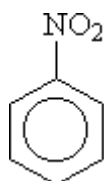
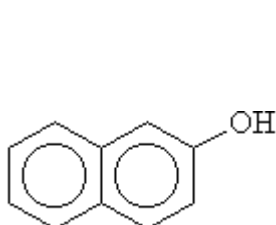


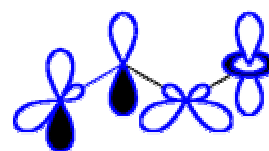
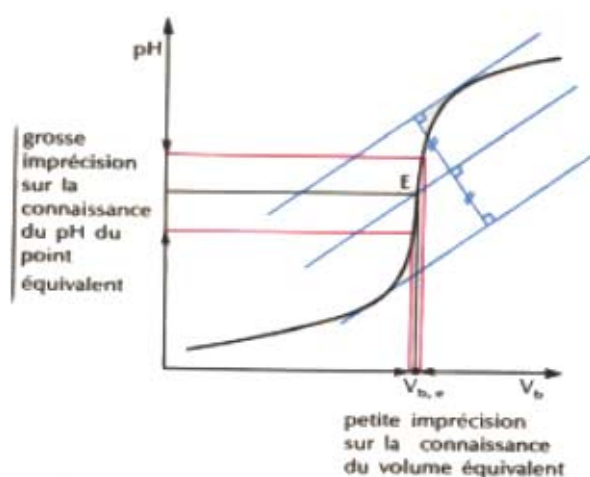
CHIMIE ANALYTIQUE

TRAVAUX PRATIQUES

1^{ère} Année



$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C$$



Marc LEGRAS
mlegras@esitpa.org
Mars 2002

SOMMAIRE

TP n°1.....	5
Dosage d'une solution d'acide fort, préparation d'une solution de base forte, application au dosage du vinaigre.....	5
I. Mesure du titre d'une solution d'acide chlorhydrique à l'aide d'une substance étalon.....	5
Principe	5
Mode opératoire	5
Résultats	6
II. Dosage d'une solution de soude environ N par l'acide chlorhydrique.....	6
Principe	6
Mode opératoire	6
Résultats	6
III. Préparation d'une solution de soude exactement 0,1N par dilution	6
Principe	6
Mode opératoire	7
IV. Vérification de la concentration de la solution de soude par un étalon	7
Principe	7
Mode opératoire	7
Résultats	7
V. Dosage d'un vinaigre par la soude.....	7
Principe	7
Mode opératoire	7
Résultats	8
TP n°2.....	9
Dosage de l'acide phosphorique (H_3PO_4), dosage d'un mélange d'acide phosphorique et de dihydrogénophosphate de potassium, force d'un acide.....	9
I. Etalonnage de la solution de soude NaOH	10
Mode opératoire	10
Résultats	10
II. Dosage de l'acide phosphorique H_3PO_4 par la soude étalonnée.....	10
Mode opératoire	10
Résultats	11
III. Dosage d'un mélange de dihydrogénophosphate KH_2PO_4 de potassium et d'acide phosphorique H_3PO_4	11
Mode opératoire	11
Résultats	11
IV. Force d'un acide et complexation	Erreur ! Signet non défini.
Mode opératoire	Erreur ! Signet non défini.
Résultats	Erreur ! Signet non défini.
TP n°3.....	13
Dosage par oxydoréduction - Potentiomètre	13
Application à la manganimétrie	13
I. Principe de la Manganimétrie	14
Equation d'oxydo réduction	14
Utilisation.....	14
II. Etalonnage de la solution de permanganate environ 0,02 mol/l	14
Principe	14

Mode opératoire	14
Résultats	15
III. Dosage d'une solution inconnue de sulfate ferreux par le permanganate potassium. Tracé d'une courbe potentiométrique.	15
Principe	15
Mode opératoire	15
Résultats	15
IV. Détermination de la teneur en Fer d'un sel cristallisé - Dosage volumétrique à détection visuelle	16
Principe	16
Mode opératoire	16
Résultats	16
V. Dosage en retour du bichromate de potassium	17
Principe	17
Mode opératoire	17
Résultats	17
TP n°4.....	18
Dosage conductimétrique	18
I. Dosage d'une solution de soude par HCl	18
Mode opératoire	18
Résultats	18
II. Dosage d'une solution d'ammoniaque par HCl	19
Mode opératoire	19
Résultats	19
III. Dosage d'une solution de CH ₃ COOH par NaOH.....	19
Mode opératoire	19
Résultats	19
IV. Dosage d'une solution de CH ₃ COOH par l'ammoniaque	19
Mode opératoire	19
Résultats	20
V. Dosage d'une solution de sulfate par un sel de baryum	20
Mode opératoire	20
Résultats	20
TP n°5.....	21
Dosage complexométrique.....	21
Dosage du mélange Calcium et Magnésium.....	21
I. Dosage de la somme Ca ²⁺ et Mg ²⁺	21
Mode opératoire	21
Résultats	21
II. Dosage du calcium en présence de magnésium	21
Mode opératoire	22
Résultats	22
III. Détermination de la dureté totale d'une eau	22
Principe	22
Mode opératoire	22
Résultats	22

TP n°6.....	23
Dosage spectrophotométrique des phénols dans les effluents.....	23
I. Préparation de la gamme étalon.....	23
Mode opératoire	23
Résultats	24
II. Dosage du phénol dans une eau	24
Principe	24
Mode opératoire	24
Résultats	24



TP n°1

Dosage d'une solution d'acide fort, préparation d'une solution de base forte, application au dosage du vinaigre et du Coca-Cola®.

Préambule : Vérifier le matériel mis à votre disposition.

