



République Algérienne Démocratique & Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

UNIVERSITÉ DJILLALI LIABBES de Sidi Bel Abbès

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Travaux Pratiques:
Problèmes d'analyse réels II

Unité d'Enseignement Méthodologique : UEM 23

Réalisé par:

BENMEDDAH Amel, Maître de conférence B, UDL

Table des matières:

	Page
Avant propos	
Matériel et consignes de sécurité au laboratoire "rappel"	1
<u>Manipulation I:</u> Extraction du diiode contenu dans la Bétadine	5
<u>Manipulation II:</u> Analyse qualitative, d'une eau de toilette, par chromatographie sur couche mince	10
<u>Manipulation III:</u> Dosage de Fer dans un minerai de Fer par spectrométrie UV- Visible	15
<u>Manipulation IV:</u> Détermination du taux de chlorures dans le lait par différentes méthodes: méthode de Mohr, méthode de Charpentier- Volhard et méthode conductimétrique	19
<u>Manipulation V:</u> Détermination du produit de solubilité de AgI et AgCl	23
<u>Manipulation VI:</u> Détermination de la dureté de l'eau potable	27
<u>Références bibliographiques</u>	30

Avant propos

La chimie analytique est la partie de la chimie qui étudie le comportement chimique et physique des composés à l'état pur ou en solution dans des conditions variées.

Son rôle est d'interpréter les informations obtenues sur la nature, la composition et la structure des composés présents dans des échantillons variés afin de résoudre les problèmes d'analyse dans divers secteurs tel que le médical, l'agro-alimentaire, la biochimie, l'environnement et la sécurité.

Les méthodes utilisées pour l'analyse chimique sont répertoriées en deux catégories:

- ✓ Les méthodes chimiques qui se basent sur les propriétés chimiques pour obtenir l'information chimique sur la matière traitée.
- ✓ Les méthodes physiques et physico-chimiques utilisant des mesures en relation avec cette même information chimique.

Ainsi, pour réussir ces études, l'analyste doit non seulement être formé aux différentes techniques, mais connaître les concepts de base de chimie pour pouvoir faire le meilleur choix de la méthode d'analyse: méthode spectroscopique, électrochimique, séparative....ect.

Ce polycopié est destiné aux étudiants du niveau L3 chimie analytique. Il leur offre des exemples d'expériences réelles de résolutions des problèmes d'analyses chimiques auxquels ils seront confrontés dans les laboratoires de contrôle de qualité pour identifier, caractériser et quantifier les substances chimiques issues des industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires.

MATERIEL ET CONSIGNES DE SECURITE AU LABORATOIRE "Rappel"

L'exécution des travaux pratiques dans un laboratoire de chimie exige la manipulation de produits toxiques, inflammables, corrosifs et explosifs qui peuvent causer des accidents ou des intoxications graves. Ainsi, l'étudiant devrait être informé des risques associés à la manipulation en cours et il est obligé de connaître et d'appliquer rigoureusement les règles de sécurité.

1. Premières règles de sécurité:

- Portez une blouse boutonnée et des lunettes de protection pour toute manipulation et maintenez les cheveux attachés lorsqu'ils sont longs.
- Portez des gants lors des manipulations avec des produits corrosifs.
- Lisez les pictogrammes présentés sur les étiquettes des flacons des produits utilisés et respectez les consignes correspondantes.
- Gardez votre paillasse propre et bien rangée. Se laver les mains en fin de manipulation.

2. Réalisation de la manipulation au laboratoire:

- Ne jamais pipeter un réactif avec la bouche: utilisez des pro-pipettes.
- Ne jamais toucher les produits solides avec les doigts: utilisez une spatule.
- Pour chauffer un liquide dans un tube à essai, placez le haut du liquide dans la flamme et déplacez latéralement et régulièrement le tube en le tenant à l'aide d'une pince en bois.
- Ne jamais verser de l'eau sur un acide concentré, mais de l'acide sur de l'eau.
- Ne pas refroidir brutalement la verrerie chaude.

3. Manipulation de liquides inflammables:

- Ne laissez pas les liquides inflammables sur la paillasse avant d'allumer la flamme.
- Bien refermer les flacons contenant des liquides volatils.









4. Elimination des solutions après manipulation:





- Mettez les solutions dans les bacs de récupération.
- Toujours diluer les solutions rejetées à l'évier en laissant l'eau couler quelques instants.

5. Principes généraux de sécurité:

- Avant de commencer toute manipulation nouvelle, il faut connaître les risques liés à l'utilisation des réactifs et des solvants mis en jeux.
- Ne jamais travailler seul.
- Se soucier de ce que fait votre voisin, et n'hésitez pas à le rappeler à l'ordre si besoin.
- Ne laissez jamais une réaction aléatoire se dérouler seule, mais ne restez pas non plus le nez sur votre montage.
- Une paillasse propre, bien dégagée, est une assurance contre l'accident alors qu'une paillasse sale le provoque.
- Ne pas stocker près de votre paillasse, ni surtout au-dessous de votre paillasse des quantités inutilement élevées de solvants (ou de produits).
- En cas d'incendie, utilisez les extincteurs. Si le feu n'est pas éteint avec un ou quelques petits extincteurs, utilisez des extincteurs sur roulettes, mais en même temps, appelez rapidement les pompiers en indiquant avec précision le lieu.
- Si le feu communique à vos vêtements, utilisez une douche ou une couverture. Allez courir le moins possible pour ne pas attiser les flammes.
- Les pictogrammes de sécurité en chimie présentés dans le **tableau 1** doivent être connus.

