

L1 Physique-Chimie

Travaux Pratiques de Chimie

(salles 1^{ère} année, rez-de-chaussée du bâtiment de chimie)

132UD04 : Equilibres chimiques en solution

TP1 : Mesures conductimétriques.

TP2 : Mesures potentiométriques.

TP3 : Etude de l'iodate de calcium : détermination de son produit de solubilité.

TP4 : Dosage des ions calcium et magnésium dans l'eau

1^{ère} séance de TP : **binômes impairs → TP1**
 binômes pairs → TP2

Instructions générales à lire impérativement:

- Les TP d'Equilibres chimiques en solution sont **obligatoires** (même pour les étudiants redoublant).
- Toute absence à un TP doit être justifiée dans un délai maximal de 48h auprès de votre enseignant. Toute absence non justifiée dans les délais sera sanctionnée par un 0 au TP.
- Les comptes rendus de TP doivent être rédigés en binôme et rendus à la fin de chaque séance.
- Les documents de cours et de TD sont autorisés (et recommandés) en salle de TP.
- Le port d'une blouse en coton est **obligatoire**, elle n'est pas fournie, les étudiants doivent s'en procurer une.
- Les consignes de sécurité et les recommandations précisées au début du polycopié doivent être lues et mémorisées.

Avant chaque séance :

- Lire attentivement le protocole du TP.
- Préparer le TP en répondant aux questions proposées dans le paragraphe « préparation au TP ». **Cette feuille de préparation doit être proprement rédigé, et elle sera ramassée en début de séance (1 par étudiant). Respecter la numérotation des questions.**

SÉCURITÉ, APPAREILS de MESURE et PRÉCISION au LABORATOIRE de CHIMIE

I) CONSIGNES de SÉCURITÉ

1) Les interdits :

- Fumer, boire, manger.
- manipuler des produits chimiques directement avec les doigts ou les goûter.
- Pipeter avec la bouche : cette opération doit être réalisée avec des poires aspirantes, pipeteur...
- Porter des vêtements inadaptés (flottants ou inflammables).
- Regarder de près les récipients contenant des liquides en ébullition.
- Transvaser des liquides en ayant le visage à proximité ou au-dessus des récipients manipulés.
- Respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier par son odeur.

2) Les obligations :

- **Blouse en coton** (à fournir) ; **lunettes de sécurité** (fournies)
- Cheveux longs **attachés**.
- Gants sous hotte pour manipuler les produits corrosifs (acides et bases forts,).

3) Les recommandations :










- Avoir une attitude réfléchie consciente des risques potentiels et des mesures adéquates à prendre, c'est à dire, travailler avec soin et méthode.
- Laisser les passages libres entre les paillasses, mettre vos blousons, manteaux, casques, sacs, etc. au vestiaire et ranger les tabourets sous les paillasses.
- Travailler en position stable.
- Se déplacer sans courir.
- Se laver les mains avant et **après** la manipulation.
- Nettoyer immédiatement tout produit, liquide ou solide, répandu sur la paillasse ou sur le sol.
- Ne jamais verser d'eau dans une solution d'acide concentré (risque de projection et brûlure).
- Les produits chimiques (solide ou liquide) contenus dans les flacons doivent rester purs ; ne jamais remettre dans un flacon un produit inutilisé et attention à ne pas polluer un solide en utilisant une spatule souillée.
- Certains produits chimiques, notamment les solutions concentrées de produits volatils tels que HCl, NH₃, ..., les solvants organiques devront être manipulés sous la hotte ventilée.
- Ne pas chauffer la verrerie ordinaire non Pyrex. Le verre pyrex est un verre de borosilicate ayant un coefficient de dilatation faible lui permettant d'être chauffé.
- A la fin du TP, vider tous les récipients, rincer et ranger la vaisselle, remplir les burettes d'eau déminéralisée, nettoyer le plan de travail, appeler l'enseignant pour contrôler.

II) MATÉRIEL de LABORATOIRE, APPAREILS de MESURE, UTILISATION

1) L'eau :

L'eau du robinet contient des anions (chlorure, carbonate, hydrogénocarbonate, etc), des cations (calcium, magnésium, sodium, etc), des gaz dissous (dioxyde de carbone, dioxygène...), des matières en suspension (sables,...), parfois des bactéries. Elle ne peut donc être utilisée pour la préparation des solutions aqueuses. On utilise toujours **l'eau déminéralisée ou permutée**. Cette eau est obtenue à partir d'eau du robinet qui est filtrée et passée sur des colonnes échangeuses d'ions qui permettent de se débarrasser des cations et des anions.

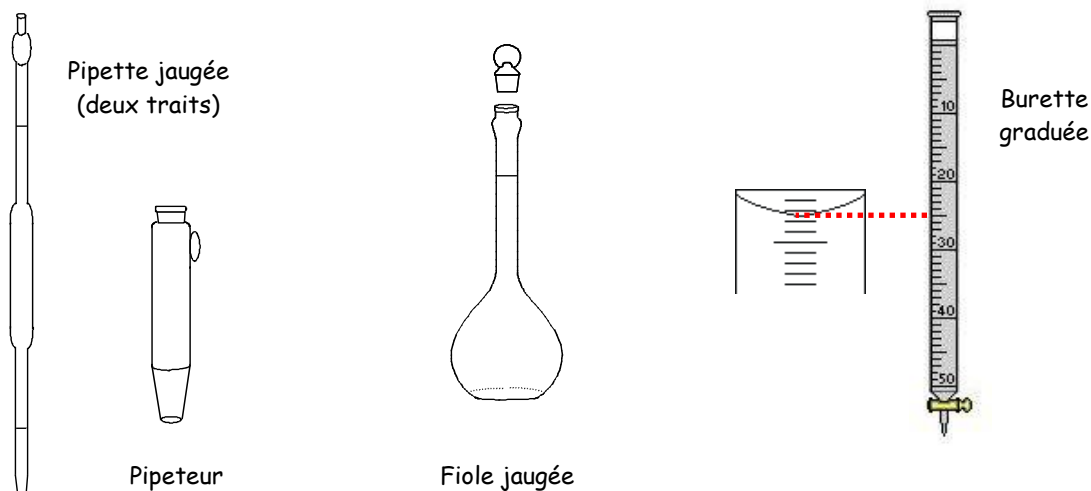
Symboles utilisés sur les étiquettes des produits chimiques