- 2 ou 3 balances de précision (avec pinceau pour le nettoyage après utilisation)
Coût par balance : (16 KF – 2435€)
- 1 Burette de 25mL de classe A (250 F – 38€)
- 2 Becher verre 50mL (8,5F – 1,3€)
- 1 Pipette deux traits 20mL (36F – 5,5€)
- 1 Pipette deux traits 10mL (24F – 3,65€)
- 1 Fiole jaugée de 250mL (72F – 11€)
- 1 Fiole jaugée de 100mL
- 1 Erlenmeyer de 150mL
- 1 Becher plastique
- 1 Coupelle plastique
- 1 Pissette d'eau pure attitrée (14,6F – 2,22€)
- 1 bonbonne d'eau Milli-Ro®,
- 1 rouleau de papier essuie tout,
- Dessiccateur en verre borosilicaté (777F – 118€)
- Agitateur et barreau magnétique
- Carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3) sous dessiccateur
- Hydrogénophthalate de potassium sous dessiccateur
- Acide chlorhydrique 0,6N, Soude 1N en flacon
- Hélianthe, Phénol phtaléine

I. Mesure du titre d'une solution d'acide chlorhydrique à l'aide d'une substance étalon

Principe

La solution d'acide (HCl) a été préparée par dilution approximative de la solution commerciale (12N environ). La substance étalon qui a été choisie, que l'on pèsera exactement, est le carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3). Il répond aux conditions de choix des produits de base servant d'étalon.

A faire et à préparer avant la séance:

Ecrire l'équation de la réaction.

Quelle quantité de Na_2CO_3 doit-on peser environ exactement pour être dosée par environ 10mL de la solution d'HCl environ 0,6N? Expliquer votre calcul.

Mode opératoire

- Rincer la burette avec la solution d'acide chlorhydrique contenue dans un bécher de 50mL,
- Remplir la burette d'acide chlorhydrique et faire le zéro (utiliser le bêcher plastique en guise de « poubelle »),
- Peser environ précisément la masse de carbonate de sodium calculée plus haut,

- Dissoudre entièrement la pesée dans le moins d'eau Milli-Ro[®] possible dans un erlenmeyer de 150mL,
- Ajouter deux gouttes d'indicateur (Hélianthine) et le barreau magnétique,
- Agiter sur l'agitateur magnétique (*douceur*: éviter la projection de gouttes sur la paroi de l'erien, cette partie de la solution ne sera pas dosée),
- Titrer avec l'acide chlorhydrique de 0,5 en 0,5mL puis de 0,2 en 0,2mL lorsque le virage approche,
- Rincer la verrerie utilisée à l'eau Milli-Ro[®] (erlenmeyer, Becher)
- Dans la limite du temps disponible, recommencer une fois l'opération (Demander au Professeur). Se limiter à deux essais s'ils sont cohérents après calculs.

Résultats

- En vous basant sur les calculs précédents, définir le titre exact de la solution d'HCl
- Déterminer l'incertitude
- Ecrire le résultat correctement

II. Dosage d'une solution de soude environ N par l'acide chlorhydrique

Principe

C'est la neutralisation d'un acide fort par une base forte. L'hélianthine peut être utilisée, mais la phénol phtaléine est préférable, une goutte de la solution titrante fait passer le pH de 4 à 10.

Mode opératoire

- Rincer la burette à l'eau Milli-Ro[®] abondamment,
- Rincer la burette avec la solution de soude contenue dans un bêcher de 50mL, puis la remplir une nouvelle fois, enfin faire le zéro avec votre becher « poubelle »,
- Prélever dans un becher de 50mL, 10mL d'HCl à la pipette à deux traits,
- Les dissoudre jusqu'à 100mL dans l'erienmeyer de 150mL avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Ajouter deux gouttes d'indicateur (phénol phtaléine),
- Titrer de 0,5 en 0,5mL puis de 0,25 en 0,25mL lorsque le virage approche,
- Recommencer une fois l'opération.

Résultats

- Définir le titre exact de la solution de soude
- Déterminer les incertitudes
- Ecrire correctement le résultat

III. Préparation d'une solution de soude exactement 0,1N par dilution

Principe

Calculer le volume de solution de soude précédemment dosée et le volume d'eau nécessaire pour préparer 250mL de solution exactement 0,1M.

Mode opératoire

- Rincer la fiole jaugée de 250mL avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Mesurer le volume de soude à la burette et l'introduire dans la fiole jaugée,
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Homogénéiser,
- Déterminer l'incertitude sur la concentration de votre soude

IV. Vérification de la concentration de la solution de soude par un étalon

Principe

Même principe que pour le dosage de l'HCl par le carbonate de sodium, ici on utilise un autre étalon primaire l'hydrogénophthalate de potassium ($C_8H_5O_4K$).

Mode opératoire

- Rincer la burette avec de l'eau Milli-Ro[®] puis avec la solution de soude nouvellement préparée,
- Remplir la burette de soude faire le zéro,
- Peser environ précisément 0,4g d'hydrogénophthalate de potassium,
- Diluer dans environ 50mL d'eau Milli-Ro[®] dans l'erlenmeyer de 150mL,
- Ajouter deux à trois gouttes d'indicateur (phénol phtaléine),
- Agiter,
- Titrer avec la soude, préalablement préparée issue de la fiole, de 0,5 en 0,5mL puis de 0,2 en 0,2mL lorsque le virage approche,
- Recommencer une fois l'opération

Résultats

- Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu,
- Remplir le tableau des résultats,
- Calculer la molarité de la solution de soude avec les incertitudes.

V. Dosage d'un vinaigre par la soude

Principe

L'acide responsable de l'acidité du vinaigre est principalement l'acide acétique: CH_3COOH .

Mode opératoire

- Prélever à la pipette 10mL de vinaigre commercial dans un bêcher de 50mL,
- Les introduire dans une fiole de 100mL préalablement rincée à l'eau Milli-Ro[®],
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Homogénéiser,
- On effectuera les dosages avec cette solution diluée,
- Remplir la burette de soude étalonnée,
- Prélever à la pipette dans un bêcher 20mL de vinaigre dilué,
- Les introduire dans l'erlenmeyer de 150mL et diluer à 100mL avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Ajouter deux à trois gouttes d'indicateur (phénol phtaléine),

- Agiter,
- Titrer avec la soude préalablement étalonnée,
- Recommencer une fois l'opération

Résultats

- Equation mise en jeu,
- Tableau des résultats,
- Calculer la molarité et la normalité du vinaigre commercial et l'incertitude,
- Le même vinaigre a été dosé par tous les étudiants du groupe. On peut donc faire une étude statistique de ces résultats,
- Relever toutes les valeurs affichées pour la normalité du vinaigre commercial,
- Calculer la normalité moyenne, l'écart type. L'écart type moyen et l'intervalle de confiance pour une probabilité de 95%,
- Comparer avec le calcul d'erreur. L'incertitude calculée est-elle la limite supérieure de l'erreur entachant le résultat? Commentez.

