

## Travaux pratique de chimie analytique

### *TP n°1 : Les erreurs dans les analyses chimiques : Erreurs dans les mesures de volume*

#### **I. Introduction**

La mesure précise des volumes est d'une grande importance au laboratoire. Elle peut être effectuée à l'aide d'une pipette jaugée ou graduée, d'une burette graduée ou d'une fiole jaugée. Nous allons montrer dans cette séquence comment préparer une solution en utilisant une fiole jaugée pour contenir un volume précis de liquide.

En chimie, une solution est un mélange liquide homogène (une seule phase) dans lequel un des constituants (le solvant) est en large excès par rapport aux autres constituants du mélange (les solutés).

Dans une solution, les solutés (sous forme solide, liquide ou gaz) sont usuellement présent en faible quantité, contrairement au solvant qui est l'espèce très largement majoritaire.

#### **II. Matériel de laboratoire et utilisation-Incertitude**

##### **II.1. 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 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 :

- A votre arrivée, 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, éliminer là ;
- lorsque la burette n'est plus utilisée, la rincer et la remplir d'eau déminéralisée.

Exemple d'utilisation du bécher et l'éprouvette graduée.

### II.3. Incertitude, Calculs d'incertitude et chiffres significatifs

#### Incertitude absolue, Incertitude relative :

**Incertitude absolue  $\Delta x$**  : est l'erreur maximale que l'on est susceptible de commettre dans l'évaluation de x. l'incertitude absolue s'exprime donc dans les unités de la grandeur mesurée.

$$X = X \text{ estimé} + \Delta X$$

**Incertitude relative  $\Delta x/x$**  : représente l'importance de l'erreur par rapport à la grandeur mesurée. Elle n'a pas d'unités et s'exprime en générale en %.

#### Calculs d'incertitudes

Pour une grandeur obtenue par calcul, l'incertitude sur la valeur de cette grandeur se calcule également.

Le nombre de chiffres significatifs avec lequel un résultat est exprimé doit être en accord avec l'incertitude absolue calculée.

#### Exemple :

Cas d'une somme ou d'une différence : Soit x la grandeur qu'on veut déterminer.

Si  $x = a \pm b$ , alors  $\Delta x = \Delta a + \Delta b$ .

Cas d'un produit ou d'un quotient : si  $x = a \cdot b$  ou  $x = a/b$ , alors  $\Delta x/x = (\Delta a/a) + (\Delta b/b)$

#### Chiffres significatifs

Le calcul de l'erreur relative et de l'erreur absolue permet de connaître le nombre de chiffres significatifs du résultat. Les chiffres significatifs d'une grandeur comprennent tous les chiffres déterminés avec certitude ainsi que le premier chiffre sur lequel porte une incertitude.

Le nombre de chiffre avec lesquels est donné le résultat doit correspondre à la précision obtenue, l'incertitude portant sur le dernier chiffre. Un seul chiffre pour l'erreur absolue.

**Exemple** : Normalité : 0,10286

Erreur absolue :  $\pm 0,001$

On écrira  $N = (0,103 \pm 0,001)$

### III. Partie expérimentale

#### III.1. But :

- Savoir préparer une solution par plusieurs méthodes ;
- Calcul d'incertitude ;

### III.2. Matériels utilisés :

Eau distillée, chlorure de sodium NaCl, NaOH, HCl, verre de montre, fiole jaugée, bécher, erlenmeyer.

### III.3. Préparation des solutions à des concentrations précises

#### \* préparation de 100mL d'une solution de NaCl (sel de table) de concentration $C_1$ (g/L) :

Dans une fiole jaugée de 100mL remplie au préalable à 1/3 d'eau distillée, introduire la masse de NaCl nécessaire pour préparer la solution demandée (0.05M, 0.1M). Agiter jusqu'à dissolution complète puis compléter jusqu'au trait de jauge. Agiter pour homogénéiser la solution.