Signification	Symbole	Description des risques	Exemples
Toxique, très toxique		Produits qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, entraînent la mort ou des effets aigus ou chroniques.	méthanol, benzène, phénol, naphthalène, Phosphore blanc, sulfure d'hydrogène, cyanure d'hydrogène à plus de 7%.
Nocif et/ou irritant		Produits qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petites quantités, peuvent altérer très gravement la santé. Produits non corrosifs qui en cas de contact ou d'inhalation peuvent provoquer une irritation de la peau et des voies respiratoires, une inflammation des yeux.	dichlorométhane, trichloréthylène, térébenthine, dichromate de potassium, eau de Javel diluée, ammoniacale entre 5 et 10 %.
Cancérogène, tératogène		Utilisé pour signaler des produits cancérogènes, mutagènes, tératogènes et tous les produits pouvant modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux, les poumons, etc...	amiante, benzène, formaldéhyde, dichlorométhane, ethanal, arsenic, cadmium, silice cristalline, ...
Inflammable		Produits pouvant s'enflammer facilement en présence d'une source d'inflammation à température ambiante (< 21°C). Produits pouvant s'enflammer très facilement en présence d'une source d'inflammation même <0°C.	acétone, éthanol, eau écarlate, Acétylène, éther diéthylique, insecticides en bombe..
Comburant		Produits pouvant favoriser ou activer la combustion d'une substance combustible. Au contact de matériaux d'emballage (papier, carton, bois) ou d'autres substances combustibles, ils peuvent provoquer un incendie.	acide nitrique à 70 % et plus, peroxydes, oxydes de chrome VI, désherbants (chlorate de soude).
Corrosif		Produits pouvant exercer une action destructive sur les tissus vivants.	acide chlorhydrique à 25 % et plus, acide phosphorique à plus de 25 %, eau de Javel concentrée, ammoniacale > 10 %.
Explosif		Ce sont des liquides ou des solides capables d'exploser sous l'action d'un choc, d'un frottement, d'une flamme ou de chaleur.	butane, propane dans un certain pourcentage de mélange avec l'air, TNT (trinitrotoluène).
Gaz sous pression		Ils peuvent exploser sous l'effet de la chaleur. Il s'agit de gaz comprimés, de gaz liquéfiés et de gaz dissous. Les gaz liquéfiés réfrigérés peuvent, quant à eux, être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid appelées brûlures cryogéniques.	azote, air, argon, oxygène, azote liquide, hélium liquide ...
Dangereux pour l'environnement		Produits qui peuvent présenter un risque immédiat ou différé pour une ou plusieurs composantes de l'environnement (c.a.d. capables, par ex., de causer des dommages à la faune, à la flore ou de provoquer une pollution des eaux naturelles et de l'air).	lindane (pesticide), tétrachlorure de carbone.

2) Matériel de laboratoire et utilisation :

➤ Mesure de volumes nécessitant une grande précision:

Certains volumes sont à mesurer de façon extrêmement précise. Pour cela, vous disposez en salle de TP d'une pipette et d'un pipeteur, d'une fiole jaugée ou d'une burette. Pour le matériel gradué (burette) ou comportant des traits de jauge (pipette ou fiole jaugée), la lecture du volume ou l'ajustement au trait correspond au point le plus bas du ménisque concave (figure ci-contre) dans le cas d'un liquide mouillant comme une solution aqueuse.



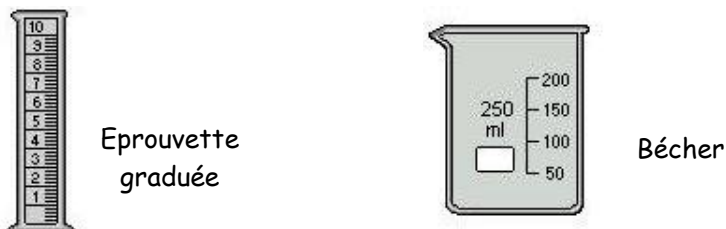
• Utilisation de la pipette jaugée :

- ne jamais pipeter directement dans les flacons.
- la rincer avec de l'eau déminéralisée puis avec la solution à mesurer.
- pour l'aspiration et le refoulement, la pipette doit toujours être à la verticale.
- la mise à niveau du trait se fait pointe à l'extérieur du liquide.

• Utilisation de la burette

- en début de séance, elle contient de l'eau déminéralisée.
- la rincer avec la solution à utiliser et la remplir au trait
- vérifier que la pointe de la burette ne contient pas de bulle d'air. Si elle en contient, l'éliminer.
- Lorsque la burette n'est plus utilisée, la rincer et la remplir d'eau déminéralisée.

➤ Mesure de volumes ne nécessitant pas une grande précision:

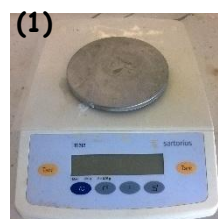


➤ Mesure d'une masse, utilisation des balances

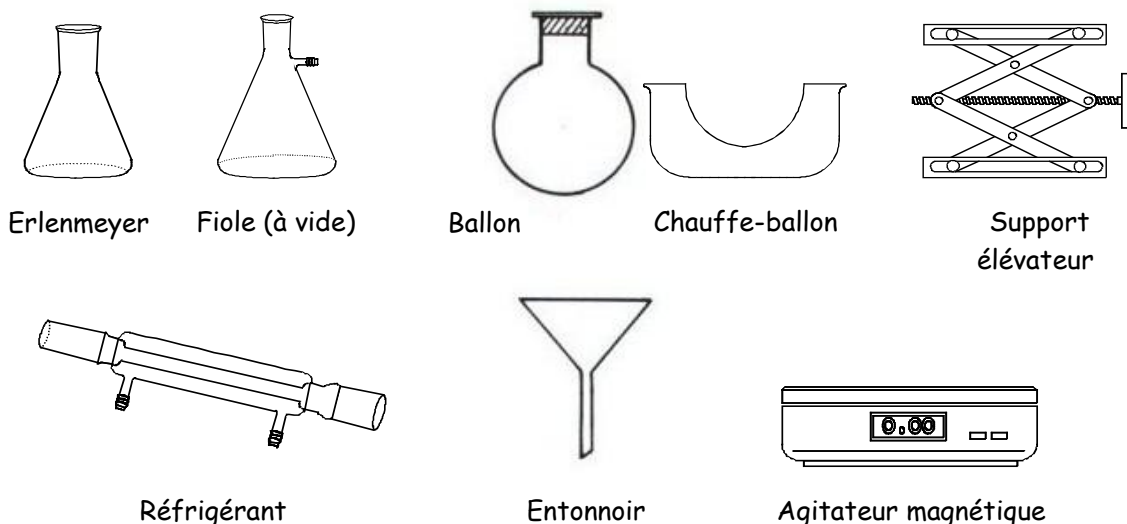
Une balance est un instrument de précision, fragile, qui doit être utilisé avec soin. Manipulez donc proprement et nettoyez toujours derrière vous. N'oubliez pas d'apporter avec vous, près de la balance, une feuille sur laquelle vous noterez immédiatement le résultat de votre pesée.

Vous disposez de deux types de balances électroniques :

- balances de précision moyenne pour des pesées au cg (1);
- balances dites analytiques pour des pesées au $1/10^{\text{ème}}$ de mg (2). Pour la balance analytique, ne pas oublier de fermer les portes coulissantes lors de la tare et de la lecture de la masse.



