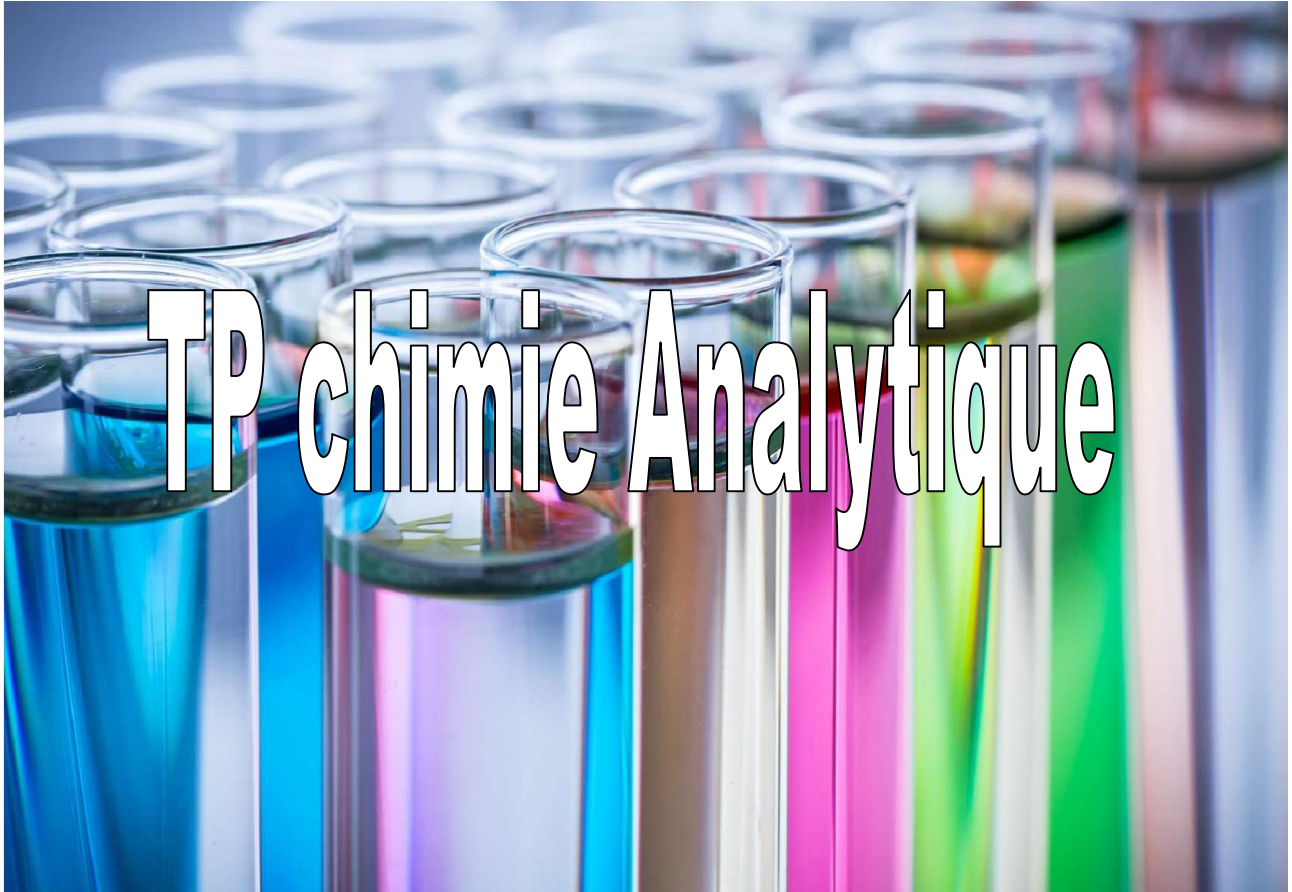


**Université Ziane Achour - Djelfa**  
**Faculté Des Sciences exactes et informatique**  
**Département De chimie**  
**2<sup>ème</sup> Année chimie licence**



**-Responsables de module : M<sup>me</sup> Belkacem Zehor**  
**M<sup>me</sup> Bouakkaz Soumia**

**-Année universitaire : 2019/2020-**

## TP N01 : DOSAGE D'OXYDO-REDUCTION DOSAGE D'UNE SOLUTION DE FER (II) PAR UNE SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

Le but d'un dosage est de déterminer la concentration d'une solution inconnue d'un composé A.

