

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 Mai 1945 Guelma

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la
Matière**
Département des Sciences de la Matière



Polycopié

Travaux pratiques

**Matière: Thermodynamique Et Chimie Des
Solutions Minérales**

Niveau : 1ère Année Sciences de la Nature et de la vie

Réalisée par :

Dr SELAIMIA Radia

2021/2022

Avant propos

Ce polycopié de travaux pratiques (TP) est réalisé conformément au programme officiel du module « Thermodynamique et chimie des solutions » Partie: Travaux pratiques.

Le présent polycopié de travaux pratiques (TP) s'adresse non seulement aux étudiants de tronc-communs de la première année licence sciences de la Nature et de la vie mais aussi pour les étudiants de sciences de la matière, sciences biomédicales (médecine, pharmacie chirurgie dentaire), tronc-communs de la biotechnologie, génie chimique, etc.. Ce polycopié a pour objectif de fournir aux étudiants concernés un document de travail qui va les aider à bien assimiler aussi bien le contenu du TP que les différentes étapes de réalisation de la manipulation.

J'espère que ce polycopié sera d'un apport précieux pour les étudiants de Biologie pour la compréhension et la maîtrise du module de TP Thermodynamique et chimie des solutions. J'espère aussi que ce polycopié fournisse aux enseignants de Chimie un outil de travail pratique et efficace.

A l'issue de ce polycopie de TP, les compétences acquises par l'étudiant lui permettront de :

- ✓ Savoir déterminer pratiquement l'ordre d'une réaction chimique,*
- ✓ Mettre en œuvre le dosage des solutions,*
- ✓ Comprendre le principe d'un titrage colorimétrique d'oxydoréduction,*
- ✓ Identification et dosage de quelques ions.*

Ces TP ont été construits et inspirés à partir de plusieurs références, rassemblées et mentionnées en listes non exhaustives en fin de chaque TP dans la partie RÉFÉRENCES.

SOMMAIRE

TP N°1 : Cinétique chimique	1
1. Rappels.....	2
1.1 Introduction	2
a) Effet de la concentration,ordre de la réaction	3
b) Effet de la température	4
2. But du TP	4
3. Principe	4
3.1 Réaction étudiée	5
3.2 Etude cinétique de la réaction.....	5
3.3 Maintenir les concentrations en ions H ⁺ et Γ ⁻ constantes	5
3.4 Suivi de la concentration de l'eau oxygenée	6
4. Produits et matériel nécessaires	7
5. Protocole expérimental	7
6. Questions.....	8
7. Corrigé type	9
8. Références	14
TP N°2 : Méthode d'analyse titrimétrique en acide-base. La neutralisation acide-base	15
1. Rappels.....	16
1.1 Introduction.....	16
1.2 Définitions.....	17
1.3 Constante d'acidité.....	18
1.4 Récapitulatif des calculs du pH.....	19
2. But du TP	19
3. Principe.....	19
4. Produits et matériel nécessaires	20
5. Protocole expérimental.....	21
5.1 Titrage d'une solution d'acide fort (HCl) par une base forte (NaOH).....	21
5.2 Titrage d'une solution d'acide faible (CH ₃ COOH) par une base forte (NaOH) par pH métrie.....	21
6. Questions.....	22
7. Corrigé type.....	23
8. Références.....	28
TP N°3 : Titrage par la méthode d'oxydoréduction. Dosage manganométrique de Fe ²⁺	29
1. Rappels.....	30

1.1 Réactions d'oxydoréduction	30
1.2 Définitions	30
1.3 Le nombre d'oxydation n.o (degré d'oxydation)	31
2. But du tp	31
3. Principe.....	31
4. Produits et matériel nécessaires.....	32
5. Protocole expérimental.....	33
6. Questions.....	34
7. Corrigé type.....	35
8. Références	38
TP N°4 : Identification et dosage des ions chlorures présents dans un serum physiologique..	39
1. Rappels	40
1.1 Introduction	40
1.2 Définitions	40
1.3 Solubilité. Composés très peu solubles	40
1.4 Composés peu solubles. Produit de solubilité	41
1.5 Conditions de précipitation.....	41
1.6 Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité	41
1.7 Les facteurs qui affectent la solubilité.....	42
1.8 Principe du dosage argentimétrique des chlorures	42
1.9 La centrifugation	42
2. But du TP	42
3. Principe.....	43
4. Produits et matériel nécessaires.....	44
5. Protocole expérimental.....	44
5.1 Identification les ions présents dans un serum physiologique.....	44
5.2 Détermination expérimentale de la concentration molaire en ions chlorure d'un sérum physiologique.....	45
1. Principe du dosage	45
2. Préparation de la burette	45
3. Dosage.....	45
6. Questions.....	47
7. Corrigé type.....	48
8. Références	50

TP N°1 : Cinétique chimique

Qualitativement, on remarque qu'il existe :

- *des réactions « rapides » : par exemple les réactions de dosage ;*
- *des réactions très « lentes » : oxydation de la plupart des métaux à l'air, transformation du carbone diamant en carbone graphite, etc.*
- *La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions donc : Introduction de la variable temps.*

1. RAPPELS

1.1 Introduction

La cinétique est une notion très importante dans la chimie et particulièrement lors des réactions chimiques.

Grâce à la constante d'équilibre on peut savoir s'il elle est favorable par rapport à la thermodynamique. Par contre cette constante ne nous dit rien sur la vitesse de la réaction. Prenons l'exemple du diamant qui est thermodynamiquement moins stable que le graphite, donc un diamant devrait se transformer en graphite.

Pourtant personne n'a jamais vu ce phénomène au cours de sa vie. C'est pour cela qu'il existe la cinétique chimique qui est l'étude des vitesses de réactions chimiques.

La vitesse d'une réaction chimique est la variation de concentration d'un produit en fonction du temps, mais aussi l'opposé de la différence de concentration d'un réactif en fonction du temps, car la concentration de réactif diminuera alors que la vitesse doit être positive :

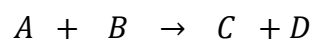
$$v = - \frac{d[\text{réactif}]}{dt}$$

Mais aussi :

$$v = \frac{d[\text{produit}]}{dt}$$

Donc on définit l'unité de la vitesse dans la cinétique chimique : v en $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$.

En général les réactions chimiques ont lieu en différentes étapes qui se nomment réactions élémentaires. Au cours de cette introduction prenons l'exemple d'une réaction chimique qui se décompose en deux réactions élémentaires :



La première réaction se déroule à la vitesse v_1 et la deuxième se déroule à la vitesse v_2 .

La vitesse de la réaction globale sera une fonction des deux vitesses v_1 et v_2 . Si une réaction est plus lente que l'autre la vitesse déterminante sera celle de la réaction la plus lente.

Voici différents facteurs qui ont une influence sur la vitesse de réaction :

- la concentration des espèces de la réaction.
- la température.
- la force ionique totale s'il y a des espèces ioniques dans la réaction.
- la présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur.
- la nature du solvant.
- la pression.

a) Effet de la concentration, ordre de la réaction

Chaque réaction chimique répond à une loi de vitesse qui lui est propre dont la structure est:

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k [C]^x [E]^y$$

Où :

k : la constante de vitesse

x et y : les ordres partiels de la réaction.

On peut calculer l'ordre global de la réaction = x+y.

Voici quelques exemples de lois de vitesse :

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	k	Unités de k	Demi-vie
0	Vitesse = k	$[A]_t = [A]_0 - kt$	[A] fonction de t	-pente	mol/l.s	$[A]_0/2k$
1	Vitesse = k [A]	$\ln[A]_t = \ln [A]_0 - kt$	Ln [A] fonction de t	-pente	s ⁻¹	$\ln 2/k$
2	Vitesse = k [A] ²	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	($\frac{1}{[A]}$) fonction de t	pente	l/mol.s	$1/k[A]_0$

L'ordre d'une réaction peut être déterminé à partir :

-De la courbe d'évolution temporelle.

-De la mesure du temps de demi-réaction en fonction de [A]₀.

Si on a une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer la loi de vitesse de la réaction :

1) On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre zéro.

2) Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre 1.

3) Si ce n'est pas une droite, il faut poursuivre la recherche dans une autre direction.

b) Effet de la température

Différentes relations ont été proposées pour expliquer la dépendance en température de la constante de vitesse d'une réaction. L'expression généralement retenue est la relation établie par Arrhénius en 1889.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Où : E_a désigne l'énergie molaire d'activation, elle correspond (de manière simplifiée) à l'énergie à apporter au système pour que la réaction ait lieu. Elle est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sur un intervalle de température inférieur à 100 K, on peut considérer que l'énergie d'activation est constante. Par conséquent, la loi d'Arrhénius peut s'écrire sous la forme intégrée suivante:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A est le facteur préexponentiel, homogène à une constante de vitesse, il tient compte de la fréquence des collisions et des effets stériques, T la température absolue en Kelvin, R la constante des gaz parfaits.

La constante d'équilibre k varie en fonction de la température. Grâce à l'équation d'Arrhenius on peut calculer k à la température voulue :

2. BUT DU TP

L'objectif de ce TP est :

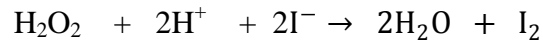
- Déterminer l'ordre partiel d'une réaction chimique par un suivi de concentration en fonction du temps.
- Étudié l'influence de la température sur la vitesse de la réaction. Cela veut dire qu'on suit l'évolution de la vitesse de cette réaction en fonction de la température, donc à vérifier la loi d'Arrhenius.

3. PRINCIPE

Etape 1 : Détermination de l'ordre partiel d'une réaction chimique.

3.1 Réaction étudiée

On étudie la réaction suivante :



On cherche à montrer que cette réaction est du premier ordre par rapport à H_2O_2 .

3.2 Étude cinétique de la réaction

La vitesse de la réaction peut s'écrire : $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^p [\text{I}^-]^q [\text{H}^+]^r$.

Pour déterminer l'ordre de la réaction p par rapport à l'eau oxygénée, il faut maintenir constante les autres concentrations de façon à ce que l'on puisse écrire :

$$v = k_{\text{app}} [\text{H}_2\text{O}_2]^p \text{ où } k_{\text{app}} \text{ est la constante de vitesse apparente}$$

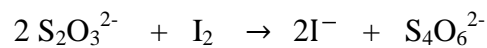
De cette façon, l'évolution de la concentration s'écrit :

$$\ln \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \right) = -K_{\text{app}} t$$

3.3 Maintenir les concentrations en ions H^+ et I^- constantes

Pour maintenir la concentration en ions iodure et hydronium constante, on utilise une solution d'iodure de potassium (KI) acidifiée à l'acide sulfurique. Cette solution permet :

- de maintenir $[\text{H}^+]$ constante par son caractère acide.
- de maintenir $[\text{I}^-]$ constant par l'ajout de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). L'ajout de thiosulfate de sodium entraîne la réaction suivante avec le diode formé :

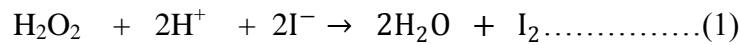


Ainsi, le diode formé se transforme en ions iodure et maintient $[\text{I}^-]$ constante.