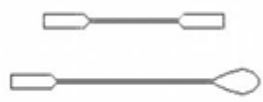



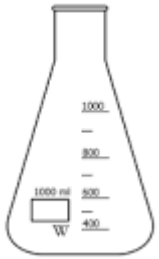
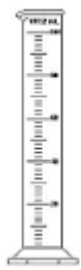

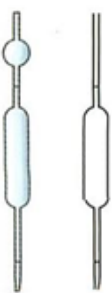
Tableau 1: Anciens et nouveaux pictogrammes de sécurité en chimie avec leur signification






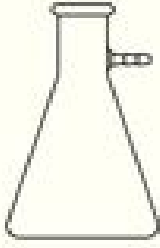







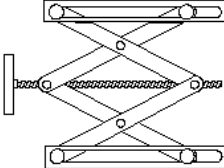

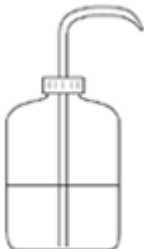
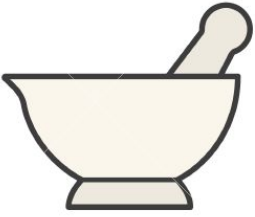



Anciens pictogrammes	Nouveaux pictogrammes	Danger	Signification
		Toxique	Produits pouvant entraîner la mort en cas d'inhalation, d'injection ou d'absorption
		Irritant / nocif	Produits pouvant causer des rougeurs ou des inflammations en cas de contact direct ou prolongé.
		Corrosif	Produits corrosifs ou caustiques pour la peau et les muqueuses. Ils peuvent provoquer des brûlures graves.
		Explosif	Produits pouvant exploser au contact d'une flamme, d'un choc ou de frottements.

	Réceptif sous pression	Produits conservés sous pression.
	Inflammable	Produits pouvant s'enflammer facilement au contact d'une flamme, d'une étincelle ou sous l'effet de chaleur.
	Comburant	Produits contenant une grande quantité d'oxygène et pouvant provoquer la combustion des substances inflammables ou combustibles.
	Dangereux pour la santé	Produits cancérogènes ou pouvant provoquer des lésions aux organes.
	Dangereux pour l'environnement	Produits ayant des effets néfastes sur les organismes présents dans le milieu aquatique (poissons, algues,...)

- Le matériel et la verrerie usuels dans un laboratoire de chimie sont présentés dans le **tableau 2** ci-dessous:

Tableau 2: Verrerie et matériels usuels dans un laboratoire de chimie

			
Spatules	Baguette en verre	Verre de montre	Bécher
			
Erlenmeyer	Eprouvette graduée	Fiole jaugée	Pipettes jaugées

			
Pipette graduée	Pro-pipette	Burette	Cristallisoir
			
Ampoule à décanter	Fliale à vide	Büchner	Entonnoir
			
Papier filtre	Potence	noix	pince
			
anneaux	Support élévateur	Balance analytique	Pissette
			
Mortier avec pilon	Agitateur magnétique	pH-mètre	Conductimètre

MANIPULATION I

Extraction du diiode contenu dans la Bétadine

1- Introduction:

La réalisation d'une analyse exige la disposition d'un échantillon. Celui-ci contient les espèces recherchées, appelées *analytes*, et le reste des composés, en proportions variables. L'ensemble forme la matrice dont la composition peut influencer les résultats lorsqu'il s'agit de doser des traces d'analyte parmi d'autres composés majoritaires. Ainsi, le passage par un prétraitement de l'échantillon est une étape obligatoire.

- Extraction Liquide- Liquide:

L'extraction liquide-liquide est une technique de purification fondée sur la différence de solubilité d'un soluté dans deux phases non miscibles. En général, il s'agit d'une phase aqueuse et une phase organique [1-3].

Dans le cas général, on utilise un solvant organique comme l'hexane, l'éther, l'acétate d'éthyle, le chlorure de méthylène pour les extraire. Les solutés sont souvent dans une phase aqueuse.

Principe:

On considère deux solvants non miscibles S_1 et S_2 et une espèce chimique A va se partager entre les deux solvants.

Il s'établit l'équilibre:



Le rapport des solubilités dans les deux solvants est appelé **coefficient de partage** [1].

$$K_P = \frac{[A]_{S_2}}{[A]_{S_1}}$$

$[A]_{S_2}$ et $[A]_{S_1}$ sont les concentrations en soluté dans l'extrait et le raffinat, respectivement.

L'extraction se fait à l'aide d'une ampoule à décanter de formes et tailles variables. Elle se déroule selon les étapes suivantes (voir **Schémas I.1-I.4**):

1- Ajouter le solvant d'extraction à la solution à extraire puis boucher l'ampoule:

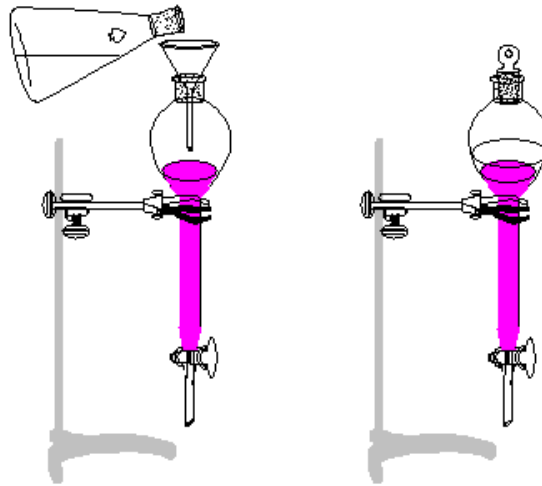


Schéma I.1: Mélange du solvant d'extraction et solution à extraire

2- Agiter énergétiquement et dégazer régulièrement:

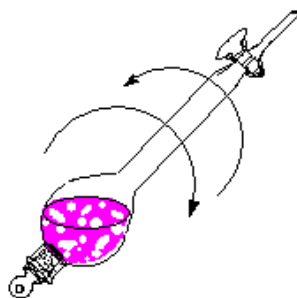


Schéma I.2: Agitation énergétique du mélange précédent

3- Déboucher l'ampoule et laisser décanter:

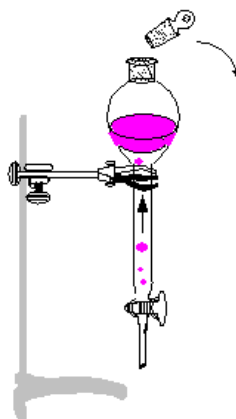


Schéma I.3: Décantation des deux phases (organique et aqueuse)

4- Récupérer les deux phases:

