

7 sciences (TP + ED)

1^{er} 2 heures. ED

2^{es} 2 heures. TP

1' - 2h ED 2h TP

2 - 1h 3h semaine 2 → 11 nov

3 - 1h ED 3h TP " 16 nov vérifier parts de échantillon

4 - 1h ED 3h TP " 23 nov contrôle de qualité

5 - 2h ED " " 30 nov espérance @ compte-rendu.

6 - 1h. ED " " 7 dec carte de contrôle; manométrie

7 - 1h ED " " 14 dec " " " ; dosage
complemétaire.

E chimie Ana

cours 30 h

. électrochimie

. volumétrie

pas absence prime + nettoyage 11^{er} Rilon.

non prime : mot au secrétariat, justifié : nettoyage.

notes : 7 notes + 1 coll - ED. (20 min).

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 1

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CHLORURE D'HYDROGENE

I - PRINCIPE

Neutralisation de la solution de chlorure d'hydrogène par une solution titrée d'hydroxyde de sodium :
mise en évidence à l'aide d'un indicateur coloré.

II - ORGANISATION

- II - 1. Etalonnage d'une solution d'hydroxyde de sodium par une solution étalon de référence d'acide oxalique.
- II - 2. Dosage de la solution échantillon de chlorure d'hydrogène par la solution d'hydroxyde de sodium précédemment titrée.

III - REFERENCES

- Acide oxalique, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{pK}_a = 1,2$ et $4,3$.
- Hydroxyde de sodium, NaOH , $\text{pK}_a > 14$.
- Chlorure d'hydrogène, HCl , $\text{pK}_a < 0$.
- Phénolptaléine, zone de virage : $8,3 - 10,0$ incolore-rose.

IV - REACTIFS et PRODUITS

- IV - 1. Hydroxyde de sodium, solution à $0,100 \text{ mol/l}$ environ.
- IV - 2. Acide oxalique, solution étalon de référence, $c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (0,1000 \pm 0,0002) \text{ mol/l}$.
- IV - 3. Phénolptaléine, solution à 1 g/l dans l'éthanol à $95\% (V/V)$.

V - APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

- V - 1. Pipette à deux traits, 2 ml , classe B.
- V - 2. Burette de 5 ml , graduée en $0,1 \text{ ml}$, classe B.

VI - ECHANTILLON

Chlorure d'hydrogène : solution échantillon pour essai.

VII - MODE OPERATOIRE

VII - 1. Etalonnage.

- prise d'essai : prélever 2 ml de la solution étalon de référence (IV-2) avec la pipette (V-1) et l'introduire dans un erlen de 50 ml .
- essai : ajouter deux gouttes d'indicateur coloré (IV-3) et titrer au moyen de la burette (V-2) par la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'au virage de l'indicateur.

NE REALISER QU'UN ESSAI

VII - 2. Dosage.

Pour le dosage, poursuivre selon les indications du paragraphe "Etalonnage" en prenant pour prise d'essai la solution échantillon de chlorure d'hydrogène.

VIII - EXPRESSION DES RESULTATS

Se reporter à la fiche de résultat jointe.

14

TP n°1

dosage d'une solution de chlorure d'hydrogène

NOM : TONTHAT

prénom : Pierre

age 8

date 23/10/32

n° ech : 6030

I solution de NaOH

- 1) calcul de la concentration molaire volumique.
quantité d'ions H_3O^+ présents dans l'échantillon :

$$2 \times \frac{0,1000}{1000} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole.}$$

On a versé autant de mole d'ion OH^- qu'il n'y avait de ion H_3O^+ .

$$n_{H_3O^+} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole.}$$

2) donc $|OH^-| = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{2,13} = 0,093842 \text{ mol/l}$

- 3) composition de l'incertitude et variances

pipette $v_1^2 = \left(\frac{0,015/3}{2} \right)^2 = 6,25 \cdot 10^{-6}$

balance $v_2^2 = \left(\frac{0,01/3}{2,13} \right)^2 = 2,32 \cdot 10^{-6}$

solution d'acide oxalique : $v_3^2 = \left(\frac{0,0002/3}{0,1000} \right)^2 = 4,44 \cdot 10^{-7}$

$$u_c^2 = \sum u_i^2 = 3,015 \cdot 10^{-6}$$

$$4) \text{ quant type de l'incertitude : } \sigma = 3,002 \cdot 10^{-3} \times 0,0913242 = 2,74155 \cdot 10^{-4}$$

$$5) \text{ incertitude globale } \Delta c = 3\sigma = 8,2246 \cdot 10^{-4}$$

$$6) \text{ résultat final : } c(\text{NaOH}) = (0,09132 \pm 0,00083) \text{ mol/l}$$

II solution de HCl

- 1) calcul de la concentration molaire volumique.
quantité de mole d'ions OH^- versé.

$$n_{\text{OH}^-} = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,09132 = 1,64376 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

on a versé autant de mole d'ions OH^- qu'il y avait de mole d'ions H_3O^+

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,64376 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

donc par un litre on a une concentration de $\frac{1,64376 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{2}$

$$2) c = \frac{1,64376 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{2} = 0,082188 \text{ mol/l}$$

3) incertitude

$c_{\text{H}_3\text{O}^+}$	\cdot	$\frac{1000}{1000}$	\cdot	$\frac{1000}{2,13}$	\cdot	$\frac{1000}{1,8}$	\cdot	$\frac{1000}{1000}$

Labels: $\frac{1000}{1000}$ (pipette), $\frac{1000}{2,13}$ (burette), $\frac{1000}{1,8}$ (burette), $\frac{1000}{1000}$ (pipette)

les termes burette et pipette s'annulent par comparaison. les incertitudes de concentration sont identiques pour $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et HCl

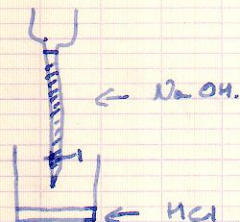
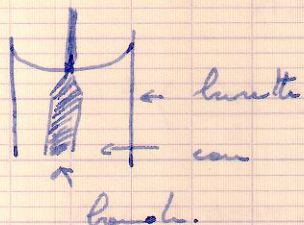
$$4) \text{ résultat final de même : } c(\text{H}_3\text{O}^+) = (0,0813 \pm 0,0002) \text{ mol/l}$$

exemple de calcul :

donnés : $[NaOH] = (0,1000 \pm 0,0002) \text{ mol/l.}$

$[HCl]$? prise d'essai 2 ml.

branchement chromogène :



HCl : avec pipette 2 ml $\pm 0,015 \text{ ml}$ (classe B).

\checkmark du volume \pm visée : 2,14 ml avec une burette de classe B $\pm 5 \text{ ml} \pm 0,02 \text{ ml}$.

À pt équivalent, on a autant de mole de H_3O^+ que de OH^-

calcul du nb de mole ion OH^- :

0,1 mole de 1000 ml.

de 1 ml $\rightarrow 0,1 / 1000$

et de 2,14 ml $\rightarrow (0,1 / 1000) \times 2,14 = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$.

donc le nombre de mole de H_3O^+ contenu de la 2 ml de prise d'essai est égal à $2,14 \cdot 10^{-4}$.

soit en concentration :

$2,14 \cdot 10^{-4}$ de 2 ml

$2,14 \cdot 10^{-4} / 2$ de 1 ml et de 1 litre, 1000 fois plus

$= (2,14 \cdot 10^{-4} / 2) \times 1000 = 0,107000 \text{ mol/l.}$

incertitude sur la conc de HCl.

$= \Sigma$ des variances, exprimées en variance relative si les unités ne sont pas relatives.

- titre NaOH $u_1^2 = \left(\frac{0,0002/3}{0,1000} \right)^2$ diviser par
volume relative
 $0,0002 = 3s$

- burette $u_2^2 = \left(\frac{0,02/3}{2,14} \right)^2$

- pipette $u_3^2 = \left(\frac{0,015/3}{2} \right)^2$

$$u_c^2 = \sum u_{ci}^2 = 0,00016333.$$

$$u_c = \sqrt{\sum u_{ci}^2} = 0,004043607 = \frac{s_c}{c} \quad \begin{array}{l} \nearrow \text{count type } \times 3 \\ \rightarrow \text{division} \end{array}$$

$$\begin{aligned} s_c &= 0,004043607 \times 0,1070 \\ &= 0,000433 \text{ (absolu)} \end{aligned}$$

donc l'incertitude est $3s_c = 0,000433 \times 3$
 $= 0,001299.$

$$|\text{HCl}| = 0,1070 \pm 0,0013$$

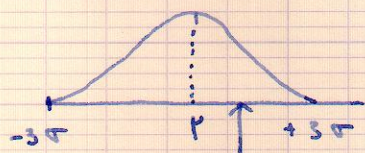
méthodes analytiques par titrimétrie

utilise Θ de $L \rightarrow V$ déterminé de un sol de conc connue
pour déterminer un conc inconnue de un sol dont on
connait le V .

calcul de l'incertitude.

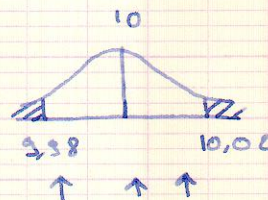
vient de erreur systématique : erreur matériel.
erreur de manipulation, aléatoires.

μ = valeur vraie



$\hat{\mu}$ estime Θ valeur vraie.

precision : pipette $\approx 10 \pm 0,02$



erreurs de pipette.

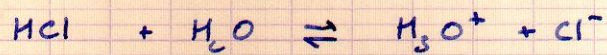
intervalle de confiance.

99% de chances que la valeur vraie μ soit comprise
de l'intervalle $\hat{\mu} \pm 3\sigma$.

categorie A : évalué par méthode statistique

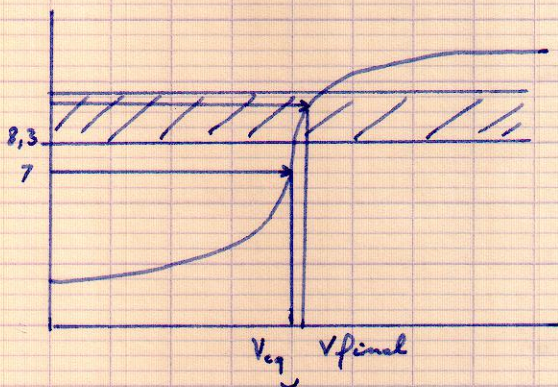
" B : évalué par d'autres moyens $\sigma^2 \hat{=}$ variance.

dosage de HCl par NaOH



pt E_q à $\text{pH} = 7$.

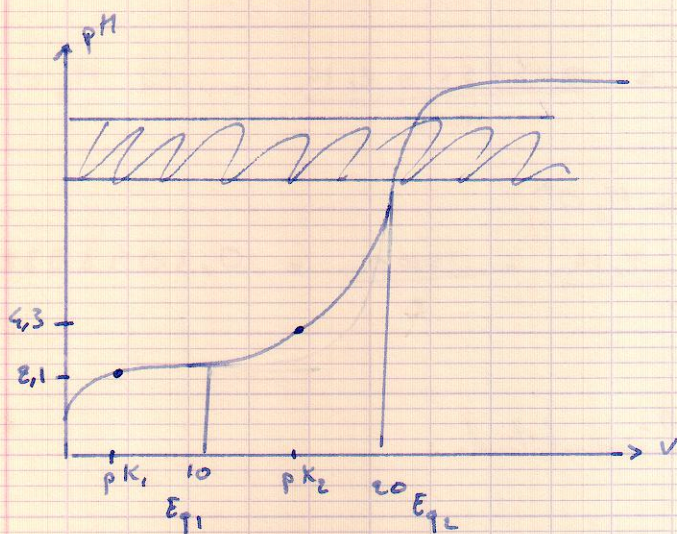
au pt équivalent - a versé autant de mole de H_3O^+
que de mole de OH^-
il n'y a plus de H_3O^+ en solution.



erreur en niveau du volume.

dosage d'un polyacide $H_2C_2O_4$ par une base forte $NaOH$

on analyse à 2 acidités



pas possible de visualiser le 1^{er} eq

dosage par comparaison.

1^{er} temps $NaOH$ (burette) est titré par $H_2C_2O_4$
connu \rightarrow calcul du titre de $NaOH$.