Toutefois, pour s'assurer que cela est bien le cas, on versera un premier volume de thiosulfate avant l'introduction de l'eau oxygénée.

3.4 Suivi de la concentration de l'eau oxygénée

L'expérience met donc en jeu deux réactions :



Avant l'instant $t = 0$, la solution contient :

- iodure de potassium acidifiée (ions H^+ et I^-)
- une quantité de thiosulfate de sodium connue (ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)
- quelques gouttes d'empois d'amidon qui vire au bleu en présence de diiode I_2

Aucune des deux réactions n'a lieu à ce moment là.

À l'instant $t = 0$, on verse l'eau oxygénée. La réaction se passe alors en deux temps :

Consommation des I_2 la réaction (1) a lieu et produit du diiode qui est immédiatement consommé par la réaction (2) tant qu'il y a du $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en solution.

Consommation totale des ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ après un temps t_1 , la réaction a consommé une quantité connue de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

On connaît donc la quantité de I_2 produite par la réaction (1) et donc la quantité de H_2O_2 consommée par la réaction (1) : on peut donc suivre la concentration en H_2O_2 .

En versant à nouveau un volume identique de thiosulfate de sodium, on peut déterminer la quantité de H_2O_2 consommée pendant un temps que l'on mesure par le même principe.

On en déduit l'évolution de $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps. Si on obtient une droite, la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée.

Etape 2 : Etude de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction



On détermine la vitesse de la réaction ci-dessus en maintenant les concentrations des réactifs constantes, tout en faisant varier la température.

L'achèvement de la réaction sera indiqué par l'apparition d'un trouble dans la solution.

4. PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES

Produits :

- Thiosulfate de sodium à 0.1 M.
- Eau oxygénée à 0.1 M.
- Iodure de potassium à 0.1 M.
- Acide sulfurique à 0.2 M et à 0.8 M.
- Empois d'amidon.

Matériels :

- 1 burette graduée.
- 1 agitateur magnétique.
- 1 erlenmeyer.
- 3 béchers de 150 ml.
- 2 pipettes jaugées de 10.0 ml et 20.0 ml.
- Propipette.
- Éprouvette graduée.
- Chronomètre.
- Thermostat.

5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Etape 1 :

- Remplir la burette graduée avec la solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_2 = 0.10 \text{ mol.l}^{-1}$

Placer dans l'erlenmeyer :

- 50 ml d'une solution d'iodure de potassium KI 0.1 mol.l^{-1} .
- 40 ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 0.2 mol.l^{-1} .
- 1 ml de la solution de thiosulfate contenue dans la burette.
- 1 ml d'empois d'amidon comme indicateur coloré.

Le mélange réactionnel est agité par un agitateur magnétique.

La solution est initialement incolore.

- À t_0 verser 10 ml de solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (eau oxygénée) à 0.1 mol.l^{-1} dans l'erlenmeyer. La réaction commence, déclencher le chronomètre.

- Noter t_1 la première apparition de la coloration dans l'erlenmeyer et verser tout de suite 1 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- Noter t_2 la deuxième apparition de coloration et verser à nouveau 1 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et ainsi de suite jusqu'à t_{20} .

Etape 2 :

Vous faire 5 expériences à 5 températures différentes. Pour cela disposer 5 thermostats qui seront réglés à 5 températures :

Pour chaque expérience préparer 2 tubes A et B contenant :

Tube A : 1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0.1 mol.l^{-1} + 4 ml H_2O

Tube B : 5 ml H_2SO_4 à 0.8 mol.l^{-1}

Les 2 tubes seront placés dans le bain thermostaté à la température T où ils resteront environ 10 minutes.

Au bout de ce temps, verser le contenu de l'un des tubes dans l'autre en déclenchant simultanément le chronomètre et en agitant. Après agitation, remettre le tube dans le bain thermostaté.

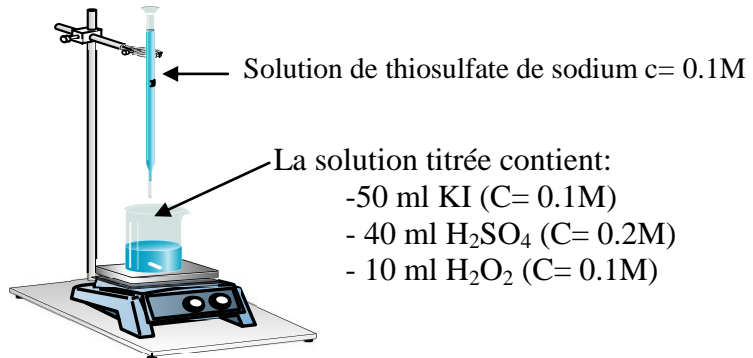
L'achèvement de la réaction sera indiqué par l'apparition d'un trouble dans la solution. Noter le temps t.

6. QUESTIONS

1. Faites un schéma de l'expérience.
2. Quelles doivent être les caractéristiques de la réaction de dosage ?
3. Quelles sont les deux réactions qui ont lieu lors de l'expérience ?
4. Expliquer pourquoi il est nécessaire d'introduire de l'empois d'amidon alors que le diiode est une substance colorée.
5. Faites un tableau d'avancement de la réaction.
6. Quelle est la quantité de matière de I_2 formés ? Comment peut on déterminer l'ordre de la réaction ?
7. Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et la vitesse volumique de la réaction.
8. Tracer le graphe $\frac{1}{t} = f(T)$, discuter le graphe.

7. CORRIGE TYPE

1. Schéma de l'expérience :



Quelques secondes après l'ajout du peroxyde d'hydrogène, une coloration jaune apparaît dans l'erlenmeyer. Cette coloration traduit la formation de diiode dans le mélange réactionnel. Quand on verse un millilitre de thiosulfate, la coloration disparaît et le mélange redevient incolore. En effet, les ions thiosulfate réagissent avec le diiode formée pour donner des ions iodure I⁻ incolores.

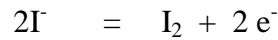
2. Une réaction de dosage doit être :

- rapide : l'équivalence doit être observée sans ambiguïté.
- totale : il faut que les réactifs soient entièrement consommés à l'équivalence.
- univoque : aucune autre transformation ne doit interférer avec celle du dosage, ceci afin de ne pas fausser les quantités de réactifs mises en jeu.

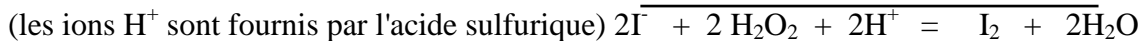
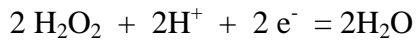
3. Lors de l'expérience deux réactions ont lieu:

- la réaction étudiée; réaction lente:

couple: I₂/I⁻



couple: H₂O₂/H₂O

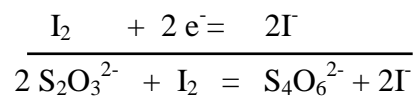


- la réaction de contrôle; réaction rapide:

couple: S₄O₆²⁻ (ion tétrathionate)/S₂O₃²⁻ (ion thiosulfate)



couple: I₂/I⁻



4. L'empois d'amidon est un indicateur qui met en évidence le diiode. Le diiode n'est visible à l'œil nu que si la concentration est suffisante, or nous voulons chronométrer le moment où les premières molécules de diiode apparaissent, l'empois d'amidon permet de mettre en évidence ces traces de diiode.

5. Tableau d'avancement de la réaction:

Conditions initiales :

$$n_{I^-} = C_{I^-} \times V_{I^-}$$

$$n_{I^-} = 0.1 \times 50 \times 10^{-3}$$

$$n_{I^-} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H_2O_2} = C_{H_2O_2} \times V_{H_2O_2}$$

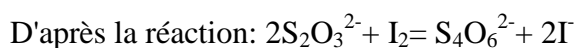
$$n_{H_2O_2} = 0.1 \times 10 \times 10^{-3}$$

$$n_{H_2O_2} = 10^{-3} \text{ mol}$$

	Avancement	$2I^- + 2H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$				
Initial	0	5×10^{-3}	10^{-3}	excès	0	excès
Intermédiaire	X	$5 \times 10^{-3} - 2X$	$10^{-3} - X$	excès	X	excès
Final	$X_{\max} = 10^{-3}$	3×10^{-3}	0	excès	10^{-3}	excès

Réactif limitant : H_2O_2 (péroxyde d'hydrogène)

6. Quantité de matière de I_2 :



Pour 1 mol de thiosulfate réagit avec la moitié (0.5 mol) de I_2 .

Dans 1 ml de thiosulfate il y a $n_{S_2O_3^{2-}} = 10^{-3} \times 0.1 = 10^{-4} \text{ mol}$ de thiosulfate.

Donc 1ml de thiosulfate réagit avec : $\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{10^{-4}}{2} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de diiode pour donner 10^{-4} mol d'ions iodure qui redonneront (en réagissant avec les ions thiosulfate) 5×10^{-5} mol de diiode et ainsi de suite. À chaque étape, la quantité de diiode formée s'ajoute donc à celle déjà formée.

On peut ainsi dresser le tableau suivant:

instant	temps	n_{I_2} (mol)	V (mL)	$[I_2]$ (mol/L)
t_0	0s	0	100	0
t_2	17s	5×10^{-5}	101	5.0×10^{-4}
t_3	32s	$2 \times 5 \times 10^{-5}$	102	9.8×10^{-4}
t_4	47s	$3 \times 5 \times 10^{-5}$	103	1.5×10^{-3}
t_5	1min26s	$5 \times 5 \times 10^{-5}$	105	2.4×10^{-3}
t_6	1min46s	$6 \times 5 \times 10^{-5}$	106	2.8×10^{-3}
t_7	2min10s	$7 \times 5 \times 10^{-5}$	107	3.3×10^{-3}
t_8	2min35	$8 \times 5 \times 10^{-5}$	108	3.8×10^{-3}
t_9	3min07s	$9 \times 5 \times 10^{-5}$	109	4.1×10^{-3}
t_{10}	3min38s	$10 \times 5 \times 10^{-5}$	110	4.5×10^{-3}
t_{11}	4min12s	$11 \times 5 \times 10^{-5}$	111	5.0×10^{-3}
t_{12}	4min53s	$12 \times 5 \times 10^{-5}$	112	5.3×10^{-3}
t_{13}	5min39s	$13 \times 5 \times 10^{-5}$	113	5.8×10^{-3}
t_{14}	6min31s	$14 \times 5 \times 10^{-5}$	114	6.1×10^{-3}
t_{15}	7min31s	$15 \times 5 \times 10^{-5}$	115	6.5×10^{-3}
t_{16}	9min	$16 \times 5 \times 10^{-5}$	116	6.9×10^{-3}
t_{17}	10min03s	$17 \times 5 \times 10^{-5}$	117	7.2×10^{-3}
t_{18}	12min45s	$18 \times 5 \times 10^{-5}$	118	7.6×10^{-3}
t_{19}	16min37s	$19 \times 5 \times 10^{-5}$	119	8.0×10^{-3}
t_{20}	26min	$20 \times 5 \times 10^{-5}$	120	8.3×10^{-3}

On obtient à partir de ces données la courbe représentant la concentration de I_2 en fonction du temps. La concentration en I_2 étant proportionnelle à la quantité de matière de I_2 , cette courbe $[I_2]=f(t)$ va nous permettre de suivre la vitesse de la réaction.