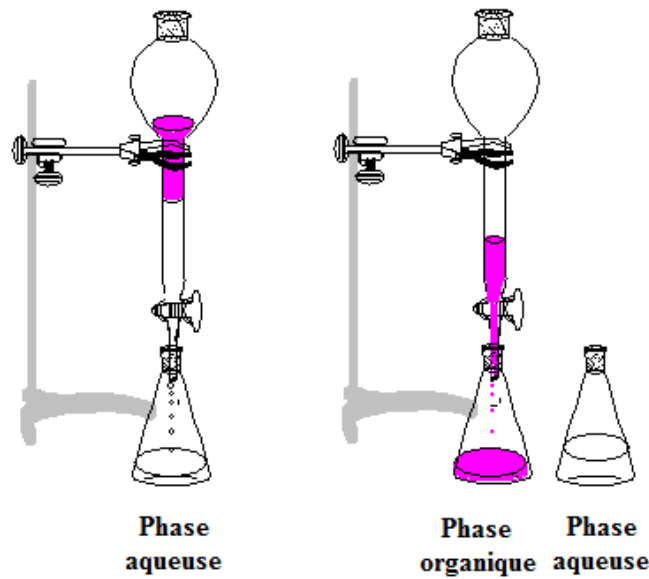


Schéma I.4: Séparation des deux phases (organique et aqueuse)

Le procédé d'extraction doit être répété plusieurs fois afin d'obtenir une extraction quantitative.

2-Objectif du TP:

La Bétadine est un antiseptique local à base d'iode utilisée pour l'antisepsie des plaies, des brûlures superficielles peu étendues et dans le traitement d'appoint des lésions de la peau et des muqueuses infectées [4] (Schéma I.5).



Schéma I.5: Bétadine dermique 10%

Ainsi, on veut séparer le diiode contenu dans la Bétadine par extraction liquide- liquide [5].

3- Produits et Matériels:

Produits	Matériels
Eau distillée - éthanol - cyclohexane- dichlorométhane - diiode solide - la Bétadine	Tubes à essais - béchers de 100 ml - erlenmeyers de 100 ml- éprouvette de 10 ml - statif - ampoule à décanter

4- Protocole expérimentale:

a) Miscibilité de deux liquides : eau/ solvant organique

- Préparer 3 tubes à essai contenant chacun 1 ml d'eau colorée.

- Ajouter:

- 1 ml d'éthanol dans le 1er tube.
- 1 ml de cyclohexane dans le 2^{ème} tube. Agiter doucement et boucher le tube.
- Dans le 3^{ème} tube, 1 ml de dichlorométhane. Agiter doucement et boucher le tube.

Laisser reposer les trois tubes à essai sur la paillasse et observer.

Questions:

1. Schématiser chaque expérience.
2. Combien y a-t-il de phases dans chaque tube à essais ?
3. Que peut-on dire de la miscibilité de l'eau avec les trois solvants ?
4. En se basant sur les données, identifier les différentes phases dans le cas des liquides non miscibles.
5. Comment peut-on confirmer le résultat ?
6. Quel est le bon solvant d'extraction du diiode ?

b) Solubilité du diiode:

	eau	éthanol	cyclohexane	dichlorométhane
Solubilité de diiode	peu soluble	très soluble	très soluble	soluble

Placer quelques cristaux de diiode I₂ dans deux tubes à essais.

Ajouter quelques millilitres d'eau dans le 1^{er} tube et quelques millilitres de cyclohexane dans le 2^{ème} tube.

- Noter les observations après agitation des 2 tubes.

c) Extraction du diiode en solution dans l'eau par le cyclohexane

On dispose d'une solution de diiode dans l'eau.

- Verser dans un tube à essai 2 ml de solution de diiode et lui ajouter doucement 1 ml de cyclohexane. Ne pas agiter.

1- Représenter le tube à essai en précisant les couleurs et les solvants des différentes phases.

- Boucher le tube et agiter vigoureusement. Laisser reposer.

2- Représenter de nouveau le tube à essai en précisant les couleurs et les solvants correspondants aux différentes phases.

3- Que peut-on dire du diiode ?

4- Justifier votre réponse se basant sur les données du tableau ci-dessus.

5- Pourquoi peut-on dire qu'il y a eu extraction par solvant ?

d) Extraction du diiode contenu dans la Bétadine:

Afin d'effectuer l'extraction du diiode présent dans la Bétadine, on doit se référer aux caractéristiques des différentes espèces chimiques.

1. Justifier le choix du solvant pour extraire le diiode contenu dans la Bétadine.

- Dans un bécher diluer 10 gouttes de Bétadine dans 10 ml d'eau distillée.

- Ajouter 10 ml du solvant choisi après avoir transvasé le mélange dans l'ampoule à décanter.

- Récupérer les deux phases dans deux erlenmeyers propres.

2- Préciser sur le schéma ci-dessous la position, le contenu ainsi que le nom de chaque phase dans l'ampoule à décanter.

Le cyclohexane est plus volatil que l'eau et plus volatil que les espèces à extraire.

3. Qu'est ce qu'il faudrait faire pour récupérer le diiode pur ?

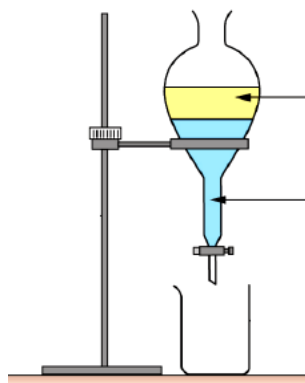


Schéma I.6: Procédé d'extraction liquide- liquide du diiode contenu dans la Bétadine

MANIPULATION II

Analyse qualitative, d'une eau de toilette, par chromatographie sur couche mince

1-Introduction:

La chromatographie est une méthode générale d'analyse, de séparation et de purification.

Elle utilise le passage d'une phase mobile (liquide ou gaz) à travers une phase fixe (matière finement divisée ou poreuse). Cette méthode est basée sur les différences d'intensité des forces d'adsorption des corps à la surface de certaines substances [2,3].

La chromatographie est utilisée pour l'analyse de certains échantillons et aussi dans le cas où des méthodes de purifications ne peuvent pas être utilisées comme la distillation et la recristallisation.