V. Dosage d'un Coca-Cola[®] par la soude

Principe

L'acide responsable de l'acidité du Coca-Cola est principalement l'acide phosphorique:
 H_3PO_4 .

Mode opératoire

- Prélever à la pipette dans un bêcher de 50mL, 10mL de Coca-Cola[®] commercial,
- Les introduire dans l'erlenmeyer de 150mL et diluer à 100mL avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Ajouter un jet d'indicateur (phénol phtaléine),
- Agiter, homogénéiser,
- Remplir la burette de soude préalablement étalonnée,
- Titrer avec la soude,
- Recommencer une fois l'opération.

Résultats

- Equation mise en jeu,
- Calculer la molarité et la normalité du Coca-Cola[®] commercial et l'incertitude,
- Déterminer de façon approximative le pH du Coca-Cola[®] commercial.

TP n°2 - Les acides dans les boissons.

Dosage de l'acide phosphorique (H_3PO_4), dosage d'un mélange d'acide phosphorique et de dihydrogénophosphate de potassium.

Préambule : Vérifier le matériel mis à la disposition du binôme.

- 2 ou 3 balances de précision (avec pinceau pour le nettoyage après utilisation)
Coût par balance : (16 KF – 2435€),
- 1 pH-mètre avec électrode combinée (10 KF – 1524€),
- 1 Burette de 25mL de classe A (250 F – 38€),
- 1 Bécher verre 50mL (8,5F – 1,3€),
- 1 Becher verre 250mL,
- 1 Becher verre 500mL,
- 1 Pipette deux traits 10mL (24F – 3,65€),
- 1 Fiole jaugée de 250mL (72F – 11€),
- 1 Erlenmeyer de 150mL,
- 2 Becher plastique,
- 1 Coupelle plastique,
- 1 Pissette d'eau pure attitrée (14,6F – 2,22€),
- 1 bonbonne d'eau Milli-Ro[®],
- 1 rouleau de papier essuie tout,
- Dessiccateur en verre borosilicaté (777F – 118€),
- Agitateur et barreau magnétique,
- Hydrogénophthalate de potassium sous dessiccateur,
- Solution de soude inconnue en flacon,
- Solution d' H_3PO_4 inconnue en flacon,
- Solution de mélange de KH_2PO_4 et d' H_3PO_4 inconnue en flacon,
- Borax, KCl et Mannitol près de la balance.



L'acide phosphorique H_3PO_4 est un germicide bactériostatique (code E338) contenu dans le Coca-Cola. De nombreux acides carboxyliques (lactique, citrique, tartrique, succinique, malique, etc.) sont présents dans le vin. Dans le lait mal conservé, le lactose est oxydé progressivement en acide lactique par des bactéries. Les boissons gazeuses contiennent du gaz carbonique dissous.

Le Coca-Cola¹ contient en fait plusieurs acides : gaz carbonique dissous ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) et l'acide phosphorique H_3PO_4 . (Le Coca "light" contient aussi de l'acide citrique).

L'acide phosphorique est un triacide; seules les deux premières sont visibles au cours du dosage et seront dosées successivement.

Les pK_a de l'acide phosphorique H_3PO_4 sont respectivement : 2,1 ; 7,2 et 12.

On précisera les couples acide-base correspondant, les domaines de prédominance des différentes espèces chimiques correspondantes, les réactions successives correspondant au dosage par la soude.

¹ Le Coca-Cola fut fabriqué la première fois à Atlanta en 1886. Il résulte, par erreur, d'un mélange d'eau gazeuse et d'un "sirop", sensé guérir de tous les maux, inventé par un pharmacien, John Pimberton. La Coca-Cola Company a été fondée en 1892 : joli succès !

I. Etalonnage de la solution de soude NaOH

Principe

Utilisation de la pH-métrie pour l'étalonnage de la solution de soude. Cette solution est utilisée tout au long du TP, il s'agit d'être précis et soigné.

Mode opératoire

- Peser, dans une coupelle en plastique, environ précisément entre 0,2g et 0,3g d'hydrogénophthalate de potassium (HKA),
- Placer le dans un bêcher de 250 cm³, et dissoudre dans environ 100 cm³ d'eau Milli-Ro[®],
- Plonger les électrodes dans la solution, agiter, mesurer le pH initial,
- Rincer la burette avec la solution de soude, verser à l'aide du bêcher de 50 cm³,
- Remplir la burette de soude, faire le zéro,
- Doser la soude en la versant de 0,5 en 0,5 cm³ dans le bêcher de 250 cm³,
- Mesurer le pH après chaque addition, le noter dans un tableau, calculer dpH/dV pour chaque valeur,
- Quand le pH commence à varier sensiblement (dpH/dV devient grand), réduire l'addition de soude à 0,25 par 0,25 cm³,
- Recommencer une nouvelle fois le dosage en affinant à l'approche de l'équivalence,
- Après le dosage remettre les électrodes dans l'eau Milli-Ro[®].

Résultats

- Tracer la courbe pH=(volume de soude ajouté) pendant le dosage,
- Ecrire la réaction du dosage,
- Expliquer pourquoi l'HKA est utiliser comme étalon,
- Déterminer sur la courbe le point équivalent et le volume de soude correspondant,
- Calculer la molarité de la soude (qui sera utilisée dans les dosages suivants),
- Calculer l'erreur sur le titre ainsi obtenu,
- Ecrire le résultat,
- Comparer les valeurs théoriques du pH initial, du pH à l'équivalence avec les valeurs mesurées (l'acide phosphorique est un acide faible).