➤ **Autre matériel de laboratoire :**



III) PRÉCISION DU MATERIEL ET PURETÉ DES PRODUITS - INCERTITUDE

1) Notion d'incertitude sur une mesure, incertitudes absolue et relative

La valeur numérique d'une toute grandeur mesurée est toujours une approximation puisqu'elle dépend de la précision du matériel utilisée pour la mesure. L'incertitude sur le résultat d'une mesure doit donc être indiquée. On l'indique par la notation \pm .

- Exemple :

Pour une masse mesurée avec une balance au dixième de g près, on écrirait :

$$m = 476,2 (\pm 0,1) \text{ g}$$

où : $u(m) = 0,1 \text{ g}$ est l'incertitude absolue (même unité que m).

$\frac{u(m)}{m}$ est l'incertitude relative ; celle-ci est sans unité et est généralement exprimée en %.

2) Incertitudes absolues sur les pipettes et les jaugés :

Elles dépendent du volume et de la classe de la pipette ou du jaugé utilisé et sont généralement indiquées dessus. Quelques exemples sont donnés dans le tableau ci-après :

Matériel	Capacité (mL)	Tolérance t(mL)
Jaugés Classe A Tolérance < 0,2%	500	0,25
	250	0,15
	200	0,15
	100	0,08
	50	0,06 ou 0,05
Pipettes Classe A Tolérance < 0,2%	50	0,05
	20	0,03
	10	0,015
	5	0,010
Pipettes Classe B Tolérance < 0,5%	25	0,06
	10	0,04

L'incertitude type liée à la tolérance t du matériel utilisé est : $u(V) = \frac{t}{\sqrt{3}} \times k$ (k=2 pour un niveau de confiance de 95%)

3) Incertitudes sur les appareils gradués (balance et burette) :

Pour une simple lecture : $u(x) = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}} \times k$ Pour une double lecture : $u(x) = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}} \times k$

k varie suivant le niveau de confiance. En général, on prend k=2 (niveau de confiance de 95%).

- balance analytique (graduée au dixième de mg soit 10^{-4} g) : $u(m) = \frac{10^{-4}}{\sqrt{6}} \times 2 = 0,8 \cdot 10^{-4}$ arrondi à **10^{-4}**

g

- burette graduée tous les 0,1 mL : $u(V) = \frac{0,1}{\sqrt{6}} \times 2 = 0,08 \text{ mL}$ arrondi à **0,1 mL**

4) Pureté des produits :

Un produit chimique n'est jamais parfaitement pur. Les fabricants indiquent donc sur le flacon (en %) la pureté et le tau maximal de certaines impuretés. Dans ce cas, on associe à la masse molaire une incertitude liée à la pureté.

(par exemple pour de l'acide oxalique pur à 99,5% - donc avec 0,5% d'impureté – on notera :

$$\frac{u(M)}{M} = \frac{0,5}{100}$$

IV) CALCULS D'INCERTITUDE et CHIFFRES SIGNIFICATIFS

1) Calculs d'incertitude : méthode de calcul

Il y a deux manières possibles d'estimer l'incertitude sur une mesure :

- par le calcul en utilisant les erreurs dues au matériel
- de manière statistique si l'on dispose d'un nombre suffisant de résultats (ce calcul sera vu en physique).

Les formules utilisées pour le calcul des incertitudes seront démontrées en Physique. Voici les deux cas généraux rencontrés en TP de Chimie :

- Cas d'une somme ou d'une différence :

$$x = a + b \text{ ou } x = a - b \Rightarrow u^2(x) = u^2(a) + u^2(b) \Leftrightarrow u(x) = \sqrt{u^2(a) + u^2(b)}$$

- Cas d'un produit ou d'un quotient:

$$x = a \cdot b \text{ ou } x = \frac{a}{b} \Rightarrow \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2 = \left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2 \Leftrightarrow \frac{u(x)}{x} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2}$$

2) Chiffres significatifs

Le résultat d'une mesure ou d'un dosage s'écrit $Y = y \pm u(Y)$ ou $Y \in [y - u(Y) ; y + u(Y)]$ si elle existe, l'unité est précisée.

Par convention, l'incertitude est arrondie à la valeur supérieure avec au plus 2 chiffres significatifs (en chimie on utilise en général 1 seul chiffre significatif). Pour la valeur mesurée les derniers chiffres significatifs conservés sont ceux sur lesquels porte l'incertitude.

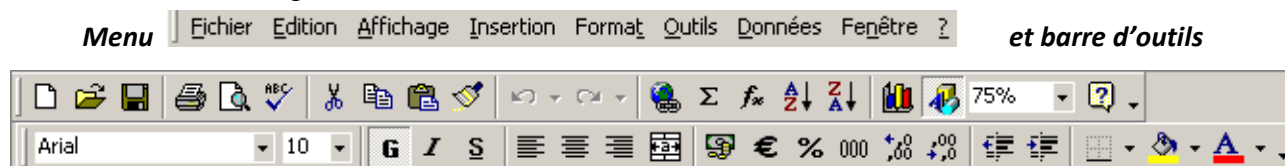
	Valeur mesurée	Incertitude u ()	Résultat de la mesure
Vitesse d'une moto	57,925 m.s ⁻¹	0,088 m.s ⁻¹	v = 57,925 ± 0,088 m.s ⁻¹
Charge électrique	1,6042 x 10 ⁻¹⁹ C	0,0523 x 10 ⁻¹⁹ C	q = (1,604 ± 0,053) x 10 ⁻¹⁹ C
Concentration d'une solution	0,1412 mol.L ⁻¹	1,24 10 ⁻² mol.L ⁻¹	C = 0,14 ± 0,02 mol.L ⁻¹

UTILISATION DU LOGICIEL EXCEL

I) DEMARRER ET SAUVEGARDER UN FICHIER

Lancer l'application Excel. Choisir l'orientation de la feuille dans «*mise en page*», «*paysage*» ou «*portrait*». Ce logiciel contient une rubrique (?) qu'il conviendra de consulter afin de devenir rapidement autonome.

Pour sauvegarder un fichier, aller dans le menu «*Fichier*», puis «*Enregistrer sous*» si vous avez créé un nouveau fichier ou «*Enregistrer*».



II) SAISIR UN TABLEAU DE VALEURS

Taper les données en colonnes ; le séparateur décimal est par défaut le point et non la virgule. On peut introduire un quadrillage à l'aide de l'onglet correspondant dans la **barre d'outils** ou choisir dans le menu «*format*», «*cellule*», «*bordure*», après avoir sélectionné à la souris les colonnes.

III) CREER UN GRAPHE

A la souris, sélectionner les deux colonnes contenant les données (abscisses et ordonnées). Cliquer sur l'assistant graphique dans la barre d'outils.