7.

- Temps de demi-réaction:

- Définition: Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant (ici le peroxyde d'hydrogène H_2O_2) a été consommé. Autrement dit, lorsque l'avancement de la réaction a atteint la moitié de l'avancement maximal.

Calcul du temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

$$X_{1/2} = \frac{X_{max}}{2} = \frac{10^{-3}}{2} \quad \text{à } t_1 : n_{I_2} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$X_{1/2} = n_{I_2} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{à } t_2 : n_{I_2} = 2 \times 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

.....

$$\text{à } t_{10} : n_{I_2} = 10 \times 5 \times 10^{-5} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Donc } t_{1/2} = t_{10} = 3 \text{ min } 38 \text{ s}$$

- Vitesse volumique de la réaction

La vitesse volumique d'une réaction est donnée par la relation:

$$\vartheta = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

avec ϑ : vitesse volumique en mol/l/s

V : volume de la solution en l

$\frac{dx}{dt}$: dérivée de l'avancement par rapport au temps

On considère que le volume est constant (puisqu'on n'ajoute que 1 ml à chaque fois) et

$x = n_{I_2}$ on a alors:

$$\vartheta = \frac{x}{V} \frac{d}{dt}$$

$$\vartheta = \frac{n_{I_2}}{V} \frac{d}{dt}$$

$$\vartheta = \frac{d[I_2]}{dt} \rightarrow \vartheta \text{ Coefficient directeur de la tangente à la courbe en un point.}$$

graphiquement: à t_0 : $\vartheta_0 = 1.9 \text{ mmol/l/min}$ soit $3.16 \times 10^{-5} \text{ mol/l/s}$

$$\text{à } t_{1/2} = t_{10}: \vartheta_{1/2} = 0.9 \text{ mmol/l/min}$$
 soit $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l/s}$

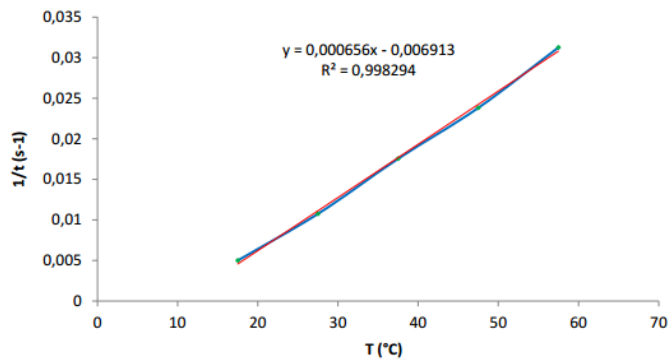
$$\text{à } t_{20}: \vartheta_{20} = 7.1 \times 10^{-2} \text{ mmol/l/min}$$
 soit $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/l/s} \approx 0$

à t_{20} : $\vartheta_{20} \approx 0$ la réaction est finie. Il ne reste donc plus de peroxyde d'hydrogène dans l'erlenmeyer. En effet, à t_{20} il y a $20 \times 5 \times 10^{-5} = 10^{-3} \text{ mol}$ de I_2 qui se sont formées. Or, d'après le tableau d'avancement, la quantité de matière de I_2 maximale est 10^{-3} mol donc la réaction est bien terminée. On observe en plus que la vitesse de la réaction décroît: cela est dû au fait que la concentration en peroxyde d'hydrogène diminue au cours de la réaction ce qui fait que la réaction devient de plus en plus lente. Cela permet de mettre en évidence un facteur cinétique: la concentration. En effet, la vitesse de la réaction dépend de la concentration des réactifs. Plus la concentration des réactifs est faible et plus la réaction est lente.

8.

On remarque l'apparition d'un trouble dans la solution après un certain temps lors de l'ajout de la solution de thiosulfate de sodium à l'acide sulfurique, et à un temps varie d'un tube à l'autre selon la température du bain marie, et cela atteste que la réaction a lieu.

T°C	17.5	27.5	37.5	47.5	57.5
t (s)	200	93	57	42	32
1/t 10 ³ (s ⁻¹)	5	10.75	17.54	23.80	31.25



La courbe est une droite qui ne passe pas par l'origine, son équation est de la forme $y=ax + b$, avec $y= 1/t$ et $x= T$

Donc l'équation de cette courbe est : $1/t = 6.56 \cdot 10^{-4} T - 6.913 \cdot 10^{-3}$

On remarque que l'inverse du temps est proportionnel à la température, on déduit alors que si la température augmente, le trouble apparaît plus vite, se qui nous mène à dire que la vitesse de la réaction augmente avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel.

8. REFERENCES

Lionel Porcheron, Arnaud Bégyn, *Le formulaire BCPST 1^{re} et 2^e années, Toutes les formules de chimie, physique et mathématiques*, Dunod, Paris, 2008

Richard MAUDUIT, Éric WENNER, *Chimie générale en 30 fiches*, Dunod, Paris, 2008

A. Derdour, *Cours de Cinétique Chimique*, Editions OPU, Alger, 1988

E. James House, *Principles of Chemical Kinetics*, 2^{ème} édition, Editions Elsevier Inc., London, 2007

AGUIAR DALLERÈS DIAS T°SB, *TP Cinétique Chimique*

TS11–Physique-chimie, *TP Détermination d'un ordre partiel*, 2019-2020

<https://docplayer.fr/15462765-Suivi-cinetique-par-analyse-chimique-correction.html>

<http://atelierprepa.over-blog.com/>

<https://docs.google.com/viewer?a=v&pid=sites&srcid=ZGVmYXVsdGRvbWFpbnxjb210ZW51ZXRwfGd4OjQ0MjllNDFkOWE4ZWZjMjU>

TP N°2 : Méthode d'analyse titrimétrique en acide-base. La neutralisation acide-base

Utilisé depuis le XVIII^e siècle, le titrage (aussi appelé titrimétrie) est toujours couramment pratiqué dans l'eau ou en milieu non aqueux. La simplicité des équipements et de mise en œuvre, la rapidité d'analyse, la justesse des résultats grâce aux progrès de l'instrumentation de mesure et la facilité des calculs sont la raison de sa popularité.

L'analyse titrimétrique est généralement très simple et se réduit à des mesures de volumes de solutions avec des pipettes, burettes et fioles jaugées. Le matériel de mesure pour le titrage manuel doit correspondre aux normes AFNOR.

1. RAPPELS

1.1 Introduction

Le titrage est une méthode d'analyse quantitative ayant pour objet le dosage de divers composés contenus dans un mélange. La prise d'essai de substance à doser réagit exactement avec une quantité de réactif en solution de concentration connue. Il reste juste à déterminer le volume de réactif nécessaire pour que la réaction soit complète.

Les titrages sont basés sur des réactions chimiques qui doivent répondre aux conditions suivantes :

- La réaction doit être simple et s'exprime par un équilibre chimique ;
- Les deux réactifs antagonistes doivent réagir complètement et en proportions stoechiométriques ou équivalentes ;
- La réaction doit être instantanée ou s'effectuer à une vitesse suffisamment rapide ;
- La fin de la réaction doit pouvoir être déterminée avec exactitude. Le point d'équivalence correspond au volume de réactif nécessaire pour que le dosage soit complet. Il est révélé soit par un indicateur chimique (changement de couleur d'un indicateur coloré...) soit par une variation brutale d'une propriété physique (pH, rédox...).

Selon les réactions, on dispose de différentes techniques.

- Réactions de transfert de protons : acidimétrie et alcalimétrie.
- Réactions rédox.
- Formation de complexes : complexométrie.
- Dosage par précipitation : argentométrie.
- Dosage semi-volumétrique.

Deux méthodes sont utilisées : le dosage direct et le dosage en retour.

• **Le dosage direct** : le titrage implique deux mesures de volumes. On prélève à la pipette un volume donné de l'analyte et on ajoute au goutte à goutte le titrant jusqu'au terme de la réaction. On peut aussi procéder de façon inverse et ajouter progressivement l'analyte au titrant. Il est cependant plus facile d'observer l'apparition d'une couleur ou d'un précipité que leur effacement.

• **Le dosage par retour** : quand une réaction est lente, on peut observer plus facilement le virage d'un indicateur par un titrage par retour. Dans ce cas, on ajoute un volume connu et en excès de titrant à l'analyte. L'excès est lui-même dosé par une troisième solution titrante de concentration connue pour déterminer le volume qui n'a pas réagi au premier dosage. La différence donne alors le volume du premier titrant qui a réagi avec l'analyte.

1.2 Définitions

Dosage : Permet de déterminer la concentration molaire d'une espèce chimique A présente dans une solution.

Titration : Le dosage par titrage de l'espèce A consiste à la faire réagir avec une espèce titrante B. La transformation chimique correspondante doit être rapide et totale.

Equivalence : Elle est atteinte lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation de dosage (changement de réactif limitant).

Titration colorimétrique : Il s'agit d'utiliser un indicateur coloré qui permette (sans pH-mètre) de déterminer $V_{b,e}$.

Un acide : Toute substance susceptible de céder des protons H^+ au cours d'une réaction chimique.

Une base : Toute substance capable de fixer des protons H^+ au cours d'une réaction chimique.

Doser une solution aqueuse d'un acide ou d'une base, c'est déterminer sa concentration en réalisant une réaction acide-base.

A l'équivalence le nombre de moles H_3O^+ apportées par l'acide doit être égal au nombre de moles OH^- apportées par la base. Cela entraîne : $C_A V_A = C_B V_B$

On désigne par :
- C_A la concentration molaire de l'acide, par V_A le volume de l'acide,
- C_B la concentration molaire de la base, par V_B le volume de la base,

$$C_A V_A = C_B V_B$$

Un dosage acido-basique peut-être suivi par :

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

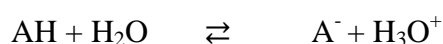
Indicateur coloré : est un réactif dont la couleur dépend du pH. Il peut être utilisé pour repérer la fin d'un dosage si l'équivalence est atteinte dans sa zone de virage.