2^e temps HCl titré par $NaOH$.

$$c\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4\right) = 1,000 \text{ mol/l} \pm 0,0002 \text{ mol/l. ent}$$

les espèces réagissantes.

$$c(NaOH) = ? \quad \text{burette} \Rightarrow 20,5 \text{ ml.}$$

nb de mols d'ions OH^- = nb de mols d'ions H_3O^+

on pt Eq # pt final

$$Q \text{ de } H_3O^+ \text{ utilisés} \quad \frac{1,000}{1000} \times 2$$

$$Q \text{ de } OH^- \text{ ayant réagi} \quad \frac{1,000}{1000} \times 2$$

2 continue de 2,05 l soit par litre

$$\frac{1,000 \times 2}{1000} \times \frac{1000}{2,05} = 0,975603 \text{ mol/l}$$

$c(\text{NaOH}) = 0,975603 \text{ mol/l}$ volume : 2,14 l

$c(\text{HCl}) = ?$ pour l'équivalence.

$$Q \text{ OH}^- = \frac{0,9756 \times 2,14}{1000} = Q \text{ H}_3\text{O}^+$$

concentration de H_3O^+

$$\frac{0,9756 \cdot 2,14}{1000} \times \frac{1000}{2} = 0,1043332 \text{ mol/l}$$

calcul de l'incertitude :

$$\frac{1000 \times 2 \times 1000}{1000 \times 2,05} \times \frac{2,14 \times 1000}{1000 \times 2} = 0,1043302$$

erreur :

titre de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

erreur pipette 2 l

balance 2,05

balance 2,14

pipette 2 l.

$$\text{titre} \times \frac{\text{pipette}}{\text{balance}} \left/ \frac{\text{balance}}{\text{pipette}} \right.$$

la pipette n'intervient pas car elle est utilisée deux fois.
idem pour la balance.

incertitude est l'incertitude de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$c(\text{HCl}) = (0,1044 \pm 0,0002) \text{ mol/l}$$

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 2

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CHLORURE D'HYDROGENE

I - PRINCIPE

Neutralisation de la solution de chlorure d'hydrogène par une solution étalon d'hydrogénocarbonate de potassium : mise en évidence à l'aide d'un indicateur coloré.

II - ORGANISATION

II - 1. Préparation de la solution étalon d'hydrogénocarbonate de potassium.

II - 2. Dilution de la solution échantillon de chlorure d'hydrogène et titrage par la solution étalon précédente.

III - REFERENCES

- . Hydrogénocarbonate de potassium, KHCO_3 , $M_r = 100,11$, $\text{pKa} = 6,4$ et $10,3$.
- . Chlorure d'hydrogène, HCL , $\text{pKa} < 0$.
- . Hélianthis, zone de virage : $3,1 - 4,4$ rouge-orangé-jaune.

IV - REACTIFS et PRODUITS

IV - 1. KHCO_3 , étalon primaire, titre massique : $1,0000 \pm 0,0015$.

IV - 2. Solution étalon de KHCO_3

Préparation :

. Peser, à $0,0001$ g près, 1 g environ d'hydrogénocarbonate de potassium (IV-1) dans un verre de montre. A l'aide d'un entonnoir et d'un jet d'eau, transvaser quantitativement la pesée dans une fiole jaugée de 100 ml (V-3). Tout en agitant, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

IV - 3. Hélianthis, solution à 1 g/l dans l'éthanol à 95% (V/V)

V - APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

V - 1. Pipette à deux traits, $2\text{ ml} \pm 0,02\text{ ml}$.

V - 2. Pipette à deux traits, $10\text{ ml} \pm 0,04\text{ ml}$.

V - 3. Fiole jaugée à un trait, $100\text{ ml} \pm 0,20\text{ ml}$.

V - 4. Burette, $5 / 0,02, \pm 0,01\text{ ml}$.

VI - ECHANTILLON

VI - 1. Echantillon pour laboratoire.

. chlorure d'hydrogène, solution échantillon numérotée.

VI - 2. Echantillon pour essai.

. prélever 10 ml de la solution échantillon (VI-1) avec la pipette (V-2) et transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml (V-3). Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

VII - MODE OPERATOIRE

Dosage :

. Prélever 2 ml de la solution étalon préparée en (IV-2) avec la pipette (V-1) et l'introduire dans un erlen de 50 ml .

. Ajouter 2 gouttes d'indicateur coloré (IV-3) et au moyen de la burette (V-4), titrer jusqu'au virage de l'indicateur par la solution échantillon pour essai préparée en (VI-2).

. recommencer l'essai jusqu'à l'obtention de 3 résultats concordants.

VIII - EXPRESSION DES RESULTATS

Se reporter à la fiche de résultat jointe.

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 2

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CHLORURE D'HYDROGENE

NOM: TONTHAT

DATE: 5/11/92

PRENOM: Pime

GROUPE: 8

N°ECHANTILLON: 8372

FICHE DE RESULTAT

REMARQUE : Pour le calcul de l'incertitude du résultat de mesure, ne seront pas prises en compte les composantes de la catégorie A. (Celles évaluées en appliquant des méthodes statistiques à une série de déterminations répétées)

I - Solution étalon d'hydrogénocarbonate de potassium.

1- Calcul de la concentration molaire (mol/l) :

on a pesé 0,933 g de KHCO_3
 quantité de KHCO_3 en solution : $\frac{0,933}{100,11} = 9,32 \cdot 10^{-3}$ mole
 concentration en KHCO_3 :

2- Résultat brut : $\frac{0,933}{100,11} \cdot \frac{1000}{100} = 9,319089 \cdot 10^{-2}$ mol/l

3- Composantes de l'incertitude et "variances" relatives:

- sur la pesée : $\sigma_1^2 = \left(\frac{0,00013}{0,933} \right)^2 = 1,1268315 \cdot 10^{-9}$

- sur la fiole jaugée : $\sigma_2^2 = \left(\frac{0,2/3}{100} \right)^2 = 4,44 \cdot 10^{-7}$

- sur la pipette 2ml : $\sigma_3^2 = \left(\frac{0,02/3}{2} \right)^2 = 1,11 \cdot 10^{-5}$
 $\sum \sigma_i^2 = 1,155 \cdot 10^{-5}$

4- Incertitude globale de mesure : $\Delta_c = 3 \times \sqrt{\sum \sigma_i^2} \times 9,319089 \cdot 10^{-2} = 1,011601886 \cdot 10^{-3}$ mol/l

5- Expression finale de la concentration molaire :

$c(\text{HCO}_3^-) = (0,0932 \pm 0,0011) \text{ mol/l}$

II - Solution échantillon de chlorure d'hydrogène.

1- Résultat des mesurages (ml) : 1 : ...3,34..., 2 : ...3,44..., 3 : ...3,40..., , moyenne : ...3,39..., .

2 - Calcul de la concentration molaire (mol/l) :

Quantité de HCO_3^- dans l'érlen : $\frac{0,0332 \times 2}{1000} = 1,384 \cdot 10^{-4}$ mole

on a versé autant de mole d'ion H_3O^+ qu'il n'y avait de mole d'ion HCO_3^- donc quantité de $\text{H}_3\text{O}^+ = 1,384 \cdot 10^{-4}$ mole
concentration en H_3O^+ : $\frac{1,384 \cdot 10^{-4}}{3,39} \cdot 1000$

3- Résultat brut : $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,058825073$ mol/l

4- Composantes de l'incertitude et "variances" relatives :

- pipette de 10 ml : $\sigma_1^2 = \left(\frac{0,04/3}{10} \right)^2 = 1,77 \cdot 10^{-8}$

- fiole jaugée 100 ml : $\sigma_2^2 = \left(\frac{0,2/3}{100} \right)^2 = 4,44 \cdot 10^{-7}$

- burette : $\sigma_3^2 = \left(\frac{0,01/3}{3,39} \right)^2 = 3,668477572 \cdot 10^{-7}$

- solution de KHCO_3 : $\sigma_4^2 = \left(\frac{0,0011/3}{0,0332} \right)^2 = 1,36621647 \cdot 10^{-5}$

- incertitude : $\Delta c = 3 \cdot \sqrt{\sum \sigma_i^2} \cdot 0,058825073 = 6,78867493 \cdot 10^{-4}$ mol/l

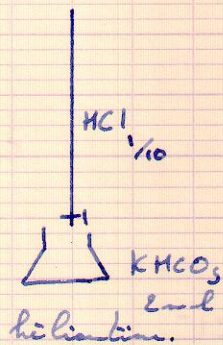
4- Résultat final de mesure : $c(\text{HCl}) = (0,05853 \pm 0,00068)$ mol/l

III - Réflexions sur les autres composantes de l'incertitude:

Il faudrait inclure dans le calcul de l'incertitude l'erreur d'appréciation de manipulation quant à la zone de virage de l'indicateur. Celle-ci varie de manière continue du jaune au rose.

TP n° 2

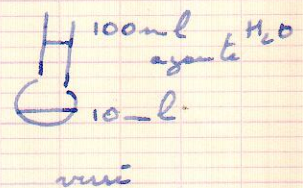
chargé sol HCl par KHCO_3
produit à dose de calen.
mais ici, pas le cas.



HCl au $\frac{1}{10}$

10 ml de 100 ml.

\Rightarrow Pb de fiole jaugée.



remplir à la pipette jusqu'à 35 ml
puis gte à gte.

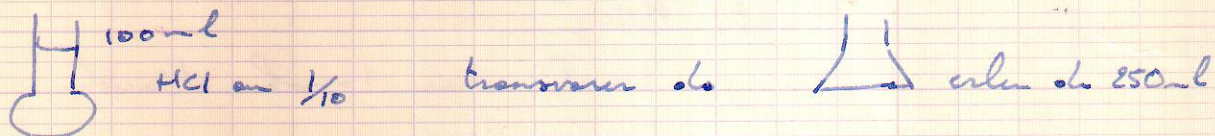
rinser avec eau puis avec HCl au $\frac{1}{10}$.

(quel erreur pour 100 ml)

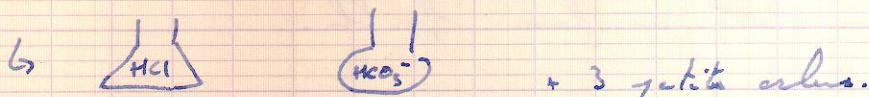
peser à peu près 1 g de KHCO_3 , de 100 ml \rightarrow 2
peser précis.

propre - horizontalité - de verre de mesure.

même entre 0,2 et 1,1 g. noter la - eau pure.



rinser fiole jaugée avec eau distillée.



dosage de K HCO_3 par HCl .

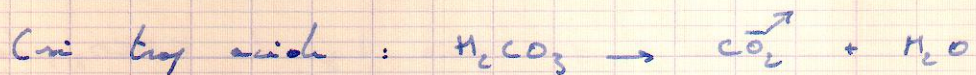
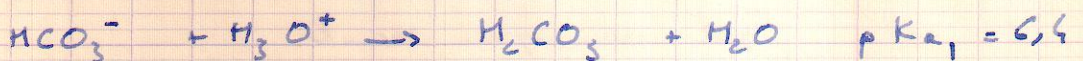
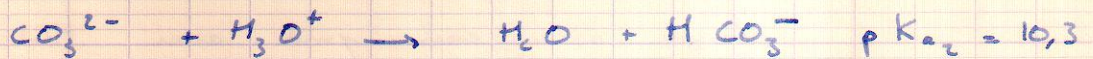
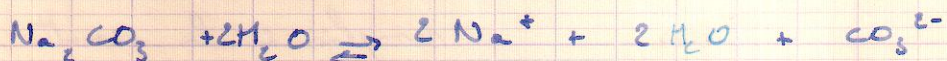
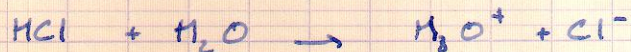
dosage bicarbité par HCl .

ici dosage de Na_2CO_3 .

↳ 2 bicarbités.

$$(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,100 \text{ mol/l}$$

$$(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol/l}$$



→ 1 mole de Na_2CO_3 nec 2 mole d'acide pour neutraliser.

et HCO_3^- :

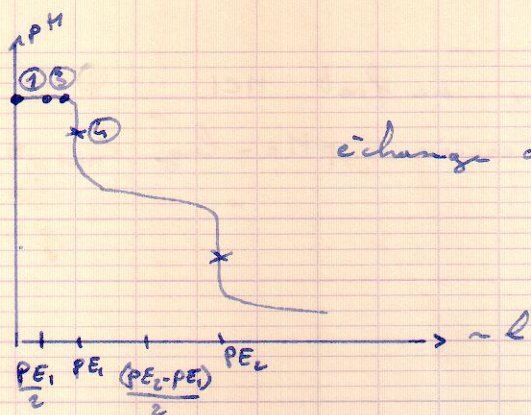
1 mole nec 1 mole d'acide.

1) solution de Na_2CO_3 : $|\text{CO}_3^{2-}| = c_0$

c'est un base faible.

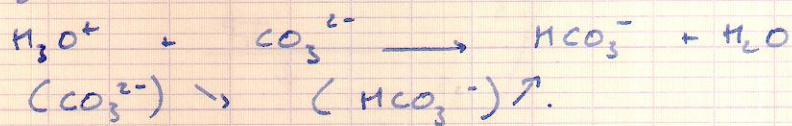
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log c) = \frac{1}{2} (14 + 10,3 + \log 0,1)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 11,65 \quad \text{point } n=1$$



échange de 2 particules.

c) ajout HCl



3) quand $(\text{HCO}_3^-) = (\text{CO}_3^{2-})$ $\text{pH} = \text{p}K_A = 10,3$.
 $\frac{1}{2}$ neutralisation.

4) quand on a ajouté autant de (H_3O^+) que de (CO_3^{2-}) présent au départ.

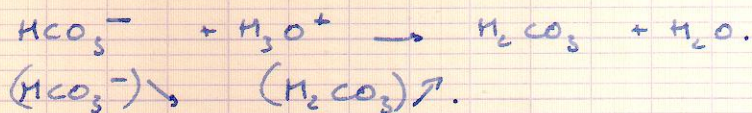
1st E_q ; solution ampholyte $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2$.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (10,3 + 6,4) = 8,35$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = c_0$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 0$$

5) encore plus de HCl.