- dans «*type standard*», choisir les options «*nuage de points*» et l'une des propositions (par exemple la première si vous ne voulez que les points)
- dans «*plage de données*», choisir l'option «*série en colonnes*»
- taper le titre du graphe, les noms des axes avec les unités correspondantes si besoin.
- Insérer le graphe en tant qu'objet dans la feuille (on peut le déplacer).

IV) INSERER UNE COURBE DE TENDANCE

Si les points semblent alignés, on peut trouver l'équation de la droite (régression linéaire). Cliquer sur le graphe avec la souris. Il apparaît encadré. Cliquer sur un point ; tous les points apparaissent en jaune. Clic droit, choisir «*ajouter une courbe de tendance*». Opter pour le «*type de régression linéaire*». On peut choisir de faire apparaître ou non l'équation et le coefficient de régression linéaire.

V) IMPRIMER UNE FEUILLE

Il peut être utile d'identifier la feuille avant de lancer l'impression. Pour cela, sélectionner «*mise en page*», «*entête-pied de page*» puis «*entête personnalisée*». Vous pouvez alors écrire votre nom, insérer la date automatiquement..... Valider avec «*OK*»

Avant toute impression, il est nécessaire de vérifier la mise en page. Pour cela vérifier la présentation par un «*aperçu*». Si les données débordent de la page, on peut «*ajuster à une page en hauteur et une page en largeur*» en choisissant dans le menu déroulant «*fichier*», «*mise en page*».

VI) FAIRE UN CALCUL AVEC EXCEL

Le logiciel Excel vous permet de taper des formules de calcul. Il faut que les cellules contiennent les grandeurs utiles sans unités, sans texte. Se placer dans une cellule vide ; taper « = » puis : pour une somme de deux nombres , saisir la première grandeur numérique en cliquant sur la cellule qui la contient, taper « + » puis saisir la deuxième grandeur numérique en cliquant sur la cellule qui la contient : exemple de formule =D1+D2

Autres opérations possibles :

- division : « / »
- multiplication « * »
- soustraction « - »
- fonctions (LOG, SIN, MOYENNE, RACINE.....) : cliquer « f_x » dans la barre d'outils.

Les parenthèses imposent l'ordre dans le calcul : exemple de formule =(D1+D2)/2

On peut dupliquer une formule de calcul avec EXCEL. Pour cela saisir la cellule contenant la formule du calcul, clic gauche sur le petit cadre noir en bas à droite et déplacer la souris vers le bas. L'incrémentation des numéros de cellules se fait automatiquement. Pour verrouiller un numéro de cellule, insérer «\$» entre la lettre et le numéro de la cellule : exemple B\$5.

TP1 – Mesures conductimétriques

I. Principe

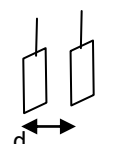
La conductivité totale d'une solution σ (S.m^{-1}) est la somme des conductivités molaires λ des ions qu'elle contient multipliées par leurs concentrations C comme l'énonce la loi de Kohlraush :

$$\sigma = \sum_i C_i \lambda_i |z_i|$$

où pour l'ion i , C_i = sa concentration (mol.m^{-3}), λ_i sa conductivité molaire ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) et z_i sa charge.

La mesure de la conductivité se fait grâce à un conductimètre qui comprend une cellule conductimétrique.

La cellule conductimétrique est constituée de deux plaques en platine de surface s , séparées par une distance d qui délimitent un volume constant d'électrolyte si d est constant.



Afin d'éviter les phénomènes d'électrolyse aux électrodes, la portion d'électrolyte est parcourue par un courant alternatif.

Certains conductimètres mesurent la conductance (unité : siemens S)

$G = 1/R$ avec R résistance de la portion d'électrolyte (Ω) et $R = \rho d/s$ (ρ : résistivité de la solution)

En posant $k = d/s$, on obtient la conductivité σ avec la relation $\sigma = kG$.

k est appelée constante de cellule et sa valeur est indiquée par le fabricant. Elle est en général de 1 cm^{-1} .

Comme la largeur et l'épaisseur des plaques de la cellule peuvent légèrement varier (usures...), il est nécessaire de recalculer cette constante.

D'autres conductimètres donnent directement la valeur de la conductivité. Ce sont ces conductimètres que vous allez utiliser.

Comme le pHmètre, un conductimètre doit parfois être étalonné quand on souhaite atteindre la valeur effective de la conductivité par exemple pour connaître la concentration d'une solution en électrolyte sans en faire le dosage. Pour un dosage, il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre.

La conductivité σ (et la conductance G) sont des fonctions affines de l'avancement de la réaction à condition de s'affranchir de la variation de volume liée à l'ajout d'un volume V de réactif titrant soit en traçant $\sigma(V+V_0)/V_0$ en fonction de V , soit en utilisant une solution titrante beaucoup plus concentrée que la solution à doser.

Trois aspects des mesures conductimétriques seront proposés :

- Etalonnage d'une cellule.
- Etude de la dissociation d'un acide faible.
- Dosage conductimétrique d'un acide très faible.

Les mesures conductimétriques demandent beaucoup de soin ; la verrerie doit être parfaitement propre, sinon la conductivité peut varier dans des proportions très larges en raison d'impuretés ioniques en faible quantité.

II. Préparation du TP (à faire avant de venir et à donner en début de séance; préparation notée)

1) Etude de la dissociation d'un acide faible :

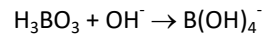
- a) Etablir la relation permettant d'accéder au coefficient de dissociation α de l'acide à partir de sa conductivité σ et de sa molarité C .

b) Déterminer l'équation aux dimensions de cette relation (chaque paramètre de la relation est remplacé par son unité). Observation. Conclusion.

c) Etablir la relation entre la constante d'acidité K_a de l'acide et α son coefficient de dissociation.

2) Dosage conductimétrique :

Cette méthode est utilisée dans le cas de l'acide borique qui est un acide très faible ($pK_a = 9.2$) dont le dosage par méthode pHmétrique est peu précis. La réaction de sa neutralisation par la soude s'écrit :



Au cours de ce dosage, la nature et la concentration des porteurs de charges mobiles évoluent. Il en résulte une variation de la conductivité de la solution ce qui permet de suivre le dosage par des mesures conductimétriques.

a) Quels sont les ions responsables de la conductivité de la solution avant l'équivalence ? Même question pour après l'équivalence ?

b) Démontrer dans chaque cas que la variation de la conductivité en fonction du volume de base V_b est une fonction affine. Pour cela, on exprimera la conductivité σ de la solution en fonction des données du dosage avant l'équivalence et après l'équivalence.

c) Comment trouve-t-on le point d'équivalence sur la courbe ?