II. Dosage de l'acide phosphorique H₃PO₄ par la soude étalonnée

Mode opératoire

- Prélever dans un bêcher de 50 cm³, à la pipette à deux traits, 10 cm³ de H₃PO₄ inconnu,
- Les introduire dans un bêcher de 250 cm³,
- Compléter à 100 cm³ avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Plonger les électrodes, agiter,
- Mesurer le pH initial,
- Remplir la burette de soude étalonnée, faire le zéro,
- Verser la soude par fraction de 0,25 cm³,
- Noter le pH après chaque addition,
- Recommencer une nouvelle fois le dosage,
- Après le dosage remettre les électrodes dans l'eau Milli-Ro[®].

Résultats

- Construire la courbe $\text{pH}=\text{f}(\text{v})$, assurez-vous que vous avez ajouté un volume de soude suffisant pour avoir dépassé la salification de la troisième acidité,
- Ecrire les réactions du dosage,
- Pourquoi la troisième acidité est-elle "invisible" ?
-
- Déterminer le volume de soude versé aux deux premiers points d'équivalence,
- Calculer la molarité de l'acide phosphorique (préciser votre mode de calcul, premier saut, second saut, moyenne),
- Calculer l'erreur sur le résultat,
- Déterminer sur la courbe les valeurs de $\text{pK}_{\text{a}1}$ et $\text{pK}_{\text{a}2}$,
- Vérifier aussi que, pour la première équivalence, on a : $\text{pH} = 1/2(\text{pK}_{\text{a}1} + \text{pK}_{\text{a}2})$.
- Comparer les pK avec les valeurs de la littérature (à 25°C) observez-vous une différence ? Justifier,
- A l'aide du tableau des indicateurs acido-basiques, proposez deux indicateurs qui permettraient de déceler visuellement les deux virages successifs du dosage,
- Calcul des pH théoriques.

III. Dosage d'un mélange de dihydrogénophosphate KH_2PO_4 de potassium et d'acide phosphorique H_3PO_4

Mode opératoire

- Prélever dans un bêcher de 50 cm^3 , à la pipette à deux traits, 10 cm^3 de mélange inconnu,
- Les introduire dans un bêcher de 250 cm^3 ,
- Compléter à 100 cm^3 avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Plonger les électrodes, agiter,
- Mesurer le pH initial,
- Remplir la burette de soude étalonnée, faire le zéro,
- Verser la soude par fraction de 0,25 cm^3 ,
- Noter le pH après chaque addition,
- Recommencer une nouvelle fois le dosage.

Résultats

- Tracer la courbe $\text{pH}=\text{f}(\text{v})$,
- Ecrire les réactions du dosage,
- En exploitant la courbe $\text{pH}=\text{f}(\text{v})$ obtenue,
- Calculer la molarité de la solution en acide phosphorique et en dihydrogénophosphate de potassium,
- Calculer l'incertitude sur les résultats obtenus,
- Exprimer les résultats,
- Calcul des pH théoriques.

Dosages du Coca-Cola brut et du Coca-Cola décarboniqué

a) A partir des valeurs des pK_a des acides présents dans le Coca-Cola brut indiquer sur un axe les espèces prédominantes selon la valeur du pH . (pK_a du gaz carbonique dissous ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) : 6,5 ; 10,3)

En déduire, pour le dosage du Coca-Cola brut, les espèces acides successivement dosées. Quels dosages successifs peut on distinguer (la distinction est acceptable à partir d'un écart de deux unités sur la valeur du pKa) ?

b) *Exploiter et comparer* les courbes de dosage obtenues : solution d'acide phosphorique, Coca-Cola brut, Coca-Cola décarboniqué. Expliquer les différences observées.

c) *Calculer, par plusieurs méthodes*, la concentration de l'acide phosphorique dans le Coca-Cola.

d) *Discussion* : quelle est la méthode de calcul la plus fiable (la décarbonation n'a pas forcément un très bon rendement).

e) *Déduire* la concentration massique de l'acide phosphorique dans le Coca-Cola. La législation impose une teneur maximum de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$: conclusion ?

<u>Matériel disponible :</u>	<u>Données :</u>
Pipettes graduées et jaugées de 5, 10, 20 mL	pKa de l'acide phosphorique H_3PO_4 :
Erlenmeyers et bechers de 100, 150, 250 mL	$\text{pKa}_1 = 2,1$; $\text{pKa}_2 = 7,2$; $\text{pKa}_3 = 12,4$
Fioles jaugées de 100, 250, 1000 mL	pKa du gaz carbonique dissous (CO_2 , H_2O) :
Eprouvettes graduées de 10, 50 et 150 mL	$\text{pKa}'_1 = 6,5$; $\text{pKa}'_2 = 10,3$
Burette de 25 mL	masse molaire de H_3PO_4 : $M = 98 \text{ g mol}^{-1}$
Propipette, lunettes , gants	masse molaire de NaOH : $M = 40 \text{ g mol}^{-1}$
Phmètre ; Agitateur magnétique	législation : maximum autorisé de la teneur en
Montage de chauffage à reflux :	acide phosphorique = $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.
Balance : précision 0,01 g	
Hydroxyde de sodium solide ; solutions tampons	

TP n°3

Dosage par oxydoréduction - Potentiomètre Application à la manganimétrie

Préambule : Vérifier le matériel mis à la disposition du binôme.

- 2 ou 3 balances de précision (avec pinceau pour le nettoyage après utilisation)
Coût par balance : (16 KF – 2435€),
- 1 pH-mètre avec électrode RedOx (10 KF – 1524€),
- 1 Burette de 25mL de classe A (250 F – 38€),
- 2 Becher verre 50mL (8,5F – 1,3€),
- 1 Becher verre 250mL,
- 1 Pipette deux traits 10mL (24F – 3,65€),
- 1 Pipette deux traits 20mL,
- 1 Erlenmeyer de 150mL,
- 2 Becher plastique,
- 1 Coupelle plastique,
- 1 Pissette d'eau pure attitrée (14,6F – 2,22€),
- 1 bonbonne d'eau Milli-Ro[®],
- 1 rouleau de papier essuie tout,
- Dessiccateur en verre borosilicaté (777F – 118€),
- Agitateur et barreau magnétique,
- Solution de KMnO_4 inconnue en flacon,
- Solution de Fe^{2+} inconnue en flacon,
- Solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ inconnue en flacon,
- Oxalate de sodium,
- 1 distributeur de H_2SO_4 au 1/2,
- 1 distributeur de H_3PO_4 conc.,
- 1 bain chauffant,
- 3 feuilles de papier millimétré.

