

People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research

SETIF -1-University Ferhat Abbas



جامعة سطيف 1- فرhat عباس

Faculty of Sciences
Department of chemistry



2023/2024

Dr : HOUAS Noudjoud

Rédigé par

Table des matières

| | |
|-----------------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|-----------------------------------|---|

Chapitre 1 : Initiation aux Travaux Pratiques

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 2 |
| 1. Règles de sécurité..... | 2 |
| 1.2. Obligations..... | 2 |
| 1.3. Interdictions..... | 3 |
| 2. Gestes de première urgence..... | 3 |
| 3. Pictogrammes de sécurité..... | 3 |
| 4. Voies de pénétration dans l'organisme..... | 5 |
| 5. Matériels et verreries de laboratoire..... | 6 |
| 6. Verrerie de précision : comprendre les indications portées sur le matériel..... | 10 |
| 7. Outils de montages de filtration sous vide et à reflux..... | 12 |
| Rapport TP1..... | 13 |

Chapitre 2 : Erreurs et Incertitudes de mesure

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 14 |
| 1. Erreur et incertitude..... | 14 |
| 1.1 Erreur aléatoire et erreur systématique..... | 14 |
| 2. Notion de calcul d'incertitude..... | 15 |
| 2.1. Chiffres significatifs..... | 15 |
| 2.2. Arrondi..... | 15 |
| 2.3. Démonstration de l'expression de l'incertitude de C_a | 16 |
| • Objectif..... | 16 |
| 3. Précision du matériel et verrerie utilisés..... | 16 |
| 3.1. Choix de verrerie..... | 17 |
| 3.2. Présentation d'un résultat..... | 18 |
| 4.1. Cas d'une série de mesure (traitement statistique)..... | 18 |
| 4.1.1. Intervalle de confiance et taux de confiance..... | 18 |
| 4.2. Incertitude sur une seule mesure..... | 20 |
| Rapport TP2..... | 22 |

Chapitre3 : Préparation d'une solution aqueuse

| | |
|---|-----------|
| • Objectif..... | 23 |
| I. Rappels théoriques..... | 23 |
| I.1. Solution..... | 23 |
| I.2. Concentration d'une solution..... | 23 |
| I.3. Densité..... | 24 |
| I.4. Dilution..... | 25 |
| I.5. Calcul de la concentration mère d'un flacon..... | 25 |
| 1.6. Conseils généraux pour la justesse des volumes mesurés..... | 25 |
| II. Préparation d'une solution par dissolution à partir d'un soluté solide..... | 26 |
| II.1. Réactifs et verreries utilisées..... | 26 |
| II.2. Mode opératoire..... | 26 |
| • But-1..... | 26 |
| III. Préparation d'une solution par dilution (soluté liquide)..... | 27 |
| • But-2..... | 27 |
| III.1. Réactifs et verreries utilisés..... | 27 |
| III.2. Mode opératoire..... | 27 |
| Rapport TP3..... | 28 |

Chapitre 4 : Dosage acido-basique

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 29 |
| I. Quelques définitions..... | 29 |
| I.1. Définition acide et base selon Arrhenius..... | 29 |
| I.2. Définition selon Brönsted-Lowry..... | 29 |
| I.3. La force des acides et des bases..... | 30 |
| I.4. Définition du pH..... | 30 |
| I.5. Equivalence d'un titrage acido—basique..... | 30 |
| I.6. La colorimétrie..... | 31 |
| I.7. La pH-métrie..... | 31 |
| • Objectifs..... | 32 |
| II. Partie Pratique..... | 32 |
| II.2. Mode opératoire..... | 32 |
| II.2.1. Dosage colorimétrique (Méthode des indicateurs colorés)..... | 32 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| II.2.2. Méthode pH métrique..... | 33 |
| Rapport TP4..... | 34 |

Chapitre 5 : Titrage oxydo-réduction (Manganimétrie)

| | |
|--|-----------|
| Introduction..... | 35 |
| I. Nombre d'oxydation..... | 35 |
| I.2. Règles utilisées pour déterminer le nombre d'oxydation..... | 36 |
| I.3. Principe du titrage manganimétrie de l'eau oxygéné..... | 36 |
| II. Partit pratique..... | 37 |
| II.1. Matériels-Produits utilisés..... | 37 |
| • Objectif..... | 37 |
| II.2. Mode opératoire..... | 37 |
| II.3. Rangement du poste de travail..... | 37 |
| Rapport TP5..... | 38 |

Chapitre 6 : Titrage par Iodométrie

| | |
|--|-----------|
| • Objectif..... | 39 |
| I. Dosage colorimétrique par iodométrie..... | 39 |
| I.1. Définition..... | 39 |
| I.2. Rôle de l'empois d'amidon..... | 40 |
| II. Partie expérimentale..... | 40 |
| II.1. Préparation de la solution titrante..... | 40 |
| II.2. Protocole du titrage..... | 41 |
| Rapport TP6..... | 42 |

Chapitre 7 : Dureté totale de l'eau

| | |
|---|----|
| I. Notions sur l'eau..... | 43 |
| I.1. Différents sources d'eau potable..... | 43 |
| I.2. La dureté totale..... | 43 |
| I.3. Principe du dosage..... | 44 |
| I.4. Détermination du titre hydrotimétrique (TH) à l'équivalence..... | 45 |
| • Objectif..... | 46 |
| II. Expérimentation..... | 46 |

| | |
|----------------------------|----|
| II.1. Mode opératoire..... | 46 |
| Rapport TP7..... | 47 |

Chapitre 8 : Degré Dornic (dosage d'acidité de lait)

| | |
|---------------------------------------|----|
| Introduction..... | 48 |
| I. Degré Dornic..... | 48 |
| • Objectif..... | 49 |
| I.1. Calcul de l'acidité du lait..... | 49 |
| II. Partie expérimentale..... | 49 |
| II.1. Mode opératoire..... | 50 |
| Rapport TP8..... | 51 |

Chapitre 9 : Dosage de l'acidité d'un vinaigre

| | |
|--|----|
| Introduction..... | 52 |
| I. Définition..... | 52 |
| I.1. La force des acides..... | 52 |
| I.1.1. Degré de dissociation (α)..... | 52 |
| I.1.2. Constante d'acidité K_a | 52 |
| I.2. Domaines d'utilisation..... | 53 |
| I.3. Précautions à prendre avec le vinaigre blanc..... | 53 |
| II. Expérimentation..... | 53 |
| • But TP..... | 53 |
| II.1. Mode opératoire..... | 54 |
| II.1.1. Préparation de la solution diluée à 10%..... | 54 |
| II.1.2. Détermination de la concentration de la solution A à partir du dosage..... | 54 |
| Rapport TP9..... | 55 |

Chapitre 10 : Dosage chlorométrique d'une eau de Javel

| | |
|--|----|
| I Définition..... | 56 |
| I.1. Degré chlorométrique d'une eau de javel..... | 56 |
| I.2. Propriétés de l'eau de Javel (stabilité)..... | 56 |
| I.3. Utilisation..... | 57 |
| I.4. Sécurité et précautions..... | 57 |

| | |
|---|-----------|
| • Objectif..... | 58 |
| II. Partie expérimentale..... | 58 |
| II.1. Matériel et verrerie..... | 58 |
| II.2. Produits..... | 58 |
| II.3. Principe et protocole expérimental..... | 59 |
| Résultats..... | 60 |
| Rapport TP10..... | 61 |
| Conclusion générale..... | 62 |

Introduction générale

Ce fascicule de travaux pratiques, destiné aux étudiants de première année du tronc commun, aborde de manière thématique différents objectifs dans le cadre de la réalisation de manipulations au sein du laboratoire de chimie, et vise à :

- Apprendre à l'étudiant à respecter les consignes de sécurité et à connaître les risques inhérents à l'exécution des manipulations, l'étudiant doit être vigilant, conscient de tout ce qui l'entoure.
- Permettre à l'étudiant de savoir réaliser l'aspect théorique de grandeurs chimiques simples telles que la concentration, la densité et le volume à une échelle pratique. En outre, le choix des outils adéquats à utiliser est primordial en vue d'une mesure de précision.
- Acquérir une technique de référence qui permet de cibler la fin d'une réaction en suivant l'évolution du changement de couleur et la lecture correcte de la graduation des volumes à prélever ou à délivrer afin d'assurer la compatibilité des tests.

Dans ce contexte, les travaux pratiques sont un complément indispensable de cours et de travaux dirigés visant à concrétiser les concepts théoriques et les connaissances techniques. Les résultats acquis par l'étudiant au cours d'une séance de trois heures seront évalués par un rapport (épreuve de contrôle) de 30 minutes à la fin de chaque séance.

Initiation aux travaux pratiques

Introduction

Les travaux pratiques de chimie en laboratoire impliquent la manipulation de produits toxiques, inflammables, corrosifs et explosifs. L'exécution de ces travaux peut entraîner des accidents graves ou des intoxications dont les effets peuvent être immédiats ou latéraux. Tout étudiant travaillant dans un laboratoire de chimie doit être conscient des implications et des risques inhérents aux manipulations effectuées. C'est pourquoi il est primordial de connaître les règles de sécurité et de les appliquer de manière stricte.

1. Règles de sécurité

L'ignorance et la négligence de l'étudiant en ce qui concerne les risques liés à l'utilisation de produits chimiques lors des manipulations imposent au chef de laboratoire de veiller à ce que l'étudiant applique rigoureusement les consignes de sécurité.

Avant toute manipulation d'un flacon, il convient de :

1.2. Obligations

- ✓ Se laver soigneusement les mains avant et après les manipulations
- ✓ Porter une blouse en coton et non en polyester (le coton brûle en cas de contact avec une flamme, alors que le polyester fond et adhère à la peau).
- ✓ Porter lunettes de protection, masque, gants.
- ✓ Ne rien laisser traîner au sol ou sur les paillasses.
- ✓ Ranger le matériel dès qu'il n'est plus nécessaire afin de ne pas être gêné lors des prochaines manipulations
- ✓ Attacher les cheveux pour qu'ils ne touchent pas de produits chimiques.
- ✓ Vérifier le matériel en verre avant utilisation et éliminer tout verre fêlé.
- ✓ L'étudiant doit prévenir l'enseignant s'il est incommodé par des produits chimiques.
- ✓ Étiquetage des flacons et des récipients
- ✓ Manipuler en position stable et adéquate
- ✓ Transvaser dans un bécher propre et annoter le volume nécessaire pour les manipulations. Cela évite de se retrouver avec des solutions « polluées »
- ✓ manipuler des flacons sous une **hotte ventilée** notamment pour les solvants organiques, les acides ou bases concentrés et les produits à forte odeur

- ✓ Ne laissez pas une expérience sans surveillance.

1.3. Interdictions

- De fumer, boire, préparer un repas ou manger dans un laboratoire.
- De travailler seul.
- De pipeter à la bouche tout produit chimique; utiliser par exemple les propipettes.
- Formelle de déverser à l'évier des produits chimiques (dangereux : inflammables, explosifs...), biologiques ou radioactifs.
- De manipuler un produit inflammable à proximité d'une flamme ou d'un point chaud.
- De courir ou de se bousculer dans les laboratoires, ou encore d'utiliser son équipement de façon inappropriée.
- De manipuler sans lunettes de protection, sans blouse et sans gants adaptés
- De mâcher du chewing-gum dans les laboratoires, car le chewing-gum absorbe toutes les particules qu'il y a dans l'air.
- D'orienter un tube à essai vers vous ou vers quelqu'un d'autre, et de regarder dans l'axe d'un tube à essai
- De verser une solution concentrée dans une solution diluée, ce qui provoque une projection de matière.
- Respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier par son odeur.

2. Gestes de première urgence

- **Cas de brûlures chimiques**

- a) par les acides : laver à grande eau puis avec du bicarbonate de sodium puis à l'eau.
- b) par la soude (NaOH) ou la potasse (KOH): laver à grande eau puis à l'acide acétique (CH_3COOH) à 1%.

- **Contact de produits chimiques avec les yeux:**

Gardez les paupières ouvertes et rincez abondamment vos yeux à l'eau courante pendant au moins 15 minutes, en penchant l'œil contaminée en dessous de l'œil sain.

3. Pictogrammes de sécurité

Les pictogrammes sont des images graphiques signalant immédiatement à l'utilisateur d'un produit dangereux quel est le type de danger présent. La plupart des pictogrammes se

composent d'une bordure rouge distinctive « debout sur une de ses pointes ». À l'intérieur de la bordure, on voit un symbole qui représente le danger éventuel.



Inflammable (pour les dangers d'incendie)



matières comburantes

Précaution: à utiliser loin d'une flamme ou d'une source de chaleur



Bouteille à gaz (pour les gaz sous pression)



Explosif (pour les dangers d'explosion ou de réactivité)

Précaution: éviter choc, flamme ou d'une source de chaleur



Corrosif : pour les métaux ainsi que la peau ou les yeux



Toxique : peut être mortel après une courte exposition à de petites quantités



Nocif ou irritant



Danger pour la santé (présumé avoir de graves effets sur la santé)



Point d'exclamation (peut entraîner des effets moins sévères sur la santé ou couche d'ozone)

Ils doivent être manipulés avec les protections adéquates.



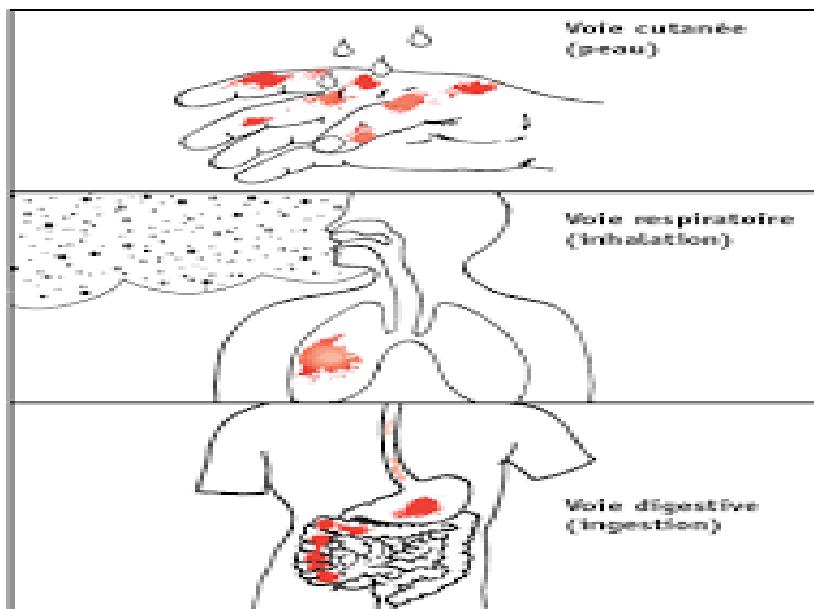
Matière infectueuse présentant un danger biologique (pour les organismes ou les toxines susceptibles de causer des maladies chez l'humain ou chez l'animale)



Nuisible pour l'environnement (produits néfastes pour l'environnement, qui sont donc à récupérer après utilisation pour qu'ils soient traités (cas des solvants organiques)).