III. Manipulation :

1) Etalonnage de la cellule :

- La cellule étant reliée au conductimètre, la plonger dans la solution étalon (KCl 0,100 M) de façon à ce qu'elle soit bien immergée dans la solution et éloignée des parois du bécher.
- Noter la température T de la solution inscrite sur l'écran.
- Mesurer la conductivité expérimentale $\sigma_{\text{exp}}(T^\circ\text{C})$ à cette température.
- En utilisant les données suivantes : Conductivité d'une solution de KCl $c = 0,100$ M :

$$\text{A } 18^\circ\text{C} : \sigma_{(18^\circ\text{C})} = 0,01119 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}.$$

$$\text{Entre } 15 \text{ et } 25^\circ\text{C} : d\sigma/dT = 0,00024 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Calculer la conductivité théorique $\sigma_{\text{théo}}(T^\circ\text{C})$ de la solution étalon de KCl 0,100 M à la température à laquelle vous travaillez.

- Comparer les valeurs expérimentale et théorique, en déduire le coefficient de calibration du conductimètre en faisant le rapport $\sigma_{\text{exp}}(T^\circ\text{C})/\sigma_{\text{théo}}(T^\circ\text{C})$.

2) Etude de la dissociation d'un acide faible : acide éthanoïque

On dispose d'une solution d'acide acétique préparée à $10,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Rincer la burette graduée avec la solution d'acide acétique puis la remplir et mettre à zéro.
- Dans un bécher de forme haute, verser 100 mL d'eau mesurés à l'aide d'une fiole jaugée de 100 mL.
- Introduire la cellule de conductivité vers le centre du bécher. Mettre sous agitation magnétique lente. **Pour la lecture des conductivités, arrêter l'agitation** puis la remettre pour homogénéiser la solution après chaque ajout.
- Mesurer la conductivité σ de la solution d'eau pure.

- Ajouter 1 mL de solution d'acide acétique. Agiter puis mesurer la conductivité et ainsi de suite jusqu'à 10 mL.
- Rassembler les résultats dans un tableau (l'utilisation d'EXCEL est vivement conseillée).

Vacide (mL)	σ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\sigma - \sigma_{\text{eau}}$	σ corrigée	C_{acide} ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_{acide} ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)	α	Ka	pKa
-------------	---	--------------------------------	-------------------	--	---	----------	----	-----

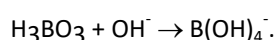
La conductivité due à l'acide est la différence entre la conductivité mesurée et celle de l'eau pure (première mesure). En effectuant la correction grâce au coefficient de calibration déterminé précédemment, calculer la conductivité de la solution après chaque ajout d'acide.

- Calculer pour chaque mesure la concentration de la solution en acide acétique. Compléter le tableau par ces calculs.
- Pour chaque solution, calculer le coefficient de dissociation grâce à la formule déterminée dans la partie « préparation ». Que constatez-vous ? En déduire la constante d'acidité Ka.

Bien faire attention aux unités pour la concentration surtout!

3) Dosage conductimétrique :

L'acide borique est un acide très faible ($pK_a = 9,2$) qui sera dosé par la méthode conductimétrique. La réaction de neutralisation par une base forte s'écrit :



- Rincer la burette avec la solution de soude de concentration $C_b = 1,25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la remplir et mettre à zéro.
- Prélever 10 mL de solution d'acide borique à doser et les verser dans un bécher forme haute.
- Diluer environ à 200 mL avec de l'eau distillée.
- Introduire la cellule de conductivité, et mesurer σ au fur et à mesure de l'addition de la solution de soude (de 0,5 en 0,5 mL) jusqu'à 10 mL.
- Rassembler les résultats dans un tableau. Représenter graphiquement σ en fonction de V_b (sur EXCEL). On obtient une courbe qui se compose de deux segments de droite.
- Déterminer le point d'équivalence sur le graphe. En déduire la molarité de la solution d'acide borique.

Données :

- conductivités équivalentes des ions (à dilution infinie) à 298 K, en $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

H_3O^+	OH^-	Na^+	CH_3COO^-	$\text{B}(\text{OH})_4^-$
350	198	50	41	40

TP2 – Mesures potentiométriques

I. Principe de la méthode

Cette méthode, d'emploi très fréquent, vise à mesurer la concentration molaire d'une espèce ionique libre en solution aqueuse. Un "potentiomètre" est un millivoltmètre très sensible de grande impédance. Il mesure des différences de potentiels de l'ordre de quelques volts, au millivolt près, en étant parcouru par un courant négligeable.

On introduit dans la solution une électrode de mesure ou électrode indicatrice, sensible à l'espèce étudiée, et une électrode de référence appropriée, dont le potentiel est constant pendant la durée des mesures. Ces deux électrodes forment une pile dont on relie les bornes à celles du potentiomètre. On mesure donc la différence de potentiel à courant nul, donc la f.e.m. ΔE de la pile.

L'électrode indicatrice, est une électrode dont le potentiel est relié à l'activité d'une espèce ionique X libre présente dans la solution. La relation est de la forme $E = A + B \text{pX}$, où $\text{pX} = -\log a(X)$, avec $a(X)$ = activité de l'espèce X en solution ; A et B sont deux constantes à température donnée.

Donc $\Delta E = E - E(\text{ref}) = A + B \text{pX} - E(\text{ref})$.

Comme le potentiel de l'électrode de référence est constant, on pose $A - E(\text{ref}) = a$, et par suite $\Delta E = a + B \text{pX}$;

Le choix de l'électrode dépend de l'espèce à doser.

Quelques électrodes métalliques "répondent" à l'activité du cation correspondant : électrode d'argent, de cuivre, de zinc, de mercure.

En associant une telle électrode avec un sel peu soluble, on constitue une électrode indicatrice d'anion : par exemple une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent répond aux ions chlorure, ...

L'électrode de verre, électrode à membrane spécifique de H^+ , permet la mesure du pH. Il existe des électrodes spécifiques pour la plupart des cations et anions usuels.

La méthode potentiométrique utilisant ces électrodes est employée dans deux techniques très différentes :

- la première : elle sert à déterminer le point d'équivalence marquant la fin d'une réaction dans un dosage. En suivant l'évolution du pX au fur et à mesure de l'addition d'un réactif, si la réaction est totale, le point d'équivalence est marqué par un saut du pX enregistré par l'électrode. Le tracé de la courbe permet de déterminer avec précision le point d'équivalence. Cette méthode qui fournit une information sous forme d'une tension électrique se prête bien à un traitement automatisé. Nous utiliserons cette méthode dans le cas d'un dosage par précipitation des halogénures par les ions Ag^+ .

- la deuxième : elle consiste à réaliser un étalonnage à l'aide de solutions connues : on mesure ΔE pour différentes valeurs du pX (deux suffisent en principe). On trace la droite $\Delta E = f(\text{pX})$. Après quoi, pour une solution inconnue, il suffit de mesurer la f.e.m. ΔE pour en déduire le pX à l'aide de la droite d'étalonnage. Cette méthode non destructive est utile pour réaliser ensuite une série de mesures. Dans ce cas, il est parfois nécessaire de fixer la force ionique de manière à tenir compte du coefficient d'activité. Nous proposons de réaliser l'étalonnage d'une électrode de verre.

