

Dosage colorimétriqueTP N° 01: DOSAGE D'UN ACIDE (HCl) FORT PAR UNE BASE FORTE (NaOH)BUT DE TP

Détermination de la normalité de l'acide chlorhydrique.

Savoir quel est l'indicateur qui nous permet de déterminer le point d'équilibre.

I. RAPPEL THEORIQUE:I.1. Principe d'un dosage colorimétrique (dosage directe):

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

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

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

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

- le point d'équivalence doit coïncider avec le point de virage de l'indicateur utilisé.
- le volume de titrant requis pour atteindre le point d'équivalence doit être mesuré précisément.

a-Réactif titré: est l'espèce dont on veut déterminer la concentration, il est contenue dans la solution à doser.

b-Solution titrante: contenant un réactif titrant choisi en fonction de l'espèce à doser et dont on connaît précisément la concentration.

c- Equivalence: lorsque les réactifs sont introduits dans des proportions stoechiométriques. Le volume de réactif titrant versé, noté V_{eq} est alors celui permettant de consommer la totalité des réactifs.

I.2. les acides et les bases:

- **Acide :** toute molécule ou ion qui agit comme donneur de proton (ion H^+).
- **Base:** toute molécule ou ion qui agit comme accepteur de proton (ion H^+).

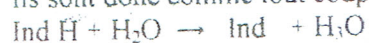
On note habituellement un acide sous la forme HA et une base sous la forme B. le transfert des ions H^+ d'un acide vers l'eau s'écrit: $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$

Une molécule H_2O ayant accepté un proton devient l'ion hydroxonium (H_3O^+). Le transfert d'un proton de l'eau vers une base en solution aqueuse s'écrit: $H_2O + B \rightarrow BH^+ + OH^-$

I.3. les indicateurs colorés:

Les indicateurs colorés acido-basiques sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des couleurs différentes. On notera ce couple dans la suite Ind: /Ind.

Ils sont donc comme tout couple, caractérisés par une constante d'acidité notée K_A liée à l'équilibre



Pour bien choisir un indicateur coloré, il faut donc que le saut de pH soit accompagné d'un changement de teinte de l'indicateur. Les indicateurs colorés sont des composés capables de colorer une solution même à l'état de trace ; le tableau ci-dessous donne quelques exemples montrant que les zones de virage des indicateurs sont très variées :

I.4. Principe d'un dosage acido-basique (neutralisation):

En mettant en présence une base comme la soude et un acide comme l'acide chlorhydrique, on a une réaction chimique appelée réaction acido-basique dont l'équation bilan est $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$

Réaliser un dosage acido-basique c'est déterminer la concentration d'une solution inconnue d'acide (base) à l'aide d'une solution de base (acide) de concentration connue. Le volume V_a de solution acide à doser contient un nombre de moles n_a d'ions H_3O^+ : elle est donc nettement acide et son $pH < 7$. En y ajoutant goutte à goutte, la solution de base et donc les ions OH^- , le pH augmente petit à petit jusqu'à ce que la solution devienne basique. Le passage brusque du milieu acide au milieu basique est l'équivalence acido-basique. Elle s'accompagne d'un brusque saut de pH . En présence d'un indicateur coloré judicieusement choisi, ce saut de pH s'accompagne d'un changement de couleur qui nous permettra de détecter le point d'équivalence.

À la fin de la réaction $n_a = n_b \Rightarrow N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$ (loi de neutralisation)

Indicateur	Domaine pH	pKa	Forme acide	Forme basique
violet de méthyle	0.0-1.6	0.8	jaune	bleu
bleu de thymol	1.2-2.8	1.6	rouge	jaune
jaune de méthyle	2.9-4.0	3.3	rouge	jaune
hélianthine	3.1-4.4	4.2	rouge	jaune
vert de bromocresol	3.8-5.4	4.7	jaune	bleu
rouge de méthyle	4.2-6.2	5.0	rouge	jaune
rouge de chlorophenol	4.8-6.4	6.0	jaune	rouge
bleu de bromothymol	6.0-7.6	7.1	jaune	bleu
rouge de phénol	6.4-8.0	7.1	jaune	rouge
mauve de crésol	7.4-9.0	8.3	jaune	mauve
bleu de thymol	8.0-9.6	8.9	jaune	bleu
phénolphthaléine	8.0-9.8	9.7	incolor	rose
thymolphthaléine	9.3-10.5	9.9	incolor	bleu
jaune d'alizarine	10.1-12.0	11.0	jaune	rouge