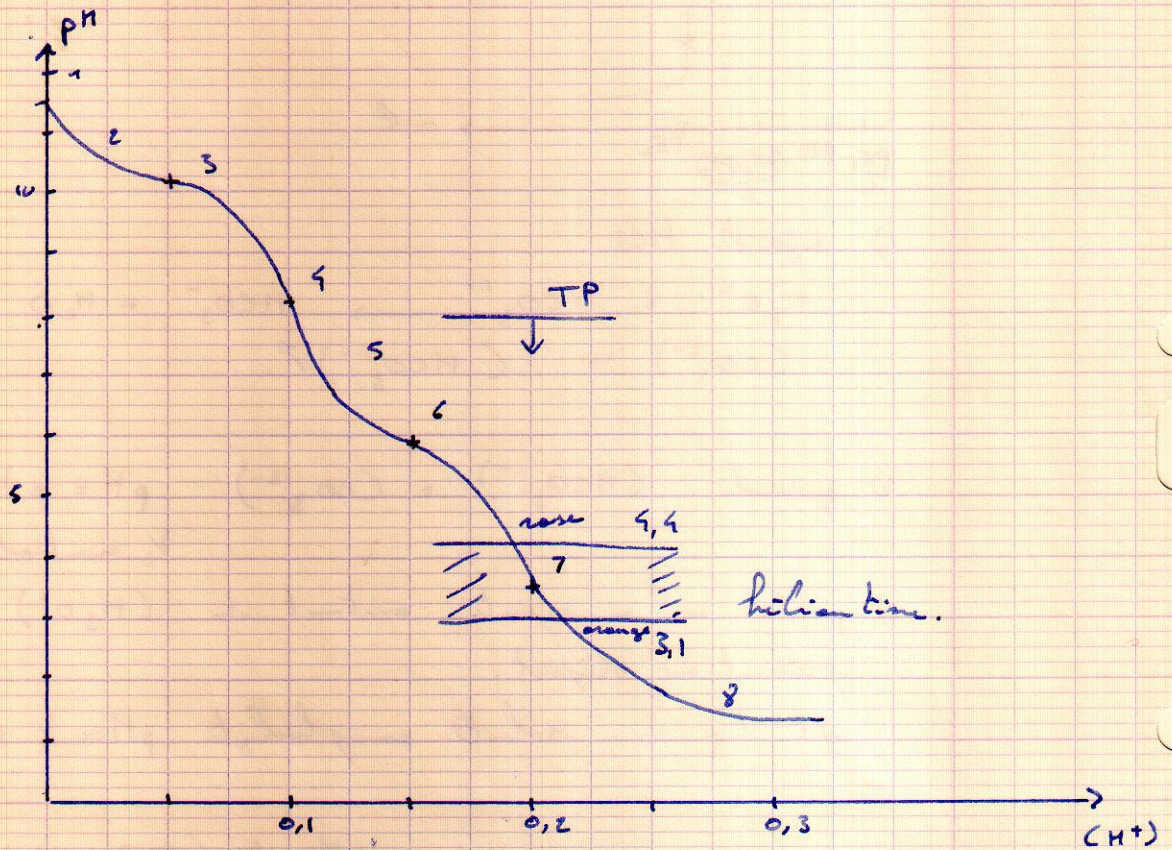
6) qd $(\text{HCO}_3^-) = (\text{H}_2\text{CO}_3)$ $\text{pH} = \text{p}K_{a_1} = 6,4$.

7) encore plus de HCl $(\text{HCO}_3^-) = 0$.

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = c_0$$

$$\text{acide faible} : \text{pH} = \left(\frac{1}{2} \text{p}K_1 - \log c_0 \right) = 3,7$$

8) $\text{acide} + \text{HCl}$, ac fort HCl
 on trouve en excès $\text{pH} = -\log c_{\text{HCl}} = 1$.



(on ajoute, 0,1 M de CO_3^{2-})

transition : rose \rightarrow orange.

erreur par excès. car ΔpH importante pour
 volume sol (H^+).

exercice relatif aux oléod.

$Q = \text{mol.}$

$\text{volume} = \text{l.}$

$\text{conc} = \text{mol/l.}$

ex : lavage verre.

→ ficher en oléodille 100 ml lavage par 100 ml con.
reste 1 ml.

vidange sol = 0,1 mol/l, reste 1 ml.

$q_1: 0,1 \times 1 \cdot 10^{-3} = 10^{-4}$ mol de produit qui reste.

lavage par 100 ml. reste 1 ml.

$q_1 = 10^{-6}$ mol. c'est un oléod en continue.

→ ficher 100 ml. lavé 10 f par 10 ml oléod.

a) vidange, reste 1 ml $\Rightarrow q_1 = 10^{-4}$ mol.

b) lavage par 10 ml, reste 1 ml $\Rightarrow q_2 = 10^{-5}$ mol.

c) " " " " $q_3 = 10^{-6}$ mol.

⋮

10^e fois $q_{10} = 10^{-14}$ mol. restant de la ficher.

x lavage de qq ml sont plus efficaces qu'un seul lavage par un grand volume.

calcul volumétrique.

Na_2CO_3 $M = 106 \text{ g/l}$

$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ (exact: $1,00 \text{ mol/l}$)

pour essai de Na_2CO_3 : $0,2720 \text{ g}$ de Na_2CO_3 en solution. dose par HCl en présence de l'indicateur.
burette donne $4,85 \text{ ml}$.

pour Na_2CO_3 calculer le titre et sa pureté en %.

quantité de H_3O^+ réagissant : $1 \times 4,85 \cdot 10^{-3} = 4,85 \text{ mmol}$
on a versé 2x plus de H_3O^+ que de Na_2CO_3

donc Q de $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{4,85 \cdot 10^{-3}}{2} \text{ mol}$.
chimiquement pur.

masse de Na_2CO_3 pur : $\frac{4,85 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 106 = 0,25705 \text{ g}$

% de pureté = $\frac{0,25705}{0,2720} \times 100 = 94,5\%$

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 3

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE FER (II)

I - PRINCIPE

Oxydation du fer (II) en fer (III) au moyen d'une solution titrée de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence d'ions phosphate. Détection de la fin du titrage par le diphénylamine sulfonate de baryum utilisé comme indicateur.

II - REFERENCES

- . Dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$ M_r 294,19 ; $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ $E_o = 1,33$ V
- . Sulfate double d'ammonium et de fer (II) hexahydraté, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ M_r 392,14 ; Fe^{3+} / Fe^{2+} $E_o = 0,77$ V également appelé "sel de Mohr".
- . Diphénylamine sulfonate de baryum (DSB), $E_o = 0,75$ V ($4e^-$ et $4H^+$), incolore-violet (oxydé).
- . Acide sulfurique, H_2SO_4 M_r 98,08 ; $pK_a = < 0$ et 2.
- . Acide phosphorique, H_3PO_4 M_r 98,00 ; $pK_a = 2,1 - 7,2 - 12,4$.
- . Phosphate de fer (III), $FePO_4$, $pK_i = 17,8$.

III - REACTIFS et PRODUITS

- III - 1. Solution titrée de dichromate de potassium, $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l.
1/6 molar et électrons échangés.
- III - 2. Diphénylamine sulfonate de baryum, solution à 2,5% (m/m).
- III - 3. Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml [solution à 96% (m/m)].
- III - 4. Acide phosphorique, ρ 1,70 g/ml [solution à 85% (m/m)].
- III - 5. Mélange "A": ajouter, en prenant toutes les précautions d'usage, 160 ml d'acide sulfurique à 250 ml d'eau déionisée, puis 500 ml d'acide phosphorique. Diluer à 1 litre et homogénéiser.

NOTE : Le mélange "A" est mis à la disposition des étudiants dans des flacons de 500 ml équipés d'un Optifix.

IV - APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

- IV - 1. Pipette à deux traits, 1 ml \pm 0,015 ml.
- IV - 2. Pipette à deux traits, 2 ml \pm 0,02 ml.
- IV - 3. Pipette à deux traits, 5 ml \pm 0,03 ml.
- IV - 4. Pipette à deux traits, 10 ml \pm 0,04 ml.
- IV - 5. Burette, type II, 5 / 0,02 / A, NF B 35-301.

V - ECHANTILLON

Sulfate double d'ammonium et de fer (II) hexahydraté, solution échantillon numérotée.

VI - MODE OPERATOIRE

VI - 1. Prise d'essai

La solution d'essai doit contenir, dans la partie aliquote prélevée pour la détermination, des quantités d'ions Fe^{2+} comprises entre 95 et 210 μmol environ.

VI - 2. Essai d'orientation

Effectuer un essai sur la solution échantillon en utilisant la pipette de 2 ml (IV-2).

VI - 3. Détermination

- . Prélever un volume de solution échantillon répondant aux indications du § VI-1 : prise d'essai, et transvaser dans un erlen de 50 ml. Ajouter 2 ml du mélange "A" (III-5) et 2 gouttes d'indicateur coloré (III-2).
- . Titrer par la solution de dichromate de potassium (III-1), introduite dans la burette, jusqu'au virage violet de l'indicateur.
- . Recommencer l'essai jusqu'à l'obtention de 3 résultats concordants.

NOTE : Opérer lentement en fin de titrage, un excès de dichromate pouvant détruire la coloration violette de l'indicateur.

VII - EXPRESSION DES RESULTATS

Se reporter à la fiche de résultat jointe.

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 3

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE FER (II)

NOM: TONTHAT

DATE: 13/11/92

PRENOM: Pierre

GROUPE: 8

N°ECHANTILLON: 3040

FICHE DE RESULTAT

REMARQUE : Pour le calcul de l'incertitude du résultat de mesure, ne seront pas prises en compte les composantes de la catégorie A. (Celles évaluées en appliquant des méthodes statistiques à une série de déterminations répétées)

I-Solution échantillon de fer (II).

I-1. Détermination de la prise d'essai:

- Essai d'orientation (ml): 2 ml

- Calcul du volume : on a versé $5 + 2,82 = 7,82$ ml pour atteindre l'équivalence.

le nombre de mEq de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est donc:

$$Q = 7,82 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 391 \text{ } \mu\text{Eq}$$

à l'équivalence, on a consommé autant de μEq de fer II

donc $Q_{\text{Fe}^{2+}} = 391 \text{ } \mu\text{mol}$; on doit prendre une pipette 1 ml.

I-2. Résultats des mesurages : 1 : ...4,05..., 2 : ...3,92..., 3 : ...3,95..., , moyenne : ...3,97... ml

I-3. Concentration molaire de fer (II) :

- Calcul et résultat brut :

le raisonnement est le même que ci-dessus
volume de dichromate versé: 3,97 ml

nombre de mEq de dichromate: $3,97 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 198,5 \text{ } \mu\text{Eq}$

quantité de fer II : 198,5 μmol

concentration en fer II de la solution :

.../...

$$[\text{Fe}^{2+}] = 198,5 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1000}{1} = 198,5 \text{ mmol/l}$$

- Composantes de l'incertitude :

- pipette 1 ml $\sigma_1^2 = \left(\frac{0,015/3}{1} \right)^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$

- burette $\sigma_2^2 = \left(\frac{0,01/3}{3,37} \right)^2 = 7,04375482 \cdot 10^{-7}$

- solution de dichromate $\sigma_3^2 = \left(\frac{5 \cdot 10^{-5}/3}{5,00 \cdot 10^{-2}} \right)^2 = 1,11 \cdot 10^{-7}$

$$\sum \sigma_i^2 = 2,5816 \cdot 10^{-5}$$

$$3 \times 10^{-2} \times \sqrt{\sum \sigma_i^2} = 3,0257 \text{ mmol/l}$$

- Résultat final : $[Fe^{2+}] = (138,5 \pm 3,1) \text{ mmol/l}$

0,1767 0,17

I-4. Concentration de fer (II) : $A_r(Fe) = 55,85$

concentration en masse de fer : $\frac{m_{Fe}}{V} = \frac{n_{Fe} \cdot A_r(Fe)}{V}$

résultat brut $c(Fe) = 11,086225 \text{ g/l}$

incertitude $\Delta(Fe) = 0,173135 \text{ g/l}$

résultat final : $(11,03 \pm 0,18) \text{ g/l}$

II- Sel de Mohr.

Sachant que la solution échantillon a été préparée en dissolvant 78,4280 g de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans 1 litre d'eau, calculer :

- le TITRE en fer (II) du sel de Mohr.

nombre de mole de sel dissout : $\frac{78,4280}{392,14} = 0,2 \text{ mole}$

le nombre de mole de fer est égal à celui du nombre de mole de sel.

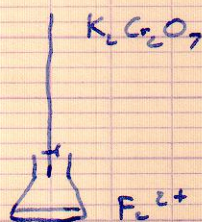
$c_{Fe^{2+}} = 0,2 \text{ mol/l}$

$c_{Fe^{2+}} \text{ trouvée : } 0,1385 \text{ mol/l}$

titre en fer : $\frac{0,1385 \cdot 100}{0,2} = 69,25\%$

TP n° 2

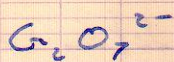
dosage de Fe^{2+} par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



volumen ? = oléolumineux.

pipette 1 2 5 ml. \rightarrow 10 - l.

essai préliminaire : 2 ml



jaune



vert



bleu



rouille

$$E_0 = 1,33 \text{ V}$$

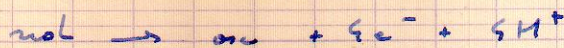
$$E_0 = 0,77 \text{ V}$$

\Rightarrow mélange de couleurs donc vingt trois colori.