Au cours, d'une réaction chimique d'oxydoréduction la mesure du potentiel de l'électrode indicatrice ($E_{\text{Pt}}/E_{\text{ref}}$) permet de suivre l'évolution des concentrations des espèces au cours du titrage et de détecter le point équivalent.

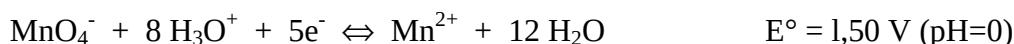
Remarque: Dans la majorité des cas, l'électrode indicatrice de Pt et l'électrode de référence sont rassemblées dans un corps unique, elles forment une "électrode combinée" plus aisée à utiliser.

I. Principe de la Manganimétrie

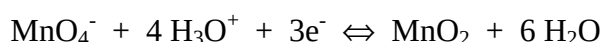
Equation d'oxydo-réduction

L'ion permanganate utilisé sous forme de solution de permanganate de potassium (KMnO_4) est un oxydant puissant en milieu acide, il permet le dosage de nombreux réducteurs.

- En milieu acide le couple redox est le suivant



- En milieu moins acide l'ion MnO_4^- est réduit en MnO_2 (précipité brun) selon



MnO_4^- présente alors un caractère moins oxydant. On veillera donc à toujours utiliser le permanganate en milieu fortement acide.

Utilisation

Le pouvoir oxydant du permanganate en fait un réactif très généralement utilisé dans les réactions d'oxydation. Le permanganate est en effet peu coûteux et il joue lui même le rôle d'indicateur coloré de fin de réaction.

On ne peut préparer directement de solution étalon de permanganate par pesée, KMnO_4 est difficile à obtenir parfaitement pur et les solutions sont sensibles à la lumière et aux matières organiques.

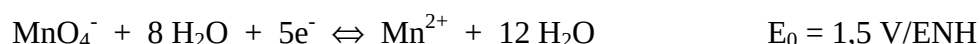
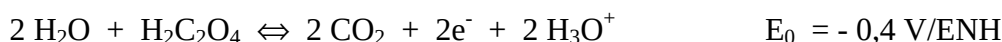
Il est donc nécessaire d'étalonner KMnO_4 avant usage par un étalon primaire.

II. Etalonnage de la solution de permanganate environ 0,02 mol/l

Principe

De nombreuses substances permettent l'étalonnage du permanganate (Anhydride Arsénieux, oxalate de sodium, sel de Mohr, acide oxalique), nous avons choisi d'utiliser l'oxalate de sodium $(\text{COONa})_2$ ($M = 134 \text{ g/mol}$) qui peut être obtenu aisément anhydre avec un degré de pureté de 99,9 % (séchage pendant deux heures à l'étuve à 105-110°C puis conservation en dessiccateur).

En milieu acide, le permanganate oxyde quantitativement l'acide oxalique.



Mode opératoire

- Peser dans une coupelle plastique, exactement environ, 0,15g d'oxalate de sodium
- Transvaser quantitativement dans un bêcher de 250cm³ ajouter environ 100cm³ d'eau Milli-Ro[®] et 6 cm³ de H_2SO_4 au 1/2 (**DANGEREUX**).

- Agiter, avec barreau magnétique, jusqu'à dissolution complète de l'oxalate.
- Titrer par le permanganate après avoir rincé la burette.
- Ajouter le permanganate par petites quantités au début car la réaction est lente, chauffer à 50°C - 60°C. Mn^{2+} formé catalyse ensuite la réaction.
- Le point équivalent correspond à une coloration rose de KMnO_4 persistante pendant 30sec.).

Résultats

- Equation chimique du dosage,
- Tableau des résultats expérimentaux,
- Calculer le titre du permanganate, évaluer l'incertitude sur le résultat,
- Conserver le titre du permanganate qui vous servira dans les **dosages suivants**.

III. Dosage d'une solution inconnue de sulfate ferreux par le permanganate potassium. Tracé d'une courbe potentiométrique.

Principe

Dosage du Fe^{2+} par MnO_4^-

On mesure la f.e.m. de la pile ainsi formée entre la solution de fer et l'électrode indicatrice et l'électrode de référence. Dans la réalité, on utilise une électrode combinée (électrode de Pt combinée avec une électrode de référence) et l'on suit donc l'évolution du potentiel de l'électrode de platine par rapport à l'électrode de référence au cours du titrage.

Mode opératoire

IMPORTANT:

Ne placer le millivoltmètre sur mesure que lorsque l'électrode plonge dans la solution.

L'électrode de platine combinée est très fragile.

Pour que l'électrode mesure un potentiel représentatif de la solution celle-ci doit être homogène donc convenablement agitée.

- Dans un Becher de 250 cm^3 , placer 10 cm^3 de solution de sel de fer (Fe^{2+}) inconnue à doser,
- Diluer à environ 100 cm^3 avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Ajouter 4 cm^3 d' H_2SO_4 au 1/2,
- Rincer l'électrode par un jet de pissette et la plonger dans la solution,
- Allumer le millivoltmètre et placer le sur mesure,
- Mesurer la ddp avant ajout de KMnO_4 ,
- Ajouter le permanganate 0,5 par 0,5 cm^3 , noter la valeur de la ddp après chaque ajout, lorsque la ddp commence à varier rapidement diminuer le volume d'ajout à 0,1 cm^3 ,
- Dépasser le point équivalent d'environ 5 cm^3 ,
- Répéter la mesure une fois,
- Après l'expérience rincer l'électrode, la replonger dans l'eau et éteindre le millivoltmètre.