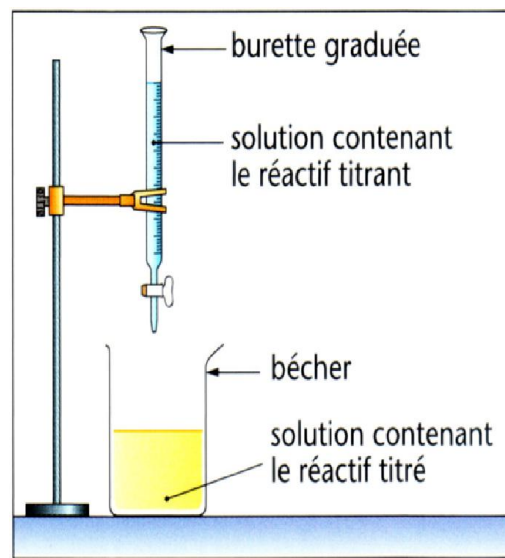
Pour cela on provoque une réaction chimique entre le composé A et un autre composé B.

C'est la **réaction de dosage**.

Cette réaction doit être :

- rapide
- totale
- unique

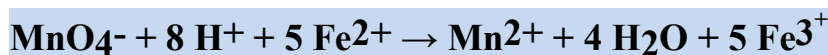
La solution B est appelée solution titrante. La solution de A est appelée solution à titrer ou à doser.



### La réaction de dosage

La solution d'ion fer(II) est dans un becher alors que la solution titrante contenant les ions permanganate est délivrée par une burette.

La réaction de dosage :



Cette réaction fait intervenir des ions  $\text{H}^+$  en tant que réactifs, il faudra donc travailler en milieu acide. L'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) doit être évité car les ions chlorure ont des propriétés redox et pourraient intervenir dans le dosage. On utilisera plutôt de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La relation entre la quantité de matière en ion fer (II) présent initialement et la quantité d'ion permanganate introduit à l'équivalence est?

$$n(\text{Fe}^{2+})/5 = n(\text{MnO}_4^-)$$

### Comment repérer l'équivalence ?

La question est maintenant de savoir comment repérer l'équivalence. On va essayer de repérer l'équivalence par un changement de couleur dans le becher. Il faut alors savoir que les ions permanganate sont de couleur violette alors que tous les autres ions sont incolores.

- Contenu du bêcher avant l'équivalence : l'ion permanganate est introduit en défaut. Il est alors complètement consommé. Dans le bêcher, il y a : ion  $\text{Mn}^{2+}$ , ion  $\text{Fe}^{2+}$  (non complètement consommés car ils étaient en excès), ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

Couleur de la solution contenue dans le bêcher : incolore

- Contenu du bécher à l'équivalence : l'ion permanganate a été introduit dans les

## TP02 : Solubilité et produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium

proportions stœchiométriques par rapport aux ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces deux ions ont été complètement consommés par la réaction de dosage totale. Dans le bécher, il reste :  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Couleur** : incolore

- **Contenu du bécher après l'équivalence** : l'ion permanganate est introduit en excès. Il ne reste plus d'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , l'ion permanganate s'accumule dans le milieu.

**Couleur** : violette

**Conclusion** : l'équivalence peut être repérée lors du changement de couleur dans le bécher qui passe d'incolore à violette.

### Détermination de la concentration du réactif à doser :

Dans un erlenmeyer de  $200 \text{ cm}^3$ , on introduit  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution contenant du sulfate de fer(II) de concentration inconnue  $C_{\text{red}}$ , exactement mesurés à la pipette et  $1 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentrée. La solution de permanganate de potassium de concentration connue égale à  $C_{\text{ox}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  est introduit dans la burette. Le changement de couleur dans l'erlenmeyer est obtenu après avoir ajouté  $11,9 \text{ mL}$  de solution d'ion permanganate.

1-Quelle est la concentration de la solution de fer (II)  $C_{\text{red}}$  ?

Le volume choisi pour  $V_{\text{red}}$  est de  $10 \text{ mL}$  car c'est la concentration dans ces  $10 \text{ mL}$  qui nous intéresse. Les  $1 \text{ mL}$  d'acide sulfurique ajoutés ne servent qu'à ajouter des ions  $\text{H}^+$  qui interviennent en tant que réactifs dans la réaction de dosage mais sont introduits en excès.

### Question

L'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  oxyde l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) en éthanal ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ) pour être réduit en ion chrome  $\text{Cr}^{3+}$  en milieu acide. On effectue le dosage en milieu acide de  $10 \text{ mL}$  d'une solution alcoolique par une solution de dichromate de potassium de concentration  $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'équivalence, on a versé  $11,2 \text{ mL}$  de solution de dichromate de potassium.