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Matériels

- 1- Becher 50mL, Erlenmeyer
- 2- Pipette graduée (10ml) + propipette
- 3- Burette graduée

produits :

- 1- NaOH (0.1N)
- 2- solution d'HCl
- 3- phénolphthaléine

II.1. Montage et mode opératoire:

- 1- réaliser le montage du schéma.
- 2- introduire un peu de soude dans la burette et vider dans le bécher poubelle. Faire introduire la soude dans la burette de façon à ce que le niveau dépasse la graduation zéro.

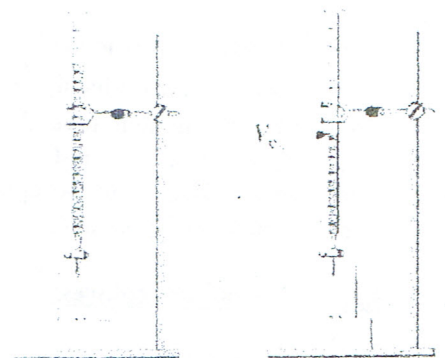
- 3- Faire ajuster le niveau sur la graduation zéro en laissant couler le trop-plein dans le bécher poubelle.

Faire introduire avec une pipette propre et sèche 10mL (d'acide chlorhydrique de concentration inconnue dans le bécher de dosage et ajouter trois gouttes de phénolphthaléine.

- 4- Faire verser goutte à goutte la soude dans le bécher de dosage. Faire arrêter dès la première goutte qui provoque le changement de couleur.

- 5- relever V_{eq} le volume de soude versé pour obtenir l'équivalence acido-basique.

- 6- répéter l'opération deux fois.



II.2. Questions:

- Déterminer le volume de la soude (NaOH) nécessaire pour neutraliser HCl.
- Ecrire la réaction chimique produite.
- Calculer la concentration exprimée en normalité de l'acide chlorhydrique.
- Calculer la concentration exprimée en molarité de l'acide chlorhydrique.

TP N°2: LE DOSAGE D'OXYDO-REDUCTION DOSAGE (TITRAGE) DES IONS FER (II) PAR COLORIMETRIE

I) Objectifs

- Etablir une **équation chimique d'oxydo-réduction**.
- Utiliser la réaction chimique comme outil de **détermination d'une quantité de matière ou d'une concentration**.
- Pratiquer un **dosage colorimétrique**

II) Définition

Le phénomène d'oxydoréduction correspond à un transfert d'électrons entre des composés qui peuvent être des anions des cations ou des molécules neutres.

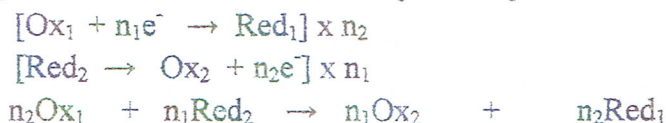
- **Oxydant** : on appelle oxydant tout composé susceptible de capter des électrons
- **Réducteur** : tout composé susceptible de céder des électrons.

Certains dosages sont basés sur des réactions d'oxydoréduction. Un réactif est réduit au profit d'un autre qui l'oxyde. L'oxydation correspond à une augmentation de la charge positive ou à une diminution de la charge négative par pertes d'électrons. La réduction correspond à une diminution de la charge positive ou à une augmentation de la charge négative par gain d'électron



II.1. Réaction d'oxydo-réduction

Pour qu'un réducteur puisse céder ses électrons, il faut qu'un oxydant d'un autre couple puisse les accepter. Les réactions d'oxydo-réduction mettent ainsi toujours en jeu deux couples redox.



On dira ainsi que le Red_1 est oxydé en Ox_1 par Ox_2 qui se réduit en Red_2 . On aboutit ainsi à une réaction d'oxydo-réduction. Quelques règles simples permettent de retrouver rapidement le nombre d'électrons échangés par demi-réaction.

II.2. Indicateurs d'oxydoréduction

Les indicateurs colorés d'oxydoréduction sont des couples oxydant/réducteur dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs différentes. L'indicateur doit être choisi de telle façon que, lors du titrage, le potentiel du couple oxydant/réducteur en solution soit compris dans cet intervalle. Les mêmes remarques restrictives que celles faites pour les indicateurs acido-basiques sur la validité et le caractère général de cette affirmation s'appliquent ici.

