.

Dans ces méthodes, 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 : $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{X}^{-}_{(\text{aq})} = \text{AgX}_{(\text{s})}$ avec X^{-} : Cl^{-} , Br^{-} , I^{-}

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

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 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$.

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 avec $\text{pH} > 7,5$.

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 avec $\text{pH} < 6,5$.

Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la méthode de Mohr est restreint au domaine :

$6,5 < \text{pH} < 7,5$.

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) ($6,5 < pH < 7,5$), 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 essayes).

2. Méthode de CHARPENTIER – VOLHARD

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

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

2.1. Domaine de travail

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

Lorsque le $pH > 3$, les ions Fe^{3+} précipitent sous forme d'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3$ (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 $pH > 3$. Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la méthode de Charpentier-Volhard est restreint au domaine : $pH < 3$.

2.2. Mode opératoire

Dans un erlenmeyer, placer successivement :

- 10 mL de la solution de l'eau de mer diluée (eau de robinet et eau minérale).
- 5 mL d'acide nitrique (avec prudence)
- 20 mL de nitrate d'argent 0,1N.
- 5 mL environ de sulfate d'ammonium ferrique ($NH_4Fe(SO_4)_2$) et vérifier si le $pH < 3$.

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)

Exploitation des résultats

- 1- Donner les réactions du début et de fin de dosage dans le cas de la méthode de Mohr ?
- 2- Déterminer la concentration des 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- la 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.