4. Voies de pénétration dans l'organisme

Les produits chimiques peuvent pénétrer dans l'organisme de trois façons différentes : **par la voie cutanée et oculaire, par la voie respiratoire ou par la voie digestive**, en provoquant des effets nocifs ou parfois mortels sur la santé.



5. Matériels et verreries de laboratoire

- **Verreries de mesures et de prélèvements**



Bécher : utilisé pour transvaser une solution d'un flacon, sert pour le dosage des espèces titrées. Il peut être chauffé s'il est en pyrex. Ses graduations ne sont que d'ordre indicatif.



Erlenmeyer : même fonctionnement que le bécher, favorable aux produits volatils pour la protection contre les projections de matière



Fiole jaugée : permet de mesurer un volume liquide avec une bonne précision, utilisée pour la préparation des solutions.



Pipette jaugée : sert pour prélever des volumes de manière très précise.



Pipette graduée : le volume y compris est subdivisé en plusieurs graduations



Eprouvette graduée : utilisée pour mesurer le volume d'un liquide avec une précision



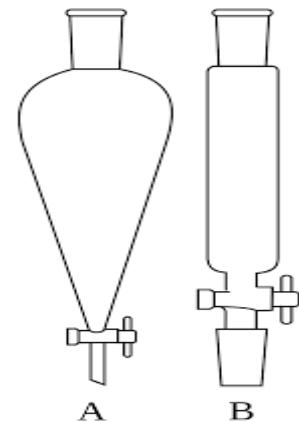
Burette graduée : utile pour effectuer les dosages volumétriques ou pH-métriques



Verre à pied : nécessaire pour récupérer des liquides quelconques, de type non pyrex

- **Ampoule à décanter**

Ampoule à décanter : est utilisé pour séparer par décantation deux liquides non-miscibles pour effectuer une extraction liquide-liquide. Lors de la décantation, le liquide le plus dense se placera, sous l'effet de la gravitation, en dessous du liquide le moins dense.



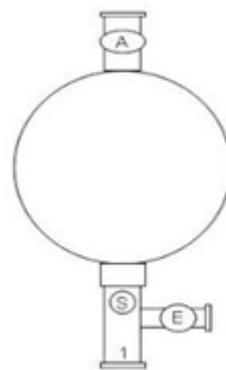
Constitution

L'ampoule à décanter a la forme d'un entonnoir surmonté d'un hémisphère au sommet duquel se trouve un col généralement rodé fermé par un bouchon. Dans sa partie inférieure, l'entonnoir est prolongé par un tube étroit terminé par un robinet. La partie large permet un mélange efficace des liquides, tandis que le tube plus étroit permet une séparation plus fine après décantation.

Schéma de deux types d'ampoules à décanter: A - conique, B - cylindrique

- **Propipette**

Une propipette (poire) est utilisée avec une pipette pour prélever un liquide en toute sécurité.



Mode d'emploi d'une propipette

On utilise une propipette qui se place à l'extrémité de la pipette. Le point A permet de créer la dépression lorsqu'on la comprime, le point S entraîne la monté du liquide dans la pipette, le point E permet l'expulsion du liquide de la pipette.

- **Ballon**

Un ballon est un récipient de forme sphérique. Il peut présenter une ou plusieurs *cols*. Les extrémités des cols comportent souvent des joints coniques en verre rodé. Le ballon est très utilisé pour conduire des réactions chimiques notamment en chimie organique. Il peut recevoir sur les différents cols d'autres équipements.



Ballon rodé à fond plat



Ballon mono col à fond plat



Ballon rodé bicol à fond rond maintenus droits par un valet en liège



Ballon rodé tricol à fond rond



Chauffe ballon : permet de chauffer les ballons. sur la surface demi-sphère. Il est utilisé pour les montages, notamment à reflux.



Plaque chauffante agitatrice peut simultanément chauffer uniformément et mélanger les solutions.



Bec Bunsen : destiné à produire une flamme ouverte avec du gaz combustible.



Balance électronique



Pissette



Barreau magnétique



Pince en bois



Support élévateur



Support universel



Noix de serrage et pince



Boîte de pétri



Réfrigérant à boules



Réfrigérant serpentin



Tube à essai



Pipette pasteur



Fiole à vide



Verre de filtration



Papiers de filtration



Cristallisoir



Verre de montre



Entonnoir



Spatule



Brosse

6. Verrerie de précision : comprendre les indications portées sur le matériel

Sur la verrerie utilisée, pour prélever un volume avec une bonne précision, on trouve un certain nombre d'indications importantes :

- 1) **La contenance de la verrerie** : indique le volume qu'il est possible de prélever grâce à cette verrerie.
- 2) **La classe (A, B, AS)** : indique le degré de précision de la verrerie.
- 3) **La tolérance** : indique quel est l'écart sur le volume prélevé compte tenu des imperfections inévitables du matériel.
- 4) **L'indication Ex ou In** : une verrerie In contient exactement le volume indiqué, elle est donc juste au remplissage (fiole jaugée). Une verrerie Ex en contient un tout petit peu plus car elle est utilisée pour laisser s'écouler le volume souhaité et le fabricant a donc dû tenir compte de la petite quantité de liquide qui reste inévitablement sur les parois à la fin de la vidange (pipette).
- 5) **Parfois, le temps d'écoulement** : indique combien de temps il faut attendre pour être sûr que le liquide se soit complètement écoulé des parois.

- 6) **La température d'étalonnage** : indique à quelle température le fabricant s'est placé pour déterminer le volume de la verrerie proposée.



Classe : B

Contenance : 25 mL

permet de contenir 25 mL de liquide

Tolérance sur le volume : 0,04 mL

Le volume délivré est de 25,00 ± 0,04 mL

Ex : Verrerie juste à l'écoulement

Température d'étalonnage : 20°C



Classe : A

Contenance : 25 mL

Tolérance : 0,04 mL

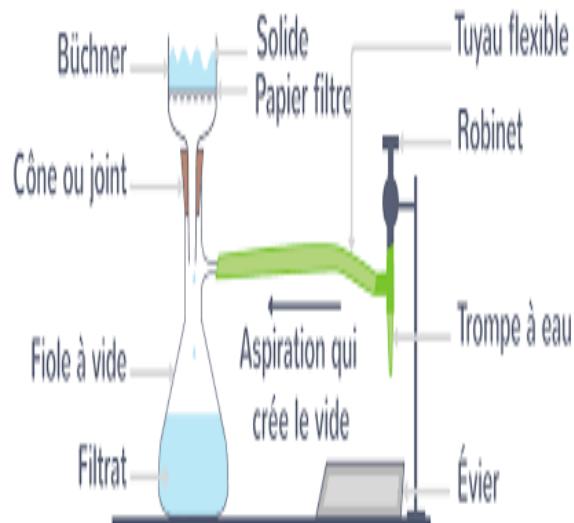
In : Volume juste au remplissage

Température d'étalonnage : 20°C

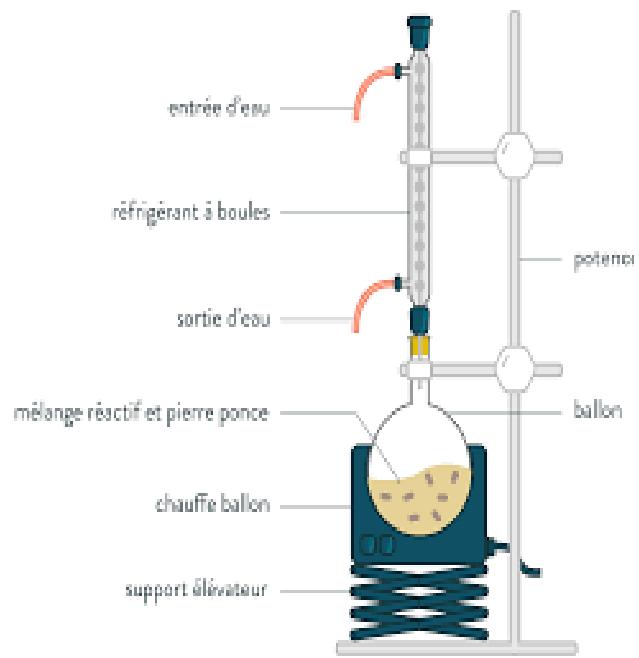
Remarque

- **volume contenu précis** (notée **In**, pour Intérieur).
- **volume délivré précis** (notée **Ex**, pour Expurger).

7. Outils de montages de filtration sous vide et à reflux



Montage de filtration sous vide



Montage à reflux

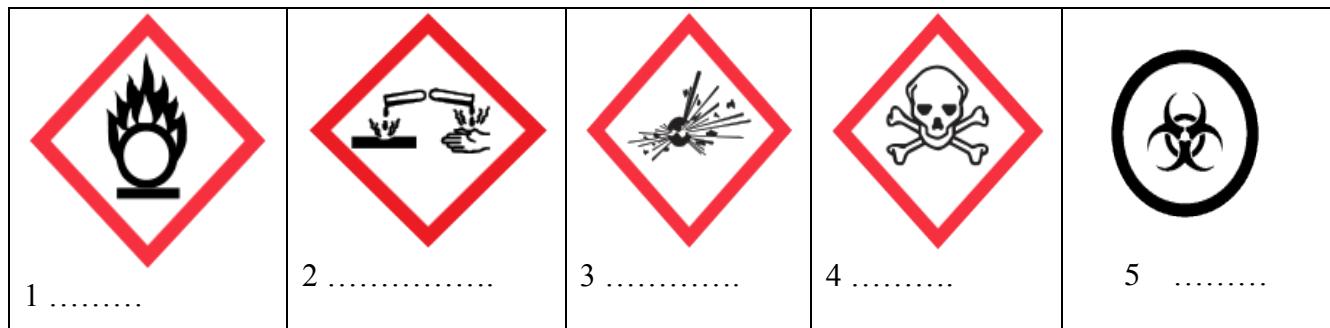
Rapport (durée 30 min)

I. 1) Accomplir le tableau selon les instructions données ?

Pipeter par la bouche. Étiqueter les réactifs et échantillons. Introduire l'eau dans l'acide concentré. Manipuler les produits inflammables à proximité d'une source chaude. Introduire la pipette dans le flacon pour prélever les volumes adéquate. Conserver le reste des substances chimique dans les verreries de stockage.

| obligations | interdictions |
|-------------|---------------|
| | |

2) indiquez le type de danger correspondant à chaque pictogramme



3) Lesquels de ces pictogrammes exigent que vous travailliez loin des sources chaudes ?

II. 1) Nommez la verrerie et le matériel de laboratoire



2) Lesquelles sont utilisées en tant qu'équipement dans le montage à reflux?

Erreurs et Incertitudes de mesure

Introduction

Aucune mesure n'est parfaite. Quelque soit le soin apporté à sa mise en œuvre, la précision de l'appareil, la compétence de l'opérateur, le respect des règles de manipulation et de contrôle sévère de tous les paramètres d'influence, il restera toujours une incertitude sur la mesure, aussi infinie soit-elle. C'est pourquoi toute mesure, pour être complète, doit comporter la valeur mesurée et les limites de l'erreur possible sur la valeur donnée.

1. Erreur et incertitude

Il faut distinguer : **l'erreur de mesure** qui est l'écart entre la valeur mesuré x_m et la valeur réelle x_r , de la grandeur que l'on cherche à déterminer. **L'incertitude de mesure** qui est une estimation du domaine dans lequel la valeur recherché x_r est contenue. Elle est obtenue par l'analyse statistique d'un grand nombre de mesures. On ne peut déterminer l'erreur que si l'on connaît par ailleurs la valeur x_r que l'on cherche. Cela suppose que cette grandeur a été mesurée à l'aide d'un appareillage correctement étalonné. Cependant, en générale l'expérimentateur qui ne connaît pas la valeur x_r qu'il cherche à mesurer, il ne peut donc pas évaluer l'erreur. Il évalue certainement les incertitudes associées aux différents effets qui génèrent l'erreur.

1.1 Erreur aléatoire et erreur systématique

Les sources d'erreur sont multiples, apparaissent en deux catégories [1]

- . **Erreurs aléatoires** : sont mise en évidence par la dispersion des résultats de mesures réalisées dans les mêmes conditions, elles déplacent le résultat de chaque mesure dans des sens différents.
- . **Erreur systématique** : on dit qu'une erreur systématique lorsqu'elle est constante pour toutes les mesures d'une même série où qu'elle varie de façon prévisible, elle conduit un décalage de toute les mesures dans le même sens. Elle peut être due à un mauvais réglage de la référence, à des variations dans le processus de mesure externe (influence de la température, de la pression, etc.), et d'une mauvaise observation lors de lecture.

Si le nombre de mesure effectué est suffisamment grand, l'incertitude due aux effets aléatoire devient faible ou bien si aucun effet systématique ne perturbe le résultat, la valeur mesurée approche à la valeur réelle, on parle également de résultat précis.

2. Notion de calcul d'incertitude

2.1. Chiffres significatifs.

Dans un nombre, les chiffres autres que zéro sont significatifs. Les zéros s'ils sont placés en tête du nombre ne sont pas significatifs.

Exemples

6,8 → 2 chiffres significatifs

6,80 → 3 chiffres significatifs

6800 → 4 chiffres significatifs

0,068 → 2 chiffres significatifs

2.2. Arrondi

Un **arrondi** d'un nombre est une valeur approchée de ce nombre obtenue, à partir de son développement décimal, en réduisant le nombre de chiffres significatifs. On augmente le chiffre d'une unité si le chiffre suivant vaut au moins 5 (arrondissage par excès), à Conserver le chiffre si le suivant est strictement inférieur à 5 (arrondissage par défaut)

Par exemple : 3,046 arrondi aux centièmes vaut 3,05.

Une incertitude doit être écrite par un seul chiffre significatif et s'arrondi systématiquement à la décimale supérieure.