II. Préparation du TP (à faire avant de venir et à donner en début de séance; préparation notée)

Concerne la partie III.1.e) Applications de la pHmétrie Mesure du pKa d'un couple acide-base

On dispose d'une solution d'acide éthanóique (ou acide acétique) à la concentration 0,05 M. On en prélève 100 mL avec une fiole jaugée.

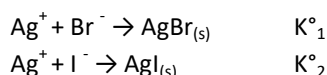
- 1) Déterminer le nombre de moles d'acide qu'elle contient.
- 2) Calculer la masse d'éthanoate (acétate) de sodium trihydraté solide correspondant au même nombre de moles que celui calculé en 1).

Concerne la partie III.2 Dosage potentiométrique avec électrode d'argent combinée

- 1) Qu'est-ce qu'une électrode d'argent combinée ?

On souhaite doser un mélange d'ions halogénure Br^-/I^- par une solution de nitrate d'argent.

Les équations du dosage sont :



Tout comme un acide est caractérisé par une constante appelée constante d'acidité K_a , un précipité est caractérisé par une constante appelée constante de solubilité notée K_s qui est associée à l'équilibre suivant : $\text{AB}_{(s)} \rightleftharpoons \text{A}^{p+}(\text{aq}) + \text{B}^{q-}(\text{aq})$ $K_s = [\text{A}^{p+}][\text{B}^{q-}]$ car l'activité du solide est égale à 1.

De même, les précipités sont caractérisés par un $\text{p}K_s = -\log K_s$.

- 2) Calculer les constantes d'équilibres K°_1 et K°_2 associées aux deux équations de dosage afin de prévoir et justifier l'ordre d'apparition des précipités AgI et AgBr lors de ce dosage.

($\text{p}K_s(\text{AgBr}) = 6,2$; $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16$).

III. Manipulation :

1) Le pHmètre, son étalonnage et application à la mesure d'un pKa.

Le pHmètre est un potentiomètre qui permet de connaître expérimentalement le pH d'une solution par mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure appelée électrode de verre et une électrode de référence par exemple AgCl/Ag. Pour des raisons pratiques, on utilise le plus souvent une électrode de verre combinée.

a) L'électrode de verre combinée :

Une électrode combinée est la réunion dans une même enveloppe de l'électrode indicatrice et de l'électrode de référence. C'est la membrane de verre qui est sensible aux variations de l'activité des protons et qui joue le rôle d'indicatrice du pH de la solution avec laquelle elle est en contact. Elle doit rester toujours humide, d'où sa conservation dans l'eau.

Observer l'électrode. Retrouver sur le schéma les différentes parties. Faire un dessin annoté de l'électrode.

b) Etalonnage :

On dispose de trois solutions tampons de pH connus : 4,00 ; 7,00 ; 10,00.

- Relier l'électrode au millivoltmètre.
- Oter sa protection et la rincer abondamment à l'eau permutée. Essuyer avec du "papier joseph".
- L'appareil étant réglé sur " mV ", introduire l'électrode dans le flacon de la solution pH = 4,00, et mesurer ΔE au mV près. Puis rincer l'électrode, et faire la même opération avec les deux autres solutions tampons.
- Dresser les résultats dans un tableau. Placer les points expérimentaux dans un repère pH - ΔE . Vérifier que les points sont alignés. Etablir la relation $\Delta E = f(\text{pH})$. L'utilisation d'EXCEL ou SIGMAPLOT est vivement recommandée.

c) Mesure du pH :

On dispose d'une solution de pH inconnu.

- Après avoir rincé l'électrode, la plonger dans la solution inconnue.
- Mesurer ΔE et en déduire son pH à l'aide de la courbe d'étalonnage.

d) Affichage direct du pH :

L'instrument utilisé peut afficher directement le pH. Pour cela, il suffit de le " standardiser ". Il est commuté sur " pH ". On ne tient pas compte de la température.

Avant d'effectuer une mesure, on doit procéder à l'étalonnage de l'appareil. Pour cela, se référer aux indications des notices près des appareils en salle de TP. Utiliser les solutions tampons disponibles en plongeant directement l'électrode dans le flacon (rincer très soigneusement l'électrode entre chaque mesure)

Vérifier qu'il fournit une valeur correcte pour la solution inconnue obtenue ci-dessus.

e) Application de la pHmétrie : mesure du pKa d'un couple acide-base :

- Prélever 100 mL d'une solution d'acide éthanoïque (acétique) 0,05 M avec une fiole jaugée.
- Peser la masse d'éthanoate (acétate) de sodium solide calculée lors de la préparation.
- Dissoudre le solide dans les 100 mL d'acide.
- On obtient ainsi une solution équimolaire (0,05 mol/L) d'acide acétique et d'ion acétate. Mesurer son pH.
- En déduit le pKa du couple acide-base. Quel genre de solution a-t-on ainsi réalisée ?

2) Dosage d'un mélange d'ions halogénure par potentiométrie : solution de bromure et iodure de potassium à doser :

On utilise pour cela une électrode d'argent associée à une électrode de référence. Les deux peuvent être associées en une électrode combinée. On fait l'hypothèse que le potentiel de l'électrode d'argent est de la forme :

$$E = E^\circ + RT/F \ln [\text{Ag}^+]. \quad \text{A } 298 \text{ K, } E(\text{V}) = E^\circ + 0,059 \log[\text{Ag}^+], \text{ où } E^\circ = 0,799 \text{ V.}$$

En posant $pAg = -\log[Ag^+]$, il vient $E(V) = 0,799 - 0,059 pAg$. Le potentiel de l'électrode de référence étant constant, la f.e.m. ΔE est donc de la forme : $\Delta E = a - 0,059 pAg$. Cette électrode est employée pour détecter le point d'équivalence dans la réaction de précipitation des ions halogénures, bromure et iodure, par les ions Ag^+ .

Méthode :

- Rincer la burette graduée avec de l'eau permutée, puis avec la solution titrante $AgNO_3$ à 0,05 mol/L. Remplir et mettre à zéro.
- Dans un bécher de 250 mL, verser 10 mL de solution d'halogénures à doser prélevé à la pipette.
- Ajouter environ 200 mL d'eau permutée pour que les électrodes soient bien en contact avec la solution.
- Placer les électrodes et mettre sous agitation magnétique.
- Ajouter lentement la solution de nitrate d'argent. Relever la différence de potentiel tous les 0,5 mL, puis, lorsqu'on observe une variation de ΔE plus rapide, ralentir l'addition de manière à bien cerner le point d'équivalence.

Les solutions étant diluées, le virage n'est parfois pas net. Aussi, on réalise deux étalons de couleur pour mieux l'apprécier.