Exemples d'indicateurs colorés :

Indicateur	Teinte	Zone de virage	Teinte
Hélianthine	Rouge	3.1 – 4.4	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6.0 – 7.6	Bleu
Phénol-phtaléine	Incolore	8.2 – 10.0	Rose

1.3 Constante d'acidité

Un couple acido-basique est caractérisé par une constante d'acidité K_a qui est la constante de l'équilibre suivant :



$$K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$$

K_a constante d'acidité fonction uniquement de la température.

On définit le pK_a d'un couple A/B comme :

$$pK_a = -\log(K_a) \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$$

Relation entre K_a et K_b d'un même couple acide/base :

$$K_a \cdot K_b = K_c = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

La constante d'acidité associée à un couple (acide/base) est une grandeur sans dimension.

Un acide fort va se dissocier totalement en solution, tandis qu'un acide faible ne va réagir que partiellement.

Dans un couple (acide/base), plus l'acide sera fort et plus la base conjuguée sera faible.

Placé en solution aqueuse, un acide (AH) se dissocie. La constante d'équilibre K de cette réaction se nomme alors « constante d'acidité » K_a .

Soit la réaction acide-base:

1.4 Récapitulatif des calculs du pH

Les expressions du pH en fonction de l'espèce chimique sont données dans le tableau suivant:

Espèce chimique prédominante	Expression du pH
Acide fort	$\text{pH} = -\log C_a$
Acide faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_a - \frac{1}{2}\log C_a$
Base forte	$\text{pH} = 14 + \log C_b$
Base faible	$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{pK}_a + \log C_b)$

2. BUT DU TP

Ce travail pratique porte sur les réactions entre acides et bases et se compose de deux parties :

Détermination de la concentration des solutions d'acides chlorhydrique et acétique par la méthode du titrage (colorimétrie et pH-métrie).

3. PRINCIPE

Partie1

Le titrage d'une solution acide (ou basique) consiste à déterminer la concentration apportée d'acide (ou de base) dans cette solution. Pour cela, on réalise le titrage d'un volume précis de la solution de concentration inconnue d'acide (ou de base) par une solution de base (ou d'acide), de concentration connue, afin de déterminer l'équivalence.

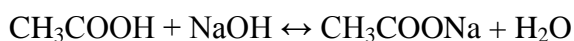
à l'équivalence, la relation entre les réactifs est : $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}}$

ce qui donne : $C_A \times V_A = C_B \times V_{B(\text{eq})}$

où $V_{B(\text{eq})}$ est le volume de B versé à l'équivalence.

Partie2

Calcul du pH d'un acide faible :



Le pH du milieu acide faible de départ se calcule par la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_a)$$

Dans la zone de demi-neutralisation, le pH du milieu tampon, contenant les deux espèces CH_3COOH et CH_3COO^- en concentrations voisines, se calcule par la relation d'Henderson-Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_B/C_a = \text{pK}_a + \log \{X / (1 - X)\}$$

où C_B est la concentration en base ajoutée ou en sel formé [CH_3COO^-], C_a la concentration en acide restant [CH_3COOH] et X le degré de neutralisation ($[\text{CH}_3\text{COO}^-]/C_o$) avec C_o la concentration initiale en acide faible. Dans la zone tampon, X est voisin de 0.5 et le pH est proche du pK_a .

Au point équivalent ($X = 1$), le pH du milieu sel d'acide faible et de base forte se calcule, comme pour une base faible, par la relation :

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_a + \log C_B)$$

Au-delà du point équivalent, le pH du milieu base forte se calcule par la relation :

$$\text{pH} = 14 + \log C_B$$

4. PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES

Produits :

- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) $C_A = ?$
- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) $C_B = 0.1 \text{ M}$.
- Eau distillée.
- Indicateur coloré (Bleu de bromothymol :BBT , Phénolphtaléine).
- Une solution d'acide faible CH_3COOH de concentration inconnue.
- 2 solutions tampons ($\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 7$ par exemple) pour l'étalonnage.

Matériel :

- Burette graduée.
- Bécher (200 ml) ou erlenmeyer (100 ml).
- Pipette jaugée ou graduée (10 ml).
- Entonnoir.
- Pissette d'eau distillée.
- Agitateur magnétique + barreau aimanté.
- pH-mètre.

5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Partie 1 : Titrage suivi par colorimétrie

5.1 Titrage d'une solution d'acide fort (HCl) par une base forte (NaOH)

- Fixer la burette sur un support.
- Rincer la burette avec la solution basique NaOH (0.1M).
- Verser la solution NaOH dans la burette en utilisant un entonnoir.
- Régler le niveau de liquide.
- Rincer l'erlenmeyer avec l'eau distillée et verser à l'aide de la pipette (préalablement nettoyer) le volume $V_a = 10$ mL d'acide chlorhydrique (solution à titrer).
- Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré (Bleu de bromothymol).
- Mettre en place l'agitation.
- Faire un premier dosage rapide (verser à chaque fois 1 ml de la base) afin de repérer la zone de virage. Noter le volume V_b de l'acide versé, correspondant à la goutte qui provoque le changement de couleur de l'indicateur.
- Recommencer toutes les opérations et faire un second dosage précis. Pour cela :
- Ajouter la soude en continu jusqu'à une valeur inférieure de 2 ml à la valeur déterminée précédemment.
- Ajouter alors la soude goutte à goutte jusqu'au changement de couleur à la goutte près (au volume précis) où ce changement de couleur apparaît, on atteint alors le point équivalence.
- Noter le volume équivalent V_E .
- Refaire la manipulation trois fois, calculer le volume moyen.

Remarque : On atteint l'équivalence lorsque le bleu de bromothymol change de couleur.

5.2 Titrage d'un acide faible CH_3COOH par une base forte NaOH

- Recommencer toutes les opérations on remplace l'acide chlorhydrique par une solution d'acide acétique CH_3COOH de concentration inconnue (utiliser le Phénolphtaléine comme indicateur coloré).

Partie 2 : Titrage suivi par pH-métrie

5.3 Titrage d'une solution d'acide faible (CH_3COOH) par une base forte (NaOH) par pH métrie.

- Etalonner le pH-mètre à l'aide de solutions tampons 7 et 4 (dans cet ordre).
- Rincer soigneusement la sonde entre les tampons et après le tampon 4.
- Faire le montage du dosage de 20 ml d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH par une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , OH^-) de concentration $C_B = 0.225 \text{ mol. l}^{-1}$.
- Noter la valeur du pH initial. Verser 1 ml par 1 ml tant que la variation de pH est inférieure à 0.2 unité de pH, si la valeur du pH lue est 0.2 unité de pH par rapport à la précédente, passer de 0.5 ml en 0.5 ml voire 0.1ml en 0.1 ml pour encadrer le mieux le "saut " de pH.
- Après l'équivalence, doubler le volume versé chaque fois que l'écart de pH est inférieur à 0.2 unité.

6. QUESTIONS

1. Donner la définition du dosage, titrage et le point équivalent.
2. Comment repérer l'équivalence ?
3. Quelle est la différence entre dosage rapide et dosage précis ?
4. Discuter le choix des indicateurs colores spécifiques à chacun des deux acides proposes.
5. Ecrire l'équation de la réaction chimique dans les deux cas d'acides utilisés.
6. Quelle est la relation à l'équivalence ?
7. Donner la concentration de l'acide chlorhydrique et l'acide acétique.
8. Comment déterminer le volume et le pH d'équivalence ?
9. Quelle est l'évolution de la concentration des espèces lors d'un titrage ?
10. Tracer le graphe $\text{pH} = f(V_B)$ sur une feuille de papier mm.
11. Déterminer graphiquement le volume équivalent V_{eq} par la méthode des tangentes. Noter également le pH à l'équivalence.

7. CORRIGE TYPE

1.

Dosage : permet de déterminer la concentration molaire d'une espèce chimique A présente dans une solution.

Titrage : le dosage par titrage de l'espèce A consiste à la faire réagir avec une espèce titrante B. La transformation chimique correspondante doit être rapide et totale.

Le point équivalent : Le point d'équivalence d'un titrage, ou plus largement d'une réaction chimique, est le point où l'espèce chimique à titrer et l'espèce titrante ont été mélangées dans des proportions stœchiométriques. À l'équivalence du titrage, ces deux espèces sont complètement consommées et donc leur quantité de matière est nulle.

2. Au cours d'un dosage, l'objectif principal est de repérer l'équivalence. Il existe de nombreuses possibilités. L'équivalence peut être repérée par :

- un changement de couleur du milieu réactionnel ou d'un indicateur coloré que l'on a introduit dans le milieu réactionnel (variation dans le spectre d'absorption de la solution) ;
- une variation brusque du pH .

3. En théorie, on opère deux dosages :

Le dosage rapide qui permet d'encadrer la zone d'équivalence en versant le réactif titrant mL par mL.

Le dosage précis où le réactif titrant est versé jusqu'à 1.5 ml ou 2 ml de la zone d'équivalence rapidement, puis goutte à goutte jusqu'à l'équivalence.

Dans la pratique, pour gagner du temps, il est possible de procéder autrement. On réalise un seul dosage où le réactif titrant est versé goutte à goutte jusqu'à l'équivalence.

4. Les **indicateurs colorés** permettent de déterminer l'équivalence dans un dosage acido-basique. La couleur de l'indicateur est liée à la valeur de pH :

- *Dosage HCl par NaOH*

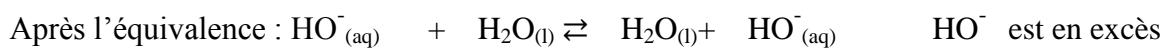
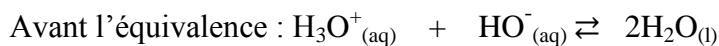
À l'équivalence $[H^+] = [OH^-]$ donc le pH = 7. Il faudra donc choisir un indicateur coloré dont la zone de virage se situe vers 7. *Choix possible*: Bleu de bromothymol (zone de virage 6 – 7.6).

- Dosage CH_3COOH par $NaOH$

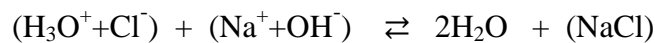
La neutralisation forme un sel de base faible A l'équivalence, le pH est donc basique. L'indicateur coloré devra avoir sa zone de virage à un pH supérieure à 7. Choix possible: Phénolphaléine (zone de virage 8.2 -10).