\rightarrow indicateur : diphenylamine sulfonate de Ba. $\approx 10^{-5} \text{ M}$

forme ox : violet

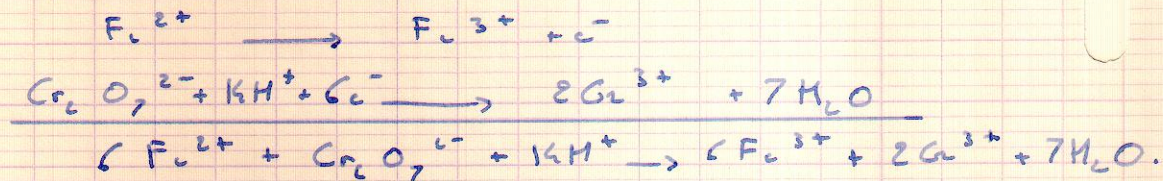
la couleur visible si 10^{-7} - l/l de la forme ox.



$$\Rightarrow E_{\text{final}} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{\text{ox}}{\text{red}}$$

$$E_p = E_0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{10^{-7}}{10^{-5} - 10^{-7}} = 0,72 \text{ V.}$$

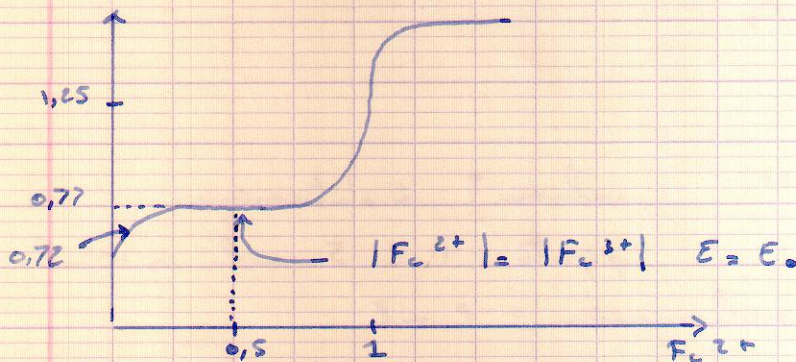
longue.



potentiel en pE. $E_f = 1,25 \text{ V}$.

pour mol $E = 0,72 \text{ V}$.

comme colonne.

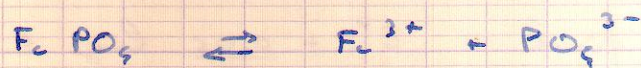


→ trouver une manière pour modifier la même courbe.
sur la partie la plus pentue de la courbe dans
descendant courbe (pour abaisser potentiel $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

On utilise ac phosphorique. H_3PO_4
ammon H^+

A - rôle acide (avec H_2SO_4)

B - complexer les ions Fe^{3+} en forme et à cause
de leur forme.



$$K_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{FePO}_4]} = 10^{-17,8} \quad \text{complexe très stable.}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_i [\text{complexe}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Fe^{3+} soustrait de milieu.

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{|Fe^{3+}|}{|Fe^{2+}|}$$

→ pour PO_4^{3-}

$$E' = E_0 + \log \frac{K_i |FePO_4|}{|PO_4^{3-}| |Fe^{2+}|}$$

$$E' = E_0 + \log \frac{K_i}{|PO_4^{3-}|} + 0,06 \log \frac{|complex|}{|Fe^{2+}|}$$

$$\approx \text{à } \frac{1}{2} E_0 \quad |Fe^{3+}| = |Fe^{2+}|$$

mit $|FePO_4| = |Fe^{2+}|$

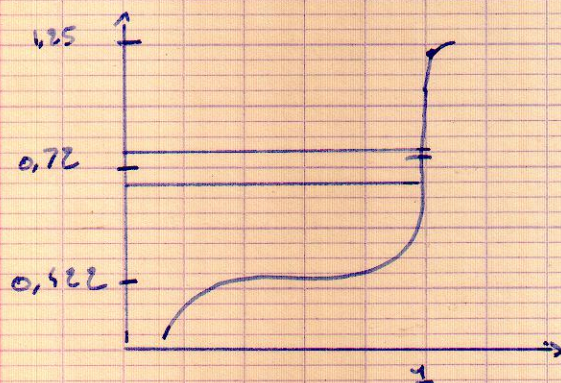
$$E' = E_0 + 0,06 \log \frac{K_i \cdot 10^{-17,8}}{|PO_4^{3-}|}$$

\uparrow
0,72

$$\approx |H_3PO_4| = 8 \text{ M} \Rightarrow |PO_4^{3-}| = 10^{-12} \text{ M}$$

$$E'_0 \text{ } Fe^{3+}/Fe^{2+} = -0,23 \text{ V} + 0,72 = 0,49 \text{ V.}$$

le couple est oxydant.



ce qui est négligeable.

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 4

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CUIVRE (II)

(CONTROLE DE QUALITE PAR ESSAIS INTERLABORATOIRES)

I - PRINCIPE

Cu (II) oxyde les iodures en milieu acide, à la faveur de la formation d'iodure cuivreux peu soluble. L'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon comme indicateur.

II - ORGANISATION

II - 1. Etalonnage de la solution de thiosulfate de sodium par une solution étalon de référence d'iodate de potassium.

II - 2. Dosage de la solution échantillon de Cu (II) par la solution titrée de thiosulfate de sodium.

III - REFERENCES

- Iodate de potassium; KIO_3 $M_r = 214,01$; $\text{IO}_3^- / \text{I}_3^-$ $E_o = 1,20 \text{ V}$.
- Iodure de potassium; KI $M_r = 166,01$; $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ $E_o = 0,54 \text{ V}$.
- Sulfate de cuivre (II) pentahydraté; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $M_r = 249,68$; $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ $E_o = 0,16 \text{ V}$.
- Thiosulfate de sodium pentahydraté; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $M_r = 248,18$; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $E_o = 0,08 \text{ V}$.
- Amidon soluble pour analyse; $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ $M_r = 6500 \text{ à } 8000$ environ.
- Autres : CuI $pPS = 12$; $[\text{CuI}_2]^-$ $pKi = 3,2$; $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ $pPS = 14,4$; $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$ $pKi = 5,3$.

IV - REACTIFS et PRODUITS

- IV - 1. Acide sulfurique, solution à 50 g/l environ.
- IV - 2. Iodure de potassium, solution à 10 % (m/m).
- IV - 3. Sulfate de cuivre (II) pentahydraté, solution témoin de virage à 24,97 g/l. *solu témoin.*
- IV - 4. Thiocyanate de potassium, solution à 1 % (m/m).
- IV - 5. Thiosulfate de sodium pentahydraté, solution à 12,41 g/l.
- IV - 6. Iodate de potassium, solution étalon de référence, $c(\text{KIO}_3) = 1,6667 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.
- IV - 7. Empois d'amidon, solution à 1 % (m/m).

V - APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

- V -1. Pipette graduée, 1 ml.
- V -2. Pipette graduée, 2 ml.
- V -3. Pipette à deux traits, 2 ml $\pm 0,02 \text{ ml}$.
- V -4. Burette, type II, 5 /0,02/A, NF B 35-301.

VI - ECHANTILLON

Solutions échantillons numérotés de Cu(II), $n = 4$.

... / ...

VII - MODE OPERATOIRE

VII -1. Etalonnage.

- Introduire dans un erlen de 50 ml, 2,0 ml de la solution étalon de référence d'iodate de potassium (IV-6), 1 ml de la solution d'iodure de potassium (IV-2) et 1 ml de la solution d'acide sulfurique.
- Rincer les parois de l'erlen. Agiter. Rincer à nouveau les parois avec environ 2 ml d'eau.
- Titrer l'iode libéré à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium à étalonner (IV-5). Vers la fin du titrage, ajouter 5 gouttes d'empois d'amidon.
- Le point final est atteint au moment où la coloration bleue disparaît.

NOTE : *Ajouter la solution titrée lentement et en agitant soigneusement pour éviter sa décomposition en milieu acide.*

VII - 2. Dosage.

- Prélever 2,0 ml de la solution échantillon de cuivre (II) et l'introduire dans un erlen de 50 ml. Ajouter 2 ml de la solution d'iodure de potassium, puis 0,5 ml de la solution d'acide sulfurique.
- Rincer les parois de l'erlen. Agiter. Rincer à nouveau les parois avec environ 2 ml d'eau.
- Titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium précédemment titrée. Vers la fin du dosage, ajouter 0,5 ml de la solution de KSCN à 1 %. Agiter. Ajouter 5 gouttes d'empois d'amidon et terminer le titrage comme indiqué en VII-1.

NOTE : 1- Cf note VII-1

2- *A la fin du titrage, le précipité prend une teinte légèrement rose qui disparaît lentement.*

3- *La capacité du tube échantillon n'autorise qu'un essai. C'est pourquoi il est recommandé de se familiariser avec les particularités du titrage en effectuant un ou plusieurs essais à partir de la solution de cuivre témoin de virage (IV-3).*

VIII - EXPRESSION DES RESULTATS

Se reporter à la fiche de résultat jointe.

Partie à garder et devant être amenée à l'EP n° 5, semaine du 1er Décembre 1992.

E. P. - Séance n° 4 : DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CUIVRE (II) - CONTROLE DE QUALITE PAR ESSAIS INTERLABORATOIRES

essais	n° code	résultat	incertitude *
1	1017	0,1052	$5 \cdot 10^{-3}$
2	8010	0,1057	"
3	3511	0,1062	"
4	3823	0,1034	"

* estimée à partir des composantes de catégorie "B"

TP n° 4.

dosage Cu^{2+} par les iodures.

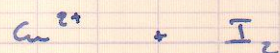
analyse 4 échantillons de 4 tubes.

en moyenne 4 ml.

travailler avec 2 ml \rightarrow rinçage avec peracétic.

terminé à 17h. 3h.

soln \emptyset témoin de rinçage. à faire avant échantillon.



après d'arrêter avec colorant.

coloration bleue.

arriver jusqu'à incolore.

Cu^{2+} bleu I_2 coloré

I^- incolore.

sol de thiosulfate instable. étalonage par iodate de K.

thiosulfate étalonner \rightarrow faire moyen.

I_2 pas soluble de eau. pour la solubiliser, on y ajoute des I^-



Cu (SCN) Cu mixture.

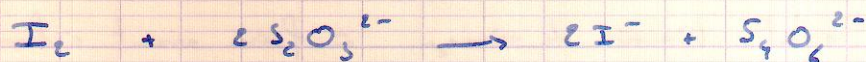
isolat de K : IO_3^-

etalonage

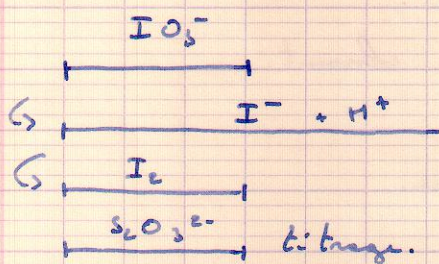


inverse of the dissimulation. = transmutation

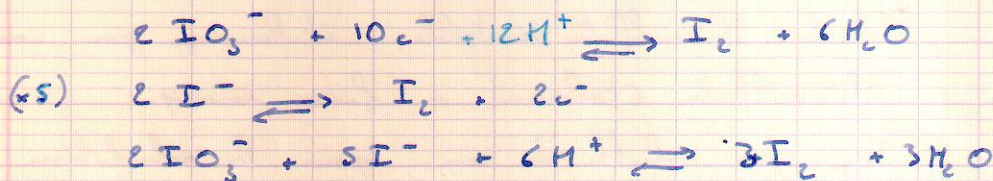
avec excès de I^- et H^+ pour former I_2 de façon quantitative.



me le forme iodé.



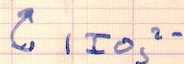
reaction :



avec 1 -olisme isolat, on obtient 3 -olisme iodé.

3 -olisme iodé sont titrés par 6 -olisme de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

6 thio S



ringage par con. \rightarrow \rightarrow acidité.

ajoute lentement, agit soigneusement.

fin du titrage: ajoute acide.

Dosage.

on replace iodate par Cu^{2+} .



potentiel: impossible.