La chromatographie a des limites, elle ne peut être appliquée que sur de faibles quantités de produits (max 0,5g), ce qui est parfois difficile pour la purification d'un produit.

On distingue plusieurs types de chromatographie. A titre d'exemple, la chromatographie sur Couche Mince (C. C. M) que nous présentons dans cette manipulation.

2- Chromatographie sur couche mince (CCM):

2.1) Définition et appareillage:

La chromatographie sur couche mince (CCM) utilise des phénomènes d'adsorption. La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui traverse une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille de matière plastique ou d'aluminium. Après dépôt de l'échantillon sur la phase stationnaire, chacun de ses constituants migre à une vitesse qui dépend de sa nature et du solvant [1,6].

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont:

- la cuve chromatographique est un récipient en verre fermé par un couvercle.
- la phase stationnaire est une couche de gel de silice ou d'un autre adsorbant, d'environ 0,25 mm d'épaisseur, est fixée sur une plaque de verre par un liant comme le sulfate de calcium hydraté.
- l'échantillon : une solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant est un solvant pur ou un mélange.

2.2) Principe de la technique:

Lorsqu'on place la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon dans la cuve (**Schéma II.1**), l'éluant monte par capillarité le long de la phase stationnaire. Chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse qui dépend d'une part, des forces électrostatiques

qui le retiennent sur la plaque stationnaire et, d'autre part, de sa solubilité dans la phase mobile. Il y a donc un phénomène d'adsorption- désorption [6].

2.3) Applications de la CCM:

Elle permet de contrôler la pureté d'un composé organique.

Elle peut être utilisée pour suivre l'évolution d'une réaction puisqu'elle permet de déterminer le nombre des composants d'un mélange [1,6].

La chromatographie sur couche mince est également employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne.

La phase adsorbante est étalée en couche mince, d'épaisseur uniforme, sur une plaque de verre, d'aluminium ou de matière plastique. L'adhérence et la consistance de l'adsorbant sont assurées par une faible proportion de plâtre. La solution du mélange à séparer est déposée à l'aide d'un capillaire à 2 cm de l'extrémité inférieure de la plaque [6].

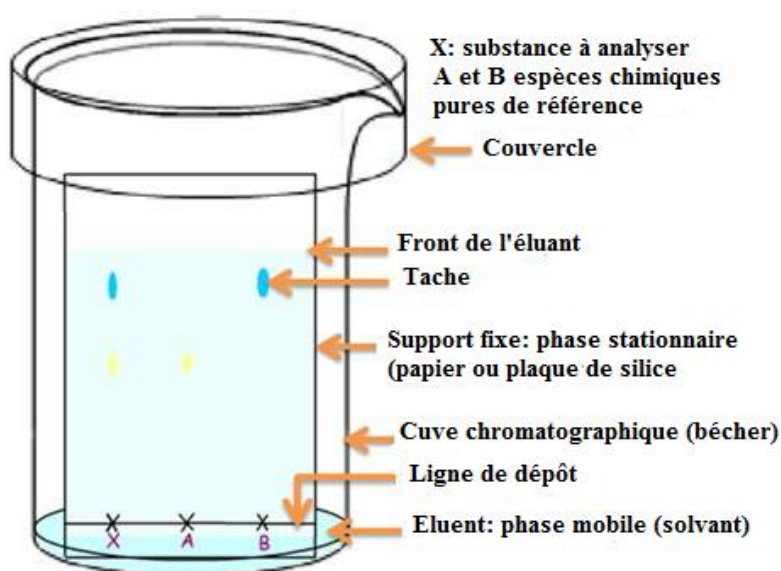


Schéma II.1: Procédé d'analyse par chromatographie sur couche mince

Cette plaque est plongée dans une cuve contenant un éluant. Lorsque l'éluant atteint la partie supérieure de l'adsorbant, on retire la plaque de la cuve et on révèle la présence des constituants du mélange initial par diverses méthodes : pulvérisation d'acide sulfurique, vapeurs d'iode ou bien par lampe à rayons Ultra -Violet [6].

Chaque produit est caractérisé, pour un solvant donné et un adsorbant donné, par son R_f .

Le R_f c'est ce qu'on appelle le "Rapport frontal", il correspond au rapport de la distance parcourue par le composé sur la distance parcourue par l'éluant [6] (Schéma II.2).

$$R_f = y/l$$

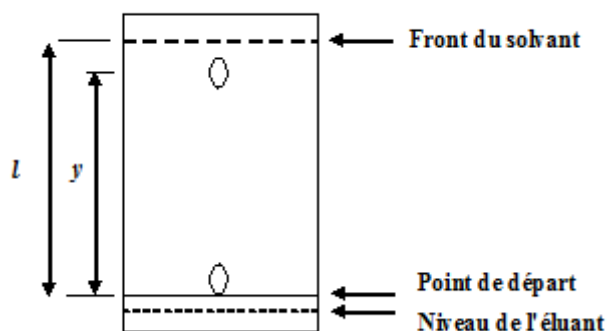


Schéma II.2: Plaque C.C.M après élution

Pour qu'une CCM soit bien réussie, il faut choisir les éluants qui donnent des R_f de l'ordre de 0,7. Si on obtient des $R_f = 1$, cela veut dire que l'élution est trop forte et la plaque correspondante ne peut pas être interprétée.

La réalisation d'une bonne chromatographie dépend du choix de l'adsorbant (phase stationnaire) et du solvant ou éluant (phase mobile).

a) Les adsorbants [6]:

on peut classer les adsorbants en deux catégories :

Les adsorbants polaires : qui sont par ordre de polarité décroissante : l'alumine, la silice, la chaux, la magnésie, le carbonate de calcium. Parmi ces adsorbants, c'est la silice qui est le plus souvent utilisée.