5. Equation de la réaction :

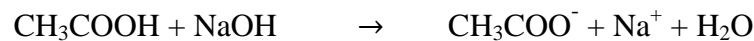
- Dosage HCl par $NaOH$



On peut aussi écrire:



- Dosage CH_3COOH par $NaOH$



6. Relation à l'équivalence

Soit n_A (en mol) la quantité de matière du réactif titré A initialement présente dans le bécher (quantité à titrer), et soit n_B (en mol) la quantité de matière totale du réactif titrant B introduite à l'équivalence. On appelle x_{eq} l'avancement maximal à l'équivalence, pour lequel les quantités de matière des deux réactifs A et B sont nulles.

	aA	+	bB	→	c C	+	d D
Etat initial $x=0$	$n_{A(\text{à titrer})}$		$n_{B(\text{eq})(\text{versée})}$		0		0
Etat intermédiaire	$n_A - a x$		$n_{B(\text{eq})} - b x$		$c x$		$d x$
Etat final $x=x_{eq}$	$n_A - a x_{eq}$		$n_{B(\text{eq})} - b x_{eq}$		$c x_{eq}$		$d x_{eq}$

$$n_A - a \times x_{eq} = 0, \text{ ce qui donne } x_{eq} = \frac{n_A}{a} \text{ et } n_{B(\text{eq})} - b \times x_{eq} = 0, \text{ et ainsi } x_{eq} = \frac{n_{B(\text{eq})}}{b}.$$

En combinant ces deux relations, nous déduisons la relation à l'équivalence : $\frac{n_A}{a} = \frac{n_{B(\text{eq})}}{b}$.

En outre, nous avons $n_A = c_A \times V_A$ et $n_B = c_B \times V_{B(eq)}$ où $V_{B(eq)}$ est le volume de B versé à l'équivalence.

7. Calcul de la concentration de l'acide chlorhydrique et l'acide acétique :

- On atteint l'équivalence lorsque le bleu de bromothymol change de couleur.

$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

$$V(\text{moyen}) = (V_1 + V_2 + V_3) / 3 = (9.8 + 10.1 + 10.0) / 3 = 9.97 \text{ ml}$$

$$C_{HCl} = \frac{0.1 \times 9.97}{10} = 0.099 \text{ mol/l}$$

- On atteint l'équivalence lorsque le Phénolphtaléine change de couleur.

$$C_{CH_3COOH} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH}}$$

$$V(\text{moyen}) = 20 \text{ ml}$$

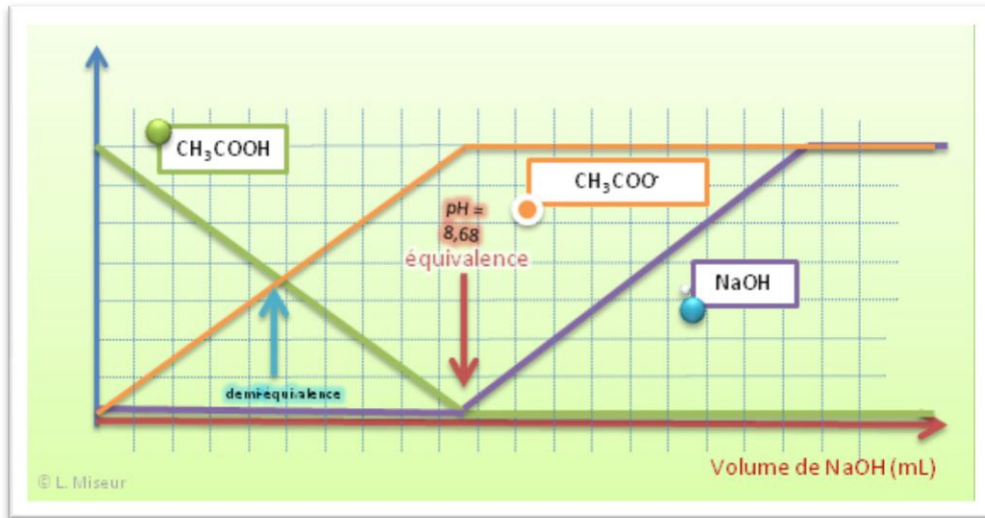
$$C_{CH_3COOH} = 0.225 \text{ mol/l}$$

8. On peut déterminer le volume et le pH d'équivalence par la Méthode des tangentes

Tracer de part et d'autre du point d'équivalence une tangente à la courbe (tangentes parallèles entre elles). Construire une perpendiculaire aux tangentes et en déterminer le milieu. De ce point, construire la perpendiculaire qui est donc parallèle aux tangentes. Le prolongement de la droite donne le point d'équivalence.

9. l'évolution de la concentration des espèces lors d'un titrage :

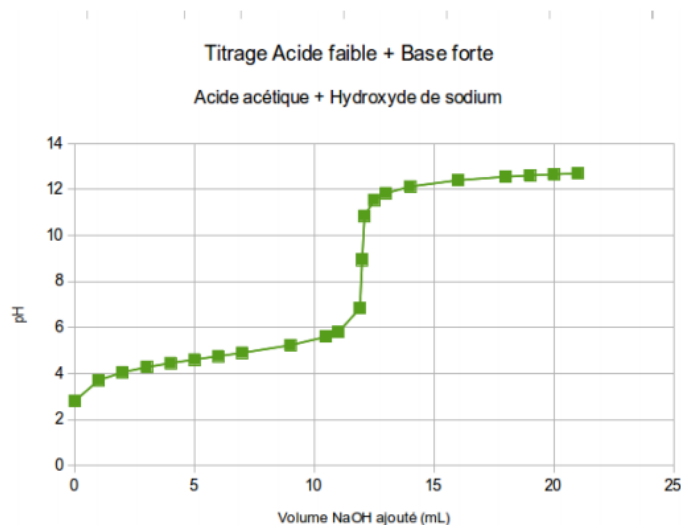
Nous avons vu que le principe d'un titrage repose sur une réaction complète permettant de faire réagir une solution de concentration inconnue avec un volume défini et mesuré de solution titrante de concentration connue. Observons maintenant comment évoluent les espèces présentes dans la solution lors d'un titrage de l'acide acétique (vinaigre) (CH_3COOH) par une base forte ($NaOH$). [$Pka CH_3COOH/CH_3COO^-$: 4.75]



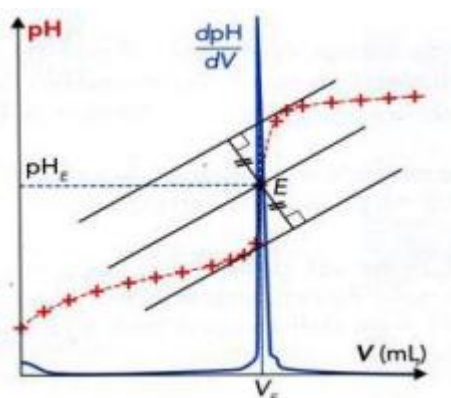
Au départ, le NaOH réagit avec l'acide pour former sa base conjuguée. Lorsque tout l'acide a réagi, NaOH s'accumule dans la solution. Lorsque le point d'équivalence est déterminé, il est possible de calculer le point de demi-équivalence (il se situe à la moitié du volume d'équivalence).

Au point de demi-équivalence, les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée sont égales. Nous sommes donc en présence d'un mélange tampon et les deux concentrations sont strictement identiques. La mesure du pH au point d'équivalence est donc également la mesure du pK_a du couple acide/base titré. ($\text{pK}_a = -\log(\text{K}_a)$ où K_a est la constante de dissociation de l'acide, également appelée force de l'acide).

10.



11.



$$V_{\text{b\acute{e}q}} = 12 \text{ ml}$$

$$\text{pH} = 8.68$$

- ❖ Quelques conseils et précautions pour réaliser le titrage dans de bonnes conditions :
- lors de la préparation de la burette, mettre un b\^echer « poubelle » sous cette dernière, en cas de coul\^ee intempestive ;
 - Rincer la burette avec l'eau distill\^ee puis avec la solution titrante *B* ;
 - Remplir la burette jusqu'au z\^ero (attention au m\^enisque) ;
 - Le volume de solution \^a titrer doit \^etre pr\^ecis, donc pr\^elever ce volume avec une pipette jaug\^ee deux traits ;
 - Utiliser un agitateur magn\^etique afin que le milieu r\^eactionnel dans le b\^echer soit homog\^ene.

8. REFERENCES

G. Guinier et R. Guimbal, Collection des guides pratiques Bordas, 1970, France

R.Ouahes et B. Devallez, Chimie Générale, édition 4, OPU, Alger

Hanna instruments, Systèmes de titrage et d'échantillonnage automatique, Édition 2019/2020, www.hannainstruments.fr

Exercices & Problèmes, chimie générale, Élisabeth Bardez Licence • PCEM 1 • PHI, rappels de cours Exercices avec corrigés détaillés, Dunod, Paris, 2009

Lionel Porcheron, Arnaud Bégyn, Toutes les formules de chimie, physique et mathématiques LE FORMULAIRE BCPST, 1^{re} et 2^e années, Dunod, 2008

Richard MAUDUIT, Éric WENNER, Chimie générale en 30 fiches, Dunod, Paris, 2008

M.-F. Couvreur - Y. Mairesse, Cours de Chimie – Informatique, Titrage acide/base, ISND – Anderlecht, 17 avril 2013

https://fr.wikipedia.org/wiki/Principe_des_dosages

http://www.lyc-galois-sartrouville.ac-versailles.fr/IMG/pc/pasapas/Realiser_un_dosage-2.pdf

TP N°3 : Titrage par la méthode d'oxydoréduction. Dosage manganométrique de Fe²⁺

L'oxydoréduction représente une partie importante des réactions chimiques effectuées au laboratoire ou dans la nature. Ces réactions dépassant même le cadre de la chimie, étant à la base de la création de pile et de batterie.

Le développement de la compréhension de l'oxydoréduction à également permis des avancées majeures dans la maîtrise de métallurgie en permettant la purification de minéraux extrait de la terre. D'un point de vue biologique, on peut citer le rôle des antioxydants dont le but est de limiter l'oxydation des molécules de notre corps.

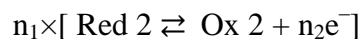
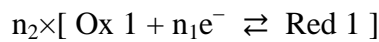
1. RAPPELS

Certaines transformations chimiques mettent en jeu un échange d'électrons. Ce sont des réactions d'oxydoréduction ou transformations redox. Dans une telle transformation, une espèce chimique va céder un ou plusieurs électrons tandis qu'une autre va capter ces électrons. Ces deux espèces vont former un couple redox.

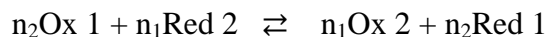
1.1 Réactions d'oxydoréduction

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, les électrons sont transférés et non libérés. Le nombre d'électrons cédés par les espèces réductrices est exactement égal au nombre d'électrons captés par les espèces oxydantes.