Δu : Incertitude absolue

$\frac{\Delta u}{u}$: Incertitude relatif

Le résultat expérimental doit être donné avec un nombre de chiffre cohérent avec son incertitude : $m = (200,00 \pm 0,02) \text{ g}$ et non $(200 \pm 0,02) \text{ g}$

- si $\mathbf{u} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$ L'incertitude absolu s'écrit $|\Delta u| = |\Delta a| + |\Delta b|$

Exemple

$$a = (35,8 \pm 0,1) \text{ g} \Rightarrow a + b = (46,0 \pm 0,2) \text{ g}$$

$$b = (10,15 \pm 0,01) \text{ g}$$

- si $\mathbf{u} = \mathbf{a} - \mathbf{b}$ L'incertitude absolu s'écrit : $|\Delta u| = |\Delta a| + |\Delta b|$

Le calcul sur le même exemple donne : $a - b = (25,7 \pm 0,2) \text{ g}$

- si $\mathbf{u} = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$ L'incertitude relatif est défini par l'expression : $\left| \frac{\Delta u}{u} \right| = \left| \frac{\Delta a}{a} \right| + \left| \frac{\Delta b}{b} \right|$

Exemple : $a = (10,0 \pm 0,1) \text{ m} \Rightarrow a \times b = (20,0 \pm 0,3) \text{ m}$

$$b = (2,00 \pm 0,01) \text{ m}$$

- si $\mathbf{u} = \mathbf{a} / \mathbf{b}$ L'incertitude relatif est : $\left| \frac{\Delta u}{u} \right| = \left| \frac{\Delta a}{a} \right| + \left| \frac{\Delta b}{b} \right|$

À partir du précédent exemple : $a / b = (5,00 \pm 0,08) \text{ m}$

Exemple

Soit un dosage d'un diacide de concentration C_a inconnue par une monobase de concentration connue C_b .

À l'équivalence : $2 C_a V_a = C_b V_b \Rightarrow C_a = C_b V_b / 2V_a$

2.3. Démonstration de l'expression de l'incertitude de C_a

$$dC_a = \frac{V_b}{2V_a} dC_b + \frac{C_b}{2V_a} dV_b - \frac{C_b V_b}{2V_a^2} dV_a \Rightarrow \frac{dC_a}{C_a} = \left[\frac{V_b}{2V_a} dC_b + \frac{C_b}{2V_a} dV_b - \frac{C_b V_b}{2V_a^2} dV_a \right] / (C_b V_b / 2V_a)$$

$$\Rightarrow \frac{dC_a}{C_a} = \frac{dC_b}{C_b} + \frac{dV_b}{V_b} - \frac{dV_a}{V_a} \quad \text{On remplace le signe « moins » par le signe « plus »}$$

On obtient alors :

$$\boxed{\frac{dC_a}{C_a} = \frac{dC_b}{C_b} + \frac{dV_b}{V_b} + \frac{dV_a}{V_a}}$$

- **Objectif**

- Définir l'incertitude et l'intervalle de confiance.
- Le Choix d'instruments adaptés à l'utilisation lors d'expériences.

3. Précision du matériel et verrerie utilisés

On est censé être interrogé par la précision des éléments de verrerie et des balances.

- Burette

En générale, les burettes ont un volume de 25 ml et son graduation vaut 0,1 ml (la tolérance), l'erreur sur la petite graduation est apprécié à la moitié (0,05 ml). L'erreur de lecture est effectuée en deux endroits de graduation : ajustement du volume à zéro et à lecture du volume désiré. La précision sur le volume mesuré est donc, $\Delta V = 0,05 \times 2 = 0,1 \text{ ml}$

- Pipette et fiole jaugée

La précision dépend de type de la classe, la tolérance est plus fiable pour la classe A que pour la classe B.

Tableau 1 : Tolérance ΔV des éléments de prélèvements, classe « A » et « B »

| Pipette jaugée | | | | |
|----------------------------|-------|------|-------|------|
| Volume (ml) | 1 | 2 | 5 | 10 |
| Erreur sur le volume « A » | 0.006 | 0.01 | 0.03 | 0.05 |
| Erreur sur le volume « B » | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.1 |
| Pipette graduée | | | | |
| Volume (ml) | 1 | 2 | 5 | 10 |
| Erreur sur le volume « A » | 0.007 | 0.01 | 0.015 | 0.02 |
| Erreur sur le volume « B » | 0.015 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| Burette | | | | |
| Volume (ml) | 10 | 25 | 50 | |
| Erreur sur le volume « A » | 0.02 | 0.03 | 0.05 | |
| Erreur sur le volume « B » | 0.05 | 0.05 | 0.1 | |
| Fiole jaugée | | | | |
| volume | 10 | 25 | 50 | 100 |
| Erreur sur le volume « A » | 0.025 | 0.04 | 0.06 | 0.1 |
| Erreur sur le volume « B » | 0.05 | 0.08 | 0.12 | 0.2 |

L'incertitude donnée par le fabricant : Type verrerie Écart maximum toléré (EMT)

A et **AS** 0,2 % du volume total.

B 0,5 % du volume total.

- Balance

La précision est indiquée par le dernier chiffre affiché.

3.1. Choix de verrerie

Il est impératif de choisir des instruments adaptés à la mesure des résultats de chaque type d'expérience. Ceux dont la précision est limitée, servent à mesurer les quantités de réactifs nécessaires à la réaction. Dont la concentration n'est pas primordiale, la dilution et la dissolution sont réalisées par la verrerie graduée, dans le cas de volumes ou de masses pour lesquels il est indispensable de connaître la concentration mesurée, il faut alors se tourner vers la verrerie jaugée (plus précise que la verrerie graduée).

3.2. Présentation d'un résultat

Une grandeur chimique ou physique **A** doit être présentée sous la forme suivante :

$$A = (a \pm \Delta a) \text{ unité}$$

a : valeur numérique.

Δa : Incertitude, est l'estimation de la plage de valeurs qui contient la valeur vraie.

- Procédure de calcul permettant d'accéder au résultat d'une série d'expériences ou d'une expérience à résultat unique :

4.1. Cas d'une série de mesure (traitement statistique) [2]

Soit un ensemble de **n** mesure réalisé dans des conditions identiques. L'incertitude liée aux erreurs aléatoires sur le résultat obtenu, sera d'autant plus faible que le nombre de mesure **n** sera grand. **a** est alors égale à la valeur moyenne arithmétique de l'ensemble de valeurs obtenues :

$$\bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$$

L'écart type :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2}$$

L'écart type σ représente la précision sur chacun des résultats alors que l'écart type moyen dépend du nombre de résultats.

Ecart type moyen : $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

4.1.1. Intervalle de confiance et taux de confiance

La valeur moyenne n'est qu'une valeur approche à la valeur que l'on cherche à déterminer. A l'aide d'un intervalle de confiance $[\bar{a} - \beta ; \bar{a} + \beta]$, dont la largeur dépend du taux de confiance. β ou (Δa) est appelée incertitude de mesure.

β est donnée par la relation suivante : $\Delta a = t \bar{\sigma}$

t est le facteur multiplicatif choisi qui dépend du nombre de résultat **n** de la probabilité désirée généralement 95%.

Tableau : Valeurs de t en fonction du nombre de résultats n désirée à probabilité 95%

| | | | | | | | |
|---------------------|------|-----|------|------|------|------|------|
| Nombre de résultats | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 10 | 100 |
| probabilité | 12,7 | 4,3 | 3,18 | 2,78 | 2,45 | 2,23 | 1,96 |

Le résultat est donné sous la forme :

$$\bar{a} - \beta \text{ (95\%)} \leq \bar{a} \leq \bar{a} + \beta \text{ (95\%)}$$

L'intervalle de confiance est :



Il convient de noter qu'à mesure que le nombre d'essais augmente, le taux diminue, ce qui rend l'intervalle de confiance plus étroit.

Exemple

Un manipulateur a déterminé la normalité d'une solution de HCl en utilisant du carbonate de sodium en présence du méthyle orange (indicateur). Il a effectué 18 mesures rassemblées dans le tableau suivant :

Exemple de calcul

| dosage | Normalité 10^{-3} | $(Ni-\bar{N})^2 10^{-3}$ |
|--------|---------------------|--------------------------|
| 1 | 1142 | 20,25 |
| 2 | 1132 | 31,25 |
| 3 | 1135 | 6,25 |
| 4 | 1114 | 42,25 |
| 5 | 1135 | 6,25 |
| 6 | 1142 | 20,25 |
| 7 | 1136 | 2,25 |
| 8 | 1145 | 56,25 |
| 9 | 1132 | 30,25 |
| 10 | 1139 | 2,25 |
| 11 | 1138 | 0,25 |
| 12 | 1134 | 12,25 |
| 13 | 1133 | 20,25 |
| 14 | 1137 | 0,25 |
| 15 | 1138 | 0,25 |
| 16 | 1139 | 2,25 |
| 17 | 1132 | 30,25 |
| 18 | 1142 | 20,25 |

$$\text{La moyenne de normalité : } N = \frac{20,75}{18} = 1,1375$$

$$\text{L'écart type moyen} = 0,001$$

Pour $n = 18$ une probabilité désirée de 95%, t prend la valeur de 2,11.

L'incertitude absolu = 0,0021 N

Le résultat final se présente sous la forme suivante : $N = (1,138 \pm 0,002) N$

Nous avons 95% de chance pour que la valeur réelle de la normalité soit comprise entre 1,136 et 1,14 N, ceci conduit à une erreur relative de 0.17%

- Elimination des résultats aberrants :**

Si sur un ensemble de n mesure, nous avons calculés x et que nous avons choisi t en fonction de la probabilité 95%, nous pouvons éliminés tous les résultats qui se trouvent en dehors de l'intervalle de confiance.

4.2. Incertitude sur une seule mesure

La détermination de la grandeur de mesure s'appuie sur une valeur unique.

Cette incertitude est associée aux erreurs de mesures qui peuvent être dues à l'instrument de mesure, à l'opérateur ou à la variabilité de la grandeur mesurée.

Pour chaque mesure les différentes sources doit être ajouté.

| Relation | incertitude |
|--|---|
| $u = a + b$ ou $u = a - b$ | $\Delta u = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ |
| $u = \lambda a$ (λ constante) | $\Delta u = \lambda \Delta a$ |
| $u = a \times b$ ou $u = \frac{a}{b}$ | $\frac{\Delta u}{u} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2}$ |
| $u = \lambda a + \mu b$ (λ et μ constantes) | $\Delta u = \sqrt{\lambda^2 (\Delta a)^2 + \mu^2 (\Delta b)^2}$ |
| $u = \lambda a^n b^m$ | $\frac{\Delta u}{u} = \sqrt{n^2 \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + m^2 \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2}$ |

Exemple 1

Le volume équivalent V_{eq} mesuré par la burette graduée

$$V_{eq} = V_{initial} - V_{restant}$$

$V_{initial}$: Volume ajusté à zéro

L'incertitude sur le volume équivalent est : $\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{initial})^2 + (\Delta V_{restant})^2}$

- L'incertitude sur le volume initial provient de l'erreur de lecture estimée par la demi petite graduation. Par exemple, la burette est gradué tous les 0,1 ml.
- L'incertitude sur le volume équivalent provient de :

- L'incertitude de lecture
- De la tolérance de la burette : $\pm 0.06 \text{ ml}$
- De la méthode employée. Le changement de la couleur dû à la présence de l'indicateur, donc l'incertitude sur la goutte délivrée est de 0,5 ml

On en déduit que : $\Delta V_{eq} = \sqrt{(\Delta V_{lecture})^2 + (\Delta V_{lecture} + \Delta V_{burette} + \Delta V_{gtte})^2}$

$$\Delta V_{eq} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,05 + 0,06 + 0,05)^2} = 0,17 \text{ ml}$$

Pour un seul chiffre significatif, on arrondit le résultat à 0,2 ml

Exemple 2

Détermination de l'incertitude sur la concentration C° à partir de l'expression du dosage au point d'équivalence : $C^\circ = C \frac{V_{eq}}{V^\circ}$

Soit $V_{eq} = 17,1 \text{ ml}$; $C^\circ = 3,42 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $V^\circ = 10 \text{ ml}$; C : est une solution commerciale de titre précis (constante). La tolérance de la pipette jaugée vaut 0,02 ml, $\Delta V_{eq} = 0,2 \text{ ml}$ (déterminée précédemment).

$$\Delta C^\circ = C \frac{V_{eq}}{V^\circ} \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V^\circ}{V^\circ}\right)^2}$$

$$\Delta C^\circ = 3,42 \times 10^{-2} \sqrt{\left(\frac{0,2}{17,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10}\right)^2} = 0,041 \times 10^{-2} \text{ mol/l}. \text{ Arrondi à } 0,04$$

$$C^\circ = (3,42 \pm 0,04)10^{-2} \text{ mol/l}$$

Références

- [1] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., *Chimie analytique*, De Boeck, 1997, p. 11-68.
- [2] Bally F.X, Berroir J.M, Incertitudes expérimentales, *Le Bup*, 2010, 104, p. 995.

Rapport TP2

Questions

1. Quelle est la masse volumique (m_v) d'un objet dont la masse est de $(109,47 \pm 0,05)$ g et le volume est $(12,3 \pm 0,3)$ ml ?

2. Calculer l'incertitude Δm_v

3. Arrondissez ce qui suit au nombre de chiffres significatifs indiqué :

- a. 31,57 (à deux chiffres significatifs)
- b. 8,1649 (à trois chiffres significatifs)
- c. 0,051065 (jusqu'à quatre chiffres significatifs)
- d. 0,90275 (jusqu'à quatre chiffres significatifs)
- e. 0,424 (à deux chiffres significatifs)
- f. 0,0038661 (jusqu'à trois chiffres significatifs)

4. Cocher la réponse juste :

- Pour prélever un volume de 5,0 mL, il va être judicieux de prélever avec :

- une pipette jaugée
- une éprouvette graduée.
- Un bécher de 5ml

- Parmi ces écritures ; Lesquelles sont fiables :

$(15,3 \pm 0,03)$ g ; $15,3 \text{ g} \pm 0,3$; $(15,3 \pm 0,3)$ g ; $(15,30 \pm 0,03)$ g

5. L'incertitude donnée par le fabricant : Type verrerie Écart maximum toléré (EMT)
(A) 0,2 % du volume total. (B) 0,5 % du volume total

Si la tolérance d'une fiole jaugée de volume 25 mL est 0,04 ml. Identifier sa classe?

Préparation d'une solution aqueuse

La chimie quantitative, ou l'on calcule des proportions des substances chimiques, fait appel à des calculs simples en utilisant des règles de chimie.

- **Objectif**

- Savoir utiliser et connaître le matériel adapté à la préparation d'une solution
- Préparer une solution à une concentration donnée par deux méthodes : la dilution au cas où le soluté est un liquide, la dissolution lorsque le soluté est un solide.