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0,16 \text{ V} = E_2$$

$$\text{I}_2/\text{I}^- = 0,54 \text{ V} = E_1$$

$$K = \frac{|\text{Cu}^+|^2 |\text{I}_2|}{|\text{Cu}^{2+}|^2 |\text{I}^-|}$$

$$E_1 + \frac{0,06}{2} \log \frac{|\text{I}_2|}{|\text{I}^-|^2} = E_2 + \frac{0,06}{2} \log \frac{|\text{Cu}^{2+}|^2}{|\text{Cu}^+|^2}$$

$$\Rightarrow \log K = \frac{(E_2 - E_1)/2}{0,06} = -13.$$

$$\Rightarrow K = 10^{-13}.$$

le Rx se déplace de gauche à droite.

$$E = 0,16 + \frac{0,06}{1} \log \frac{|\text{Cu}^{2+}|}{|\text{Cu}^+|} \quad \text{si on } \rightarrow |\text{Cu}^+| \text{ le potentiel va } \uparrow.$$

$\text{Cu}^+ + \text{I}^- \xrightarrow{\quad} \text{précipité.}$ $|\text{Cu}^+| \searrow \Rightarrow E \uparrow.$

$$\text{CuI} \quad pK_s = 12$$

$$[\text{Cu}^+] [\text{I}^-] > 10^{-12}$$

$$[\text{Cu}^+] = \frac{10^{-12}}{[\text{I}^-]}$$

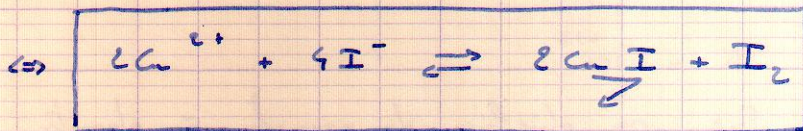
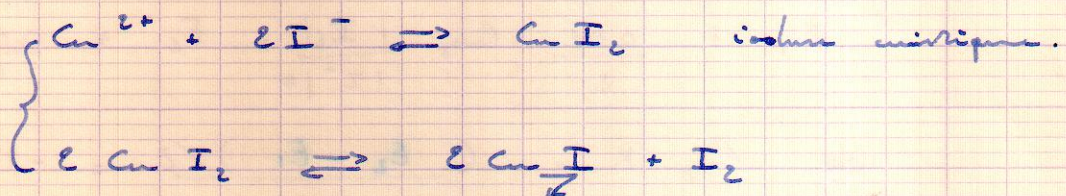
$$E' = 0,16 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{I}^-]}{10^{-12}}$$

condition standard: $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$.

$$E'_0 = 0,16 + 0,72 + 0,06 \log [\text{I}^-]$$

$$E'_0 = 0,88 + 0,06 \log [\text{I}^-]$$

pour $[\text{I}^-] = 10^{-2} \text{ M}$. $E'_0 = 0,76 \text{ V}$.



l'ion I^- sera titré par le $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
ajout de KSCN:

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 5

CONTROLE DE QUALITE PAR ESSAIS INTERLABORATOIRES

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CUIVRE (II)

NOM: TON THAT

GROUPE: 8

DATE: 3/12/92

PRENOM: Pim

N° DE PLACE: 15

N° DE LABO: 171

ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS INDIVIDUELS

I - DECODAGE

Essais	n° code	Niveau	Résultats *
1	1017	3	0,1052 Γ
2	3010	3	0,1057 Γ
3	3511	3	0,1062 Γ
4	3929	7	0,1034 Γ

* les résultats de l'essai sont exprimés par la concentration molaire en cuivre (II).

II - TABLEAUX DES RESULTATS

Niveau	A données d'origines (y_i)	B écart-type (s_i)	C moyenne (\bar{y}_i)
• 3	• 0,1052 • 0,1057 • 0,1062	• $5 \cdot 10^{-4}$	• 0,1057
• 7	• 0,1034		

III - EXPLOITATION

1- PREMIER NIVEAU :

$$j = 3$$

$$m_j = 0,1070308$$

$$s_j = 0,002266$$

1-1 Répétabilité (intralaboratoire)

$$\text{Coefficient de variation : C.V.} = 0,021166$$

1-2 Exactitude

$$\text{erreur absolue} = 0,0013208 \text{ mol/l}$$

$$\text{erreur relative} = 0,012387\%$$

1-3 Incertitude

ses composantes :

$$\text{- catégorie A : } 15 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{- catégorie B : } 5 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{incertitude globale : } 0,0015000 \text{ mol/l}$$

$$\text{1-4 RESULTAT (concentration molaire) : } c(\text{mol}^{\text{L}}) = (0,1057 \pm 0,0015) \text{ mol/l}$$

$$\text{1-5 Facteur de notation : } (\bar{y}_i - m_j)^2 + (s_i - s_r)^2 = 0,000000218$$

$$s_n^2 = 0,0000034$$

2- DEUXIEME NIVEAU :

$$j = 7$$

$$m_j = 0,1039806$$

$$\text{- erreur relative : } 0,005179\%$$

copie n°: Cochran 1

may: Discr. 2

sur sol 1 → 54 lots, 40 lots, 14 éliminés.

Var 1) 0,00058

2) 0,00100

⋮

23) 0,001117

24) 0,00775 * cette variance fait cette partie pop. gausienne.

$$C_{cal} = \frac{S^2_{max}}{\sum S^2_i}$$

$$ici \quad C_{cal} = \frac{0,00775}{0,0273658} = 0,2832$$

sur table. $C_{th} = 0,2235$

$$C_{th} < C_{cal}$$

si $C_{cal} < C_{th}$, var fait partie pop.

cette var 24 est éliminée.

may: $Q_{min} = \frac{\text{valeur}_2^2 - \text{valeur}_{min}^1}{\text{Val}_{max} - \text{Val}_{min}}$

valeur
min 1

2

$$Q_{min} \text{ est } = ?$$

3

4

$$Q_{max} = \frac{\text{Val}_{max}^3 - \text{Val}_{max}^1}{\text{Val}_{max} - \text{Val}_{min}}$$

Val_{max} 5

$$Q_{max}$$

$$Q_{min}$$

$$Q_{max} < Q_{théor} \quad n=5 \Rightarrow \text{bon}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_{\min} > Q \\ Q_{\max} < Q \end{array} \right\} Q \text{ théorique.}$$

⇒ éliminer les de la plus faible valeur.

Q_{\min} et $Q_{\max} > Q$ théorique.

$Q_{\max} > Q_{\min}$ ⇒ éliminer 0.

⇒ valeur observée éliminée.

$\bar{y}_i \rightarrow m_i$

calcul de \neq variances.

variance de reproductibilité intralabo: $S_n^2 = \frac{\sum S_i^2}{p \text{ labos concernés.}}$

variance interlaboratoire: $S_L^2 = S_{m_i}^2 - \frac{S_n^2}{n \text{ nb essais}}$

variance individuelle.

moins de p laboratoires.

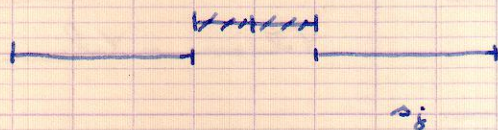
variance de reproductibilité:

$$S_R^2 = S_n^2 + S_L^2$$

notation.

- centré à la cible.

$e \rightarrow$ se rapporte à l'intervalle de confiance.



- variance.

$$S^2 \Rightarrow S_R^2$$

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 6

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CALCIUM

I - PRINCIPE

Le calcium est précipité par des ions oxalate. Après séparation, le précipité d'oxalate de calcium est dissout en milieu acide, et l'acide axalique correspondant est titré par une solution de permanganate de potassium.

II - ORGANISATION

- II - 1. Etalonnage de la solution de permanganate de potassium par une solution étalon de référence d'acide oxalique.
- II - 2. Dosage de la solution échantillon de calcium par la solution titrée de permanganate de potassium.

III - REFERENCES

- Acide oxalique dihydraté; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M_r = 126,07$; $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $E_o = -0,49\text{V}$; $\text{pK}_a = 1,2$ et $4,3$.
- Permanganate de potassium; KMnO_4 $M_r = 158,04$; $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ $E_o = 1,51\text{V}$.
- Carbonate de calcium; CaCO_3 $M_r = 100,09$; $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ $\text{pPS} = 8,3$ et $\text{Ca(OH)}_2 \downarrow$ $\text{pPS} = 5,3$.
- Ammoniaque; NH_3 $M_r = 17,03$; ρ $0,91 \text{ g/ml}$ [solution à 25% (m/m)]; $\text{pK}_a = 9,2$.
- Autres : $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M_r = 142,12$; NH_4Cl $M_r = 53,49$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M_r = 147,02$.

IV - REACTIFS et PRODUITS

- IV - 1. Chlorure de calcium, solution à 10% (m/m).
- IV - 2. Ammoniaque, solution à $0,25\%$ (m/m).
- IV - 3. Chlorure d'ammonium, solution à 10% (m/m).
- IV - 4. Acide sulfurique, solution à 180 g/l environ.
- IV - 5. Oxalate d'ammonium, solution saturée (environ 40 g/l).
- IV - 6. Permanganate de potassium, $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 2.10^{-2} \text{ mol/l}$.
- IV - 7. Acide oxalique, solution étalon de référence : $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.000.10^{-1} \text{ mol/l}$.

V - APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

- V- 1. Filtre Durieux n°111, diamètre = 9 cm .
- V- 2. Pipette graduée, 2 ml .
- V- 3. Pipette à deux traits, $2 \text{ ml} \pm 0,02 \text{ ml}$.
- V- 4. Burette, type II, $5 / 0,02/\text{A}$, NF B 35-301.

VI - ECHANTILLON

Solution échantillon numérotée de calcium

... / ...

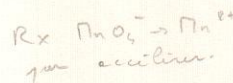
VII - MODE OPERATOIRE

VII - 1. Etalonnage de la solution de permanganate de potassium.

- Introduire dans un erlen de 50 ml, 2,0 ml de la solution étalon de référence d'acide oxalique (IV-7). Rincer les parois de l'erlen et ajouter 2 ml de la solution d'acide sulfurique.

- Porter le mélange à 60-70°C et titrer à l'aide de la solution de permanganate de potassium (IV-6).

- Le point final est atteint au moment où la coloration rose persiste.



NOTE : la réduction du permanganate est lente au début du dosage en l'absence d'ions Mn^{2+} .

VII - 2. Dosage du calcium.

$$v = 4,06$$

VII - 2 . 1 : précipitation de l'oxalate de calcium

- Prélever 2,0 ml de la solution échantillon de calcium et l'introduire dans un erlen de 50 ml. Rincer les parois de l'erlen. Ajouter 2 ml de la solution de chlorure d'ammonium et 1 ml de la solution d'oxalate d'ammonium. Mélanger et laisser reposer 2 minutes.

- Porter à ébullition pendant 5 minutes. Ajouter 2 ml de la solution d'oxalate d'ammonium et poursuivre l'ébullition 10 minutes.

- Ajouter 1 ml d'ammoniaque (IV-2) et laisser refroidir.

- Filter sur un filtre sans pli (V-1) et vérifier que le filtrat ne précipite plus par une nouvelle addition d'oxalate d'ammonium.

- Laver le précipité à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de précipité par $CaCl_2$. (environ 2 à 3 ml).

NOTE: au cours de l'ébullition, agiter régulièrement la solution et compenser les éventuelles pertes d'eau par évaporation.

VII - 2 . 2 : dosage de l'acide oxalique.

- Percer le filtre, et à l'aide d'un jet d'eau, entrainer le précipité dans un erlen de 50 ml. Laver le filtre avec environ 4 à 5 ml de la solution d'acide sulfurique bouillante.

- Doser l'acide oxalique selon les indications données en VII - 1, § 2 et 3.

NOTE : la solution d'acide sulfurique est portée à début d'ébullition, sous un petit volume, dans un erlen de 50 ml, puis retirée de la source de chaleur. (A manipuler avec précautions).

VIII - EXPRESSION DES RESULTATS

Se reporter à la fiche de résultat jointe.

$$v_1 = 2,88$$
$$v_2 = 2,60$$

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 6

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE CALCIUM

NOM: TONHAT

DATE: 10/12/92

PRENOM: Pim

GROUPE: 9

N° DE PLACE: 15

10/2

FICHE DE RESULTAT

Concentration molaire de calcium :

Résultats des mesurages - 1 : 2,88 ml, 2 : 2,60 ml, moyenne : 2,74 ml, écart-type : 0,138

Calcul et résultat brut : $c(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5} \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{v(\text{MnO}_4^-)} = \frac{2}{5} \cdot \frac{10^{-1} \cdot 2}{4,06} = 0,01970 \text{ mol/l}$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{5}{2} \frac{c(\text{MnO}_4^-) v(\text{MnO}_4^-)}{v(\text{Ca}^{2+})} = \frac{5}{2} \cdot \frac{0,01970 \cdot 2,74}{2} = 0,0674877 \text{ mol/l}$$

Composantes de l'incertitude :

- catégorie "A" : $u_A^2 = \left(\frac{\frac{0,138}{\sqrt{2}}}{2,74} \right)^2 = 2,6107 \cdot 10^{-3}$

- catégorie "B" : $u_B^2 = \left(\frac{5 \cdot 10^{-5} / 3}{0,1} \right)^2 = 2,77 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \quad \Delta_B = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Incertitude globale: 0,01034489 mol/l

Résultat final: $c(\text{Ca}^{2+}) = (6,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

18%

Ca^{2+} précipité par oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

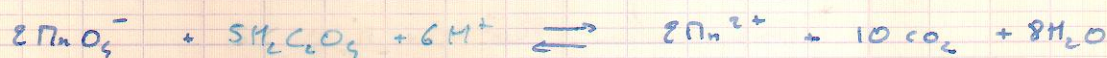
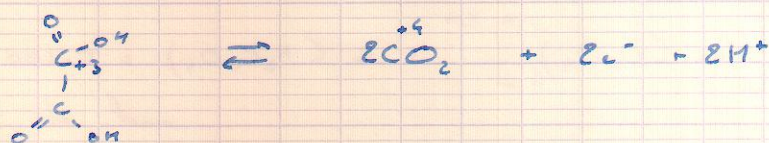
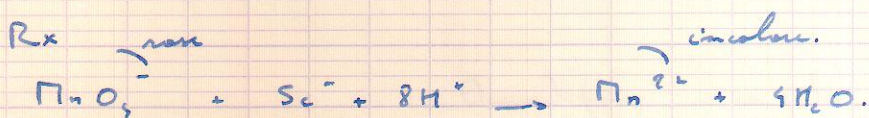
après séparation, CaC_2O_4 est dissout de acide sulfurique.
l'acide oxalique est titré par un solution de permanganate de potassium.