- 1) Ecrire la réaction de dosage.
- 2) Comment repérer l'équivalence en sachant que l'ion dichromate est orangé, tandis que l'ion chrome est vert ? Les autres ions sont incolores.
- 3) Calculer la concentration de la solution alcoolique.

## Introduction

L'hydroxyde de calcium ou "chaux éteinte"  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est une bibase forte qui déplace l'ammoniac de ses sels. Par chauffage, elle se déshydrate au-delà de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . On utilise des solutions saturées de chaux (eau de chaux) pour mettre en évidence le gaz carbonique qui provoque un précipité de carbonate ; un excès de gaz carbonique redissout le précipité, le calcium passant à l'état d'hydrogénocarbonate soluble. Ce phénomène est important dans la dissolution des roches calcaires par les eaux chargées en dioxyde de carbone

### Buts du TP :

Fabriquer une solution saturée en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Déterminer la solubilité dans l'eau pure puis dans une solution de soude.

Déterminer le produit de solubilité  $K_s$  de ce composé.

Les résultats seront notés au fur et à mesure dans un tableau.

### Mode opératoire

Filtrer lentement une solution saturée de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pour la rendre limpide. Dans un bécher, mettre  $2 \times 25,00\text{ ml}$  du filtrat,  $100\text{ ml}$  d'eau désionisée et quelques gouttes de BBT. Titrer par  $\text{HCl } 0,100\text{ mol/l}$  et relever la courbe, tous les  $5\text{ ml}$  puis de manière plus rapprochée quand il y a de fortes variations.

### Résultats

– Tracer sur une feuille millimétrée  $\text{pH} = f(V)$ , déterminer  $V_E$ , le comparer avec la valeur déterminée à l'aide de votre indicateur.

- Répondre aux questions:

1) Pourquoi la courbe ne comporte qu'un "saut"

2) Etablir l'équation du  $K_s$  et le déterminer, les tables indiquent  $4,7 \cdot 10^{-6}$  à  $298\text{ K}$ , comparer avec votre résultat.

- Calculer la solubilité en  $\text{g/l}$  de la chaux éteinte.

<b>Tableau des résultats</b>
------------------------------

essai	0	1	2	3	4
m Ca(OH) <sub>2</sub> g	1	1	1	1	1
v mL Na <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	0	20	30	40	50
<i>Quantité suffisante E.D. pour avoir 100 mL et filtration.</i>					
<i>Dosage du filtrat et calculs</i>					
[OH <sup>-</sup> ] par la soude introduite = C <sub>soude</sub>					
V <sub>a</sub> mL H <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>					
[OH <sup>-</sup> ] <sub>F</sub> = c <sub>F</sub> (totalité de OH <sup>-</sup> )					
[OH <sup>-</sup> ] apporté par Ca(OH) <sub>2</sub> =.....					
[Ca <sup>2+</sup> ] = S	S <sub>0</sub> =	S <sub>1</sub> =			
K <sub>s</sub>					

*Solutions ou produits à préparer :*

Quantité	Concentration Mol.L <sup>-1</sup>	Nom ou formule chimique	Particularités
1 L	0,1	NaOH titrée	C <sub>b</sub> =.....
2L	0,1	HCl titré	C <sub>a</sub> =.....
200 g		Hydroxyde de calcium de bonne qualité	

$$K_{s\ 25}^{\circ} = 5.10^{-6} \text{ (valeur de la littérature )}$$

$$K_{s\ 21}^{\circ} = 4,3 .10^{-5} \text{ ( moy résultats trouvés )}$$

## TP 03 : Dosage, suivi par pH-métrie et conductimétrie, de l'acide phosphorique par une solution d'hydroxyde de sodium

### Objets

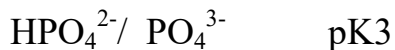
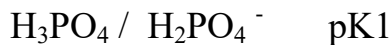
Ce dosage sera fait de deux façons différentes. En effet, le premier dosage de l'acide par la soude permet de constater qu'on ne peut pas déterminer la troisième acidité de l'acide phosphorique.

Le deuxième dosage montrera qu'en présence d'ions  $\text{Ag}^+$  cette détermination devient possible.

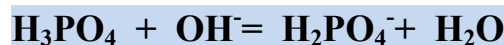
### 1. Premier dosage

#### a) Principe:

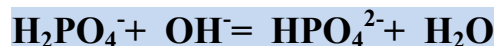
L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide.