I. Rappels théoriques

I.1. Solution

Une solution est une phase condensée liquide ou solide formée de plusieurs constituants : elle est formée d'un solvant noté S et d'un ou plusieurs solutés notés S_i ($i=1,2,3,\dots$)

Le solvant est souvent de quantité plus grande que le soluté.

La solution peut être homogène : les constituants forment une seule phase liquide, elle est dite aussi hétérogène, dont les constituants sont non miscibles.

Une solution aqueuse est une solution dont le solvant est l'eau.

I.2. Concentration d'une solution : désigne la proportion d'un soluté dans une solution ; on distingue :

- **Molarité (concentration molaire)** : c'est le nombre de mole de soluté par litre de solution, exprimée en mol/l ou M.

$$C = \frac{n_{soluté}}{V_{solution}}$$

- **Concentration massique** : c'est la masse de soluté par volume de solution, en g/l

$$C_m = \frac{m_{soluté}}{V_{solution}} ; \quad \text{se convertie en une deuxième expression : } C_m = C \times M$$

- **Normalité (concentration normale)** : c'est le nombre d'équivalent gramme de soluté par litre de solution, unité : eq.g/l ou bien N

$$N = Z \cdot C \quad \text{où } C : \text{est la molarité}$$

1 équivalent = 1 mole de charge

On définit la normalité d'une solution acido-basique dans l'eau comme le nombre de mol (H^+ / OH^-) susceptible d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydoréductrice d'une solution correspond au nombre de mol d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre.

Exemple :



1mole 2 équivalents



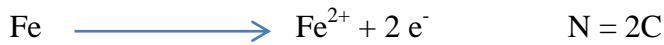
- Cas de sel :

Exemple :



- Réaction oxydoréduction : Z : est le nombre d'électrons.

Exemple :



- Molalité

C'est le nombre de mole du soluté par kg de solvant

$$\text{Molalité} = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}}$$

- Pourcentage en masse (Fraction massique % C [%])

C'est le rapport de la masse de composé X ($m_{\text{soluté}}$) contenu dans un certain volume de solution divisée par la masse de ce volume de solution (m_{solution}). $C\% = \frac{m_x}{m_{\text{solution}}}$

- Fraction molaire

La fraction molaire est le nombre de mole du constituant i sur le nombre de mole total de la solution.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

I.3. Densité

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence (eau) pour les liquides et les solides, c'est une grandeur sans dimension

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Où ρ masse volumique exprimée en g/l

$$\rho = \frac{m}{V}$$

I.4. Dilution

La dilution consiste à prélever un volume de la solution mère et à lui ajouter de l'eau distillée pour obtenir la solution fille où la quantité de soluté demeure constante, en effet l'expression est décrite comme suit : $n_{\text{initial}} = n_{\text{final}}$

$$C_{\text{initial}} \times V_{\text{initial}} = C_{\text{final}} \times V_{\text{final}}$$

I.5. Calcul de la concentration mère d'un flacon

A partir des paramètres spécifiques indiquées sur les étiquettes des flacons tel que : la densité (d), la pureté (P%) et la masse molaire(M), on peut sans aucun doute déduire la concentration des substances commerciales comme suit :

$$d = \frac{\rho}{\rho_0}$$

D'où ; d : est la densité du liquide par rapport à l'eau

ρ_0 : est la masse volumique de l'eau, égale à 1000 g/l

$$d = \frac{m/V}{\rho_0} \Rightarrow m = d V \rho_0$$

Donc la masse pure est : $m = d V \rho_0 P\%$

$$C = \frac{m}{M V} = \frac{d V \rho_0 P\%}{M V}$$

On obtient :

$$C = \frac{10^3 d P\%}{M}$$

1.6. Conseils généraux pour la justesse des volumes mesurés

- ✓ Regarder les volumes prélevés pour vérifier qu'ils ne contiennent pas de bulles d'air.
- ✓ Placer l'œil perpendiculairement au niveau du trait de jauge pour éviter les erreurs de parallaxe (changement apparent de direction d'un objet provoqué par le déplacement de l'observateur).

- ✓ Ajuster le niveau de tous liquides incolores ou peu colorés aux traits de jauge de la verrerie au niveau de la concavité du ménisque.
- ✓ Ajuster le niveau de tous liquides fortement colorés aux traits de jauge de la verrerie au niveau supérieur du liquide.

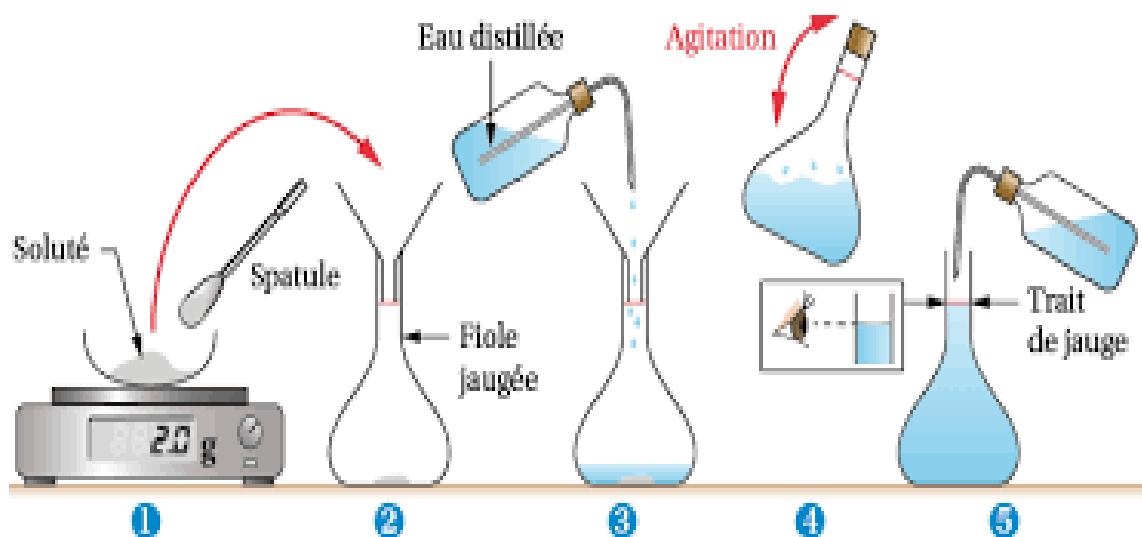
II. Préparation d'une solution par dissolution à partir d'un soluté solide

II.1. Réactifs et verreries utilisées

- Eau distillée, hydroxyde de sodium NaOH.
- Fiole jaugée, pissette, spatule, verre de montre, entonnoir.

II.2. Mode opératoire

Tout d'abord, une masse désirée est pesée pour une concentration donnée, en effectuant le protocole de dissolution présenté ci-dessous, en tenant que le bas du ménisque liquide doit être au niveau du trait de jauge.



• But-1

- Préparez une solution aqueuse de NaON de concentration molaire 0.1 M dans un volume de 100 ml.
- Préparez une solution aqueuse de NaON de normalité 0.65 N dans un volume de 100 ml.

III. Préparation d'une solution par dilution (soluté liquide)

- **But-2**

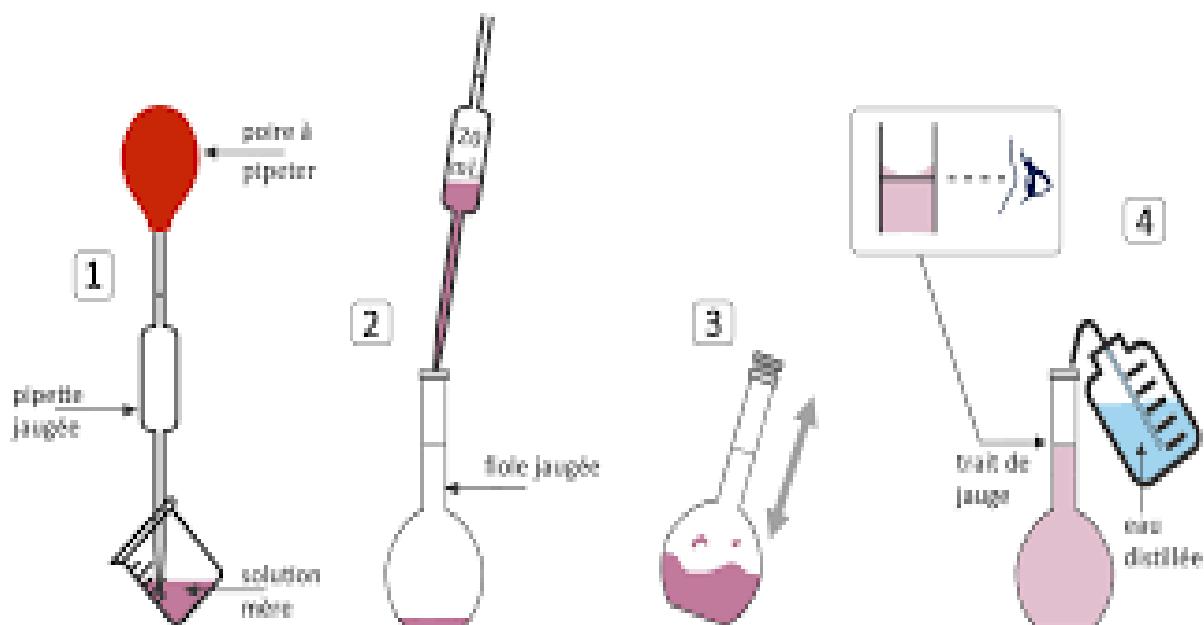
- Préparez une solution aqueuse de HCl de concentration molaire 0.4 M dans un volume de 100 ml. ($d=1.18$, pureté 36%, $M=36.5$ M)
- Préparez une solution aqueuse de H_2SO_4 de normalité 0.25 N dans un volume de 100 ml ($d=1.83$, pureté 97%, $M=98.08$ mol/l).

III.1. Réactifs et verreries utilisés

- Eau distillée, acide sulfurique H_2SO_4 , acide chlorhydrique HCl
- Fiole jaugée, pissette, bêcher, pipette gradué et propipette.

III.2. Mode opératoire

- On transvase un volume approprié dans un bêcher.
- On prélève le volume prévu mesuré par la pipette dans la fiole jaugé contenant d'eau distillé.
- Agitation du mélange.
- versement de l'eau distillée par une pissette jusqu'au trait de jauge (extrémité du ménisque sur le trait).



Rapport (durée 30 min)

I. Répondre par juste ou faux en justifiant la réponse fausse.

- La solution fille a une concentration supérieure que la solution mère.
- La molalité est le rapport de nombre de mole de soluté par la masse en kg de la solution.
- On prépare une solution fille par dissolution.
- Le bécher est utilisé pour mesuré exactement les volumes prélevés.
- La masse volumique de l'eau vaut : 1g /ml.
- Peut-on considéré que la masse volumique et la concentration massique d'un substrat ont la même signification.
- L'éprouvette jaugée sert à assurer des mesures de précision.

II. Questions

1- Décrire la verrerie et le matériel utilisés dans le protocole de dilution

2- Quelle est la masse de NaOH pour préparer la concentration 0.1 M dans une fiole jaugée de 100 ml.

3- Calculez l'erreur relative commise sur la concentration molaire de NaOH (utiliser les erreurs indiquées sur la balance et sur la verrerie de mesure).

4- Calculer la masse molaire de NaCl ?

Si la concentration massique en sel est de 200 g/l. Quelle est la concentration molaire de chlorure de sodium ?

Donnée : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/mol}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g/mol}$

5- Déterminez le volume prélevé du flacon pour préparer une solution fille de l'acide phosphorique H_3PO_4 de normalité 0.35 N et de volume 100 ml

Donnant : la densité 1.68, la pureté 85% et la masse molaire : 98 M.

Dosage acido-basique

Introduction

Le dosage acido-basique est utilisé afin de déterminer la concentration inconnue d'une solution composée d'un acide ou d'une base, ou d'un mélange. Il existe deux méthodes :

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

I. Quelques définitions

I.1. Définition acide et base selon Arrhenius.

- Un **acide** est une substance qui peut fournir des ions H^+ ou (H_3O^+) dans une solution.

Exemple :



- Une **base** est une substance qui se dissocie dans l'eau sous forme d'ions OH^- .

Exemple :



Dans une réaction **acido-basique** ou **réaction de neutralisation**, un acide et une base d'Arrhenius réagissent habituellement pour former de l'eau et un sel.

I.2. Définition selon Brönsted-Lowry.

Cette théorie décrit les interactions acide-base sous forme de transfert de protons entre espèces chimiques. Un acide de Brönsted-Lowry est une espèce qui donne un proton à une entité (base) qui possède au moins un doublet non liant qui formera une nouvelle liaison avec le proton. C'est la plus générale et s'applique à un plus grand nombre de réactions chimiques.

Exemple :



. Les couples acido-basiques conjugués:



Exemple : HCl/Cl^- , NH_4^+ / NH_3

I. 3. La force des acides et des bases:

- **Acide fort ou base forte :** se dissocie complètement dans l'eau comme HCl, HNO₃, et NaOH.
- **Acide et base faibles :** partiellement dissociés comme l'acide acétique (CH₃COOH) et l'ammoniaque (NH₄OH).

La réaction de dosage doit être :

- Rapide, totale et univoque (elle ne doit pas impliquée d'autre réactions). Lors du titrage, la solution titrée se trouve dans le bécher et la solution titrante dans la burette graduée.

Remarque : différence entre dosage et titrage

- Doser une espèce dans une solution signifie l'ensemble de méthodes ayant utilisées pour déterminer la concentration de cette espèce dans la solution.
- Un titrage est une méthode de dosage mettant en œuvre une réaction chimique entre l'espèce à doser et un réactif convenablement choisi, appelé réactif titrant (l'espèce à doser étant l'espèce titrée).

I.4. Définition du pH

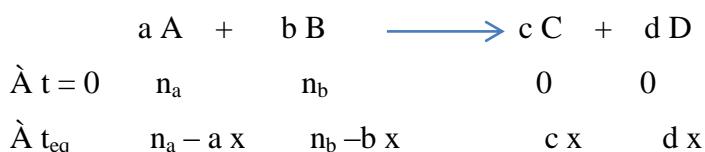
L'abréviation pH renvoie à la notion de potentiel hydrogène. Le pH est une grandeur sans unité, Il est donné par la relation suivante : pH = -log [H₃O⁺]. Un milieu acide contient plus d'ions hydronium pH<7. Un milieu basique en revanche compte plus d'ions hydroxydes pH>7.

I.5. Equivalence d'un titrage acido--basique

Comment on détermine le point d'équivalence?