(KMnO_4) \rightarrow nous a son rôle.

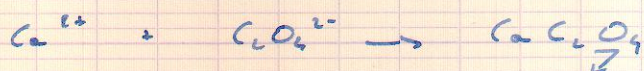
organismes.

titrer de KMnO_4 par solution étalon de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

dosage solution Ca^{2+} de color, KMnO_4 de burette.



en pE Q de permanganate = $\frac{2}{5} Q$ oxalate.



MnO_4^- avec Ca^{2+}

$$q(\text{Ca}^{2+}) = \frac{5}{2} q(\text{MnO}_4^-)$$

→ dosage par comparaison.

caractère polyfonctionnel de $C_2O_4^{2-}$ (acide-lane / précipité θ).

soit $c(H_2C_2O_4) = 0,100 \text{ N}$.

mole de molécules par litre.

• dosage acide lane : titrage de $NaOH$.

\hookrightarrow mole de proton $c(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) = 0,200 \text{ N}$.
mole de H^+

• dosage redox : MnO_4^-

échange $2e^-$

$c(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) = 0,200 \text{ N}$ mole de e^- .

• précipité θ Ca^{2+}

$c(H_2C_2O_4) = 0,100 \text{ N}$. mole de $C_2O_4^{2-}$

et aussi complexe θ .

de Ca^{2+}

$[Ca(C_2O_4)_2]^{2-}$ $c(H_2C_2O_4) = 0,100 \text{ N}$
mole de $C_2O_4^{2-}$.

avec selon Rx.

avec HCl , Cl_2 , $AgCl$, $[HgCl_4]^{2-}$

encom au pt final.

essais de $\text{PnO}_4^- \rightarrow$ coloré non pte
données de base:

$$\text{coloré non si } |\text{PnO}_4^-| = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad v = 2 \text{ ml.}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \quad v = 2 \text{ ml.}$$

$$c(\text{PnO}_4^-) = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{volume initial} = 4 \text{ ml.}$$

encom dû à ΔV (essais par rapport à "V").

PF : solution à $(V + \Delta V)$ de PnO_4^-

$$\text{soit encom de } |(V + \Delta V) - V|$$

$$V_T = 2 + 2 + 4 + \Delta V = 8 + \Delta V$$

$$q(\text{PnO}_4^-) = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3} \cdot (8 + \Delta V) \text{ moles.}$$

$$1,00 \cdot 10^{-2} \rightarrow 1000 \text{ -l.}$$

$$5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3} (8 + \Delta V) \rightarrow \Delta V.$$

$$\Delta V \cdot 1,00 \cdot 10^2 = \cancel{1000 \cdot 10^{-3}} \cdot 5 \cdot 10^{-6} (8 + \Delta V)$$

$$\Delta V = 40 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta V.$$

$$\Delta V - 5 \cdot 10^{-5} \Delta V = 40 \cdot 10^{-4}$$

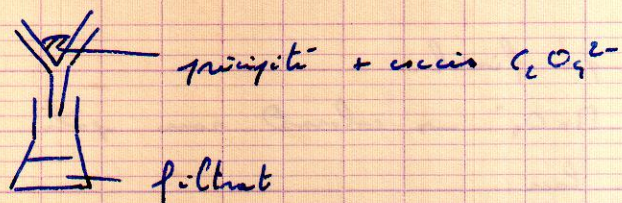
$$\Delta V = \frac{40 \cdot 10^{-4}}{1 - 5 \cdot 10^{-5}}$$

$$\Delta V = 40 \cdot 10^{-4} \quad \underbrace{1 - 5 \cdot 10^{-5}}_{\text{négligeable devant 1}}$$

$$\Delta V = 4 \cdot 10^{-3} \text{ ml.}$$

$$\text{encom : } |(4 + 4 \cdot 10^{-3}) - 4| = 0,004$$

$$\text{encom relative : } \frac{0,004}{4} \times 100 = 0,1\%$$



précipité : laver le précipité à l'eau pour éliminer l'excès en excès.

au début lavage, il y a des $C_2O_4^{2-}$ → ne pas vérifier.

→ fin de lavage (= 3 ml) vérifier

le filtrat ne doit pas contenir de Ca^{2+} , que du précipité par excès.

$$U_n^2 = \left(\frac{s/\sqrt{n}}{U_{moyen}} \right)^2$$

$$U_0^2 =$$

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 7

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE FER (III) ET D'ALUMINIUM (III)

I - PRINCIPE : Dosage en retour.

Complexation du fer (III) et de l'aluminium (III) par un excès d'EDTA qui est dosé en retour par une solution titrée de zinc (II). En présence d'ions fluorure, les ions aluminium (III) sont masqués et seuls les ions fer (III) forment un complexe soluble avec l'EDTA dont l'excès est dosé par la même solution titrée de zinc.

II - ORGANISATION

II - 1. Dosage de la solution d'EDTA par une solution étalon de référence de chlorure de zinc.

II - 2. Dosage simultané du fer et de l'aluminium.

II - 3. Dosage du fer seul.

III - REFERENCES

- Zinc (II) chlorure ; ZnCl_2 $M_r = 136,28$.
- Acide (éthylène dinitrilo) tétraacétique, sel dissodique dihydraté, (EDTA).
 $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8, 2\text{H}_2\text{O}$; $M_r = 372,24$; $\text{pK}_a = 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3$.
- Fer (III) chlorure, FeCl_3 ; $M_r = 162,21$; $\rho = 1,28 \text{ g/ml}$ [28% (m/m)].
- Aluminium (III) nitrate nonahydraté, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$; $M_r = 375,13$.
- Sodium fluorure, NaF ; $M_r = 41,99$; (HF $\text{pK}_a = 3,2$).
- Ammonium acétate, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; $M_r = 77,08$.
- Acide acétique, CH_3COOH ; $M_r = 60,05$, $\rho = 1,05 \text{ g/ml}$ [99,7% (m/m)].
- Dithizone, (1,5-diphénylthiocarbazone), $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$; $M_r = 256,33$.
- Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $M_r = 46,07$.
- Autres références : cf annexe A

IV - REACTIFS et PRODUITS

IV - 1. Fluorure de sodium, solution à 1 mol/l.

IV - 2. Solution tampon à l'acétate.

Dissoudre 77 g d'acétate d'ammonium dans 250 ml d'eau, ajouter 60 ml d'acide acétique, diluer à 1000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

IV - 3. EDTA, solution à 1.10^{-2} mol/l.

IV - 4. Chlorure de zinc, solution étalon de référence, $c(\text{ZnCl}_2) = 1,000.10^{-2}$ mol/l..

IV - 5. Dithizone, solution d'indicateur à 0,25 g/l dans l'éthanol à 95 % (V/V).

V - APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

V- 1. Pipette graduée, 1 ml.

V- 2. Pipette à deux traits, 2 ml $\pm 0,02$ ml.

V- 3. Pipette à deux traits, 5 ml $\pm 0,03$ ml.

V- 4. Burette, type II, 5 / 0,02/A, NF B 35-301.

VI - ECHANTILLON

Solution échantillon numérotée du mélange : chlorure de fer (III) et nitrate d'aluminium (III).

... / ...

VII - MODE OPERATOIRE

VII - 1. Etalonnage de l'EDTA.

- prise d'essai : prélever 2,0 ml de la solution d'EDTA (IV-3) et l'introduire dans un erlen de 50 ml.
- essai : . ajouter 1 ml de la solution tampon acétate, puis, 5ml d'éthanol et 1 ml de la solution d'indicateur (IV-5).
 - . rincer les parois de l'erlen avec le minimum d'eau et agiter.
 - . titrer avec la solution étalon de référence de chlorure de zinc (IV-4). Le point final est atteint au moment où la solution devient rose. (Cette coloration doit persister après agitation).

VII - 2. Détermination de la somme des concentrations de fer et d'aluminium.

- prise d'essai : prélever 2,0 ml de la solution échantillon (VI) et l'introduire dans un erlen de 50 ml.
- essai : . ajouter 5,0 ml de la solution d'EDTA (IV-3) et poursuivre selon les indications données en VII-1, § 2 : "essai".

VII-3. Détermination de la concentration de fer.

- prise d'essai : prélever 2,0 ml de la solution échantillon (VI) et l'introduire dans un erlen de 50 ml.
- essai : . ajouter 5,0 ml de la solution d'EDTA, puis, 1 ml de la solution de fluorure de sodium et 1 ml de la solution tampon acétate.
 - . rincer les parois de l'erlen avec le minimum d'eau et agiter.
 - . chauffer le mélange jusqu'à début d'ébullition.
 - . laisser refroidir, puis, loin d'une flamme, ajouter lentement 5 ml d'éthanol et 1 ml de la solution d'indicateur.
 - . agiter et titrer comme précédemment avec la solution étalon de référence de chlorure de zinc.

VIII - EXPRESSION DES RESULTATS

Se reporter à la fiche de résultat jointe.

ANNEXE A: Constantes associées aux complexes solubles du dosage

	Al ³⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺
	Constantes globales de dissociation (pKi)		
EDTA	16,1	25,1	16,3
Fluorure	19,7	12	-
Acétate	-	3,2	1,2
	Coefficients de réaction secondaire, log $\alpha_{M(L)}$ à pH = 5 (tampon acétate)		
Hydroxyde	0,4	3,7	-
Fluorure (0,1 mol/l)	14,5	8,9	-
Acétate (0,1 mol/l)	-	5,2	0,5
log $\alpha_{Y(H)} = 6,6$ à pH = 5			

$$V = 2 \text{ ml.}$$
$$C(Y^{4-}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$1,54$$

$$1,56$$

$$1,58$$

$$3,14$$

$$3,12$$

$$3,12$$

ED n° 7.

dosage solution Fe^{3+} Al^{3+}

principe

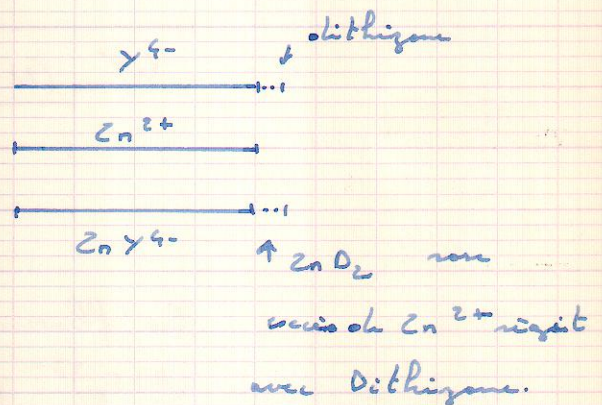
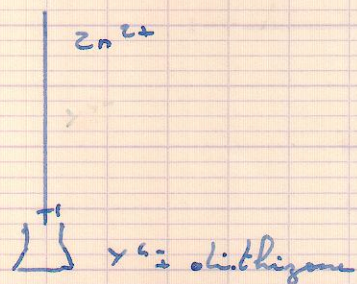
dosage en retour.

Q connue exactement de Y^{4-} titré.

la Q Y^{4-} qui n'a pas réagi est titré par solution étalon de Zn^{2+}

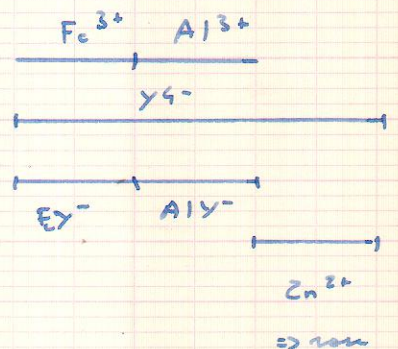
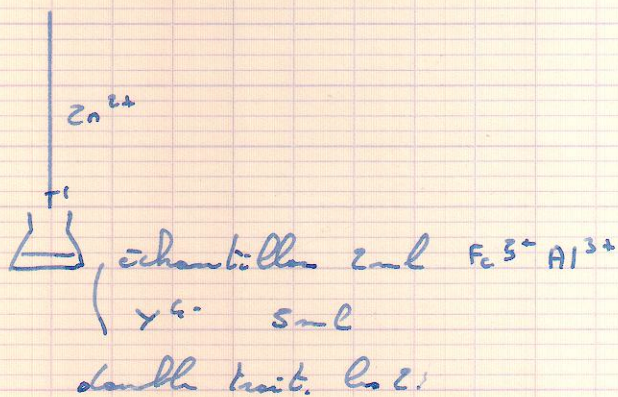
organismes.

étalonnage EDTA.



R: les concentrations connues en molarité

dosage Fe^{3+} et Al^{3+} .