#### \*préparation d'une solution de NaCl de concentration $C_2$ (g/L) à partir d'une dilution :

A partir de la solution préparée au paravent, préparer 50mL d'une solution de concentration 0,02M.

#### \*préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,3N) :

Dans une fiole jaugée de 100mL remplie au préalable à moitié d'eau distillée, introduire la masse de NaOH nécessaire pour préparer la solution demandée. Agiter jusqu'à dissolution complète puis compléter jusqu'au trait de jauge, puis agiter pour homogénéiser la solution.

**Dilution :** à partir de la solution préparée précédemment, préparer la solution suivante : 100mL de NaOH 0,03N.

#### \*préparation de 100mL d'une solution d'HCl à 0,1N à partir d'une solution d'HCl à une normalité connue :

Dans une fiole jaugée de 100mL remplie au préalable à moitié d'eau distillée, verser à l'aide d'une éprouvette, le volume de HCl concentré nécessaire pour la préparation de la solution demandée, compléter avec de l'eau distillée à l'aide de la pissette jusqu'au trait de jauge.

### III.4. Compte rendu

1. Réécrire les quatre manipulations faites en citant les valeurs des masses ou des volumes prélevés pour les réaliser.
2. Pour la préparation de la solution de NaCl à  $C_2$ , donner les formules de calcul de l'erreur relative sur la mesure des concentrations  $C_1$  et sur  $C_2$ .
3. Comment préparer 100mL d'une solution HCl de 1% massique à partir de la bouteille commerciale (37%,  $d=1,18$ ).
4. Pourquoi faut-il verser lentement l'acide dans l'eau et non pas l'inverse ?
5. Si le trait de jauge est dépassé, un prélèvement à la pipette du liquide excédentaire permet-il de rectifier l'erreur, et de préparer avec précision la solution souhaitée ? oui ou non et justifier.
6. Vous devez préparer 50mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à  $5 \cdot 10^{-2}$  g/mL. Vous disposez de carbonate de sodium solide, d'eau distillée, d'une fiole jaugée de  $50 \pm 0,05$  et d'une balance précise au mg dans la plage de pesée est de 1 à 100g.

**Centre Universitaire Ahmed Zabana, Relizen**

**Institut des sciences exactes et science de la nature et de la vie**

**Département de Chimie Fondamentale/ Licence LMD (L3) Année Universitaire : 2020-2021**

Calculer : la masse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la molarité de cette solution, les incertitudes absolue et relative sur la concentration massique de la solution ainsi constituée.

### *TP n°3 : Dosage des ions chlorures par la méthode de Mohr*

#### **1. Objectif**

Détermination de la concentration molaire et massique des ions chlorures dans différents types d'eau (eau de robinet, eau de source, eau minérale) et autre solution.

#### **2. Principe**

La méthode de Mohr est basée sur le titrage des halogènes (Cl, Br, I...) par une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ).

Le chromate de potassium peut servir d'indicateur pour ce type de dosage, car il réagit avec les ions argent pour former un précipité rouge brun de chromate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) au point d'équivalence (la couleur passe du jaune pur au rouge brun).

Le titrage de Mohr doit s'effectuer à un pH compris entre 7 et 10, généralement à un pH neutre.

#### **3. Mode opératoire**

Ces étapes doivent être respectées dans toutes les manipulations.

- Réaliser un dispositif de dosage : support, burette, agitateur magnétique, barreau aimanté ;
- Remplir la burette de la solution de nitrate d'argent au dernier moment pour éviter le temps d'exposition à la lumière ;
- Etalonner la burette à zéro. Vérifier qu'il n'y a pas de bulles d'air.

##### **3.1. Dosage d'une eau de robinet :**

Dans un erlenmeyer, introduire 100mL d'eau de robinet. Ajouter environ 1mL de chromate de potassium (la solution est jaune) et doser au nitrate d'argent.

Il faut surprendre le moment où la coloration jaune pur du liquide acquerra après addition d'une seule goutte de nitrate d'argent une nuance légèrement rougeâtre.