Le point d'équivalence est identifié lors de l'achèvement complet d'une réaction chimique.

On considère la réaction générale suivante, l'évolution de la réaction dépend du tableau d'avancement :



a et **b** sont les coefficients stœchiométriques des deux réactifs.

A la fin de la réaction on obtient : n_r = n_a - a x = n_b - b x = 0 (n_r est le nombre de mole restant).

$$x = \frac{n_a}{a} = \frac{n_b}{b}$$

Au point d'équivalence, l'expression est décrite alors dans la mesure où la concentration du réactif « B » doit être déterminée :

$$\frac{C_a \times V_{eq}}{a} = \frac{C_b \times V_b}{b}$$

I.6. La colorimétrie

Un indicateur coloré acido-basique correspond à un couple HIn/In^- dont les formes acides et basiques ont des couleurs différentes. Suivant le pH du milieu dans lequel l'indicateur va se trouver, la forme acide HIn prédomine si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$, alors que la forme basique de l'indicateur prédomine vers $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$.

Les indicateurs colorés sont des composés capables de colorer une solution même à l'état de trace, ils repèrent la fin d'un dosage si l'équivalence est atteinte dans sa zone de virage. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples montrant que les zones de virage des indicateurs sont très variées :

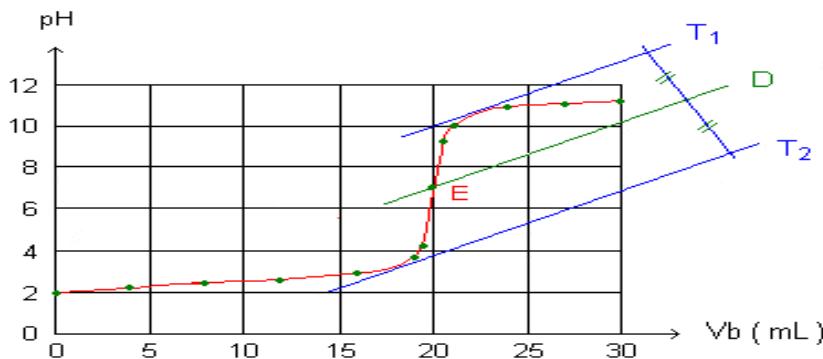
| Indicateur | Domaine pH | $\text{p}K_a$ | Forme acide | Forme basique |
|---------------------|------------|---------------|-------------|---------------|
| hélianthine | 3.1- 4.4 | 4,2 | rouge | jaune |
| rouge de méthyle | 4.2- 6.2 | 5 | rouge | jaune |
| bleu de bromothymol | 6.0- 7.6 | 7,1 | jaune | bleu |
| phénolphthaleïne | 8.0- 9.8 | 9,7 | incolore | rose |

I.7. La pH-métrie

Le titrage pH métrique est une méthode qui consiste à mesurer le pH d'une solution au fur et à mesure que l'on y ajoute une solution titrante. Au moment où le pH varie brusquement, le volume au point d'équivalence peut être déterminé et, par conséquent, la concentration de la substance titrée.

Un pH-mètre est un millivoltmètre relié à deux électrodes. L'une de ces électrodes est une électrode de référence et l'autre est une électrode de verre, ou parfois associés en une seule électrode dite 'électrode combinée'. Les deux électrodes mettent en jeu deux couples redox de sorte que la différence de potentiel électrique entre eux est proportionnelle au pH.

Le graphe ci-dessous illustre la manière de déterminer le point d'équivalence.



Objectifs

- ✓ Détermination de la concentration de la soude par dosage colorimétrique et pH-métrique.
- ✓ Savoir installer un montage de dosage.

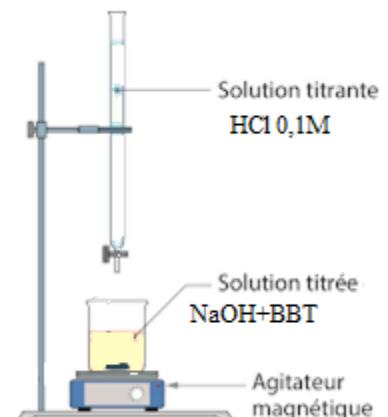
II. Partie Pratique

- **Matériels et verreries :** pipette graduée, burette graduée, bêcher ou erlenmeyer, propipette, agitateur magnétique, potence.
- **Produits :** solution de **NaOH** de concentration $C_b = ?$ à déterminer, solution de **HCl** de concentration $C_a = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$, indicateur coloré (**Bleu de bromothymol**)

II.2. Mode opératoire

II.2.1. Dosage colorimétrique (Méthode des indicateurs colorés)

- En terme que la concentration titrante demeure constante lors du remplissage de la burette, l'expérimentateur doit rincer la burette graduée avec de l'eau distillée puis avec la solution titrante.
- Remplir la burette par HCl en ajustant le niveau du liquide au niveau zéro.
- En utilisant la pipette et la propipette, prélever $V_b = 10 \text{ mL}$ de NaOH de concentration C_b , verser la solution dans le Bécher ou Erlenmeyer, rajouter 2 gouttes de Bleu de bromothymol.
- Placer le barreau aimanté de l'agitateur magnétique dans le bêcher
- Effectuer le dosage goutte à goutte de HCl, en agitant à chaque fois jusqu'au virage de l'indicateur.
- Noter le volume de HCl versé.



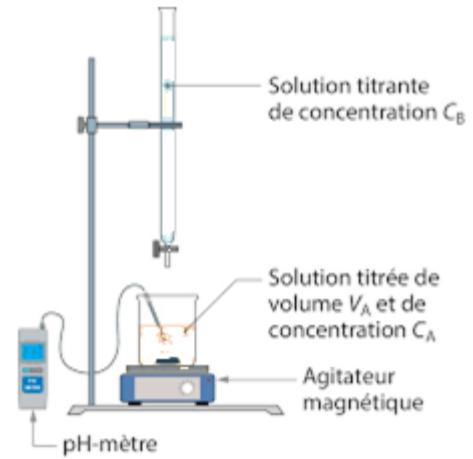
- Refaire le titrage 2 fois et éventuellement 3 fois si les 2 mesures sont éloignées.

II.2.2. Méthode pH métrique

Dans les mêmes conditions citées auparavant et dans le but de faire une comparaison primordiale de la concertation déterminée au point d'équivalence de la courbe de titrage et celle évaluée précédemment :

- Prélever une concentration (considérés comme inconnus par l'étudiant) de la solution de NaOH nue (sans indicateur).
- Immerger l'électrode combinée étalonnée dans la solution.
- En maintenant l'agitateur en marche, verser par ml de HCl dans le bécher.

Noter les valeurs de pH à partir des volumes indiqués dans le tableau suivant :



| V _a (ml) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 9 | 9,5 | 10 | 10,5 | 11 | 11,5 | 12 | 13 | 14 | 16 | 18 | 20 |
|---------------------|---|---|---|---|---|---|-----|----|------|----|------|----|----|----|----|----|----|
| pH | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Rapport TP4

.....

Questions :

1. Ecrire le thème (le titre) du TP?

2. Quel est le rôle de l'indicateur coloré (BBT)?

3. L'ajout de l'eau modifie-t-il la position de l'équivalence ? Justifier?

a) par la colorimétrie

b) par la pH-métrie

4. L'indicateur BBT réagit-il avec les réactifs de la solution lors du titrage. Justifier?

5. Ecrire la réaction de titrage ?

6. Compléter le tableau?

| Colorimétrie | V _{moy} (ml) | Relation d'équivalence | C _b (mol/l) | \bar{C}_b (mol/l) |
|---------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| V ₁ = ml | | | C ₁ | |
| V ₂ = ml | | | C ₂ | |

7. Remplir le tableau suivant?

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|---|---|-----|----|------|----|------|----|----|----|----|----|----|
| V _a (ml) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 9 | 9,5 | 10 | 10,5 | 11 | 11,5 | 12 | 13 | 14 | 16 | 18 | 20 |
| pH | | | | | | | | | | | | | | | | | |

8. Tracer la courbe de titrage pH=f(V), en déterminant les coordonnées au point d'équivalence (V_{eq}, pH_{eq}) ?

9. Calculer la concentration C_b, en indiquant laquelle des méthodes est la plus précise?

Titrage oxydo-réduction (Manganimétrie)

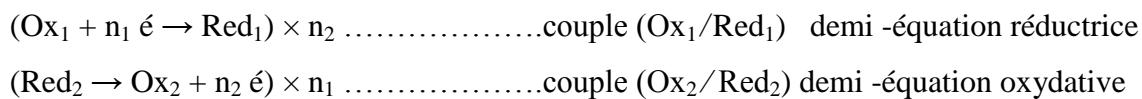
Introduction

Une **réaction d'oxydoréduction** ou **réaction redox** est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons. Elle consiste en une réaction oxydante couplée à une réaction réductrice. L'agent oxydant subit alors une réduction, en captant des électrons. Tandis que l'agent réducteur subit une oxydation en perdant des électrons.

Les réactions d'oxydo-réduction se présentent dans de nombreux domaines tels que les combustions métallurgie, l'électrochimie ou encore dans le corps humain (ex. mécanisme de respiration...).

Le caractère "**oxydant**" ou "**réducteur**" d'une réaction chimique est relatif. Un élément réducteur dans une réaction peut être oxydant dans une autre, sur la base d'une échelle de potentiel redox caractérisant chaque espèce (**Ox/Red**) et mesurée en **volts**.

Une réaction d'oxydo-réduction fait toujours intervenir deux couples redox :



A l'équivalence: $\frac{C_{Ox1} \times V_{Ox1}}{n2} = \frac{C_{Red2} \times V_{Red2}}{n1}$

Parfois il faut ajouter des molécules ou des ions en solution (en fonction du milieu) pour que la réaction soit équilibrée.

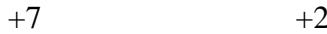
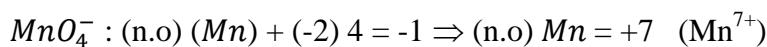
I. Nombre d'oxydation

La réaction se caractérise par une variation du nombre d'oxydation (n.o) de chacune des espèces impliquées. Il correspond au nombre d'électrons manquant dans l'atome. Plus le nombre d'oxydation est élevé, plus il manque d'électrons à l'atome et plus celui-ci est oxydé. En revanche, pour le processus de la réduction, le nombre d'oxydation diminue.

I.2. Règles utilisées pour déterminer le nombre d'oxydation

- Le nombre d'oxydation d'un élément libre = 0
- Le nombre d'oxydation d'un ion monoatomique = charge de l'ion ($\text{Fe}^{2+} = +2$)
- Le nombre d'oxydation de l'hydrogène = +1
- Le nombre d'oxydation de l'oxygène = -2
- Le nombre d'oxydation d'un atome intervient dans une molécule est basé sur le calcul, en utilisant le nombre d'oxydation des atomes connus.

Exemple: ($\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$) :



Une diminution du nombre d'oxydation, qui peut être traduire par une réaction de réduction.

I.3. Principe du titrage manganimétrie de l'eau oxygénée

La manganimétrie consiste à doser une solution réductrice pour identifier sa concentration au moyen de l'agent MnO_4^- en milieu acide. Au cours de dosage le Mn^{+7} intervient dans MnO_4^- va se passer sous la forme Mn^{+2} . La réaction a lieu sans indicateur coloré et la disparition de la couleur violette framboise du réactif permanganate de potassium due à la réaction avec l'eau oxygénée, conduit à des produits de couleur transparente.

. Potentiels standards des réactifs présents dans le TP

| Couples (Ox/Red) | | E° (V/ESH) |
|---|------------------|-------------------|
| $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ | (milieu basique) | 0,59 |
| $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ | (milieu acide) | 1,51 |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ | | 1,78 |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ | | 0,69 |

II. Partit pratique

II.1. Matériels-Produits utilisés

Burette, entonnoir, erlenmeyer, pipette, agitateur magnétique, potence.

KMnO₄, H₂SO₄ concentré, H₂O₂.

- **Objectif**

Détermination de concentration ignorée de H₂O₂ en fournissant une concentration diluée et connue de KMnO₄ au moyen d'un dosage oxydo –réduction en milieu acide selon la réaction :

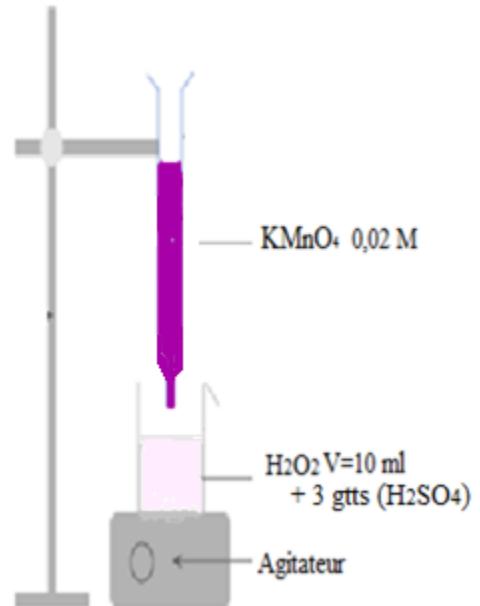


II.3. Mode opératoire

- préparer la burette avec la solution permanganate de potassium de 0,02 M. Bien que la concentration ne soit pas perturbée.
- Vérifier que la burette est bien fixée à la potence.
- Introduire à la pipette 10 ml d'eau oxygénée dans l'erlenmeyer. En y ajoutant 3 gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Réaliser un dosage par goutte jusqu'à l'apparition d'une couleur rose persistante.

A l'équivalence noter le volume V_E et calculer la concentration de H₂O₂.

Pour la reproductibilité des résultats, refaire le test, mais si les deux mesures sont très éloignées, ajouter un troisième test.



II.4. Rangement du poste de travail

- Laver les bêchers et les fioles avec l'eau de robinet, puis rincer à l'eau distillée
- Rincer la burette avec de l'eau distillée et la maintenir remplie d'eau.
- Ranger correctement la verrerie utilisée.

Rapport (Manganimétrie)

Questions

1. Tableau à compléter.

| Demi-équation (MnO_4^-/Mn^{2+}) | Demi-équation O_2/H_2O_2 | Réaction globale |
|-------------------------------------|----------------------------|------------------|
| | | |

2. Dans ce TP, indiquer le réactif oxydant et le réactif réducteur?

3. Au cours du dosage, Peut-on avoir le couple de l'eau oxygéné : H_2O/H_2O_2 . Justifier?

4. Est-il possible de réaliser un dosage colorimétrique sans utiliser d'indicateur coloré
Justifier?

5. Dans le cas où le milieu réactionnel est de nature basique. Le $KMnO_4$ subit-il un changement de son caractère Ox/Red en présence toujours de l'eau oxygéné?