Les adsorbants apolaires : tel que le carbone actif (noir animal), le charbon de sucre et le talc.

b) Les solvants [6]:

On peut les classer selon leur ordre de polarité croissante : le pentane, l'hexane, le benzène, l'éther diéthylique, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le méthanol, l'acide acétique.

c) Relation entre l'adsorption et les fonctions chimiques :

Selon la nature de l'adsorbant et la nature de la fonction chimique de la molécule, on distingue :

Les adsorbants polaires qu'on peut classer par ordre d'adsorption décroissante comme suit: acide, amide, alcool, amine, dérivés nitrés, éthers, alcènes et alcanes.

Les adsorbants apolaires : ce ne sont plus les facteurs chimiques qui interviennent, mais des facteurs stériques tels que le volume de la molécule, la masse moléculaire,....etc.

3- Objectif du TP:

On veut réaliser une analyse qualitative d'une eau de toilette en utilisant la chromatographie sur couche mince [7].

Les parfums, les eaux de toilette, sont formés d'un mélange de composés tels que:

- des essences naturelles (citron, rose, cannelle, lavande)
- des essences de synthèse très diverses.
- des produits odorants fournis par des animaux: ambre gris, civette, castoréum

Un parfum comporte toujours:

- un complexe léger fruité qui s'évapore facilement, laissant une première sensation olfactive passagère.
- le parfum dont l'odeur ne doit pas être fugace et qui réagit avec la peau de la personne qui le porte.

Nous rechercherons dans une eau de toilette si possible "citronnée", la présence de citral de formule:



Avec l'éluant utilisé, on peut mettre en évidence la présence de terpènes linéaires $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ (contenant des "unités isopréniques " $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{CH} = \text{CH}_2$) pour des R_f de l'ordre de 0,20 à 0,50.

4- Produits et matériels:

<i>Produits</i>	<i>Matériels</i>
Eau de toilette - citral - essence de citron - Plaque de silice - éluant: 50 ml d'héxane, 20 ml de chloroforme et 2 ml d'acétone	tubes capillaires - béchers - cuve chromatographique - lampe UV

5- Protocole expérimentale:

1°/ Avec un crayon, tracez légèrement un trait à environ 1,5 cm de la base de la plaque (voir schéma 2.3.2).

2°/ A l'aide de tubes capillaires que vous aurez préparé, déposez au niveau du trait d'eau de toilette, de citral mis en solution dans un peu d'éluant et l'essence de citron également diluée dans un peu d'éluant.

3°/ Laisser sécher les taches, puis placer la plaque dans une cuve contenant l'éluant (niveau de l'éluant 0,5 cm environ) et recouvrir la cuve avec un couvercle.

4°/ Le solvant grimpe le long de la plaque par action capillaire. Lorsque l'éluant atteindra les 4/5 de la plaque, on retirera la plaque de la cuve. Marquer le niveau du front du solvant.

5°/ Sécher la plaque. Repérer la position de chaque tache à l'aide d'un révélateur (lampe UV ou vapeur d'iode).

6°/ Calculer les R_f correspondants à chaque tache.

7°/ Choix de l'éluant : le meilleur éluant sera celui qui donne un R_f de l'ordre de 0,7 ; pour cela vous devez faire les tests des différents éluants (consulter l'enseignant).

8°/ Lorsqu'on verse l'éluant dans la cuve, et avant de tromper la plaque dans le solvant, on place un papier filtre dans la cuve.

6- Questions :

1. Dans la CCM, pourquoi ne faut-il pas que le niveau de solvant, dans la cuve, atteigne la tache ?
2. Pourquoi place-on un papier filtre dans la cuve ?
3. Quelle est la différence entre un solvant et un éluant ?
4. Le meilleur solvant est-il le meilleur éluant ? Pourquoi ?
5. Quelles sont les deux facteurs influençant le calcul d'un R_f ?
6. Comparer les R_f des produits obtenus.

MANIPULATION III

Dosage de Fer dans un minerai de Fer par spectrométrie UV- Visible

1- Introduction:

La spectroscopie UV-Visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm).

C'est une méthode d'analyse quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués [8].

Lorsqu'on place la cuve contenant la solution à analyser dans un spectrophotomètre (**Schéma III.1**), elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 dont une partie est absorbée par le milieu et le reste, noté I , d'intensité inférieure est transmis (**Schéma III.2**).

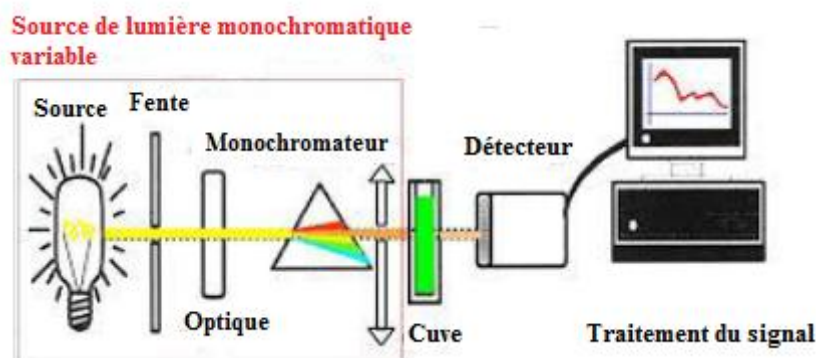


Schéma III.1: Principe du spectrophotomètre UV- Visible

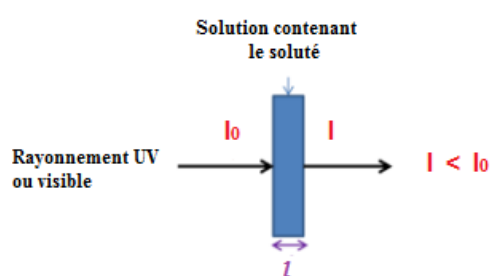


Schéma III.2: Le trajet optique du faisceau lumineux

La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert.

Loi de Bee- Lambert: $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot l \cdot C$

A : l'absorbance (sans unité)

L'absorbance A est la capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière.

I : la largeur (épaisseur) de la cuve (cm).
C : la concentration de la solution (mol.L⁻¹).

ε : coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire). (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée.