- Déterminer le volume équivalent ( $V_{eq1}$ ).
- Ecrire les équations de la formation des précipités : chlorure d'argent et chromate d'argent.
- Déterminer la concentration molaire et massique des ions chlorure de cette eau.

### **3.2. Dosage d'une eau de source :**

Suivre le même protocole et noter le volume d'équivalence  $V_{eq2}$ .

- Déterminer la concentration molaire et massique des ions chlorure de cette eau et les comparées à celles de l'eau de robinet.

### **3.3. Dosage d'une eau minérale :**

Suivre le même protocole et noter le volume d'équivalence  $V_{eq3}$ .

- Déterminer la concentration molaire et massique des ions chlorure de cette eau. Vérifier si le résultat concorde avec les indications de l'étiquette.

### **3.3. Dosage d'une solution de chlorure de sodium à 0,1mol/L :**

- Préparer 100mL d'une solution de NaCl(0,1mol/L) ;

- Prélever 20mL de cette solution et la mettre dans un erlenmeyer, ajouter quelques mL de la solution de chromate puis commencer le dosage jusqu'à apparition de la couleur rouge.

- Déterminer le volume équivalent expérimental  $V_{eq_{exp}}$ .

- Quel est le volume équivalent théorique  $V_{eq_t}$  de nitrate d'argent à ajouter pour obtenir l'équivalence.

- Le  $V_{eq_{exp}}$  est-il supérieur ou inférieur au  $V_{eq_t}$ . Proposer une justification.

- Calculer le pourcentage d'erreur sur les volumes.

- Calculer la concentration en ions chlorure déduite de  $V_{eq_{exp}}$ .

***TP n°3 : Titrage acido-basique par potentiométrie. Effet des concentrations et des constantes d'acidité sur les courbes de titrage***

**I. Introduction**

Les méthodes analytiques basées sur les mesures de potentiel sont appelées méthodes potentiométriques. La mesure d'un potentiel d'électrode permet d'évaluer la concentration des analytes impliqués. Les titrages potentiométriques fournissent des données plus fiables que celles obtenues en utilisant des indicateurs chimiques. Ils impliquent la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice en fonction du volume de titrant ajouté.

**II. Principe**

La mesure du pH se ramène à la mesure d'une différence de potentiel entre deux électrodes : une électrode de référence de potentiel constant et une électrode de verre dont le potentiel est proportionnel au pH. (Le pH-mètre est donc un voltmètre). Ces deux électrodes doivent être plongées dans la solution à étudier et le potentiel électrique mesuré permet d'obtenir la valeur du pH. On mesure le pH du milieu réactionnel au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant. On trace alors la courbe donnant les variations du pH. À partir de cette courbe, on détermine l'équivalence. C'est cette méthode qui sera utilisée lors de ce TP.

**Remarque :** généralement, les deux électrodes sont vendues sous la forme d'une seule électrode.

**III. Partie Expérimentale**

**Objectif : Dosage de l'acide acétique commercial (vinaigre) :**

Un vinaigre est essentiellement une solution aqueuse diluée d'acide éthanoïque (également appelé acide acétique :  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Les concentrations commerciales sont exprimées en degrés. Le degré d'un vinaigre correspond à la masse, en grammes d'acide éthanoïque pur contenu dans 100g de vinaigre.

L'objectif de ce TP est de déterminer la concentration d'un vinaigre commercial en réalisant un dosage direct suivi par pH-métrie.

**Matériel :**

### Mode opératoire :

- On dispose d'une solution S préparée par dilution d'un facteur **10** du vinaigre commercial ;
- \*Mesurer le pH de la solution diluée S ;
- \*Réaliser le titrage avec un prélèvement de 20mL de solution S ;
- Prélever  $V_A=20\text{mL}$  de la solution S. Les verser dans un bécher ;
- Remplir la burette de solution de soude dont la concentration est  $C_b= 0,50\text{mol/L}$  ;
- Placer la sonde du pH-mètre dans la solution titrée à condition qu'elle se trempe complètement dans la solution ;
- Mettre en route l'agitateur magnétique ;
- Mesurer les pH successifs du milieu réactionnel : pour  $V_b=0\text{mL}$  puis entre chaque ajout d'un millilitre de soude et ce jusqu'à  $V_b=20,0\text{mL}$  ;
- Indiquer vos mesures dans un tableau.