6. Pour calculer l'incertitude ΔC_{Red} , on doit rassembler **n** résultats de concentration C_i (H_2O_2) évaluée par les étudiants (le taux de confiance $t_{(95\%)}$ dépend au nombre de résultats **n**).

Compléter ce tableau

| n mesures | V_i (ml) | C_i (mol/l) | $\overline{C_{Red}}$ | $(C_i - \overline{C_{Red}})^2$ | ΔC_{Red} (mol/l) |
|------------------|------------|---------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| . | | | | | |
| . | | | | | |
| . | | | | | |

Titrage par Iodométrie

Objectif

- Comprendre le principe du dosage d'oxydoréduction
- Repérer l'équivalence au moyen d'un changement de coloration

I. Dosage colorimétrique par Iodométrie

Il s'agit d'un transfert d'électrons, contrairement au titrage acido-basique où les réactions sont basées actuellement par le transfert de protons. Le mécanisme de réaction implique deux couples, Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 qui se caractérisent par leurs potentiels standard différents, tandis que celui qui porte le potentiel le plus élevé joue le rôle d'un oxydant alors que celui de potentiel faible est un réducteur. Le dosage Iodométrique consiste à utiliser le diiode entant qu'oxydant, son potentiel standard (I_2/Γ) est $E^\circ = 0,54 \text{ V}$. On peut mettre à profit la réaction d'oxydoréduction qui a lieu entre le diiode I_2 (aq) et les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ réagissant comme réducteur $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$. Au cours du dosage, la quantité de diiode contenue dans le bêcher va être consommée au fur et à mesure de l'ajout du thiosulfate et la couleur brune va s'éclaircir jusqu'à atteindre une couleur pâle ; A ce moment, on met deux gouttes d'amidon pour révéler la fin de la réaction.

Remarque : il est également possible de titrer sans indicateurs colorés. En effet, la disparition de la couleur brune sombre qui est propre à l'iode peut être suivie visuellement sans aucune difficulté lors de la réduction d' I_2 en ions Γ , en mettant un bêcher d'eau distillée à côté du bêcher de réaction pour apprécier facilement le changement de couleur à l'équivalence (témoin).

I.1. Définition

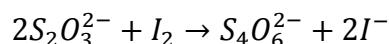
A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage. Ils sont tous deux intégralement consommés. Les réactifs limitants sont les composés qui sont totalement consommés après la fin de la réaction chimique et arrêtent toute réaction ultérieure. Dans la plupart des réactions chimiques, deux types de réactifs sont présents. L'un est un réactif limitant et l'autre est un excès de réactif qui laisse un excès une fois la réaction terminée.

I.2. Rôle de l'empois d'amidon

L'empois d'amidon forme un complexe de couleur bleu-noir, en présence de diiode (avant l'équivalence); mais il devient incolore ainsi que les autres espèces formées par la réaction rédox. Un changement de teinte est observé à l'équivalence. Il peut donc être utilisée pour repérer le moment où tout le diiode a été consommé en réagissant avec les ions thiosulfate ; même dans le cas de traces de I₂.

Il est commode de ne pas le mettre au début du dosage, car on risque de manquer le point d'équivalence (la molécule fine I₂ peut s'insérer facilement dans la grosse molécule d'amidon). La couleur bleu-noir de l'amidon disparaît brutalement. Une ou deux gouttes avant l'équivalence, tout est encore noir.

En termes de la totalité et la rapidité de la réaction du titrage iodométrique, les rapports stoechiométriques de quantité de matière s'écrivent à l'équivalence selon l'équation :



Comme suit :

$$\frac{\mathbf{n}_{(S_2O_3^{2-})}}{2} = \mathbf{n}_{I_2}$$

II. Partie expérimentale

→**Produit utilisés** : diiode (I₂), thiosulfate du sodium, empois d'amidon.

→**Verrerie et matériels utilisés** : bécher ou erlenmeyer, burette, pipette, agitateur et aimant magnétique, support.

II.1. Préparation de la solution titrante

Vous disposez d'une solution mère S₀ de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ de concentration C₀ = 1 mol.L⁻¹.

- A partir de la solution S₀ mère préparez la solution S₁ fille (0,1 M) de V₁= 50 ml. Choisissez la verrerie qui convient aux mesures de précision.

II.2. Protocole du titrage:

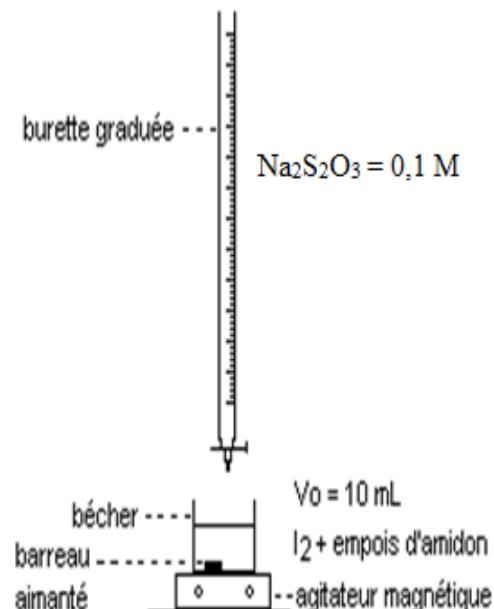
- On prélève $V_0 = 10 \text{ mL}$ de la solution de diiode à doser que l'on place dans un bêcher de 100 mL muni d'un petit barreau aimanté mobile.

- On remplit une burette graduée avec la solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_{(S_2O_3^{2-})} = 0,1 \text{ M}$, en ajustant à la valeur zéro.

- On place le bêcher sur le plateau d'un agitateur magnétique qui permet de faire tourner le petit barreau aimanté et d'agiter ainsi la solution tout au long du dosage. Il est préférable de mettre une feuille de papier blanc sous le bêcher, cela permet de bien refléter le virement de couleur.

- Effectuer le dosage, en ajoutant progressivement la solution de thiosulfate de sodium incolore à la solution brune de diiode présente dans le bêcher. Dès que la couleur brune du diiode devient pâle, ajouter alors quelques gouttes d'amidon, qui forme avec les traces de I_2 restantes une espèce chimique de couleur bleue, continuer le versement goutte à goutte jusqu'à la décoloration. Révéler le point d'équivalence.

- L'expérience à refaire au moins deux fois.



Rapport (Iodométrie)

1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'atome de soufre « S » contenu dans les molécules ioniques $S_2O_3^{2-}$ et $S_4O_6^{2-}$ et de l'atome d'iode présent dans le couple I_2 / I^- en démontrant le sens d'évolution des demi-équations.

2. Lequel de réactifs peut avoir un effet oxydant par rapport à l'autre réactif. Expliquer.

3. Ecrire les demi-équations électroniques associées à ces couples et en déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction du diiode avec l'ion thiosulfate.

4. La réaction d'oxydation est caractérisée par d'électron (s), tandis que la réaction de réduction consiste à d'électron(s).

5. Avant l'équivalence, le réactif limitant , Après l'équivalence le réactif limitant est

6. Expliquer comment intervient l'indicateur coloré empois d'amidon dans la réaction.

7. Quelle verrerie utilise-t-on pour prélever 10 mL de la solution de diiode à doser.

8. A compléter ce tableau.

| V_i (mL) | C_i (mol/L) | \bar{C}_t |
|------------|---------------|-------------|
| $V_1 =$ | $C_1 =$ | |
| $V_2 =$ | $C_2 =$ | |
| $V_3 =$ | $C_3 =$ | |

Dureté totale de l'eau

I. Notions sur l'eau

I.1. Différents sources d'eau potable

L'eau potable est une nécessité vitale pour les êtres humains, et elle est disponible à partir d'une grande variété de sources :

L'eau naturelle des pluies, des nappes phréatiques (les eaux sont alors prélevées au moyen d'un système de forage artificiel ou de puits artésien), des lacs, des rivières ; qui peuvent être récupérées et purifiées pour être destinées à la consommation.

D'une manière générale l'eau de pluie est théoriquement vierge et chimiquement pure, quand la pluie tombe puis ruisselle, elle va entrer en contact avec les roches souterraines, donc elle se charge en éléments minéraux divers : calcium, magnésium, sodium, potassium qui se dissolvent sous forme de carbonate, bicarbonates, phosphatesetc. Le concept de la dureté fait référence à la quantité des minéraux dissout dans l'eau. Une eau douce est faiblement minéralisée, elle contient peu de sels minéraux. En revanche une eau dure contient relativement plus des sels minéraux dissous.

I.2. La dureté totale

La « dureté » d'une eau est une grandeur liée à la somme des concentrations en ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} , Plus la teneur en cations est élevée, plus l'eau est considérée comme "dure". Elle est mesurée par le titre hydrotimétrique (TH) dont le taux s'exprime en degrés français ($^{\circ}\text{f}$). 1°f correspond à une concentration totale en $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-1}$ mmol.L^{-1} (10^{-4} mol/L) = 10 mg/L en CaCO_3 .

La dureté de l'eau dépend essentiellement du contexte géologique. Les eaux des régions à sols très calcaires, l'eau sera " dure", au contraire des régions granitiques qui ont généralement des eaux "douces".

| $^{\circ}\text{TH}$ | 0 à 5 | 5 à 15 | 15 à 25 | 25 à 35 | > 35 |
|---------------------|------------|--------|------------------|---------|-----------|
| Eau | très douce | douce | moyennement dure | dure | très dure |

L'eau dure peut être néfaste à plusieurs niveaux, à cause de l'entartrage des canalisations qui accélère le vieillissement des appareils électroménagers, provoque aussi une consommation accrue de savon et de détergents, engendre des dépenses d'électricité accrues, peuvent être affectées le linge qui devient plus rêche de jour en jour. En outre, la dureté a également des conséquences épidémiologiques (peau sèche, eczéma....).



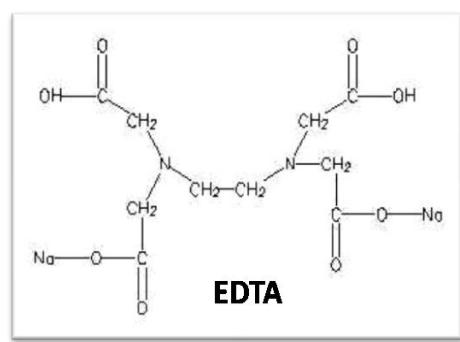
Soit la composition chimique des eaux minérales naturelles Algériennes suivantes :

| Eau Ions \ | IFRI (Bejaia) | Nestlé (Chréa) | Saida (Saida) | Lala-khdija (Tizi-ouzou) | Guedila (Biskra) |
|--------------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|---------------------|
| Ca^{2+} | 81 | 55 | 68 | 53 | 77,1 |
| Mg^{2+} | 24 | 11 | 50 | 7 | 39,6 |
| K^+ | 2,1 | Traces | 2 | 0,54 | 1,03 |
| Na^+ | 15,8 | 34 | 58 | 55 | 24,01 |
| Cl^- | 72 | 22 | 81 | 11 | 42 |
| SO_4^{2-} | 53 | 21 | 65 | 7 | 125 |
| NO_3^- | < 0,02 | 10,9 | 15 | 0,00 | 0,00 |
| HCO_3^- | 265 | 230 | 378 | 160 | |

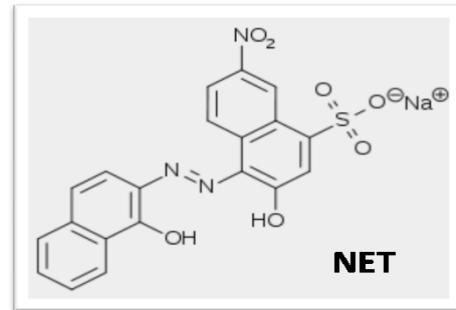
Pour une eau « du robinet » la teneur en ions varie considérablement d'une région à l'autre.

I.3. Principe du dosage

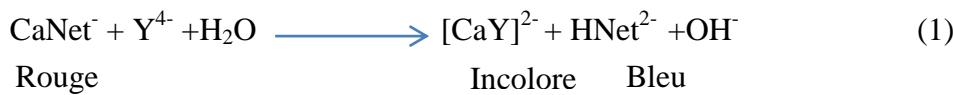
C'est un dosage complexométrique par l'EDTA, ou acide éthylène diamine tétra-acétique, est noté pour plus de commodité H_4Y . Ce tétra-acide possède 4 d'acidité ($\text{pK}_{\text{a}1} = 2,0$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 2,7$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 6,2$ et $\text{pK}_{\text{a}4} = 10,3$). C'est un agent chélatant puissant et un tétracide faible qui en milieu basique de $\text{pH}=10$ se trouve dans une forme Y^{4-} complétement ionisée, dans ce cas la complexation



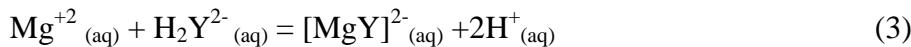
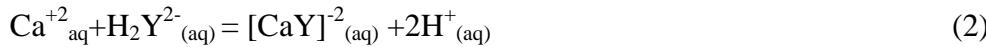
par EDTA est favorisée. Les complexes de l'EDTA avec les ions Ca^{+2} et Mg^{+2} ne sont pas colorés. Afin de détecter l'équivalence, on complexe les ions Ca^{+2} et Mg^{+2} contenus dans l'eau du robinet par le noir d'ériochrome T (NET). La présence de l'indicateur dans l'eau rendra la solution rouge, due à la formation des complexes CaNet^- et MgNet^- . Tout au long du dosage, le pH du milieu restera quasiment constant et égal à pH=10. La solution de sel disodique



d'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), une fois introduite dans l'eau à pH=10; les ions H_2Y^{2-} se transformeront en ions Y^{4-} ; qui interagissent brutalement avec les cations par substitution de l'indicateur et produisent des nouveaux complexes CaY^{2-} et MgY^{2-} plus stables que ceux du ligand NET. Au fur et à mesure que la quantité de cette solution titrante augmente, et au point d'équivalence, la couleur rouge disparaît et est remplacée par une couleur bleue; ce changement de couleur correspond à la transformation globale :



Les réactions de complexation s'écrivent :



I.4. Détermination du titre hydrotimétrique (TH) à l'équivalence

Théoriquement $\text{TH} = 10^4 \times ([\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}])$ avec les concentrations molaires en mol.L⁻¹

Dans ce TP ; la réaction de complexation est effectuée en titrant les composants de l'eau du robinet notamment les cations Ca^{+2} et Mg^{+2} en présence de noir d'ériochrome par l'EDTA.