Le principe de ces indicateurs est donc le même que celui des indicateurs acido-basiques. Ils sont cependant moins fréquemment utilisés pour repérer une équivalence ou une fin de titrage. Sans doute parce que, dans les titrages d'oxydoréduction les plus courants, l'un des partenaires du titrage ($MnO_4^-(aq)$ par exemple) est coloré et joue lui-même le rôle d'indicateur. Par ailleurs, contrairement à l'échange de protons qui est (presque) toujours rapide, l'échange d'électrons peut être lent, ce qui restreint la famille des indicateurs d'oxydoréduction. Quelques exemples de ces indicateurs sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Université: Bordj Bou Arreridj

Faculté: Sciences de la nature et de la vie et Sciences de la terre et de l'univers

Département: Biologie

Indicateur	Couleur	
	Forme réduite	Forme oxydée
Bis(diméthylglyoximate)-bis(ammoniac)fer(II)	Rouge	Brun
Bleu de méthylène	Incolore	Bleu pâle
Diphénylamine	Incolore	Violet
Acide diphénylaminosulfonique	incolore	rouge-violacé
Tris(2,2'-bipyridine)fer(II)	Rouge	Bleu pâle
Tris(1,10-phénanthroline)fer(II) ou $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (ou « ferroïne »)	Rouge	Bleu pâle
Tris(5-nitro-1,10-phénanthroline)fer(II)	Rouge	Bleu pâle

III) Dosage en utilisant le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium se trouve à l'état pur dans le commerce, sous forme de cristaux violet. Néanmoins, on ne peut pas préparer directement une solution de facteur exact, car l'eau contient des substances organiques ou autres qui sont oxydées par le permanganate. Il faudra donc préparer tout d'abord une solution trop riche puis la laisser reposer 10 à 15 jours. Le permanganate de potassium est un oxydant, une mole correspond à la migration de 5 électrons. Donc un litre de solution normale contient 1/5 de moles soit 31.606 g de KMnO_4 .

Partie pratique : Dosage du fer dans le sulfate ferreux :

Formule : FeSO_4 se trouve dans le commerce sous forme d'un sel hydraté de formule $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de masse molaire 278.03 g/mole.

Principe

Le sulfate ferreux est un réducteur. En présence d'acide sulfurique à froid, il est oxydé instantanément par le permanganate de potassium avec formation de sulfate ferrique. Le sulfate ferreux n'est pas très stable, il s'oxyde rapidement à l'air, mais l'oxydation pendant la durée du dosage n'est pas à craindre en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Matériels et produits : un erlenmeyer (ou bien un bécher), une pipette une burette, solution de sulfate ferreux, solution de KMnO_4 (0.1N).

Technique:

1. Prendre un erlenmeyer de 250cm^3 y mettre :
2. 5ml de la solution de sulfate ferreux.
3. Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique (0.1N).
4. Mettre la solution de KMnO_4 (0.1N) dans la burette. Verser jusqu'à coloration rose. Soit $V\text{cm}^3$ versés.

Faire 2 essais : il faut s'assurer que les deux essais sont presque identiques avec une différence de 0.1cm^3 .

Résultats et calculs :

La réaction du dosage met en jeu les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

1. Ecrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction.
2. Déduire l'équation bilan du dosage.
3. Identifier l'oxydant et le réducteur parmi les deux espèces en présence.
4. Calculer la concentration normale de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
5. Calculer la concentration molaire de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
6. Calculer la masse du fer dissout.

TP 3 : IDENTIFICATION DES IONS

Compétences exigibles mises en jeu lors de ce TP

- L'objectif de ce TP est de savoir mettre en œuvre un protocole pour identifier des ions, en respectant les consignes, notamment de sécurité.
- Savoir mettre en évidence des ions dans des solutions par des tests caractéristiques.
- Effectuer des réactions de précipitation.
- Montrer qu'un précipité peut servir d'indicateur de fin de réaction.