ε est le coefficient d'absorption spécifique si **C** en g/L (**ε** est en L. g⁻¹. cm⁻¹)

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution, à une longueur d'onde donnée, est proportionnelle à sa concentration et la distance parcourue par la lumière dans cette solution. Grâce à cette loi, la spectroscopie UV-visible peut être appliquée pour déterminer la teneur en une espèce chimique quelconque dans un échantillon donné.

2- Objectif du TP:

On cherche à déterminer la masse d'oxyde de fer III (Fe₂O₃) dans un échantillon. Pour cela, on traite ce dernier par une solution d'acide chlorhydrique concentré afin de libérer en solution les ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺ [9].

Un dosage par spectrométrie UV-Visible des ions Fe²⁺, permet d'accéder à la teneur en Fe³⁺ dans notre échantillon à partir d'une courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance d'une série de solutions étalons en fonction de la concentration des ions Fe²⁺.

La concentration de la solution inconnue de Fe²⁺ est obtenue graphiquement en reportant sa valeur de l'absorbance sur l'axe vertical de la courbe et en lisant la concentration correspondante sur l'axe horizontal.

3- Produits et matériels:

<i>Produits</i>	<i>Matériels</i>
Sel de Mohr - échantillon - acide chlorhydrique concentré - zinc en poudre - eau distillée - orthophénanthroline -	Entonnoir - papier filtre - erlenmeyers - Fioles jaugée de 50 ml, 200 ml et 500 ml - pipette graduées de 10 et 20 ml - béchers - spectrophotomètre UV- Visible

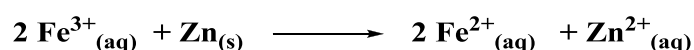
4- Protocole expérimentale:

4.1) Obtention des ions Fe³⁺ :

L'échantillon est introduit dans 25 ml d'acide chlorhydrique concentré. Au bout de trente minutes, la solution est très colorée.

4.2) Transformation des ions Fe³⁺ en ions Fe²⁺ :

A la solution obtenue précédemment on ajoute de la poudre de zinc en excès, jusqu'à décoloration de la solution ce qui signifie que les ions Fe³⁺ sont transformés en ions Fe²⁺ selon la réaction d'équation:



4.3) Préparation d'une solution S_x :

La solution précédente est filtrée puis on étend son volume à 200 ml avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée (la solution à doser ne doit pas être trop concentrée).

4.4) Dosage des ions Fe^{2+} par spectrométrie en présence d'orthophénanthroline:

- Toute solution colorée absorbe des ondes électromagnétiques dans le domaine du visible [400 nm- 800 nm].

- En présence d'orthophénanthroline les ions Fe^{2+} donnent une coloration rouge orangée plus ou moins intense selon la concentration des ions.

Questions:

1. Quel est le type de cette réaction?
2. Ecrire les demi-équations correspondantes.

a) Préparation d'une solution S de concentration C :

Préparer 500 ml d'une solution de Fe^{2+} 0,001N à partir du sel de Mohr de formule chimique $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et de masse molaire $M = 392,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Question:

3. Déterminer la quantité de matière mise en solution.

b) Préparation d'une série de solutions étalons S_f de concentrations respectives $[Fe^{2+}]_f$.

- À partir de la solution mère S de concentration C , on prépare chaque solution étalon en prélevant un volume V_i de solution S que l'on introduit dans une fiole jaugée de volume $V = 50$ ml complétée ensuite avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- Le contenu de chacune de ces fioles est versé dans des béchers numérotés de 1 à 4. Dans chacun des béchers, on introduit un volume $V_0=10$ ml d'une solution d'orthophénanthroline et on agite.

Chaque mélange prend alors une coloration rouge-orangée, plus ou moins intense, selon la concentration en ion Fe^{2+} de la solution.

Questions:

4. Exprimer la concentration en ions Fe^{2+} dans un bécher en fonction de V_i , V , V_0 et C .
5. Calculer la concentration en ions Fe^{2+} dans chaque bécher et compléter le tableau ci-dessous:

Bécher	1	2	3	4
V_i (ml)	5,0	2,5	1,0	0,5
Fe^{2+} ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

c) Courbe d'étalonnage

On mesure l'absorbance A de chaque solution avec le spectrophotomètre réglé à $\lambda = 510 \text{ nm}$ (longueur d'onde choisie pour effectuer les mesures).

Questions:

6. Tracer la courbe d'étalonnage $A = f[\text{Fe}^{2+}]$.

7. Calculer la valeur de la pente de la droite en donnant son unité.

4.5) Détermination de la concentration en ion Fe^{2+} de la solution S_x :

- Prélever 50 ml de la solution S_x et y introduire 10 ml de la solution d'orthophénanthroline.

- Mesurer l'absorbance A de ce mélange dans les mêmes conditions précédentes.

Questions:

8. Pourquoi faut-il respecter les volumes proposés (50 ml de S_x et 10 ml de solution d'orthophénanthroline) ?

9. Comment déterminer graphiquement la concentration des ions Fe^{2+} d'une solution ?

10. Déterminer à partir de la courbe d'étalonnage la concentration des ions Fe^{2+} présents dans S_x .

11. Calculer la quantité de matière en ions Fe^{2+} présents dans S_x et la quantité de Fe_2O_3 . En déduire sa masse contenu dans l'échantillon.

Données :

$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g. mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g. mol}^{-1}$

MANIPULATION IV

Détermination du taux de chlorures dans le lait par différentes méthodes: méthode de Mohr, méthode de Charpentier - Volhard et méthode conductimétrique

1- Introduction:

Plusieurs méthodes de détermination du taux de chlorures, par voie volumétrique en particulier par précipitation et, par voie conductimétrique peuvent être utilisées.

La méthode de précipitation est fondée sur les réactions de formation de composés peu solubles lors du titrage de réactions.

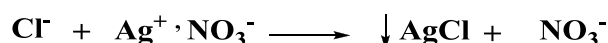
La courbe de titrage conductimétrique sont très utilisées pour des détermination de quantité d'halogènes dans une solution donnée.

Parallèlement à cette technique, la méthode volumétrique est la première que l'on utilise, ainsi que d'autres méthodes.