D'après les deux équations (2) et (3). A L'équivalence :

$$n_{(\text{Ca}^{+2})} + n_{(\text{Mg}^{+2})} = n_{(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}$$

$$C_{(\text{Ca}^{+2})}V_{(\text{Ca}^{+2})} + C_{(\text{Mg}^{+2})}V_{(\text{Mg}^{+2})} = C_{(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}V_{(\text{eq})}$$

$$V_{(\text{Ca}^{+2})} = V_{(\text{Mg}^{+2})} = V_0 \quad (\text{volume de l'eau contenu dans le bêcher ou erlenmeyer})$$

La normalité de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ est utilisée au lieu de la concentration molaire dans ce TP. N = 2 C

Donc on aura la relation: $C_{(Ca^{2+})} + C_{(Mg^{2+})} = \frac{N V_{(eq)}}{2 V_0}$

Le titre hydrotimétrique est :

$$TH = 10^4 \times ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) = 10^4 \frac{N V_{(eq)}}{2 V_0}$$

Objectif

- Evaluation de la dureté totale de l'eau du robinet

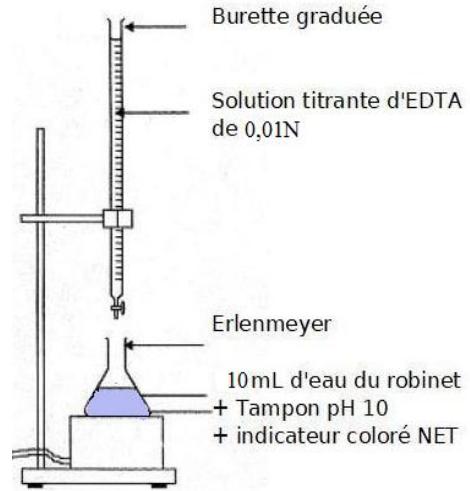
II. Expérimentation

II.1. Produits et verreries utilisés : sel disodique d'EDTA

(Na₂H₂Y), noire d'ériochrome (NET), solution tampon pH=10, eau du robinet, potence, agitateur magnétique, erlenmeyer ou bécher, burette graduée.

II.2. Mode opératoire

- Introduire $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'eau du robinet dans un bécher
- Ajouter 5 mL de solution tampon ammoniacal pH= 10.
- Ajouter une petite pointe de spatule de NET.
- Remplir la burette par une solution de sel disodique d'EDTA de normalité 0,01N, et puis ajuster à zéro.
- Procéder le titrage par gouttes jusqu'au virage de la solution du rouge au bleu.
- Noter le volume V_E révélé au point d'équivalence.
- **Faire trois prises d'essais.**



Rapport : Dureté totale d'une eau du robinet

Questions

1. Ecrire les équations de la réaction de dosage pour les ions calcium Ca^{2+} d'une part et les ions magnésium Mg^{2+} d'autre part.

2. Commenter le principe du changement de couler lors du titrage de complexation.

3. Déduire la relation à l'équivalence entre la quantité de matière de Y^{4-} introduite et la somme des quantités initiales d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+}

4. Calculer le degré hydrotimétrique de l'eau.

5. Pour V_E , on prendra la moyenne des résultats obtenus par tous les étudiants.

Calculer l'incertitude absolue de TH

| V_i (mL) | \bar{V}_{eq} (mL) | TH_i | \bar{TH} | $(TH_i - \bar{TH})^2$ | $\Delta(\text{TH})$ |
|------------|---------------------|--------|------------|-----------------------|---------------------|
| V_1 | | | | | |
| V_2 | | | | | |
| V_3 | | | | | |
| ... | | | | | |
| ... | | | | | |
| | | | | | |

Degré Dornic (dosage d'acidité de lait)

Introduction

La structure de l'acide lactique a été établie par Johannes Wislicenus en 1873. C'est un acide carboxylique hydroxylé, de formule brute $C_3H_6O_3$.

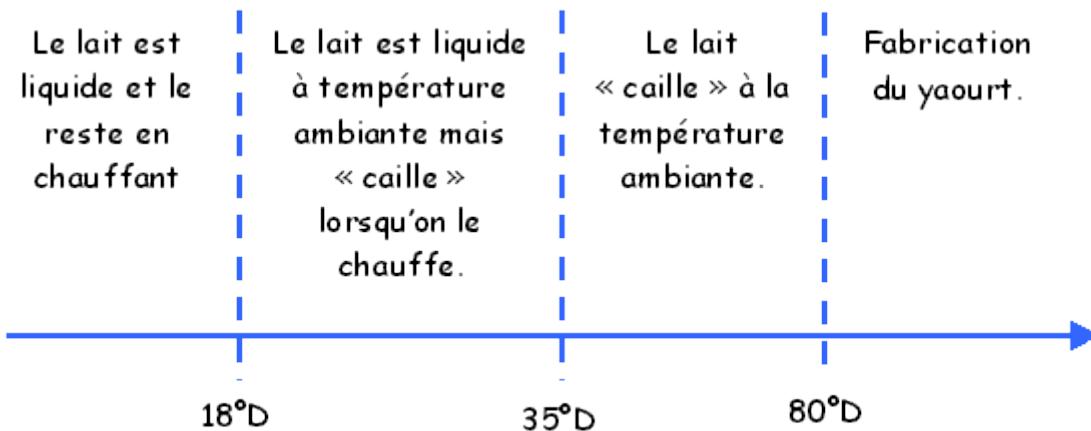
L'acide lactique est soluble dans l'eau et considéré comme un acide faible de $pK_a = 3,9$.

C'est-à-dire que la réaction de dissociation dans l'eau conduisant à l'anion lactate n'est pas totale : $CH_3CH(OH)COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH(OH)COO^- + H_3O^+$.

L'acide lactique est défini comme un composant caractéristique des produits laitiers.

I. Degré Dornic

Le degré Dornic est une unité de mesure de l'acidité du lait qui porte le nom de son créateur, Pierre Dornic. L'acidité dornic d'un produit laitier dépend de sa teneur en acide lactique. Plus le produit est acide, plus il contient de l'acide lactique. Naturellement le lactose contenu dans le lait se dégrade progressivement en acide lactique par les bactéries. Lors de la fermentation du yaourt, cette molécule rend le pH du yaourt plus acide. On a **1°Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre**. Pour un yaourt le degré Dornic doit être $> 80^\circ D$ et pour le lait frais il doit être $< 18^\circ D$. Si l'acidité du lait est trop importante, les protéines du lait précipitent et le lait est dit caillé.



Le dosage de l'acide lactique permet de déterminer le degré Dornic. C'est un dosage volumétrique acido-basique avec lecture de neutralisation par un indicateur de phénolphthaléine. A l'équivalence, on a la transformation suivante :



- **Objectif**

- Titrer l'acide lactique contenu dans un lait afin de déterminer sa fraîcheur en mesurant son degré Dornic.
- Vérification de conformité du degré d'acidité de certains produits laitiers à la valeur de référence.

I.1. Calcul de l'acidité du lait

Nous allons déterminer le degré Dornic (D°) où 1 degré Dornic D° correspond à 0,1g d'acide lactique par litre de lait, même si l'acide lactique n'est pas le seul acide présent. Le résultat retenu au point d'équivalence est le suivant :

$$C_a V_0 = C_b V_{eq} = m_a / M_a$$

$$\text{Donc : } m_a = C_b V_{eq} 10^{-3} M_a \quad (\text{où } V_{eq} \text{ en ml})$$

On calcule la concentration massique de l'acide lactique C_a dans un volume de lait V_0 en litre.

$$\text{Cela donne: } C_{m_a} = \frac{m_a}{V_{lait}} = \frac{C_b V_{eq} M_a}{V_0(L)}$$

$$1^\circ D \longrightarrow 0,1 \text{ g d'acide lactique/1L(lait)}$$

$$x^\circ D \longrightarrow C_{m_a}$$

$$\Rightarrow x^\circ D = D = \frac{C_b V_{eq} M_a}{0,1 V_0}$$

formule par laquelle le degré Dornic est déterminé

(a et b : abréviations correspondantes à l'acide et à la base. V_0 est le volume du lait à titrer)

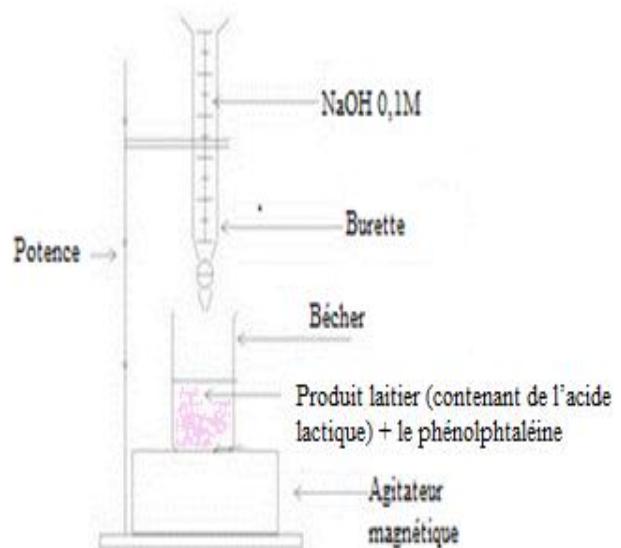
II. Partie expérimentale

Afin de confirmer la zone d'acidité à la référence de trois produits laitiers : lait, yaourt brassé et yaourt à boire à $V_0=10$ mL, effectuer un dosage acido-basique de l'acide lactique contenu dans ces produits par une base forte NaOH (0,1M) en présence de phénophthaléine.

II.1. Mode opératoire

- Prélever, à l'aide d'une éprouvette $V_0 = 10 \text{ ml}$ de lait
- Ajouter 50 ml d'eau distillée à l'aide d'une éprouvette Ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine.
- Remplir la burette de solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_1 = 0,1 \text{ mol/L}$. ajuster le niveau du liquide au niveau zéro de la burette.
- Agiter afin d'homogénéiser le mélange (lait + phénolphtaléine).
- Verser à la burette de l'hydroxyde de sodium dans le bêcher jusqu'au virage au rose persistant.
- Noter le volume V_E

Même procédure de titrage à réaliser pour chacun des yaourts.



Rapport « degré Dornic »

Questions :

1. Ecrire la réaction de dosage de l'acide lactique.

2. Calculer la masse molaire moléculaire de l'acide lactique de formule brute C₃H₆O₃.

On donne : (H: 1g/mol) ; (C : 12g/mol) et (O: 16g/mol)

3. Calculer la concentration massique C_a en g/l

4. Calculer le degré Dornic °D correspondant.

5. Indiquer par V pour "vrai" et F pour "Faux"

a) Ce lait est-il liquide à la température ambiante ?

b) Que se passe-t-il si on le chauffe ?

- Il ne se passe rien:

- Il "caille":

- Il s'est transformé en yaourt:

6. Calculer le degré Dornic °D de yaourt brassé?

7. Calculer le degré Dornic °D de yaourt à boire?

8. Mettre X pour la bonne réponse?

- Le degré de fraîcheur de lait est conforme à la valeur de référence

- Le degré Dornic du yaourt brassé est conforme à la référence

- Le degré Dornic du yaourt à boire est conforme à la référence

9. Ecrire la relation de l'incertitude sur le degré Dornic.

Dosage de l'acidité d'un vinaigre

Introduction

Les acides et les bases sont des substances que l'on trouve partout autour de soi, dans la cuisine on utilise souvent du bicarbonate de soude et du vinaigre pour réaliser différentes recettes. La plus part des boissons que l'on boit sont des acides comme le jus d'orange, les sodas. Pour nettoyer la maison, on utilise des détergents et des nettoyants qui sont des produits de caractère acide ou basique. D'une manière générale les acides et les bases sont très utiles dans notre vie quotidienne.

I. Définition

L'acide éthanoïque ou acide acétique est un acide carboxylique de formule semi-développée CH₃-CO-OH. L'adjectif du nom courant provient du latin *acetum*, signifiant *vinaigre*. En effet, l'acide acétique représente le principal constituant du vinaigre après l'eau, puisqu'il lui donne son goût acide et son odeur piquante remarquable.

I.1. La force des acides

I.1.1. Degré de dissociation (α)

L'acide acétique est considéré comme un acide faible, qui n'a qu'une partie de ces ions (1,3%) qui se dissociée dans l'eau, la majeure partie de la molécule ne réagit pas.

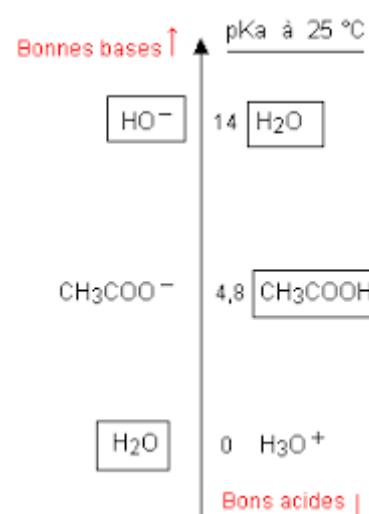
I.1.2. Constante d'acidité K_a

Une constante d'acidité K_a, est une mesure quantitative de la force d'un acide en solution. C'est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation d'une espèce acide dans l'eau.

L'équilibre chimique de la dissociation de l'acide acétique s'écrit :



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



pK_a est le log négatif de la constante de K_a. pK_a= - Log K_a

Plus la constante K_a est élevée, plus le pK_a est bas et plus la dissociation des ions en solution est importante, et donc plus fort est l'acide.

Exemple : le pKa de l'acide acétique est de 4,8 ; tandis que le pKa de l'acide lactique est de 3,8 ; résulte que l'acide lactique est un acide plus fort que l'acide acétique.

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



I.2. Domaines d'utilisation

Le vinaigre entre principalement dans l'alimentation humaine comme condiment et conservateur alimentaire, dont le degré est généralement compris entre 5 et 10% d'acidité totale. En revanche, dans le domaine ménager, l'acidité totale se situe entre 10 et 14% ; cette forte acidité le rend plus performant pour le nettoyage et le détartrage.

I.3. Précautions à prendre avec le vinaigre blanc

Même s'il est naturel et non polluant, 100 % biodégradable et bon à (presque) tout, le vinaigre blanc doit être manié avec précautions. On évite les projections dans les yeux, si possible on porte des gants, et **on ne le mélange surtout pas à l'eau de javel** car cela entraîne une réaction chimique à l'origine de vapeurs toxiques provenant de la javel.

II. Expérimentation

But de ce TP

- Vérifier à partir d'un dosage acido-basique le degré d'acidité d'un vinaigre blanc commercial.