Cela conduit à multiplier les demi-équations par les coefficients adéquats :



La réaction est alors écrite :



Comme toute réaction, en particulier les réactions acide-base, une réaction redox est quantitative, c'est-à-dire totalement déplacée dans le sens 1, lorsque sa constante d'équilibre K est supérieure à 10^4 . Sinon, il s'agit d'un équilibre.

1.2 Définitions

* Un oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.



* Un réducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.



* L'oxydation = une perte d'électrons \Rightarrow une augmentation du nombre d'oxydation (n.o).

* La réduction = un gain d'électrons \Rightarrow une réduction du n.o

* Couple redox ox / red: à chaque oxydant correspond un réducteur.



1.3 Le nombre d'oxydation n.o (Degré d'oxydation DO)

C'est la charge fictive portée par un élément dans un composé chimique.

Règles de calcul du n.o moyen :

- Dans un corps simple le n.o de l'élément est nul
Ex : H_2 : n.o (H) = 0 , O_2 : n.o (O) = 0 , Cu : n.o (Cu) = 0
- Le n.o d'un élément sous forme d'ion simple est égal à la charge en valeur algébrique.
Ex : Na^+ : n.o = +I , Fe^{2+} : n.o = +II, Cl^- : n.o = -I, S^{2-} : n.o = -II
- Le n.o de l'Hydrogène combiné est +I (-I dans les hydrures).
- Le n.o de l'Oxygène combiné est -II (-I dans les peroxydes : H_2O_2 , ... ; et +II dans F_2O).
- La somme des n.o de tous les atomes constituant un ion est égal à sa charge.

2. BUT DU TP

- Comprendre le principe d'un titrage colorimétrique d'oxydoréduction.
- Détermination de la normalité d'une solution donnée de $KMnO_4$.
- Détermination de la concentration de Fe^{2+} contenus dans une solution de sel de Mohr ($FeSO_4 (NH_4)_2 SO_4, 6H_2O$) par les ions permanganate MnO_4^- d'une solution de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration connue.

3. PRINCIPE

Ce dosage est une réaction d'oxydoréduction appelée **manganométrie**.

La manganométrie regroupe l'ensemble des méthodes titrimétriques basées sur le pouvoir oxydant de l'ion permanganate MnO_4^- vis-à-vis de nombreux substances réductrices.

Un dosage manganométrique fait intervenir le couple « coloré » rédox : MnO_4^-/Mn^{2+} dont le potentiel standard vaut 1.507 V.

MnO_4^- : Ion permanganate, oxydant puissant, de teinte violette en solution aqueuse.

Mn^{2+} : Ion manganèse (II), réducteur, incolore en solution aqueuse.

Les titrages utilisant le permanganate sont réalisés de préférence en milieu acide sulfurique (H_2SO_4) ou phosphorique (H_3PO_4).

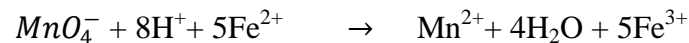
On dispose d'une solution contenant des ions fer II ($Fe^{2+}_{(aq)}$) dont la concentration effective est inconnue. Pour la déterminer, on va mettre à profit la réaction d'oxydoréduction qui a lieu

entre les ions fer II et les ions permanganate MnO_4^- (aq) provenant d'une solution acidifiée de permanganate de potassium.

Les ions Fe^{2+} constituent le réducteur. Ils sont facilement oxydables par le dioxygène de l'air. Pour éviter ce problème, on utilisera le sel de Mohr, sel dans lequel les ions Fe^{2+} sont stabilisés. C'est un solide cristallisé vert pale, de formule : $Fe(SO_4)_2 (NH_4)_2, 6 H_2O$, soluble dans l'eau et totalement dissocié en ses ions.

Parmi les espèces mise en jeu au cours de la réaction de titrage, seuls les ions permanganate possèdent une coloration intense violette (les ions fer II procurent au mélange une teinte légèrement orangée, et les ions fer III, verte très pale). On verse la solution de permanganate de potassium dans la solution contenant les ions fer II.

La réaction de titrage, réalisée en milieu acide, est la suivante :



4. PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES

Produits :

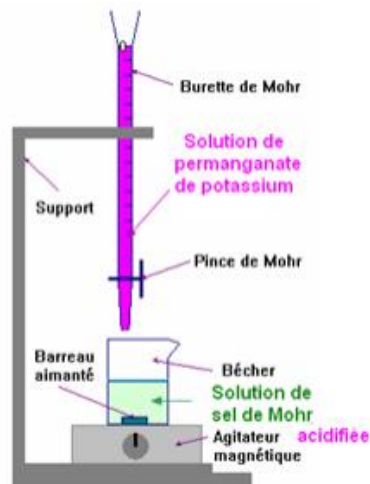
- Solution aqueuse de sel de Mohr de concentration C_1
- Solution aqueuse de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration $C_2 = 0.1M$
- Solution aqueuse d'acide sulfurique (2N)

Matériels :

- Burette graduée
- Bécher (200 mL) ou erlenmeyer (100 mL)
- Pipette jaugée ou graduée (10 mL)
- Entonnoir
- Pissette d'eau distillée
- Agitateur magnétique + barreau aimanté

5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

- Introduire dans l'erenmeyer (bêcher) 10 mL de la solution à titrer de sel de Mohr de concentration C_1 inconnue, ajouter 5mL de la solution de H_2SO_4 (2N).
- Préparer une burette, la remplir de la solution titrante de $KMnO_4$ de concentration $C_2=0.1M$.
- Préparer l'agitateur magnétique.
- Effectuer un premier titrage rapide, en versant ml par ml la solution de permanganate de potassium. Laisser couler la solution oxydante de $KMnO_4$ avec agitation. La première goutte de la solution de $KMnO_4$ en excès c'est-à-dire qui n'est plus réduite, colore la solution contenue dans l'erenmeyer en rose persistant.
- Faire un essai grossier et deux essais précis.



Montage expérimental du dosage des ions de fer (II) par les ions permanganate de potassium

6. QUESTIONS

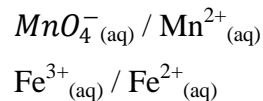
1. Pourquoi un virage coloré à l'équivalence ?
2. Pourquoi acidifier le sel de Mohr ?
3. Préciser les deux Couples redox participant à cette réaction.
4. Etablir les demi-équations d'oxydoréduction puis l'équation de la réaction de ce dosage.
5. Démontrer que la concentration C_1 des ions de Fe^{2+} de la solution de sel de Mohr peut être déterminée par l'expression :

$$C_1 = \frac{5C_2 \times (V_2)_{eq}}{V_1}$$

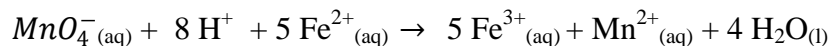
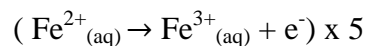
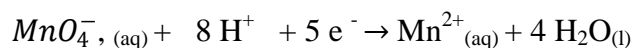
6. Déterminer la concentration C_1 des ions de Fe^{2+} de la solution de sel de Mohr.
7. Calculer la concentration massique d'une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$) sachant qu'on a préparé 3 L de cette solution par dissolution de 9.48g de soluté dans l'eau.

7. CORRIGE TYPE

1. Les ions permanganate MnO_4^- , violet, et les ions fer II (Fe^{2+}) réagissent ensemble pour donner des ions manganèse Mn^{2+} , incolores, et des ions fer III (Fe^{3+}), jaune pâle presque incolores. Tant qu'il reste des ions fer II dans le mélange réactionnel, les ions permanganate versés deviennent des ions manganèse incolores et le mélange réactionnel reste incolore. Au moment où tous les ions fer II ont réagi, la première goutte versée contenant des ions permanganate ne se décolore plus - les ions permanganate ne réagissent plus - et donne une teinte rose au mélange réactionnel, c'est l'équivalence.
2. L'ion permanganate appartient à différents couples selon l'acidité du milieu. Pour que ce soit le couple $MnO_4^-_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$ qui intervienne, le mélange réactionnel doit être acide d'où l'ajout d'acide dans la solution à titrer.
3. les deux Couples redox :



4. Les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation de la réaction de ce dosage :



5. De quelles grandeurs disposons-nous ?
 - de la concentration (C_2) en ions MnO_4^- [MnO_4^-];
 - du volume (V_1) de la solution contenant les ions fer II dans l'érlemeyer;
 - et du volume versé $V_{\text{éq}}$, à l'équivalence, de la solution contenant les ions MnO_4^- .

Nous recherchons la concentration (C_1) en ions fer II [Fe^{2+}].

Quantité de matière initiale d'ions fer II dans l'erlenmeyer :

$$n_i(\text{Fe}^{2+}) = [\text{Fe}^{2+}] \times V_1$$

Quantité de matière d'ions permanganate versée à l'équivalence :

$$n_v(\text{MnO}_4^-) = [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{éq}}$$

Relation entre les quantités de matière à l'équivalence :

Les ions fer II ont réagi avec la totalité des ions permanganate versés. Leurs quantités à l'équivalence sont nulles, $x_{\text{éq}}$ représente l'avancement à l'équivalence lorsque les conditions sont stœchiométriques.

	MnO_4^-	8H^+	5Fe^{2+}	\rightarrow	Mn^{2+}	$4 \text{H}_2\text{O}$	5Fe^{3+}
Etat initial	n_1		n_2		0		0
Etat intermédiaire	$n_1 - X$		$n_2 - 5X$		X		5X
Etat final	$n_1 - X_{\text{max,eq}}$		$n_2 - 5X_{\text{max,eq}}$		$X_{\text{max,eq}}$		$5X_{\text{max,eq}}$

$$n_{\text{éq}}(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - 5 x_{\text{éq}} = 0$$

$$x_{\text{éq}} = n_i(\text{Fe}^{2+}) / 5$$

$$n_{\text{éq}}(\text{MnO}_4^-) = n_v(\text{MnO}_4^-) - x_{\text{éq}} = 0$$

$$x_{\text{éq}} = n_v(\text{MnO}_4^-)$$

Vous en déduisez la relation suivante : $x_{\text{éq}} = n_i(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n_{v1}(\text{MnO}_4^-)$

Qui peut s'écrire encore : $[\text{Fe}^{2+}] \times V_1 / 5 = [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{éq}}$

Il reste à exprimer la concentration en ion fer II : $[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{éq}} / V_1$

$$C_1 = \frac{5C_2 \times (V_2)_{\text{éq}}}{V_1}$$

6. Le calcul de la concentration C_1 de des ions de Fe^{2+} de la solution de sel de Mohr :

$$C_1 = \frac{5 \times 0.1 \times 3.6}{10}$$

$$C_1 = [\text{Fe}^{2+}] = 0.18 \text{ M}$$

7. Concentration massique de KMnO_4 : $C = 3.16 \text{ g/l}$

8. REFERENCES

Richard MAUDUIT, Éric WENNER, Chimie générale en 30 fiches, Dunod, Paris, 2008

Exercices & Problèmes, chimie générale, Élisabeth Bardez Licence • PCEM 1 • PH1, rappels de cours Exercices avec corrigés détaillés, Dunod, Paris, 2009 ISBN 978-2-10-054213-0

Françoise QUENTIN, Paul-françois GALLET, Michel GUILLOTON, Bernadette QUINTARD, Biochimie en 84 fiches, Dunod, Paris, 2015

Lionel Porcheron, Arnaud Bégyn, Le formulaire BCPST 1^{re} et 2^e années, Toutes les formules de chimie, physique et mathématiques, Dunod, Paris, 2008

Jean Sarrazin, Michel Verdageur, L'oxydoréduction. Concepts et expériences Broché, Ellipses, 1998

<https://elearning-deprecated.univ-annaba.dz> ›

<https://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/manganometrie.php>

<https://www.etudier.com/dissertations/Tp-d'Oxydo-R%C3%A9duction/486902.html>

https://pdfprof.com/PDF_Doc_Telecharger_Gratuits.php?q=tp+manganim%C3%A9trie+pdf/-26PDF14224-doc0

<https://www.academia.edu> › *Tp_manganometrie*

TP N°4 : Identification des ions et séparation des précipités par centrifugation

En chimie, l'analyse qualitative est l'ensemble des méthodes d'analyse chimique qui permettent d'identifier les substances chimiques présentes dans un échantillon. Elle est en cela complémentaire de l'analyse quantitative où l'on cherche à déterminer la concentration des différents composés recherchés.