2- Dosage des ions Cl⁻ par la méthode de Mohr:

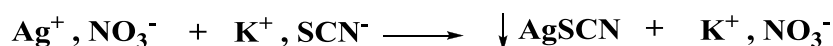
La méthode de Mohr est basée sur le titrage d'un échantillon, le lait contenant des ions chlorures, par une solution de nitrate d'argent AgNO_3 en présence d'indicateur, le chromate de potassium K_2CrO_4 . La fin du dosage est obtenue quand la coloration de la suspension passe du jaune (présence d'ions CrO_4^{2-}) au rouge brun [10-13].

La réaction de neutralisation est la suivante:



3- Dosage des ions Cl⁻ par la méthode de Charpentier-Volhard:

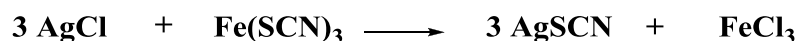
Cette méthode est basée sur la réaction:



L'indicateur dans cette méthode est l'ion Fe^{3+} qui donne avec les ions SCN^- le thiocyanate de fer $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, corps soluble dans l'eau, de couleur rouge [10-13].

La solution saturée de sulfate d'ammonium ferrique $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$, à laquelle est ajouté quelques millilitres d'acide nitrique HNO_3 concentré, joue le rôle d'indicateur.

La fixation du point équivalent, lors des dosages des ions Cl^- , est cependant, un peu difficile par suite de la réaction:



qui provoque la disparition progressive de la coloration de $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ lorsqu'on agite le contenu à analyser.

Pour rendre la coloration plus stable, on ajoute à la solution 1 ou 2 ml de tétrachlorure de carbone ou de nitrobenzène, dont l'adsorption par le précipité de chlorure d'argent AgCl ralentit l'évolution de la réaction.

4- Dosage des ions Cl^- par la méthode conductimétrique:

Le titrage conductimétrique est une méthode de titrage qui utilise la capacité des ions à conduire le courant électrique dans un milieu aqueux. Comme chaque ion conduit le courant différemment, la conductivité varie pendant le titrage. Cette notion est directement liée avec la concentration des ions présents [1].

On mesure, grâce à une électrode, la conductivité électrique d'une solution en fonction du volume du réactif titrant ajouté (**Schéma IV.1**) dans le but de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans cette solution.

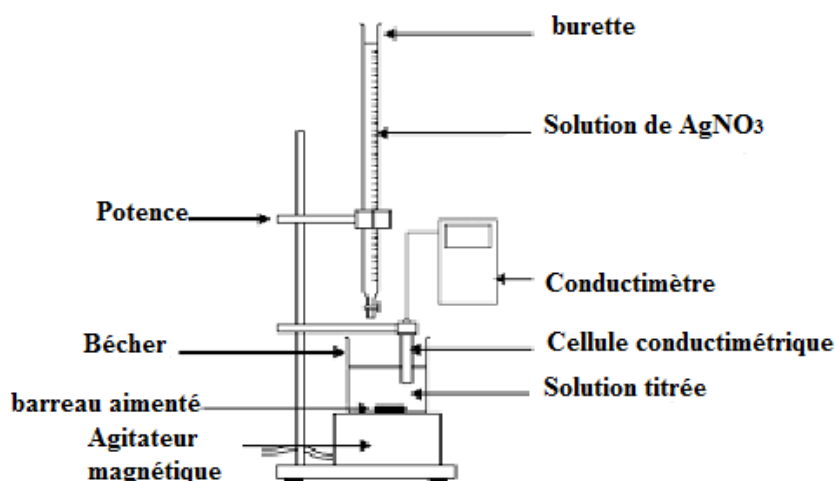


Schéma IV.1: Dosage conductimétrique des ions chlorure

La courbe de titrage représentant la variation de la conductivité du mélange en fonction du volume de la solution titrante ajoutée est constituée de deux parties linéaires de pentes différentes. L'intersection des droites obtenues par extrapolation des deux parties linéaires donne le point de fin de titrage.

5- Produits et matériels:

<i>Produits</i>	<i>Matériels</i>
Nitrate d'argent (AgNO_3) 0.01N - thiocyanate de potassium (KSCN) - sel de Mohr ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - acide nitrique (HNO_3) - chromate de potassium (K_2CrO_4) 5% - tétrachlorure de carbone (CCl_4) - (chlorure de sodium (NaCl)).	Béchers de 20 ml, erlens, pipettes de 10 et 20 ml, burette de 20 ml - Statif - agitateur magnétique - conductimètre

6- Protocole expérimental:

a) Dosage de l'échantillon par la méthode de Mohr:

Dans un bécher de 100 ml muni d'un agitateur magnétique et un barreau, verser 10 ml de lait frais et quelques gouttes du chromate de potassium à 5%.

A l'aide de la burette, doser ce mélange par une solution de nitrate d'argent 0.01N sous une forte agitation jusqu'à l'apparition d'une couleur légèrement rougeâtre.

Questions:

1. Donner le volume moyen de AgNO_3 .
2. Déterminer le titre des ions chlorures dans le lait.

b) Dosage de l'échantillon par la méthode de Charpentier-Volhard:

Prélever 25 ml de nitrate d'argent, ajouter 50 ml d'eau, 1 ml d'acide nitrique et 20 gouttes d'alun ferrique, plus 10 ml de lait frais accompagné de 2 ml de CCl_4 . Après agitation pendant au moins 5 à 10 minutes, doser ce mélange par une solution de thiocyanate de potassium 0.2N.

Questions:

3. Donner le volume moyen de AgNO_3 .
4. Déterminer le taux de chlorures dans le lait.

c) Dosage des ions Cl^- par méthode conductimétrique:

- Prélever 25 ml de lait et les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml. Remplir la fiole à 100 ml avec de l'eau distillée et homogénéiser la solution.

- Verser 10 ml de la solution de lait ainsi préparée dans un bécher de 500 ml et lui ajouter 250 ml d'eau distillée.

- Etalonner le conductimètre.

Titrer par la solution de nitrate d'argent 0.01N en maintenant une agitation régulière. Relever la valeur de la conductivité du mélange après chaque millilitre ajouté de la solution d' AgNO_3 .