Résultats

- Construire simultanément la courbe $E_{\text{Pt}}/E_{\text{ref}}$ (la ddp mesurée) en fonction du volume de KMnO_4 ajouté,
- Abscisse 1 cm pour 1 cm^3

- Ordonnée entre 300 et 1200 mV - 50 mV pour 1 cm,
- Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction,
- Déterminer l'abscisse au point équivalent V_{eq} , en déduire la concentration de la solution de Fe^{2+} inconnue, évaluez l'incertitude,
- Donnez l'expression du potentiel de l'électrode avant l'équivalence,
- Donnez l'expression du potentiel de l'électrode après l'équivalence,
- Pouvez vous en déduire la valeur du potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} sachant que l'électrode de référence utilisée (une électrode $Ag/AgCl/KCl$ saturé) possède un potentiel de 0,222 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène.

$$E_{ref\ Ag/AgCl} = 0,222\ V/ENH$$

IV. Détermination de la teneur en Fer d'un sel cristallisé - Dosage volumétrique à détection visuelle

Principe

Le même que le dosage précédent oxydation du Fe^{2+} par MnO_4^-

Mode opératoire

Conditions: Milieu acide fort, température ambiante, détection du point équivalent par apparition de la coloration rose qui marque la fin de la réaction (Détection visuelle). On ajoutera éventuellement de l'acide phosphorique pour stabiliser les ions Fe^{3+} .

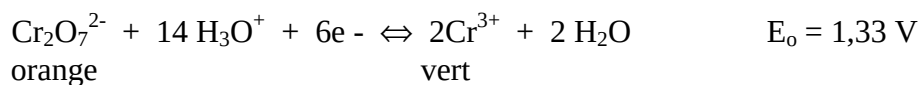
- Placer dans un erlen environ 100 cm³ d'eau Milli-Ro[®],
- Ajouter 2 cm³ de H_2SO_4 concentré et 2 cm³ de H_3PO_4 concentré,
- Peser avec précision une prise d'essai du sel inconnu comprise entre 0,4 et 0,6 g,
- Introduire (quantitativement) la prise d'essai dans l'erlen,
- Agiter jusqu'à solubilité complète,
- Titrer par le permanganate étalonné en (1) jusqu'à la première goutte en excès qui colore en rose la solution,
- Recommencer le dosage en suivant le potentiel du titrage, avec le potentiomètre.

Résultats

- Tableau des résultats (pesées et volumes),
- Déterminer le point équivalent par les deux techniques,
- Exprimer le résultat en pourcentage (en masse) de fer (ferreux) dans le sel cristallisé
Masse atomique du fer = 55,85 g/mol),
- L'incertitude absolue sur la pesée prise égale à 10⁻³ g (le transfert coupelle-erlen entraîne une erreur importante).

V. Dosage en retour du bichromate de potassium

L'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un oxydant puissant le couple redox s'écrit:



Principe

Le dosage en retour:

Le dosage de l'oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se fera par le MnO_4^- étalonné précédemment avec l'aide de la solution de Fe^{2+} de titre connu.

A un volume connu de solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, on ajoutera un excès de solution de Fe^{2+} de titre connu, le Fe^{2+} restant sera dosé par le permanganate étalonné.

Le schéma de principe du dosage en retour se présente donc de la manière suivante

Réducteur	Fe^{2+}	Titre connu, volume connu
Oxydants	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Titre inconnu, volume connu
	MnO_4^-	Titre connu, volume mesuré

Mode opératoire

Opérer en milieu acide fort H_2SO_4 , à température ambiante, détection du point d'équivalence la première goutte de MnO_4^- en excès amènera la teinte rose qui se superposera à la couleur verte des ions Cr^{3+} (conserver éventuellement le premier essai comme référence de couleur),

- Suivre les dosages avec l'électrode RedOx et le potentiomètre,
- Doser avec MnO_4^- de titre connu: compléter la burette et faire le zéro,
- Dans un bêcher 250 cm^3 ,
- Verser 40 cm^3 avec précision de Fe^{2+} ,
- Diluer à 100 cm^3 environ,
- Ajouter 6 cm^3 de H_2SO_4 concentré,
- Introduire 20 cm^3 avec précision de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,
- Titrer avec MnO_4^- jusqu'à la première goutte en excès qui entraîne le passage de la couleur verte à la couleur gris rose.

Résultats

- Ecrire les réactions qui interviennent dans le dosage,
- Tableau des résultats (titres et volumes des solutions utilisées),
- Etablir l'expression littérale donnant la molarité du bichromate en fonction des volumes et des molarités des solutions intervenant dans le dosage $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- et Fe^{2+} ,
- Exprimer le résultat du titre de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (molarité et normalité),
- Calculer l'incertitude sur le résultat en utilisant l'expression littérale de la molarité du $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

TP n°4

Dosage conductimétrique

Préambule : Vérifier le matériel mis à la disposition du binôme.

- 1 conductimètre avec cellule conductimétrique (14 KF – 1524€),
- 1 Burette de 25mL de classe A (250 F – 38€),
- 1 Becher verre 50mL (8,5F – 1,3€),
- 1 Becher verre 250mL,
- 2 Becher plastique 150mL,
- 1 Pipette deux traits 100mL,
- 1 Pipette deux traits 20mL,
- 1 Pissette d'eau pure attitrée (14,6F – 2,22€),
- 1 bonbonne d'eau Milli-Ro[®],
- 1 rouleau de papier essuie tout,
- Agitateur et barreau magnétique,
- Solution de NaOH environ 0,2 M en flacon,
- Solution de sulfate d'ammonium inconnue en flacon,
- Solution de NH₃ inconnue environ 0,1M en flacon,
- Solution de CH₃COOH inconnue environ 0,01M en flacon,
- Solution d'HCl exactement 0,01M,
- 1 distributeur de solution aqueuse d'éthanol à 50%,
- 1 distributeur de chlorure de baryum à 1M,
- 4 feuilles de papier millimétré.

I. Dosage d'une solution de soude par HCl

Mode opératoire

- Prélever dans un Becher de 150 mL, à la pipette, 100 cm³ de solution d'HCl 0,01M,
- Les introduire dans un Becher de 250 mL,
- Plonger la cellule conductimétrique, agiter,
- Mesurer la conductivité initiale une fois la valeur stabilisée,
- Remplir la burette de soude environ 0,2M, faire le zéro,
- Verser la soude par fraction de 0,5 cm³,
- Noter la conductivité, à chaque ajout, en s'assurant de la stabilité de la mesure,
- Recommencer une seconde fois le dosage.