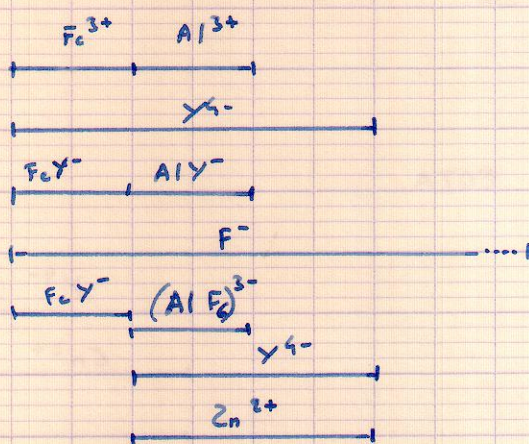
$$|\Pi| = |Y^{4-}| - |Zn^{2+}|_{\text{remi.}}$$



R: = complexe, les réactifs doivent être ajoutés dans l'ordre.

. titrimètre Θ avec Fe^{3+} .

un protocole, mais = premier NaF.

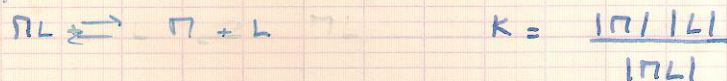


les fluorures forment un complexe très stable avec Al^{3+}
 $(AlFe_6)^{3-}$ $pK_c = 13,7$ et libérant Y^{4-} complexe
 auparavant.

on donc Y^{4-} libéré + en excès.

stabilité des complexes

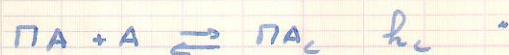
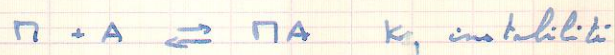
Rx II.



M peut réagir avec autre ligand \rightarrow Rx II.
L " " " " métal

\rightarrow M réagit avec autre que L.

par exemple avec A.



on considère donc $M' = \Sigma$ des conc du métal se trouvant sous ces formes.

$$|M'| = |M| + |MA| + |MA_2| + \dots$$

coef de Rx II de M vis-à-vis de A.

$$\alpha_{MA} = \frac{|M'|}{|M|} = 1 + \frac{|MA|}{|M|} + \frac{|MA_2|}{|M|} + \dots$$

$$\alpha_{MA} = 1 + \frac{|A|}{K_1} + \frac{|A|^2}{K_1 K_2} + \dots$$

\rightarrow L réagit avec autre chose que M (ex: X).
alors, on définit α_{LX} .

$$\alpha_{LX} = \frac{|L'|}{|L|} = 1 + \dots$$

pour tenir compte de tous ces formes.
on définit cette conditionnelle.

$$K = \frac{|M'| |L'|}{|ML|}$$

$$K = \frac{K'}{\alpha_{MA} + \alpha_{LX}}$$

$$pK' = pK - \log \alpha_{MA} - \log \alpha_{LX}.$$

si tiens $Rx \equiv m \Pi$.
on définit.

$$\alpha_{\Pi \text{ global}} = \sum \alpha_{\Pi_n} - (n-1)$$

($n = \text{nb. de } Rx \equiv m \Pi$).

appliquons : calcul de K' en présence $NaF \rightleftharpoons pH = 5$.

pour Fe^{3+}

$$\alpha_{\text{total}} = (10^{3,7} + 10^{8,9} + 10^{5,6} - 2) \approx 10^{8,9}.$$

$OH^- \quad F^- \quad CH_3COO^-$

pour FeY^-

$$pK' = 25,1 - 8,9 - 6,6 = 9,6 \text{ stable.}$$

$FeY^- \quad \alpha_{MA} \quad \alpha_{LX}$

en présence de F^- , le complexe reste stable.

pour Al^{3+}

$$pK' = 16,1 - 14,5 - 6,6 = -5 \text{ Nul}$$

$AlY^- \quad \alpha_{MA} \quad \alpha_{LX} \quad K_c = 10^5$

le complexe est dissocié.

ENSEIGNEMENT PRATIQUE - Séance n° 7

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE FER (III) ET D'ALUMINIUM (III)

NOM: TONTHAT

DATE: 17/12/92

PRENOM: Pierre

14/20

GROUPE: 8

N° DE PLACE: 15

N° échantillon: 15

FICHE DE RESULTAT

I - Concentration molaire en ions fer (III) :

Résultats des mesurages - 1 : 3,13 ml
 - 2 : 3,12 ml
 - 3 : 3,12 ml
 moyenne : 3,1267 ml écart-type : 0,01154

Calculs : la réaction se fait mole à mole. $n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Y}^{4-}) - n(\text{Zn}^{2+})$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{c(\text{Y}^{4-}) \cdot v(\text{Y}^{4-}) - c(\text{Zn}^{2+}) \cdot v(\text{Zn}^{2+})}{v(\text{échantillon})}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{10^{-2} \cdot 5 - 10^{-2} \cdot 3,1267}{2}$$

Résultat final : $c(\text{Fe}^{3+}) = 3,367 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

9/10

II - Concentration molaire en ions aluminium (III) :

Résultats des mesurages - 1 : 1,34 ml
 - 2 : 1,36 ml
 - 3 : 1,38 ml
 moyenne : 1,36 ml écart-type : 0,02

Calculs : $n_T = n(\text{Y}^{4-}) - n(\text{Zn}^{2+})$

$$c_T = \frac{c(\text{Y}^{4-}) \cdot v(\text{Y}^{4-}) - c(\text{Zn}^{2+}) \cdot v(\text{Zn}^{2+})}{v(\text{échantillon})} = \frac{10^{-2} \cdot 5 - 1,36 \cdot 10^{-2}}{2} = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$c_T = c(\text{Fe}^{3+}) + c(\text{Al}^{3+}) \Leftrightarrow c(\text{Al}^{3+}) = c_T - c(\text{Fe}^{3+})$$

Résultat final : $c(\text{Al}^{3+}) = 5,833 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

.../...

5/20

III - Facultatif : Réflexions sur les composantes de l'incertitude et son calcul concernant :

1- la concentration molaire du fer (III).

2- la concentration molaire de l'aluminium (III).

Pour l'incertitude de type B :

Pour la composante de type B : l'incertitude de $c(\text{Fe}^{3+})$ et $c(\text{totale})$ est identique à celle de $c(\text{Zn}^{2+})$, soit : $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ en faisant leur calcul par comparaison.

L'incertitude de $c(\text{Al}^{3+})$ est doublée, à cause de la relation

$$c(\text{Al}^{3+}) = c_T - c(\text{Fe}^{3+})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta c(\text{Al}^{3+}) &= \Delta c_T + \Delta c(\text{Fe}^{3+}) \\ &= 2 \Delta c(\text{Zn}^{2+}) \\ &= 10 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

✓✓

$\text{pH} \leq 6.5$
on peut
négliger
(OH^-) devant
(H_3O^+)

1. Acide Faible. $\text{pH} \leq \text{pKa} - 1$
 $\text{pKa} - \text{pc} \geq 2$
 $\text{pH} = 1/2.(\text{pKa} + \text{pc})$
(HA) est l'espèce prépondérante (on
peut négliger (A^-) devant (HA))

2. Acide Moyen. $\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$
 $-1 < \text{pKa} - \text{pc} < 2$
il faut résoudre l'équation du 2° degré:
 $(\text{H}_3\text{O}^+)^2 + (\text{H}_3\text{O}^+).K_a - K_a.c = 0$
on ne peut négliger (A^-) devant (AH)

3. Acide Fort. $\text{pH} \geq \text{pKa} + 1$
 $\text{pKa} - \text{pc} \leq -1$
 $\text{pH} = \text{pc}$
espèce prépondérante (A^-)
(AH) négligeable devant (A^-).

$\text{pH} \geq 7.5$
on peut
négliger
(H_3O^+) devant
(OH^-)

1. Base Faible. $\text{pH} \geq \text{pKa} + 1$
 $\text{pKa} + \text{pc} \leq 12$
 $\text{pH} = 7 + 1/2.(\text{pKa} - \text{pc})$
(B) est l'espèce prépondérante. On peut
négliger (BH^+) devant (B)

2. Base Moyenne. $\text{pKa} - 1 < \text{pH} < \text{pKa} + 1$
 $12 < \text{pKa} + \text{pc} < 15$
il faut résoudre l'équation du 2° degré:
 $(\text{H}_3\text{O}^+)^2 - (\text{H}_3\text{O}^+).(10^{-14}/c) - (K_a/c).10^{-14} = 0$
on ne peut négliger (BH^+) devant (B)

3. Base Forte. $\text{pH} \leq \text{pKa} - 1$
 $\text{pKa} + \text{pc} \geq 15$
 $\text{pH} = 14 - \text{pc}$
espèce prépondérante (BH^+)
(B) négligeable devant (BH^+).

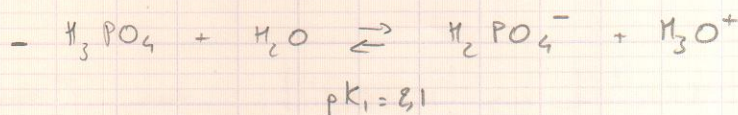
ED vixion I calculer les valeurs de pH correspondant aux 4 points caractéristiques de la courbe de neutralisation de H_3PO_4 0,1N par NaOH 1N.

(on néglige la dilution due aux Δ de V et on utilise les formules approchées de pH).

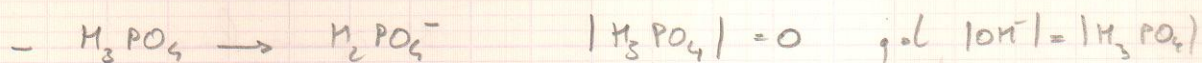
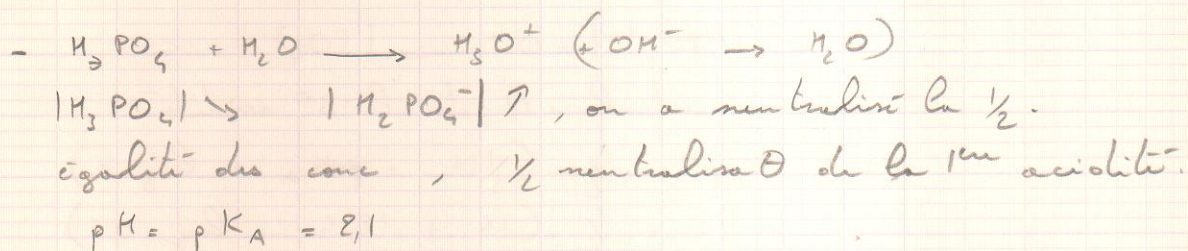
1- à quelle conc devrait-on utiliser la phénolphthéine pour que le virage ait lieu au pE, sachant que la coloration rouge est visible à une conc $\geq 10^{-5}$ N au PhPh basique.

2- peut-on utiliser l'indicateur comme indicateur pour effectuer le titrage avec un excès inf $\approx 1\%$

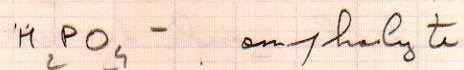
Ref H_3PO_4 pK: 2,1 7,2 12,4
PhPh, unicolore, pKi = 3
Indicateur, bicolore, pKi = 3,8.



$$pH = (pK_A - \log c) / 2 \\ = \frac{1}{2} (2,1 - \log 0,1) \\ = 1,55$$



neutralisation de la première acidité.

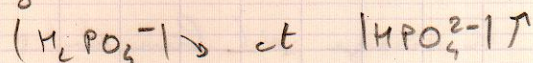


$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2} (2,1 + 7,2) = 4,65.$$

la conc ne fait pas varier le pH

pH indépendant de la conc.

- ajout sels.



moment où conc égales.

$$\text{pH} = \text{p}K_2 = 7,2.$$

2^e syst tampon.

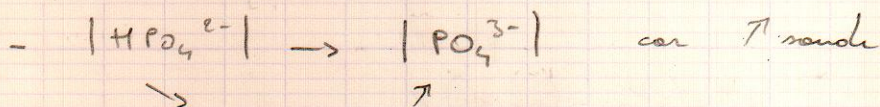
- $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0$ $[\text{HPO}_4^{2-}] = c$ par ajout sels.
on a neutralisé la 2^e acidité.



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_2 + \text{p}K_3)$$

$$= \frac{1}{2} (7,2 + 12,4)$$

$$= 9,8$$



à $\frac{1}{2}$ neutralisation ; $\text{pH} = \text{p}K_A = 12,4$.
 $\frac{1}{2}$ neutralisation de la 3^e ac.



neutralisation de la 3^e acidité.