1. RAPPELS

1.1 Introduction

Il existe des techniques plus complexes de séparation des mélanges, qui nécessitent l'ajout de réactifs pour initier une réaction chimique (la précipitation). La précipitation peut être utilisée afin d'extraire une espèce chimique particulière d'un mélange, l'espèce précipitée étant ensuite filtrée.

En présence de certains anions (Cl^- , OH^-), les cations métalliques vont réagir pour former une phase solide : un précipité. Cette réaction de précipitation est caractérisée par une constante d'équilibre nommée le produit de solubilité. En dessous d'une certaine concentration, les cations métalliques vont pouvoir exister à l'état libre en présence de ces anions. On va alors déterminer la solubilité d'un sel.

1.2 Définitions

La solubilité d'une substance est la quantité maximale de cette substance que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant.

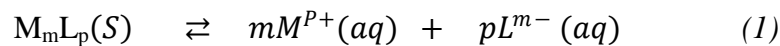
Une solution dans laquelle la solubilité maximale d'une substance est atteinte est dite : solution saturée; Le système est alors composé de deux phases en équilibre :

- Une phase solide (le soluté non dissout).
- Une phase liquide contenant du soluté dissout.

1.3 Solubilité. Composés très peu solubles

- *Solution saturée, solubilité et équilibre de solubilité*

La solution saturée d'un composé ionique est le siège de l'équilibre hétérogène suivant, ou équilibre de solubilité:



La transformation dans le sens direct est la dissolution, la transformation dans le sens indirect est la précipitation, c'est-à-dire la cristallisation du solide au sein de la solution.

La solubilité S est la concentration du soluté M_mL_p dans la solution saturée, c'est-à-dire la concentration maximale de soluté qui peut être dissous à la température considérée. S s'exprime en concentration molaire (mol.l^{-1}) ou massique (g.l^{-1}). Les concentrations ioniques en découlent :

$$[M^{P+}] = m \times s \quad [L^{m-}] = p \times s$$

La solubilité est indépendante de la masse de la phase solide en équilibre avec la solution saturée.

(s) = solide ; (aq) = hydraté en solution. Si M_mL_p est hydraté à l'état solide, les molécules d'eau d'hydratation peuvent être omises dans l'écriture de cette équation.

Remarque :

Lorsque la solution est saturée, soit parce qu'elle est très concentrée, soit parce que le composé ionique est peu soluble, il s'établit un équilibre entre la phase solide et la phase solution ; cela se traduit, par le remplacement de la flèche (\rightarrow) par une double flèche (\leftrightarrow).

1.4 Composés peu solubles. Produit de solubilité

Il existe un certain nombre de sels très peu solubles dans l'eau. Les plus insolubles constituent les minerais dont l'insolubilité a préservé l'existence dans la croûte terrestre exposée aux pluies, ruissellements, etc.

Soit l'équilibre (1) représentant l'équilibre de solubilité d'un sel M_mL_p peu soluble. Le produit de solubilité vrai de M_mL_p est la constante de cet équilibre écrite avec les activités des espèces. Le produit de solubilité apparent K_s , couramment utilisé, est exprimé avec les concentrations molaires normalisées ; sa valeur à force ionique nulle ($I=0$) est celle du produit de solubilité vrai:

• **Le produit de solubilité**

Soit l'équilibre suivant : $M_mL_p \rightleftharpoons mM^{p+} + pL^{m-}$

La relation du produit de solubilité s'écrit : $K_s = [M^{p+}]^m [L^{m-}]^p$ On définit $pK_s = -\log K_s$

1.5 Conditions de précipitation

Considérons une solution de concentration C_i en ions M^{p+} , on ajoute progressivement dans cette solution l'anion L^{m-} . On distingue alors deux situations :

La solution reste limpide (pas de précipité), elle n'est donc pas saturée. $[M^{p+}]^m [L^{m-}]^p < K_s$

La solution est saturée, il y a donc formation de précipité. $[M^{p+}]^m [L^{m-}]^p = K_s$

1.6 Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité

Soit: $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ avec $[M^+] = [A^-]$

Si l'on appelle S solubilité de MA en mole/l:

$$K_s = [M^+][A^-] = S^2 \quad S = \sqrt{K_s}$$

En général: $M_xA_y \rightleftharpoons xM^{y+} + yA^{x-}$

$$[M^{y+}] = xS \text{ et } [A^{x-}] = yS$$

$$K_s = (xS)^x (yS)^y = x^x y^y S^{x+y}$$

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{Ks}{x^x y^y}}$$

1.7 Les facteurs qui affectent la solubilité

Plusieurs facteurs peuvent modifier la solubilité :

- La température.
- L'effet d'ion commun ;
- La formation d'un autre précipité
- pH

1.8 Principe du dosage Argentimétrique des chlorures

Les dosages argentimétriques sont des dosages par formation d'un précipité insoluble, basée sur la propriété que possèdent les sels d'argent de donner en solution, mélangés à une substance antagoniste un composé insoluble qui précipite. Deux méthodes sont employées :

- Méthode de Gay :

Dans cette méthode la réaction est terminée quand l'addition en excès d'Ag⁺ ne donne plus de précipité. Cela veut dire toute la quantité de Cl⁻ a précipité.

- Méthode de Mohr

Cette méthode consiste à introduire un indicateur de fin de réaction, il s'agit du chromate de potassium (K₂CrO₄). 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.

La réaction termine par l'addition de la goutte qui fait apparaître un précipité rouge de chromate d'argent (Ag₂CrO₄).

1.9 La centrifugation

La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation. On peut séparer deux phases liquides, une phase solide en suspension dans une phase liquide, voire deux phases liquides contenant une phase solide.

2. BUT DU TP

L'objectif de ce TP est :

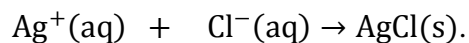
- Mettre en œuvre un titrage direct colorimétrique.
- Identifier les ions présents dans un sérum physiologique.
- Mesurer la concentration en ions chlorure d'une solution commerciale de sérum physiologique.

- Ecrire les formules chimiques ainsi que les réactions de précipitation correspondante.
- Exprimer la relation entre la constante d'équilibre et la solubilité.

3. PRINCIPE

Le sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium (Na^+Cl^-) annoncée à $\tau_0 = 9 \text{ g L}^{-1}$, ce qui correspond à la concentration moyenne des cellules humaines. Tout liquide injecté dans le sang, par exemple dans une perfusion, doit être à la même concentration : des inhomogénéités de concentration pourraient générer un phénomène d'osmose aux conséquences désastreuses pour les cellules.

Le dosage de Mohr est une méthode de dosage des ions chlorure reposant sur des réactions de précipitation. La réaction de titrage est la réaction de précipitation :



Comme $pK_s (AgCl) = 9.8$, cette réaction est quantitative, et comme toutes les réactions de précipitation, elle est rapide. La fin de titrage s'identifie à la fin de précipitation, mais repérer une « fin » est toujours difficile à repérer.

Pour ce faire, on s'appuie sur une deuxième réaction de précipitation, celle du chromate d'argent, $2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$ avec $pK_s (Ag_2CrO_4) = 12.0$. Ces deux réactions sont successives : tant qu'il reste des ions chlorure en solution seul AgCl est formé, mais lorsque la quasi-totalité des ions Cl^- ont été consommés, la concentration en ions Ag^+ augmente et atteint le seuil de précipitation de Ag_2CrO_4 . Comme ce précipité est de couleur rouge brique, son apparition se repère aisément. Il agit donc exactement comme un indicateur coloré. L'équivalence est atteinte lorsque tous les ions chlorure initialement présents ont précipité avec les ions argent versés.

- **Domaine de travail**

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

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

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: $6.5 < \text{pH} < 7.5$

4. PRODUITS ET MATERIEL NECESSAIRES

Produits :

- Solution de sérum physiologique $\rho = 1.00 \text{ g/ml}$.
- Solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration molaire $C_{\text{AgNO}_3} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.
- Solution saturée de chromate de potassium K_2CrO_4 à 0.2 M .

Matériels :

- Burette graduée.
- Bécher (200 ml) et erlenmeyer (100 ml).
- Tube à essai.
- Pipette jaugée ou graduée (10 ml).
- Entonnoir.
- Pissette d'eau distillée.
- Agitateur magnétique + barreau aimanté.

5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

5.1 Identification les ions présents dans un sérum physiologique

Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium. Elle contient des ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^- .

- Verser dans un tube à essai environ 2 ml de la solution à étudier.
- Ajouter goutte à goutte la solution de nitrate d'argent en agitant doucement le tube.
- Noter par « + », s'il y a formation d'un précipité et indiquer sa couleur.
- Vider le tube à essai dans le récipient « récupération », rincer le tube avec l'eau puis avec l'eau distillée.

5.2 Détermination expérimentale de la concentration molaire en ions chlorure d'un sérum physiologique.

1. Principe du dosage

On peut effectuer le dosage des ions chlorure du sérum physiologique par précipitation. Les ions chlorure sont dosés par une solution de nitrate d'argent. Un précipité blanc de chlorure d'argent apparaît. Une fois que les ions chlorure sont consommés, les ions argent et les ions chromate forment un précipité rouge brique de chromate d'argent. L'apparition de ce précipité marque la fin du dosage.