I. RAPPEL THEORIQUE:

1. De nombreux éléments sont présents sur Terre à l'état d'ions monoatomiques. Certains cations et anions peuvent réagir entre eux pour former des solides **électriquement neutres** appelés **précipités**. La formation des précipités est utilisée pour identifier des ions.
2. Pour identifier un ion, il faut lui ajouter un **réactif**. Comme exemple pour identifier des ions zinc Zn^{2+} , nous utiliserons une solution de chlorure de zinc : $Zn^{2+}_{(aq)} + 2 Cl^{-}_{(aq)}$. L'identification ne concerne que les ions zinc. Les ions chlorure ne vont pas intervenir ; on dit qu'ils sont **spectateurs**.
3. Voila un tableau qui résume l'identification de certains anions et cations

<i>Ion à caractériser</i>	<i>Aspect initial</i>	<i>Produit réactif</i>		<i>Observation</i>
ion sulfate SO_4^{2-}	incolore	Chlorure de baryum	$Ba^{2+}, 2Cl^{-}$	précipité BLANC de sulfate de baryum
ion chlorure Cl^{-}	incolore	nitrate d'argent	Ag^{+}, NO_3^{-}	précipité BLANC de chlorure d'argent
ion calcium Ca^{2+}	incolore	oxalate d'ammonium	$C_2O_4^{2-}, 2NH_4^{+}$	précipité BLANC d'oxalate de calcium
ion cuivre II Cu^{2+}	bleu	hydroxyde de sodium	$Na^{+}OH^{-}$	précipité BLEU d'hydroxyde de cuivre
ion fer II Fe^{2+}	vert	hydroxyde de sodium	$Na^{+}OH^{-}$	précipité VERT d'hydroxyde de fer II
ion fer III Fe^{3+}	rouille	hydroxyde de sodium	$Na^{+}OH^{-}$	précipité ROUILLE d'hydroxyde de fer III
ion aluminium Al^{3+}	incolore	hydroxyde de sodium	$Na^{+}OH^{-}$	précipité BLANC d'hydroxyde d'aluminium
ion zinc Zn^{2+}	incolore	hydroxyde de sodium	$Na^{+}OH^{-}$	précipité BLANC d'hydroxyde de zinc
Ion potassium K^{+}	incolore	Acide picrique		Aiguilles jaunes

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Produits	Matériel
Solution de nitrate d'argent à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	tubes à essais
Solution de Chlorure d'argent à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	béchers
Solution de Chromate de potassium à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	pipette graduée
Solution d'ammoniac NH_3 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	pipettes jaugées de 5 mL et 20 mL

III. ETUDE PREPARATOIRE**1) Précipitation du chlorure d'argent**

- Protocole : dans un tube à essais, verser 1 mL d'une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), puis ajouter quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$)
- Noter vos observations
- Observer ensuite l'évolution du contenu de tube lorsqu'il est exposé à la lumière vive.
- Ecrire l'équation de la réaction et donner l'expression de sa constante d'équilibre notée K.
- Ajouter une solution d'ammoniac NH_3
- Noter vos observations

2) Précipitation du chlorure d'argent

- Protocole : dans un tube à essais, verser 1 mL d'une solution de *nitrate d'Argent* ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$), puis ajouter quelques gouttes d'une solution de *chlorure de Sodium* ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)
- Noter vos observations
- Ecrire l'équation de la réaction

3) Précipitation du chromate d'argent

- Protocole : dans un tube à essais introduire 1 mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) et y ajouter quelques gouttes d'une solution jaune vif de chromate de potassium ($2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$)
- Noter vos observations
- Ecrire l'équation de la réaction et donner l'expression de sa constante d'équilibre notée K'
- Ajouter goutte à goutte en agitant la solution de chlorure de sodium dans le même tube à essai
- Noter vos observations
- Lequel des deux précipités précédents est le plus soluble dans l'eau ?
- Conclure sur la précipitation.

TP04 : DÉTERMINATION DE LA VARIATION D'ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE

I. But :

La Détermination de la variation d'enthalpie de dissolution de l'acide benzoïque.

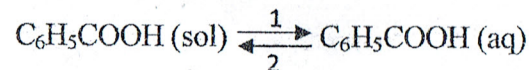
II. Rappels théoriques :

Pour obtenir ces grandeurs, on mesurera la quantité d'acide benzoïque dissolue dans l'eau à différentes températures. Cette quantité d'acide, mesurée lorsque la solution est saturée, constitue la solubilité.