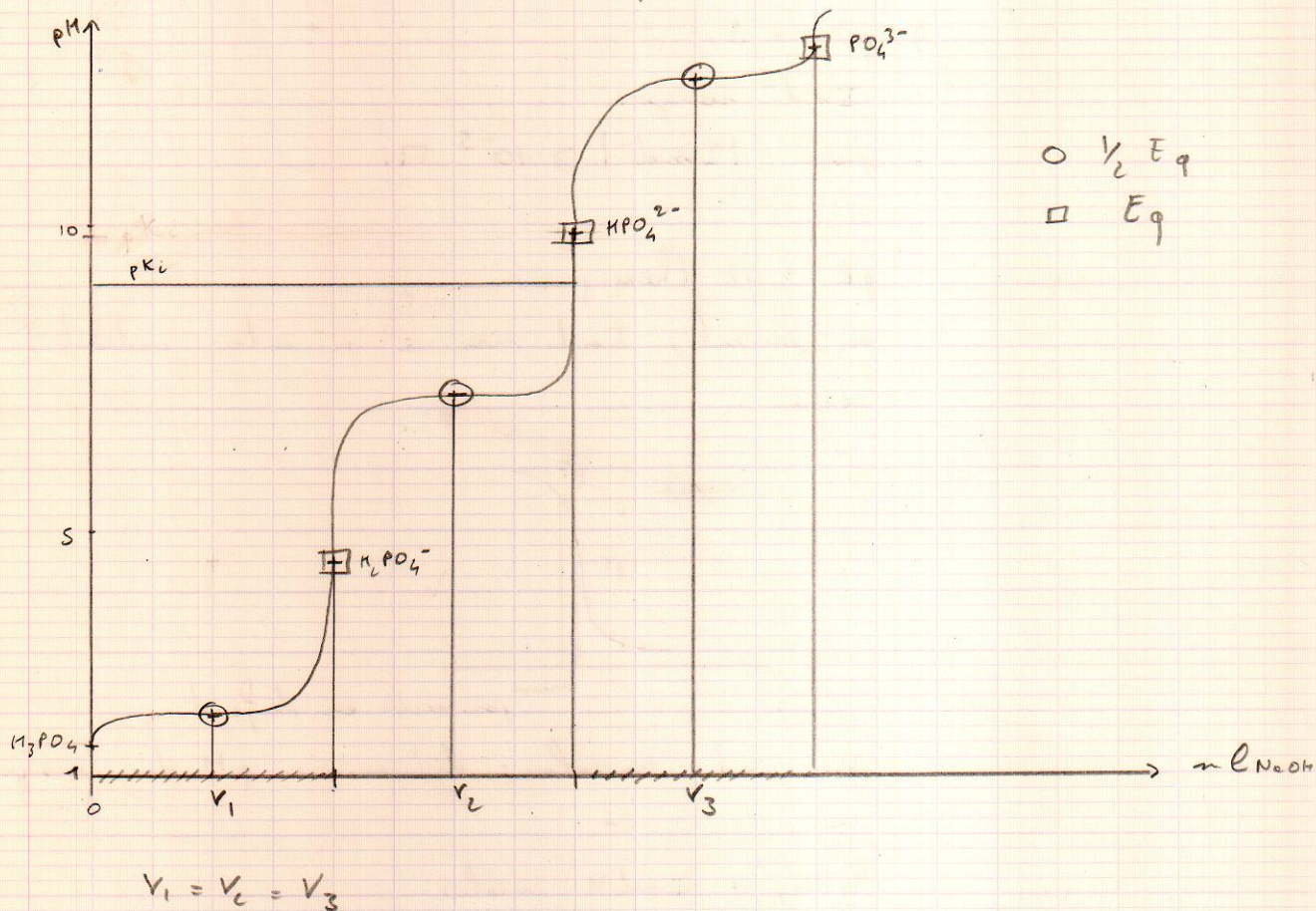
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_A + \log c)$$

$$= \frac{1}{2} (14 + 12,4 + \log 0,1)$$

$$= 12,7$$

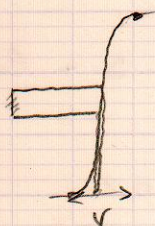
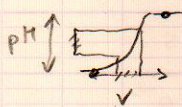
3^e équivalence

- après : soude en excès.
 1 soude / conditionne le pH.



on incline la droite du point équivalent.

→ on a beaucoup d'indicateurs



→ choix plus gros pour l'indicateur.

on a sur volume nulle

même V

on le voit par les pK_A

on choisit acide par ΔpK_A grand.

pour l'indicateur

réaction chimique : si pK_A pas éloignés, on ne peut pas quantifier

$$pK = pK_1 - pK_2$$

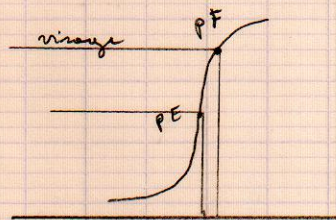
1) $pK_i = 3$.

Ind⁻ range.

pour $|Ind^-| \geq 10^{-5}$ M.

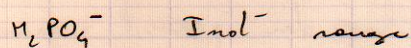
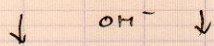
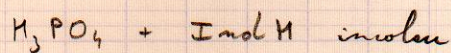
pE : pt théorique.

en général, Ind n'est à un autre endroit, avant ou après.



parfois en différent.

pour ind unicolore: déterminer pH de virage.



$$pH = pK_i + \log \frac{|Ind^-|}{|IndH|}$$

pour $pH = 3,8 = 3 + \log \frac{10^{-5}}{c - 10^{-5}}$

$$\log \frac{10^{-5}}{c - 10^{-5}} = 0,8$$

$$\frac{10^{-5}}{c - 10^{-5}} = 10^{0,8}$$

$$10^{-5,8} = c - 10^{-5}$$

$$c = 10^{-5,8} + 10^{-5} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

c théorique pour voir virage à pE .

2. $pH = pK + \log \frac{[mol^-]}{[molH]}$ $\left(\frac{10}{1} \text{ ou } \frac{1}{10} \right)$ rapport des conc

\Leftrightarrow

$pH = pK \pm 1$

titration pH de virage ($p + \text{final}$)



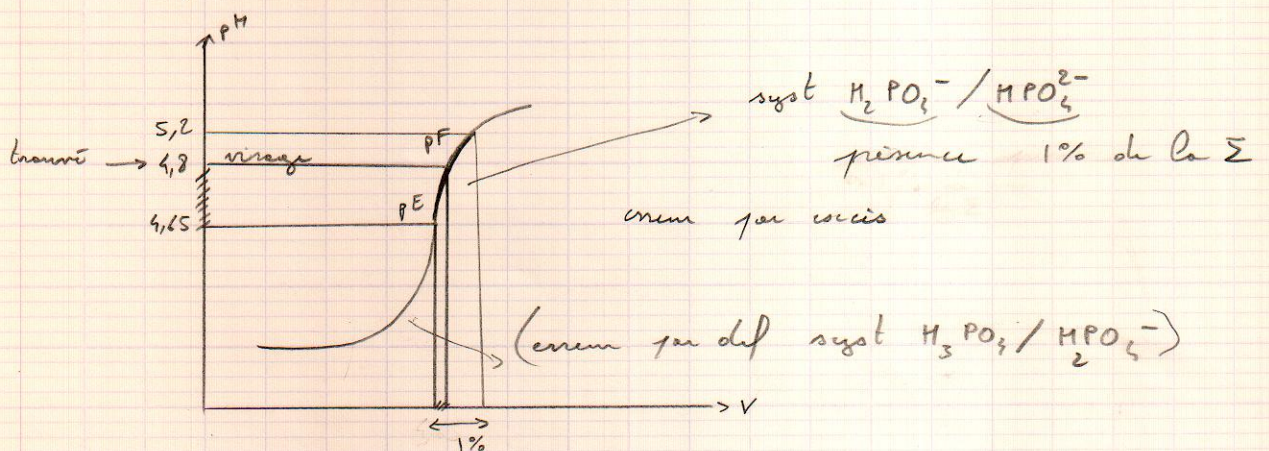
égalité : pK_i $pH = pK_i + \log \frac{[mol^-]}{[molH]}$

changement sur qol $\frac{[mol^-]}{[molH]} = \frac{10}{1}$

$\hookrightarrow pH = pK_i + 1$

changement de couleur sur qol $[mol^-] > [molH]$

$pH = 3,8 + 1 = 4,8$



erreur calculée sur le rapport des 2 espèces

on est par excès erreur de + 1%.

$pH = pK_A + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 7,2 + \log \frac{1}{33}$ $\begin{matrix} \nearrow HPO_4^{2-} \\ \searrow H_2PO_4^- \end{matrix}$

$pH_{(+1\%)} = 5,2$

on lui détermine erreur pour $pH = 4,8$.

$$6,8 = 7,2 + \log \frac{\text{HPO}_4^{2-}}{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{251}{1}$$

$$\frac{1 \times 100}{251 + 1} =$$

on peut faire sur les volumes.

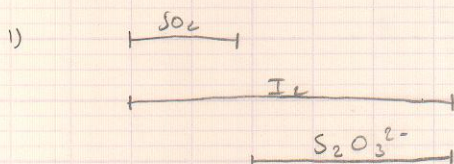
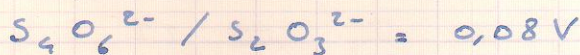
II L'anhydride sulfureux contenu dans 1 l de vin est oxygé par I_2C en milieu ac et lacté.
 - soit de un sol acide d'iode exactement mesuré
 - soit de un sol neutre de H_2O_2 .
 dans les 2 cas, S oxygé en $\text{SO}_4^{2-} + \text{VI}$.

1. de la premier cas, on utilise 20 ml d'une solution d'iode $0,052 \text{ N}$, 15,3 ml de thiosulfate $0,038 \text{ N}$ sont nécessaires pour effectuer le titrage. *Me*

donner: schéma de titration, équations, et conc molaire du SO_2 contenu dans le vin.

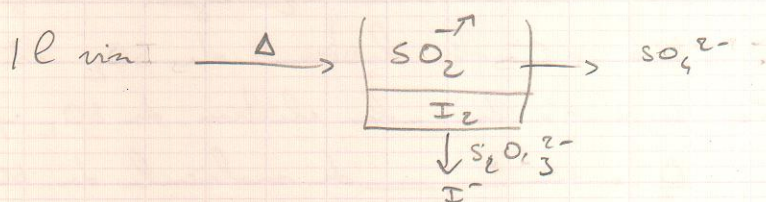
2. dans le 2^e cas, quel est le volume.

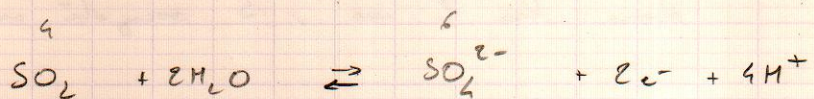
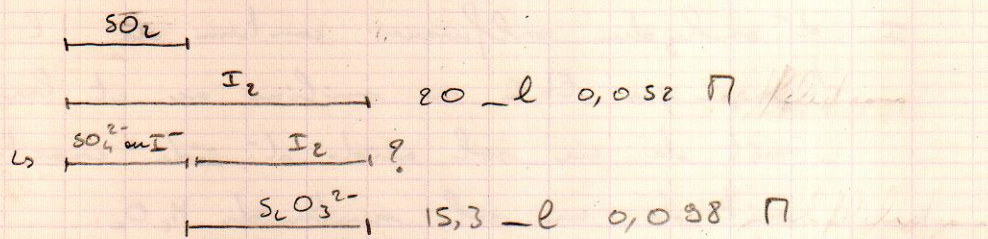
de NaOH $0,1 \text{ N}$ nécessaire pour la titration de ce m^e SO_2 (principe et équation)



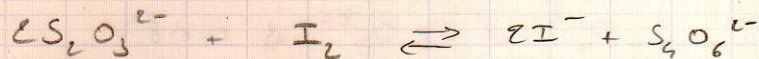
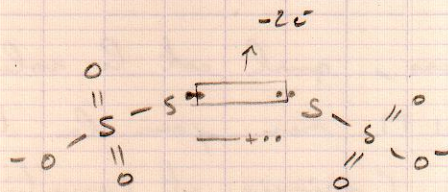
I_2 oxygé SO_2 en degré d'ion $+ \text{VI}$.

excès iode neutralisé par $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.





ion



$$\frac{0,052 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{\text{mole } \text{I}_2}$$

mole electron ion

$$\frac{0,098 \cdot 15,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{\text{mole } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

mole electron $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$\Delta = 0,052 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 2 - 0,098 \cdot 15,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1$$

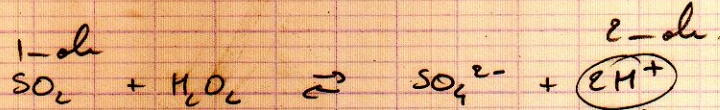
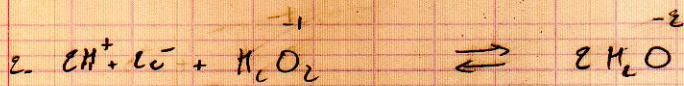
$$\Delta = \text{mole electron } \text{I}_2 \text{ ayant reagit à } \text{SO}_2$$

$$\Delta = \text{nb - mole electron de } \text{SO}_2 \text{ de la pin cour (il).}$$

$$0,58 \cdot 10^{-3} \text{ - mole } \Delta = \text{nb de - mole electron de } \text{SO}_2 \text{ par l.}$$

$$\frac{\Delta}{2} = \text{de moleculas de } \text{SO}_2 \text{ / l.}$$

$$\text{conc} = \frac{\Delta}{2} = 0,29 \text{ mol/l.}$$



production
quantitative.

neutraliser pour
la réaction

$$\text{nb}_{\text{SO}_2} = 0,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{nb}_{\text{H}^+} = \text{nb}_{\text{OH}^-} = 0,23 \cdot 10^{-3} \times 2 \\ = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{1000 \times (0,23 \cdot 10^{-3} \times 2)}{0,1} = 5,8 \text{ ml.}$$