### VI. Compte rendu

1. Préciser toutes les espèces chimiques présentes dans le vinaigre.
2. À 25°C, le **pKa** du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$  égale **4,8**. Quelle espèce chimique de ce couple prédomine dans la solution S ? justifier.
3. Ecrire l'équation chimique support du titrage.
4. Tracer la courbe  $\text{pH}=f(V_b)$ .
5. Expliquer les variations de pH observées.
6. Déterminer les coordonnées du point d'équivalence E : ( $V_{\text{bequi}}$  ;  $\text{pH}_{\text{equi}}$ ) à l'aide de la méthode des tangentes.
7. En déduire la valeur de la concentration en acide acétique de la solution S, puis en déduire celle du vinaigre commercial.

***TP n°4 : Titrage potentiométrique d'un polyacide faible par une base forte.  
Comparaison avec le titrage colorimétrique***

**1. Le titrage pH-métrique / Colorimétrique**

Ce titrage est basé sur une réaction acido-basique entre le réactif titrant et le réactif titré pour déterminer l'équivalence. On peut utiliser deux méthodes :

- a) **Utilisation d'un indicateur coloré :** quelques gouttes d'indicateur coloré sont ajoutées dans le bécher contenant le réactif titré ; à l'équivalence, il se produit un changement de couleur.
- b) **Mesure du pH :** on mesure le pH du milieu réactionnel au fur et à mesure de l'ajout du réactif titrant, on trace alors la courbe donnant les variations du pH. À partir de cette courbe, on détermine l'équivalence.

C'est ces deux méthodes qui seront utilisées lors de ce TP.

**2. Courbe de titrage (dosage) de l'acide phosphorique**

L'acide phosphorique est un triacide faible dont les pKadans les trois couples acidobasiques valent respectivement à 25°C : 2,15 ; 7,20 ; 12,10. On rappelle que  $K_e = 10^{-14}$  à 25°C.

On se propose de retrouver et de vérifier les points caractéristiques de la courbe de dosage par l'hydroxyde de sodium de ce triacide. On en déduira également sa concentration.

**3. Manipulation**

Remplir la burette de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol/L.

Dans un bécher verser 20mL de la solution aqueuse d'acide phosphorique de concentration inconnue.

**Centre Universitaire Ahmed Zabana, Relizen**

**Institut des sciences exactes et science de la nature et de la vie**

**Département de Chimie Fondamentale/ Licence LMD (L3) Année Universitaire : 2020-2021**

Rajouter trois gouttes d'hélianthine et trois gouttes de phénolphtaléine.

Verser la soude 2 mL par 2mL, de 0 à 22mL, puis verser 1mL par 1mL, de 22 à 46mL.

Homogénéiser la solution à chaque fois. Attendre la stabilisation de la mesure environ 15 secondes avant de verser à nouveau la soude.

#### **4. Compte rendu**

- Représenter le graphe  $\text{pH} = f(v_b)$ .

-Combien de sauts devrait-on normalement observer sur la courbe  $\text{pH} = f(v_{\text{NaOH}})$  ? Combien de sauts observe-t'on expérimentalement ? Pourquoi ?

-Expliquer le rôle des deux indicateurs utilisés lors de ce dosage, en précisant le nom de chaque indicateur responsable sur chaque équivalence.

-À votre avis quelle est la méthode la plus précise pour déterminer l'équivalence. Justifier.

-Indiquer les réactions mise en jeu.

-Déduire la concentration de l'acide phosphorique recherchée.