La solubilité d'une espèce chimique représente, à une température donnée, la quantité de matière maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre par litre de solution (c'est la concentration molaire maximale). Donc, il s'agit d'étudier l'évolution de la solubilité de l'acide benzoïque C_6H_5COOH dans l'eau en fonction de la température et ceci nous permettra de tracer la droite d'Arrhenius:

$$\ln S = \frac{-\Delta H_{diss}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S_{diss}}{R}$$

L'ordonnée à l'origine nous permettra d'atteindre ΔS_{diss} tandis que la pente nous donnera ΔH_{diss} . En milieu aqueux, on obtient l'équilibre chimique suivant :



La solubilité de l'acide benzoïque est égale à la quantité dissolue d'acide.

$$S = [C_6H_5COOH (aq)]$$

D'autre part, nous avons :



Le dosage de la solution d'acide benzoïque nous permettra de connaître la valeur de la solubilité à différentes températures.

Soit l'équilibre chimique réaction(1) $C_6H_5COOH (sol) \rightleftharpoons C_6H_5COOH (aq)$:

La constant de cet équilibre est donnée par la relation:

$$K = \frac{[C_6H_5COOH(aq)]_{eq}}{X_{C_6H_5COOH(aq)}} \quad \text{avec} \quad X_{C_6H_5COOH(aq)} = 1$$

Suivant la réaction (2), la concentration à l'équilibre de l'acide benzoïque est de même ordre que la solubilité.

$$K = [C_6H_5COOH (aq)]_{eq} = S \quad K = S$$

Pour rappel, l'enthalpie libre G est donnée par la relation : $G = H - TS$

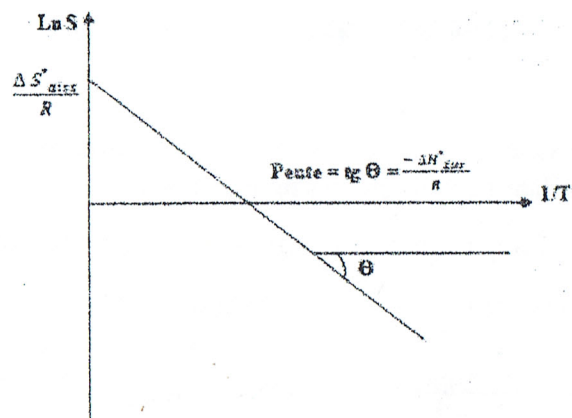
A une température donnée et condition standard ($P=1\text{atm}$) :

$$\Delta G^\circ_{diss} = \Delta H^\circ_{diss} - T \Delta S^\circ_{diss}$$

$$K = S = \exp (- \Delta G^\circ_{diss} / RT) = \exp \left(\frac{-\Delta H^\circ_{diss}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ_{diss}}{R} \right)$$

$$\ln S = \frac{-\Delta H^\circ_{diss}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ_{diss}}{R}$$

A différentes températures ($T_1, \dots, T_i$), on déterminera les solubilités correspondantes ($S_1, \dots, S_i$) et en traçant $\ln S = f(1/T)$, on obtiendra une droite de pente $-\frac{\Delta H^\circ_{diss}}{R}$ et une ordonnée à l'origine égale à $\frac{\Delta S^\circ_{diss}}{R}$.



III. Partie expérimentale :

1. Matériels et produits :

Burette, Erlenmeyer 100ml, éprouvette 50ml, plaque chauffante, thermomètre, phénolphthaléine, NaOH 0,1 M, acide benzoïque.

2. Mode opératoire :

- ❖ Placer dans un erlenmeyer de 100ml, 20ml et 0,3g d'acide benzoïque. Déposer l'ensemble dans une plaque chauffante et chauffer lentement en agitant jusqu'à dissolution complète C_6H_5COOH . On laisse refroidir doucement ;
- ❖ On fait des prises d'essai de 10ml chaque 5 degrés environ (noter la température) Chaque prise d'essai est dosée par une solution de soude (NaOH) 0,1 M en présence de la phénolphthaléine.

3. Exploitation :

- ❖ Calculer la molarité C_6H_5COOH à chaque température
- ❖ Remplir un tableau comportant l'ensemble des valeurs mesurées
- ❖ Tracer $\ln S = f(1/T)$
- ❖ Calculer ΔH , ΔS