La spectrophotométrie :

Cette technique déjà étudiée au lycée permet, dans le cas d'une solution colorée, de déterminer la concentration d'une espèce par mesure d'absorbance à une longueur d'onde donnée. La solution saturée d'iodate de calcium n'est pas colorée car les ions Ca^{2+} et IO_3^- n'absorbent pas dans le domaine des radiations visibles. Cependant, les ions iodate peuvent être transformés en une espèce colorée : le diiode I_2 par ajout d'une solution d'iodure de potassium en milieu acide.

Auparavant une gamme étalon en diiode est réalisée en mélangeant des ions iodate et iodure en milieu acide pour différentes concentrations. La loi de Beer Lambert $A = k[\text{I}_2]$ rend compte de la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration en diiode de la solution avec $k = \epsilon \cdot l$ où ϵ représente le coefficient d'absorption molaire et l la longueur de la cuve. L'absorbance de l'échantillon est ensuite déterminée et grâce à l'étalonnage effectué au préalable, la concentration en diiode puis celle en ions iodate peut être déduites.

III. Préparation du TP (à faire avant de venir et à donner en début de séance; préparation notée)

- 1) Pourquoi l'absorbance des solutions de diiode est-elle mesurée à une longueur d'onde $\lambda = 460 \text{ nm}$ (voir l'annexe pour vous aider) ?
- 2) Pourquoi détermine-t-on le produit de solubilité sur une solution saturée ?
- 3) Rechercher la valeur théorique du pKs de l'iodate de calcium $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ (s). A partir de cette valeur, calculer les concentrations théoriques des ions Ca^{2+} et IO_3^- dans une solution saturée.
- 4) Ecrire la réaction intervenant entre les ions I^- et les ions IO_3^- permettant de former le diiode (milieu acide). On donne $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$.
- 5) Compléter la deuxième ligne du tableau du IV (concentration en ions IO_3^- des étalons).

IV. Manipulation

1) Préparation de la solution saturée

- Peser entre 350 et 400 mg de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ (s) dans un bécher de 150mL et noter la masse précise pesée.
- Ajouter 100 mL d'eau distillée.
- Laisser sous agitation magnétique pendant 10 minutes.

2) Dosage des ions calcium (II) par complexométrie

Ce dosage se réalise en milieu fortement alcalin (pH=12) par ajout d'une pastille de soude.

a) Réalisation des étalons de couleurs

Dans deux béchers identiques A et B, de 250 mL, introduire :

A : 60 mL d'eau distillée (éprouvette graduée) + 1 pastille de soude + 1 pointe de spatule de l'indicateur Patton-Rieder en trituration dans 1% de NaCl (prêt sur paillasse) + quelques gouttes de solution saturée à doser.

B : 60 mL d'eau distillée (éprouvette graduée) + 1 pastille de soude + 1 pointe de spatule de l'indicateur Patton-Rieder + 1 goutte de solution d'EDTA.

Ils seront conservés pour apprécier le virage dans les deux dosages suivants.

b) Dosage de la solution saturée d'iodate de calcium

- Prélever précisément à la pipette 10 mL de la solution précédente, placer ce volume dans un bécher forme haute
- Ajouter 1 pastille de soude.

- Ajouter **une pointe de spatule** d'indicateur de Patton Rieder
- Compléter avec de l'eau distillée à 50 mL.
- Mettre le mélange sous agitation magnétique. Vérifier que le pH est bien de l'ordre de 12.
- Remplir la burette d'EDTA 0,01 M (incertitude relative : 0,1%)
- Doser jusqu'au virage en s'aidant des étalons de couleur. **Faire 2 essais concordants** ($\Delta V \leq 0.1$ mL).
- Noter les volumes à l'équivalence.

3) Dosage des ions iodate par spectrophotométrie

a) Courbe d'étalonnage Absorbance = f([IO₃⁻])

Les solutions étalons de diiode sont obtenues en mélangeant une solution d'iodure de potassium KI et d'iodate de potassium KIO₃ en proportions variables. Afin de les réaliser :

- Remplir une burette avec la solution. de KI fournie ($5 \cdot 10^{-2}$ M) en milieu H₂SO₄ 0,05 M .
- Verser dans une 2^{ème} burette la solution de KIO₃ ($4 \cdot 10^{-4}$ M).
- Dans des béchers de 50 mL, préparer **soigneusement** les solutions étalons comme indiqué ci-dessous et bien agiter (volumes ajoutés à la burette ??):

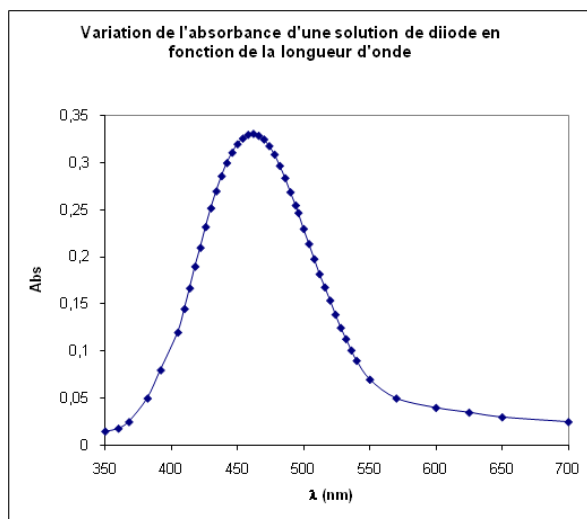
n° bécher	1	2	3	4	5
V _{KI/H₂SO₄} (mL)	5	6	7	8	9
V _{KIO₃} (mL)	5	4	3	2	1

- Mesurer l'absorbance de chacune des 6 solutions.
- Sur Excel, faire un tableau avec A l'absorbance de chaque solution et la concentration en ions [IO₃⁻] calculée à partir de la quantité de solution de KIO₃ ajoutée puis tracer $A = f([IO_3^-])$.
- Réaliser la régression linéaire et en déduire la relation $A = f([IO_3^-])$.

b) Etude de la solution saturée (préparer 2 essais)

- Prélever à la pipette 5mL de solution saturée de Ca(IO₃)₂(s) et mettre dans une fiole jaugée de 50 mL. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Prélever 1 mL de la solution diluée. Mettre dans un petit bécher et ajouter 9mL de solution de KI dans H₂SO₄.
- Transvaser **déliatement**, ou prélever à la pipette Pasteur, le liquide surnageant dans une cellule de mesure du spectrophotomètre.
- Relever la température de la solution.
- Mesurer l'absorbance.

ANNEXE :



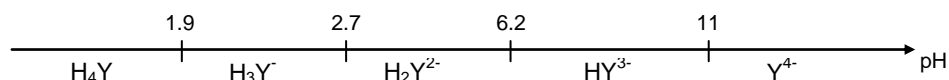
TP4 : Dosage par complexométrie du calcium et du magnésium dans l'eau minérale

I - Principe :

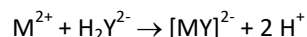
Le dosage par indicateur coloré est la méthode la plus rapide pour conduire un dosage. La réaction chimique entre l'espèce à doser X et le réactif titrant étant totale, elle se solde par une variation brusque d'une caractéristique (pH, potentiel redox, plus généralement $pX = -\log [X]$) au point d'équivalence. L'indicateur coloré, sensible à cette caractéristique, enregistre cette variation brutale en passant d'une forme colorée à une autre de couleur différente. Ce brusque changement de couleur permet de déterminer le point d'équivalence. Il existe des indicateurs colorés acide-base, les plus usuels, mais aussi des indicateurs colorés d'oxydoréduction, de "concentration d'ions" utilisés dans des réactions de complexation ou de précipitation.