Résultats

- Tracer les courbes conductivité en fonction du volume de base,
- Déterminer les volumes de base versés au point d'équivalent et en déduire la concentration molaire de la solution dosée. (Evaluer graphiquement l'incertitude),
- Donner l'équation de la réaction de dosage,
- Justifier la pente des différentes parties de la courbe.

II. Dosage d'une solution d'ammoniaque par HCl

Mode opératoire

- Prélever dans un becher de 150 cm³, à la pipette, 100 cm³ de solution d'HCl 0,01M,
- Les introduire dans un becher de 250 cm³,
- Plonger la cellule conductimétrique, agiter,
- Mesurer la conductivité initiale,
- Remplir la burette d'ammoniaque environ 0,1M, faire le zéro,
- Verser l'ammoniaque par fraction de 0,5 cm³,
- Noter la conductivité à chaque ajout en prenant soin à la stabilité de la mesure,
- Recommencer une seconde fois le dosage.

Résultats

- Tracer les courbes conductivité en fonction du volume de base,
- Déterminer les volumes de base versés au point d'équivalent et en déduire la concentration molaire de la solution dosée. (Evaluer graphiquement l'incertitude),
- Donner l'équation de la réaction de dosage,
- Justifier la pente des différentes parties de la courbe.

III. Dosage d'une solution de CH₃COOH par NaOH

Mode opératoire

- Prélever dans un becher de 150 cm³, à la pipette, 100 cm³ de solution de CH₃COOH,
- Les introduire dans un becher de 250 cm³,
- Plonger la cellule conductimétrique, agiter,
- Mesurer la conductivité initiale,
- Remplir la burette de soude préalablement étalonnée, faire le zéro,
- Verser la soude par fraction de 0,5 cm³,
- Noter la conductivité à chaque ajout en prenant soin à la stabilité de la mesure,
- Recommencer une seconde fois le dosage.

Résultats

- Tracer les courbes conductivité en fonction du volume de base,
- Déterminer les volumes de base versés au point d'équivalent et en déduire la concentration molaire de la solution dosée. (Evaluer graphiquement l'incertitude),
- Donner l'équation de la réaction de dosage,
- Justifier la pente des différentes parties de la courbe.

IV. Dosage d'une solution de CH₃COOH par l'ammoniaque

Mode opératoire

- Prélever dans un bêcher de 150 cm³, à la pipette, 100 cm³ de solution de CH₃COOH,
- Les introduire dans un bêcher de 250 cm³,
- Plonger la cellule conductimétrique, agiter,
- Mesurer la conductivité initiale,
- Remplir la burette d'ammoniaque préalablement étalonnés, faire le zéro,

- Verser l'ammoniaque par fraction de $0,5 \text{ cm}^3$,
- Noter la conductivité à chaque ajout en prenant soin à la stabilité de la mesure,
- Recommencer une seconde fois le dosage.

Résultats

- Tracer les courbes conductivité en fonction du volume de base,
- Déterminer les volumes de base versés au point d'équivalent et en déduire la concentration molaire de la solution dosée. (Evaluer graphiquement l'incertitude),
- Donner l'équation de la réaction de dosage,
- Justifier la pente des différentes parties de la courbe.

V. Dosage d'une solution de sulfate par un sel de baryum

Le dosage est mené en milieu hydroalcoolique pour diminuer la solubilité de BaSO_4 .

Mode opératoire

- Prélever dans un bêcher de 50 cm^3 , à la pipette, 20 cm^3 de solution de sulfate d'ammonium,
- Les introduire dans un bêcher de 250 cm^3 ,
- Ajouter environ 120 cm^3 de solution aqueuse d'éthanol à 50%,
- Plonger la cellule conductimétrique, agiter,
- Mesurer la conductivité initiale,
- Remplir la burette avec la solution de chlorure ou d'acétate de baryum 1M, faire le zéro,
- Verser par incréments de $0,2 \text{ cm}^3$,
- Noter la conductivité à chaque ajout en prenant soin à la stabilité de la mesure,
- Recommencer une seconde fois le dosage.

Résultats

- Tracer les courbes conductivité en fonction du volume de base,
- Déterminer les volumes de sel versés au point d'équivalent et en déduire la concentration molaire de la solution dosée. (Evaluer graphiquement l'incertitude),
- Donner l'équation de la réaction de dosage,
- Justifier la pente des différentes parties de la courbe.

TP n°5

Dosage complexométrique Dosage du mélange Calcium et Magnésium

Préambule : Vérifier le matériel mis à la disposition du binôme.

- 1 Burette de 25mL de classe A (250 F – 38€),
- 1 Becher verre 50mL (8,5F – 1,3€),
- 2 Becher verre 150mL,
- 2 Becher plastique 50mL,
- 1 Pipette deux traits 100mL,
- 1 Pipette deux traits 10mL,
- 1 Pissette d'eau pure attitrée (14,6F – 2,22€),
- 1 bonbonne d'eau Milli-Ro[®],
- 1 rouleau de papier essuie tout,
- Agitateur et barreau magnétique,
- Solution de Mg-EDTA 0,05M en flacon,
- Solution d'EDTA 10⁻²M en flacon,
- Solution de mélange inconnu en flacon,
- Solution d'eau à analyser,
- 1 flacon de Noir Eriochrome T,
- 1 flacon de Calcon,
- 1 distributeur de tampon ammoniacal pH=10,
- 4 feuilles de papier millimétré.

I. Dosage de la somme Ca^{2+} et Mg^{2+}

Mode opératoire

- Prélever dans un Becher de 50 mL, à la pipette, 10 mL de solution inconnue,
- Les introduire dans un b cher de 150 mL,
- Ajouter 5mL de tampon pH=10,
- Ajouter 1 à 2 gouttes de noir Eriochrome T,
- Diluer à 100mL avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Remplir la burette d'EDTA, faire le zéro,
- Verser l'EDTA par fraction de 0,5mL puis 0,2mL jusqu'au virage du rouge vineux au bleu net,
- Recommencer une seconde fois le dosage.

Résultats

- Déterminer la concentration en cation.