Produits chimiques : vinaigre, solution titrante NaOH, indicateur coloré (phénolphthaleïne).

Matériels et verreries : fiole jaugée, burette graduée, pro-pipette d'aspiration, pipette, agitateur et barreau aimanté, potence, bêcher.

II.1. Mode opératoire

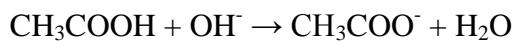
II.1.1. Préparation de la solution diluée à 10%

Le vinaigre commercial est une solution aqueuse contenant l'acide acétique de concentration initiale (C_0) élevée. On doit diluer la solution pour le titrer.

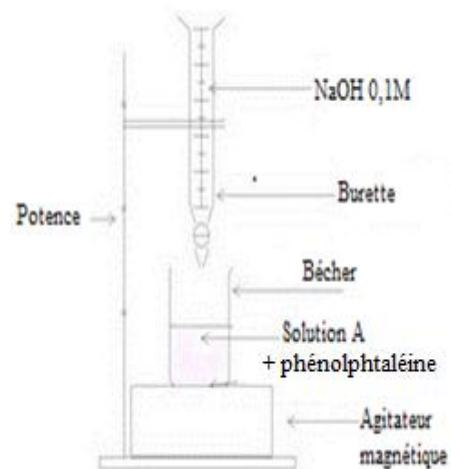
- Prélever 10 ml de vinaigre blanc commercial à l'aide d'une pipette munie du dispositif d'aspiration.
- Introduire cette prise d'essai dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Fermer la fiole jaugée par un bouchon et agiter la solution pour l'homogénéiser.
- la solution préparée est appelée « solution A ».

II.1.2. Détermination de la concentration de la solution A à partir du dosage

On réalisera le dosage de l'acide CH_3COOH par la base NaOH (0,1M) et la phénolphthaleïne utilisée comme indicateur. La réaction du dosage est :



- Prélever $V_A=10$ ml de la solution A à l'aide d'une pipette.
- Ajouter 3 gouttes de phénolphthaleïne.
- Remplir la burette de solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,1$ mol/L. Ajuster le niveau du liquide au niveau zéro de la burette.
- Placer le bêcher sur l'agitateur en remuant pour homogénéiser le mélange (vinaigre + phénolphthaleïne).
- Verser à la burette, goutte à goutte, de l'hydroxyde de sodium dans le bêcher jusqu'au virage au rose persistant.
- Indiquer la valeur du volume d'hydroxyde de sodium V_E correspondant à la zone de virage.



Rapport « dosage d'acidité d'un vinaigre »**Questions**

1. Ecrire la réaction du dosage de l'acide éthanoïque. Couples acido-basique mis en jeu : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$

2. Définir l'équivalence du dosage

3. Calculer la concentration molaire C_A de l'acide acétique dans la solution diluée A.

4. Déduire la concentration molaire C_0 en acide acétique dans le vinaigre utilisé.

5. Calculer la masse molaire de l'acide acétique :

Sachant que : les masses atomiques : (H: 1g/mol) ; (C : 12g/mol) et (O: 16g/mol)

6. Déduire le degré du vinaigre (en considère que la densité du vinaigre est égale à 1,04).

7. Comparer le résultat obtenu du degré d'acidité avec celui écrit sur l'étiquette du vinaigre utilisé.

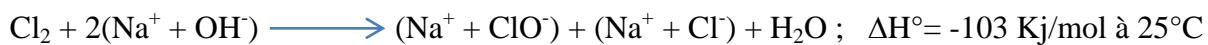
8. Calculer la concentration des espèces chimique à l'équivalence, (l'acide est considéré très faible), $K_a=10^{-4,8}\text{M}$.

Dosage chlorométrique d'une eau de Javel

I. Définition

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste Claude-Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, elle est composée d'hypochlorite de sodium pur (NaClO), en solution aqueuse avec du sel (NaCl), résiduel du procédé de fabrication.

En générale, par réaction directe entre le dichlore et la soude :



La réaction est fortement exothermique et la température ne doit pas dépasser 40°C afin de limiter la dismutation des ions hypochlorites en ions chlorates et chlorures. En conséquence le milieu réactionnel est énergétiquement refroidi.

I.1. Degré chlorométrique d'une eau de javel

La concentration d'une eau de Javel est donnée en degrés chlorométriques : le degré chlorométrique d'une eau de Javel est égal au volume de dichlore gazeux, mesuré sous 1 bar et à 0°C , nécessaire pour fabriquer un litre de solution.

I.2. Propriétés de l'eau de Javel (stabilité)

- En milieu acide, l'équilibre de la réaction se déplace vers le dégagement de dichlore Cl_2 , qui est un gaz toxique : $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Donc l'utilisation de produit acide (détartrant) avec de l'eau de Javel est à éviter.

Cette réaction de l'eau de Javel avec un acide est utilisée uniquement en laboratoire pour produire le Cl_2 .

- L'ion hypochlorate ClO^- est fortement oxydant et il est en particulier catalysé par l'eau. La réaction de la décomposition est la suivante : $\text{ClO}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{Cl}^-$.

Cette réaction est lente, elle limite la durée d'utilisation de l'eau de Javel car la concentration en ClO^- diminue de façon conséquente au cours du temps. Ainsi la durée de conservation de l'eau de Javel diluée est de 1 an.

Cette décomposition est accélérée par divers catalyseurs tel que :

Les ions métalliques et la lumière, d'où l'utilisation d'un emballage opaque est nécessaire pour la stocker.

- La dissolution du CO_2 de l'aire diminue le pH de l'eau de Javel, peut entraîner un déplacement chimique vers la décomposition de l'eau de Javel. Pour cette raison, un excès d'ions OH^- de la soude introduit à la composition du Javel, neutralise l'effet de CO_2 ; ce qui rend l'eau de javel basique ($11,5 < \text{pH} < 12,5$)
- L'ion hypochlorite se dismute avec une élévation de la température en donnant des ions chlorates selon la réaction : $3\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$

Autres propriétés

Pouvoir désinfectant : l'eau de Javel a un pouvoir désinfectant redoutable à large spectres : fongicide, virucide et bactéricide. Elle a la capacité de tuer n'importe quel micro-organisme (y compris le coronavirus).

I.3. Utilisation

- **Pharmacie :** La solution Dakin est une préparation **antiseptique à base d'eau de Javel**. On l'utilise habituellement pour nettoyer et désinfecter les plaies superficielles. En outre l'eau de Javel permet de désinfecter le matériel contaminé (seringues....).
- **Traitement de l'eau potable :** consiste à introduire eau de javel dans de l'eau pour tuer les micro-organismes qu'elle contient.
- **Usage domestique :** utile pour désinfection des sanitaires, sols, éviers et Blanchiment du linge (élimination des taches tenaces sur des textiles en coton blanc).

I.4. Sécurité et précautions

- En cas de projection, rincer longuement et abondamment à l'eau.
- L'eau de Javel doit être conservée en emballage opaque et au frais. Elle ne doit pas être mélangée à de l'eau chaude, ni mélangée à d'autres agents nettoyants, y compris du vinaigre ou du jus de citron suffisent à produire la vapeur de dichlore, qui est hautement toxique.
- La tenir éloignée des métaux.

- Savoir la manière correcte de diluer le produit (on verse le concentré dans l'eau, jamais l'inverse).



Objectif

- ✓ Vérification par un titrage, le degré chlorométrique indiqué sur l'étiquette d'une eau de Javel commerciale.
- ✓ Connaître les risques et les précautions à respecter, notamment en usage domestique

II. Partie expérimentale

II.1. Matériel et verrerie

Pipette jaugée de 10 ml, propipette, fiole jaugé, barreau magnétique, burette graduée, potence, plaque d'agitation.

II.2. Produits

Solution commerciale (S) d'une eau de Javel, iodure de potassium de 0,1 M, acide chlorhydrique HCl de 1 M, thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0,1M, empois d'amidon, eau distillée.

II.3. Principe et protocole expérimental

En milieu acide, l'eau en ion hypochlorite subit une transformation complète en présence d'ion iodure I^- selon la réaction : $ClO^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + 2I_2 + H_2O$

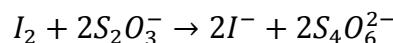
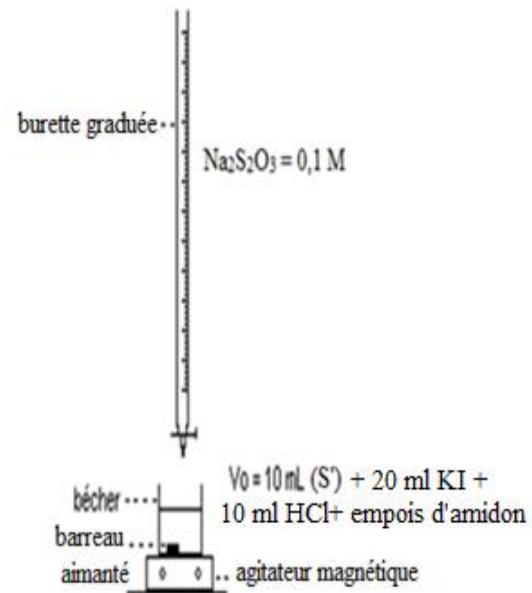
L'ion hypochlorite est réduit en ion chlorure ($E^\circ=1,73$ V) par KI en milieu acide concentré.

Cette réaction est principalement utilisée pour identifier le degré chlorométrique de la solution à étudier au moyen d'une analyse iodométrique.

. **Dilution de la solution eau de Javel (S)** : préparer à partie de la solution commerciale (S) de concentration apportée C, une solution diluée (S') de concentration $C' = C/10$ (c.à.d. transvaser 10 ml de (S) puis ajouter de l'eau distillée pour obtenir 100 mL (utiliser la fiole jaugée)

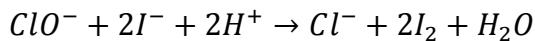
. **Titrage** : Il s'agit d'une détermination indirecte de la quantité d'ion hypochlorite :

- ✓ **Première étape** : Prélever 10 ml de la solution (S') et verser dans un erlenmeyer, ajouter 20 ml de KI (0,1M) puis 10 ml de HCl (1M) bien agiter pour l'homogénéisation du mélange.
- ✓ **Deuxième étape** : titrer le diiode I_2 formé lors de la 1ère étape par une solution de thiosulfate de sodium (0,1M) selon la réaction :



Remarque : il est préférable d'ajouter les gouttes d'empois d'amidon au-delà du point d'équivalence, une fois que la couleur vire au jaune pâle.

Résultats



$$\text{A t=0} \quad n_{(ClO^-)} \quad n_{(I^-)} \quad 0 \quad 0$$

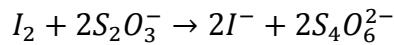
$$\text{A t_f} \quad 0 \quad n_{(I^-)} - 2x \quad n_{(Cl^-)} \quad n_{I_2}$$

Les couples redox mis en jeu: ClO^-/Cl , I_2/I

D'après cette équation on constate que le nombre de moles produits I_2 est égale au nombre de moles ClO^- contenus dans la prise d'essai de 10 ml.

$$n_{I_2}(\text{formé}) = n_{(ClO^-)}(\text{consomé})$$

Le nombre de moles de I_2 est déterminé en titrant la solution (S') avec une solution de thiosulfate de sodium selon l'équation :



$$\text{A l'équivalence : } n_{I_2} = n_{(S_2O_3^{2-})}/2$$

$$n_{I_2} = \frac{C_{(S_2O_3^{2-})} V_{eq}}{2}$$

Calcule du degré chlorométrique :



D'après la réaction de fabrication de l'eau de javel : $n_{Cl_2} = n_{ClO^-}$ avec $n_{ClO^-} = n_{I_2}$

$$\text{Donc on obtient : } n_{Cl_2} = \frac{C_{(S_2O_3^{2-})} V_{eq}}{2} = \frac{c}{10} V_0 \quad \text{où } V_0 = 10 \text{ mL}$$

Le degré chlorométrique est :

$$1\text{mole (Cl}_2\text{)} \longrightarrow 22,4 \text{ L}$$

$$n(Cl_2) \longrightarrow \text{volume (x)}$$

$$\boxed{\%Chl = 22,4 \frac{C_{(S_2O_3^{2-})} V_{eq}(L)}{2}}$$

Rapport : Dosage d'une eau de Javel

Questions

- 1.** Écrire les demi équations d'oxydoréduction correspondantes aux couples : ClO^-/Cl^- , I_2/I^- , et établir l'équation de cette réaction.
- 2.** À quoi est due la coloration brune qui apparaît ?
- 3.** Quels sont les couples mis en jeu lors de la seconde réaction (redox iodométrie)? Établir l'équation de cette réaction.
- 4.** Nommer la verrerie utilisée pour prélever 10 ml d'HCl et 20 ml de KI?
- 5.** Calculer la quantité d'ions hypochlorite initialement présent dans le prélèvement de volume V_0 .
- 6.** Déterminer la concentration molaire de la solution commerciale (S).
- 7.** Calculer le degré chlorométrique de l'eau de Javel commerciale. Commenter le résultat
- 8.** Pourquoi les berlingots d'eau de Javel ont-ils une date limite d'utilisation, peut-on la conserver dans des bouteilles en verre transparent?

Conclusion générale

L'exploitation du titrage colorimétrique a fait l'objet de divers secteurs domestique tels que les produits alimentaire ou détergent et dans le traitement de l'eau. Dans ce contexte, on a analysé quelques produits en conséquence de leur intérêt d'acidité caractéristique, Leur comportement antiseptique des micro-organismes et de blanchiment, ainsi que de leur comportement de calcification. En compte tenu de la nécessité de ces produits, il était indispensable d'indiquer la manière adéquate de les utiliser afin d'éviter les effets néfastes sur la santé.

À partir de ce manuscrit, trois catégories de principes de titrage sont appréciées et récapitulées :

- **Titrage acido-basique** : a permis d'évaluer le degré Dornic de produits laitiers et le degré d'acidité du vinaigre.
- **Titrage oxydo-réduction** : utilisé pour déterminer le degré chlorométrique de l'eau de Javel.
- **Titrage complexométrique**: utile en fait pour révéler le titre hydrotimétrique de l'eau du robinet.

Vu l'intérêt porté aux produits domestiques, en particulier l'eau de Javel; il est impératif d'éviter de mélanger du vinaigre ou des détergents de caractère acide avec de l'eau de Javel en terme d'améliorer son pouvoir nettoyant; car cela peut être à l'origine d'un danger mortel en raison de la régénération du gaz chlorure Cl_2 .