Les réactions de complexation sont des réactions engageant un cation métallique (noté M), souvent issu d'un métal de transition, et un "ligand" (noté L), formant avec lui un ion complexe, stable, selon une réaction totale : $M + nL \rightarrow [ML_n]$.

Dans les dosages, on choisit souvent comme ligand, l'ion issu de l'EDTA, éthylènediaminetétraacétique, utilisé sous forme de sel disodique dihydraté, qui répond à la formule brute $C_{10}H_{14}N_2 O_8Na_2, 2 H_2O$. L'EDTA est un polyacide H_4Y dont la forme dépend du pH :



Pour $2.7 < pH < 6.2$, la réaction avec un cation divalent s'écrit :



Cette réaction est rendue totale en agissant sur le pH de la solution, tout en évitant la précipitation du cation à doser sous forme d'hydroxyde $M(OH)_2$. Ces conditions fixent en général une région étroite de pH à respecter, réalisée par l'addition d'une solution tampon à la solution à doser.

En solution diluée, les cations sont peu colorés ou incolores, et de même pour les complexes $[MY]^{2-}$. D'où l'emploi d'un indicateur coloré pour déterminer le point d'équivalence. Avant l'équivalence, la couleur est celle de l'espèce prédominante, le complexe cation-indicateur ; après l'équivalence, celle de l'indicateur seul. Le pH étant fixé, il faut choisir cet indicateur de façon à ce que le virage corresponde bien au point d'équivalence, et que les deux colorations soient très différentes. Aussi, dans ce type de dosage, la nature du cation détermine le pH à respecter et le (ou les) indicateur(s) à employer.

Cette technique de dosage par l'EDTA sera appliquée au dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans deux eaux minérales : l'une très minéralisée et l'autre beaucoup moins :

- à $pH \approx 10$, en présence de NET (noir ériochrome T), on dose à la fois Ca^{2+} et Mg^{2+}
- à $pH \approx 12$, les ions Mg^{2+} sont précipités à l'état de $Mg(OH)_2$ solide, et en présence de CALCON, on dose les ions Ca^{2+} seuls. Par différence, on obtient $[Mg^{2+}]$.

Les solutions étant diluées, le virage n'est parfois pas net. Aussi, on réalise deux étalons de couleur pour mieux l'apprécier.

II – Préparation du TP (à faire avant de venir et à donner en début de séance; préparation notée) :

- 1) Une solution tampon peut être préparée à partir d'une solution de chlorure d'ammonium, obtenue en dissolvant 60g de NH_4Cl dans 200 mL d'eau, dans laquelle on ajoute 570 mL de solution de NH_3 concentrée (13 M). L'ensemble est ensuite complété à 1 L par ajout d'eau. Calculer le pH exact de la solution. ($pK_{NH_4^+/NH_3} = 9.25$)

- 2) Donner les équations-bilans des réactions de complexation (avec l'EDTA calcium et magnésium) pour les 2 valeurs de pH.
- 3) Ecrire la réaction de précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- 4) Donner les expressions littérales permettant d'obtenir $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Mg}^{2+}]$ en fonction des volumes équivalents V_1 et V_2 obtenus respectivement à $\text{pH} \approx 10$ et $\text{pH} \approx 12$.
- 5) Trouver les formules littérales pour le calcul d'incertitude sur les concentrations de $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Mg}^{2+}]$.

III - Mode opératoire :

On dispose d'une solution titrante d'EDTA étalon de molarité connue, qui sera placée dans la burette graduée pour tous les dosages.

1) Dosage de Ca^{2+} et Mg^{2+} à $\text{pH} \approx 10$

a) Réalisation des étalons de couleurs :

Dans deux béchers identiques A et B, de 250 mL, introduire :

A : 10 mL de tampon borate (éprouvette graduée) + 70 mL d'eau distillée (éprouvette graduée) + 1 pointe de spatule de NET + quelques gouttes d'eau minérale à doser.

B : 10 mL de tampon borate (éprouvette graduée) + 70 mL d'eau distillée (éprouvette graduée) + 1 pointe de spatule de NET + 1 goutte de solution d'EDTA.

Ils seront conservés pour apprécier le virage du NET dans les deux dosages suivants.

b) Dosage d'une eau minérale peu minéralisée (Evian ou Vittel)

Dans un bécher de 250 mL, introduire 50 mL d'eau à doser (pipette), 20 mL de tampon borate (éprouvette graduée), 1 pointe de spatule de NET. Mettre sous agitation magnétique, et ajouter l'EDTA jusqu'au virage de l'indicateur. Faire deux essais concordants.

c) Dosage d'une eau minérale très minéralisée (Hépar, Courmayeur ou Contrex)

Même protocole mais la prise d'essai est réduite à 20 mL.

2) Dosage de Ca^{2+} seul à $\text{pH} \approx 12$

Ce milieu fortement alcalin sera obtenu en ajoutant une pastille de soude au prélèvement. Attention ! La soude est un produit très caustique, à manipuler avec précautions à la spatule.

a) Réalisation des étalons de couleurs

Dans deux béchers identiques A et B, de 250 mL, introduire :

A : 70 mL d'eau distillée (éprouvette graduée) + 1 pastille de soude + 1 pointe de spatule de Calcon + quelques gouttes d'eau minérale à doser.

B : 70 mL d'eau distillée (éprouvette graduée) + 1 pastille de soude + 1 pointe de spatule de Calcon + 1 goutte de solution d'EDTA.

Ils seront conservés pour apprécier le virage du Calcon dans les deux dosages suivants.

b) Dosage d'une eau minérale peu minéralisée (Evian ou Vittel)

Dans un bécher de 250 mL, introduire 50 mL d'eau à doser (pipette), 1 pastille de soude, 1 pointe de spatule de Calcon. Mettre sous agitation magnétique, et ajouter l'EDTA jusqu'au virage de l'indicateur. Faire deux essais concordants.

c) Dosage d'une eau minérale très minéralisée (Hépar, Courmayeur ou Contrex) :

Même protocole mais la prise d'essai est réduite à 20 mL.

Définitions :

THT = titre hydrotimétrique total, qui prend en compte la totalité des ions calcium et magnésium.

THC = titre hydrotimétrique calcique, qui prend en compte la totalité des ions calcium.

On définit le titre hydrométrique par $1^\circ \text{TH} = 10^{-4} \text{ mol/L}$.