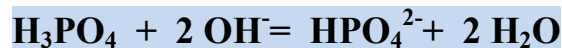
Dans les conditions de ce dosage seules les deux premières acidités sont observables. On dose l'acide phosphorique par une solution d'hydroxyde de sodium. A la première équivalence (volume  $V_1$ ) le bilan de la réaction de dosage est:



Entre la première et la deuxième équivalence (volume  $V_2$ ), la réaction prépondérante est:



De sorte que le bilan au 2<sup>o</sup> point équivalent est:



#### b) Mode opératoire:

1. Étalonner le pH - mètre à l'aide de 2 solutions tampons:  $\text{pH} = 7$  et  $\text{pH} = 4$ .

On commence par ajuster le bouton de réglage de la température pour qu'il indique la valeur de la température ambiante. Ensuite, on plonge la sonde dans une solution de référence (solution tampon) de  $\text{pH} 7$  et on règle, à l'aide du bouton tarage, l'affichage

digital à 7.00. On plonge ensuite la sonde dans une solution tampon de pH 4 et on règle, à l'aide du bouton échelle, l'affichage digital pour qu'il indique 4.00 .

Exceptionnellement pour les solutions tampon, on pourra tremper la sonde directement dans les flacons.

2. Introduire dans un bécher un volume  $V_A = 20$  mL de solution d'acide phosphorique, prélevé avec une pipette.

3. Mettre en place les électrodes de pH et de conductivité bien propres.

**ATTENTION: ne jamais essayer les électrodes de conductivité: cela détruirait leur revêtement de platine divisé (noir de platine) nécessaire à un bon contact avec la solution.**

4. Remplir la burette de 25 mL avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration bien connue.

5. Mettre l'électrode dans le bécher ainsi que le barreau aimanté.

6. Verser la soude (jusqu'à 25 mL) en agitant régulièrement et en notant le pH et la conductivité pour chaque volume versé. On versera mL par mL au départ et on rapprochera les points au voisinage des "sauts" de pH. On obtient une meilleure mesure si l'agitation est stoppée pendant la lecture du pH et de la conductivité.

### *c) Questions particulières:*

Comment peut-on voir sur la courbe de dosage si l'acide est faiblement dissocié?

Pour quel volume pourra-t-on estimer  $pK_2$  à l'aide de la courbe?

A-t-on besoin de resserrer le pas de mesure près du point d'équivalence pour augmenter la précision du dosage conductimétrique?

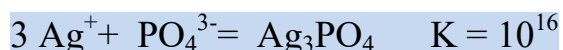
## 2. Deuxième dosage

### *a) Principe:*

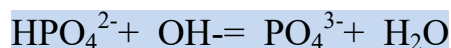
La troisième acidité de l'acide phosphorique est très faible, la réaction:



est peu avancée. En ajoutant des ions  $\text{Ag}^+$  dans le milieu on obtient un précipité jaune de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  selon le bilan:

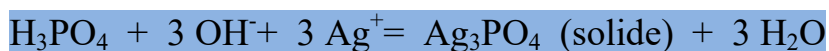


Cette réaction est totale dans les conditions du TP. Par conséquent la réaction:



qui habituellement n'est pas totale est déplacée dans le sens de la disparition des  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Cela entraîne un déplacement en cascade des réactions acido- basiques des couples de l'acide phosphorique et a pour conséquence que le dosage est équivalent à celui d'un acide fort de concentration triple de celle de l'acide phosphorique.

Le bilan du dosage est donc le suivant:



### *b) Mode opératoire:*

1. Dans un bécher de 200 mL, préparer une solution avec: 20 mL d'acide phosphorique de concentration 0.02 M prélevés à la pipette et 30 mL de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  prélevés à l'éprouvette.
2. Remplir la burette de 25 mL avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0.10 M.
3. Mettre les électrodes dans le bécher ainsi que le barreau aimanté.
4. Verser la soude (jusqu'à 25 mL) en agitant régulièrement et en notant le pH pour chaque volume versé.

On versera mL par mL au départ et on rapprochera les points 3 mL avant l'équivalence attendue.

Bien attendre la stabilisation du pH après chaque addition de soude. Après l'équivalence, on voit se superposer à la couleur jaune du précipité de phosphate d'argent une teinte marron révélant la formation du précipité d'hydroxyde d'argent  $\text{AgOH}$ .

### *c) Questions particulières:*

- Quel devrait être le volume  $V_3$  à l'équivalence en fonction de  $V_1$  (ou de  $V_2$ ) ?
- On peut s'attendre à un « saut » de pH plus net que précédemment. Pourquoi ? Qu'est-ce qui limite en réalité les valeurs du pH obtenues après l'équivalence ?
- Justifier l'utilisation de l'éprouvette pour mesurer le volume de solution de nitrate d'argent.