II. Dosage du calcium en présence de magnésium

Dosage direct par l'EDTA en présence de Calcon, à pH=12,5

Mode opératoire

- Prélever dans un bêcher de 50mL, à la pipette, 10mL de solution inconnue,
- Les introduire dans un bêcher de 150mL,
- Diluer à 50mL environ avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Ajouter 5mL de diéthylamine,
- Attendre 5 min,
- Opérer lentement en présence de 1 à 2 gouttes de Calcon,
- Remplir la burette d'EDTA, faire le zéro,
- Verser l'EDTA par fraction de 0,5mL puis 0,2mL,
- Recommencer une seconde fois le dosage.

Résultats

- Concentration molaire totale en Ca + Mg
- Concentration massique en Ca et Mg.
- Incertitude (*Attention*: la concentration en magnésium est déterminée par différence),

III. Détermination de la dureté totale d'une eau

Principe

L'EDTA complexe quantitativement le calcium Ca^{2+} et le magnésium Mg^{2+} à pH 9,5-10

Mode opératoire

- Prélever dans un bêcher de 150mL, à la pipette, 100 mL d'eau à analyser,
- Les introduire dans un bêcher de 150mL,
- Ajouter 5mL de tampon ammoniacal (pH 9,5-10),
- Ajouter 1mL de solution 0,05M de complexe Mg-EDTA,
- Ajouter quelques gouttes de noir Eriochrome T,
- Doser lentement, jusqu'au virage par EDTA 10^{-2}M (en fin de dosage la solution sera chauffée à 60°C),

Résultats

La dureté totale ou Titre Hydrotimétrique (TH) est la concentration en sels de calcium et de magnésium contenus dans l'eau. L'unité de mesure est le degré français. On peut classer la dureté des eaux comme suit :

de 0 à 5° TH	Eau très douce
de 6 à 10° TH	Eau douce
de 11 à 15° TH	Eau moyennement dure
de 16 à 22° TH	Eau dure
au dessus de 23° TH	Eau très dure

Dans la nature, on rencontre des eaux plus ou moins dures en fonction des terrains calcaires et des roches magnésiennes traversés.

- Déterminer la dureté de l'eau.

TP n°6

Dosage spectrophotométrique des phénols dans les effluents

Préambule : Vérifier le matériel mis à la disposition du binôme.

- 2 Spectrophotomètres avec passeur (80 KF –
- 1 pH-mètre avec électrode combinée,
- 1 Burette de 25mL de classe A (**250 F – 38€**),
- 2 Becher verre 50mL (**8,5F – 1,3€**),
- 1 Becher verre 100mL,
- 1 Becher verre 150mL,
- 2 Becher plastique 50mL,
- 6 fioles jaugées de 50mL,
- 7 fioles jaugées de 100mL,
- 1 Ampoule à décanter de 250mL,
- 1 Ampoule à décanter de 50mL,
- 1 Pipette deux traits 1mL,
- 1 Pipette deux traits 2mL,
- 1 Pipette deux traits 5mL,
- 1 Pipette deux traits 25mL,
- 1 Pipette deux traits 100mL,
- 1 Pissette d'eau pure attitrée (**14,6F – 2,22€**),
- 1 bonbonne d'eau Milli-Ro[®],
- 1 rouleau de papier essuie tout,
- Agitateur et barreau magnétique,
- Solution de phénol 0,1g/L en flacon,
- Solution d'acétate de n-butyl en flacon,
- Solution d'eau à analyser,
- Solution d'aminophtaléine 20g/L,
- Solution de ferricyanure de potassium,
- Solution de soude 1,6M,
- 1 distributeur de tampon ammoniacal,

I. Préparation de la gamme étalon

Mode opératoire

- A partir de la solution mère (stockée au frais) à 0,1g/L de phénol,
- Préparer 50mL de solution de phénol à 2, 4, 10, 16 et 20 mg/L,
- Prélever 50mL de chacune des solutions et transférer dans une fiole de 100mL, (ne pas oublier le blanc *Cf. remarque*),
- Ajouter 1mL de tampon ammoniacal,
- Ajouter 0,6mL de solution aqueuse d'aminophtaléine à 20g/L,
- Compléter à 100mL avec de l'eau Milli-Ro[®],
- Après avoir traité toutes les solutions **passer au II**,
- Ajouter 2mL de ferricyanure de potassium à 20g/L,
- Laisser la coloration se développer pendant 5 min puis mesurer l'absorbance à 510nm,

Remarque: La coloration est stable 15 mn environ. Le zéro d'absorbance sera réglé avec un essai à blanc, obtenu comme précédemment mais en partant de 50mL d'eau Milli-Ro[®],

Résultats

- Tracer la courbe A (à 510nm) en fonction de la teneur en phénol,

II. Dosage du phénol dans une eau

Principe

La teneur en phénol étant très faible, on le pré concentre en phase organique puis on le ré extrait en phase aqueuse afin d'effectuer le dosage.

Mode opératoire

- Prélever 200mL d'échantillon aqueux et ajuster à $\text{pH}=2,0 \pm 0,1$,
- Transférer dans l'ampoule à décanter,
- Ajouter 30mL d'acétate de n-butyle,
- Après agitation pendant 3 min,
- Laisser décanter,
- Recueillir la phase organique dans un bêcher de 50mL,
- Réaliser alors une nouvelle extraction,
- Ajouter à la phase organique 8mL de soude 1,6M,
- Après agitation pendant 3 min,
- Laisser décanter,
- Recueillir la phase aqueuse dans un bêcher de 50mL,
- Diluer avec de l'eau dans un bêcher de 50mL afin que l'électrode de verre puisse plonger dans la solution et ajuster à $\text{pH}=10$ par addition de HCl goutte à goutte puis,
- Transvaser dans une fiole de 100mL
- Ajouter 0,6mL d'aminopirine,
- Ajouter 1mL de tampon ammoniacal,
- Diluer à 100mL avec de l'eau,
- Introduire 2mL de ferricyanure de potassium en même temps que pour la gamme étalon
- Mesurer l'absorbance à 510nm.

Résultats

- Déduire de la courbe d'étalonnage la concentration en phénol dans l'échantillon d'eau (en mg/L).