2. Préparation de la burette

- Verser environ 100 ml de la solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration molaire $C_{\text{AgNO}_3} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ dans le bécher étiqueté « solution de nitrate d'argent de concentration molaire $C_{\text{AgNO}_3} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ».

- A l'aide du contenu de ce bécher :
- Rincer la burette (récupérer les produits dans l'erenmeyer étiqueté : « Récupération des produits usagés »)
- Remplir la burette avec cette solution et ajuster au zéro le niveau du liquide.

3. Dosage

Dosage rapide

Verser environ 50 ml du «Sérum physiologique à analyser» dans le bécher étiqueté « Sérum physiologique à analyser».

- Prélever un volume $V = 5 \text{ ml}$ de « Sérum physiologique à analyser» à l'aide de la pipette jaugée munie d'un dispositif d'aspiration et les verser dans un erlenmeyer.
- Ajouter 3 gouttes de chromate de potassium, qui sera l'indicateur coloré de fin de dosage. Introduire le barreau aimanté dans l'erenmeyer et positionner l'ensemble sur l'agitateur magnétique, placé sous la burette.
- Agiter doucement la solution, à l'aide de l'agitateur magnétique.
- Relever la couleur initiale de la solution contenue dans l'erenmeyer et la reporter dans le tableau ci-dessous.
- Ajouter 5 ml de solution de nitrate d'argent.
- Attendre que la couleur de la solution soit uniforme et la reporter dans le tableau ci-dessous.

TP N 4 : Identification des ions et séparation des précipités par centrifugation

- Poursuivre le dosage en respectant les indications du tableau jusqu'au volume correspondant à l'apparition permanente de la couleur rouge brique.
- Arrêter alors le dosage. Le tableau ne sera donc pas nécessairement complet.

Volume de solution de nitrate d'argent ajouté en ml	0	5	10	13	14	15	16	17	18
Couleur de la solution									

- Arrêter l'agitation, retirer le barreau aimanté à l'aide d'une tige aimantée, le laver puis l'essuyer.
- Garder l'erlenmeyer comme solution témoin de la couleur.
- Encadrer le volume équivalent V_E , où se produit le changement de couleur, par deux valeurs consécutives V_1 et V_2 du tableau.

$$\begin{array}{l} V_1 < V_E < V_2 \\ V_1 = \dots ml \quad V_2 = \dots ml \end{array}$$

Dosage précis

Il s'agit de refaire le dosage pour déterminer la valeur exacte du volume équivalent V_E .

- Compléter la burette avec la solution de nitrate d'argent de concentration molaire $C_{AgNO_3} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ et ajuster au zéro le niveau du liquide.
- Prélever 10 ml de « Sérum physiologique à analyser » à l'aide de la pipette jaugée munie d'un dispositif d'aspiration et les verser dans un erlenmeyer propre.
- Ajouter 3 gouttes de chromate de potassium. Introduire le barreau aimanté dans l'erlenmeyer et positionner l'ensemble sur l'agitateur magnétique, placé sous la burette.
- Agiter doucement la solution, à l'aide de l'agitateur magnétique.
- Ajouter dans l'erlenmeyer un volume $(V_1 - 1)$ ml de solution de nitrate d'argent.
- Verser ensuite, goutte à goutte, la solution de nitrate d'argent jusqu'au changement de couleur.
- Lire alors la valeur du volume précis V_E correspondant au changement de couleur.

$$V_E = \dots \dots \dots ml$$

- Arrêter l'agitation.

6. QUESTIONS

1. Quel est l'ion contenu dans le réactif qui permet de caractériser Cl^- ?
2. Faire un schéma annoté du montage
3. Ecrire l'équation du dosage.
4. Estimer la valeur attendue C_0 de la concentration en ions chlorure dans le sérum physiologique.
5. Montrer que le titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versé. On pourra considérer qu'une goutte de burette a un volume de 0.05 ml. Pourquoi cette vérification est-elle essentielle ?
6. Déterminer la valeur attendue du volume équivalent V_E .
7. Déterminer la concentration résiduelle en ions Ag^+ à l'équivalence.
8. Qu'observera-t-on initialement ? (avant l'équivalence).
9. Que se passe-t-il après l'équivalence ?
10. Quel est l'indicateur d'équivalence ?
11. Quels sont les critères auxquels doit répondre une réaction de précipitation pour qu'elle puisse être utilisée pour faire un dosage ?
12. De ces deux précipités, lequel est le plus insoluble dans l'eau ? En déduire que le chromate de potassium peut servir d'indicateur de fin de précipitation.
13. Déterminer la concentration molaire et massique en chlorure de sodium du sérum physiologique commercial. Conclure quant à la valeur de la concentration massique de la solution commerciale.
14. Le nitrate d'argent est un solide. Quelle masse faut-il en peser pour préparer 500 ml d'une solution de concentration égale à celle utilisée ?

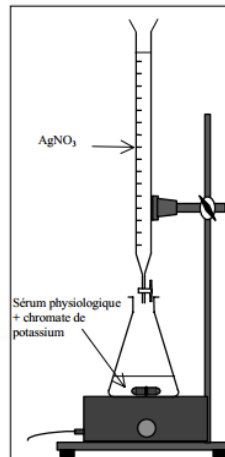
$$\text{On donne : } M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \rho(\text{NaCl}) = 1.00 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$pK_s(\text{AgCl}) = 9.8 \quad pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12.0$$

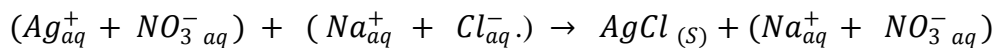
7. CORRIGE TYPE

1. En présence d'une solution de nitrate d'argent, l'ion chlorure Cl^- forme un solide appelé précipité. Ce précipité blanc noircit à la lumière. l'ion contenu dans le réactif qui permet de caractériser Cl^- est Ag^+ .

2. Schéma de l'expérience :



3. L'équation du dosage :



Les ions sodium Na_{aq}^+ et nitrate $NO_3^-_{aq}$ sont des ions spectateurs.

Le précipité de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ formé est blanc noircit à la lumière.

4. $C_0 = \frac{\tau_0}{M_{NaCl}} = 0.16 M$

5. Concentration en Ag^+ à la limite d'apparition du précipité:

$$C_0 C_{lim} = K_s \quad \text{soit} \quad C_{lim} = \frac{K_s}{C_0} = 1.0 \cdot 10^{-9} M$$

Concentration apportée en Ag^+ à la première goutte :

$$[Ag^+]_1 = \frac{C_1 V_g}{V_{tot}} = 1.2 \cdot 10^{-7} M > C_{lim}$$

Conclusion : tous les Ag^+ versés servent au titrage, important pour le bilan de matière.

6. TA, réactifs limitants, donne :

$$C_1 V_E = C_0 V_0 \quad \text{d'où} \quad V_E = \frac{C_0 V_0}{C_1} = 12.8 ml$$

7. Les réactifs à l'équivalence étant par définition versés en proportions stœchiométriques alors :

$$[Ag^+]_E = [Cl^-]_E = \epsilon$$

ce qui permet d'exploiter la condition d'existence du précipité sous la forme :

$$K_s = [Ag^+]_E \times [Cl^-]_E = \epsilon^2 \quad \text{d'où} \quad \epsilon = \sqrt{K_s} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Pour que le précipité de chromate d'argent apparaisse exactement à ce moment, il faut que ϵ corresponde à la concentration minimale d'existence du précipité de chromate d'argent, soit :

$$K'_s = \epsilon C_2 \quad \text{d'où} \quad C_2 = \frac{K'_s}{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Le fait que ϵ soit la concentration minimale apparaît dans le calcul par le fait que la concentration en ion chromate est prise égale à la concentration apportée C_2 : on suppose ainsi que presque aucun ion chromate n'a été consommé par précipitation.

On considère $[CrO_4^{2-}]_E = C_2$ si on néglige la dilution, si non il apparaît un facteur environ égal à 2/3 qui ne change qualitativement rien.

8. Avant l'équivalence, les ions argent Ag^+ (réactif limitant) réagissent avec les ions chlorure Cl^- : au fur et à mesure que l'on verse des ions Ag^+ , il se forme du précipité $AgCl$ blanc.
9. Après l'équivalence, il ne reste plus d'ions Cl^- en solution ; les ions argent Ag^+ versés en excès réagissent avec les ions chromate CrO_4^{2-} : précipité Ag_2CrO_4 rouge
10. L'apparition de la coloration rouge persistante indique la fin du dosage des ions Cl^- : c'est l'équivalence.
11. Pour réaliser un dosage, une réaction doit être unique, totale et rapide.
12. Le précipité rouge apparaît lorsque tous les ions chlorures ont réagit avec les ions argent. A ce moment précis (la goutte suivante) les ions argent introduits en solution réagissent avec les ions chromates pour former un précipité rouge de chromate d'argent. Le moins soluble dans l'eau est celui de chromate d'argent.

13. $C_0 = \frac{C_1 \times V_{eq}}{V_0}$

$$C_0 = \frac{6 \cdot 10^{-2} \times 12.8}{5} \quad C_0 = 0.15 \text{ mol l}^{-1} = 8.77 \text{ g l}^{-1}$$

La théorie et les résultats expérimentaux concordent.

14. $m(AgNO_3) = 5.1 \text{ g}$

8. REFERENCES

Exercices & Problèmes, chimie générale, Élisabeth Bardez Licence • PCEM 1 • PHI, rappels de cours Exercices avec corrigés détaillés, Dunod, Paris, 2009 ISBN 978-2-10-054213-0

Aymen Labidi, *Dosage des Chlorures (Méthode de Mohr)*, DOI:10.13140/RG.2.2.23896.93448

Sabrina BENDIA, *Polycopié du Cours: Techniques de séparation, Partie du module "Chimie Analytique", 2ème Année Licence: Sciences Alimentaires (L2SA), 2019-2020*

www.etienne-thibierge.fr. Page 2. TP TC3 : Dosage de Mohr du sérum physiologique, 29 mars 2018

https://uel.unisciel.fr/chimie/solutaque/solutaque_ch08/co/apprendre_ch8_18.html

http://boulant.nicolas.free.fr › spe › ions_chlorures

<https://fr.scribd.com/document/344153620/TP-Titrage-Ions-Chlorure-Par-Mohr>

http://aluttrin.free.fr/Lycee/Contenu%20lycee/sp%E9cialit%E9/Corrections/Ch_3.1_dosage_chlorure_mohr/Ch_3.1_Dosage_precipitation.html

<http://nicole.cortial.net/complements/chimie/web-cours-pr%E9cipitation.pdf>

<http://chimie.wifeo.com/tp-n3-dosage-argentimetrique-des-chlorures.php>