Questions:

5. Tracer la courbe de dosage représentant la variation de la conductivité du mélange notée " χ " en fonction du volume ajouté de la solution de nitrate d'argent $\chi = f(V_{\text{AgNO}_3})$.

6. Interpréter l'allure de la courbe ainsi obtenue.

7. Déterminer la concentration massique des ions chlorure.

Données à 25 °C :

$$\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,31 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda^0(\text{NO}_3^-) = 71,42 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

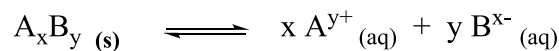
$$\lambda^0(\text{Ag}^+) = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$$

MANIPULATION V

Détermination du produit de solubilité de AgI et AgCl

1- Introduction:

On considère une solution saturée d'un électrolyte A_xB_y peu soluble, en présence d'un excès de ce corps à l'état solide. Les entités dissoutes de A_xB_y peuvent être considérées comme entièrement ionisées. Cette solution est le siège de l'équilibre hétérogène:



La constante d'équilibre pour cette équation s'écrit comme suit:

$$K_{eq} = \frac{[A^{y+}]^x \times [B^{x-}]^y}{[A_xB_y (s)]}$$

On appelle produit de solubilité K_s la constante d'équilibre qui correspond à l'ionisation d'un composé ionique soluble dans l'eau. Il ne dépend que de la température [14].

Sachant que la concentration de $A_xB_y (s)$ solide est constante, on peut écrire:

$$K_s = K_{eq} \times [A_xB_y (s)] = [A^{y+}]^x \times [B^{x-}]^y$$

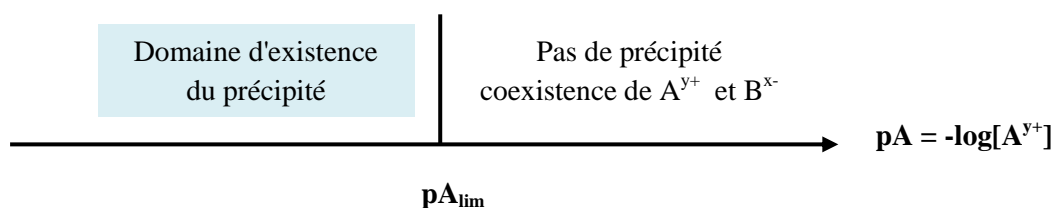
Soit une solution de concentration C_i en ion métallique B^{x-} , à laquelle on ajoute progressivement, le cation A^{y+} . On peut distinguer deux situations:

- ✓ La solution est limpide: il n'y a pas de précipité (solution non saturée)
 $\Rightarrow [A^{y+}]^x \times [B^{x-}]^y < K_s$
- ✓ La solution est saturée: formation d'un précipité $\Rightarrow [A^{y+}]^x \times [B^{x-}]^y > K_s$

A la limite de la précipitation on peut considérer $[B^{x-}] \approx C_i$ et donc on obtient:

$$[A^{y+}]^x \times C_i^y \approx K_s \Rightarrow [A^{y+}]_{lim}^x = \frac{K_s}{C_i^y} \Rightarrow -x \log[A^{y+}]_{lim} = -\log K_s - y \log C_i$$
$$\Leftrightarrow pA_{lim} = \frac{1}{x} (pK_s - y \log C_i)$$

Le domaine d'existence de précipité s'obtient le long d'un axe croissant en $pA = -\log[A^{y+}]$



Les titrages par précipitation constituent l'une des plus anciennes techniques analytiques. Ainsi, la faible vitesse de formation de la plupart des précipités limite le nombre des agents précipitants qui peuvent être utilisés aux fins de titrages. Le réactif précipitant le plus important est le nitrate d'argent qui est utilisé pour le dosage des halogénures.

2- Objectif du TP:

L'objectif de cette manipulation est de déterminer le produit de solubilité de l'iodure d'argent AgI et le chlorure d'argent AgCl en effectuant un titrage par précipitation suivi par la méthode potentiométrique [11-13].

Cette méthode implique la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice "électrode d'argent" par rapport à une électrode de référence "électrode au calomel saturé" en fonction du volume de la solution titrante ajouté (**Schéma V.1**).

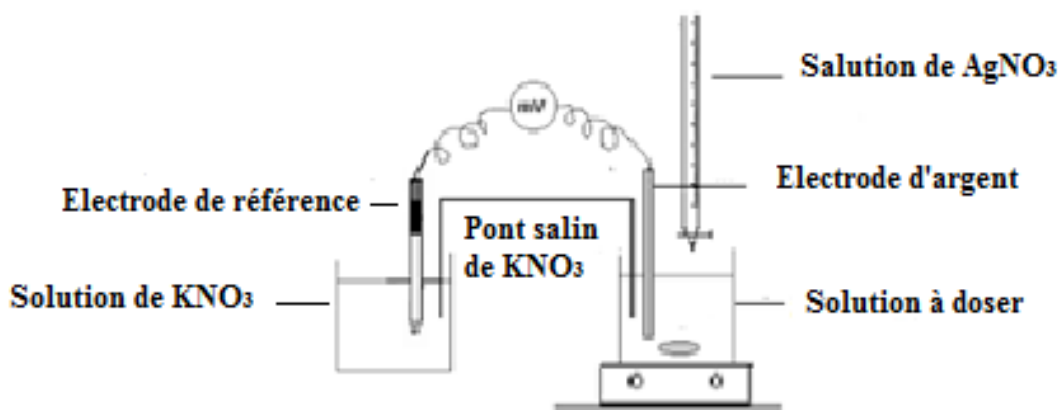


Schéma V.1: Dosage potentiométrique d'une solution d'halogénure.

Le potentiel de l'électrode d'argent est donné par la relation de Nernst:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \ln[\text{Ag}^+]$$

Le potentiel de la pile électrochimique est donné par la relation: $E_{\text{mesuré}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{cal}}$.

avec $E_{\text{cal}}=0.25$ V dans les conditions de l'expérience.

La détermination du point de fin du titrage potentiométrique consiste à tracer la courbe du potentiel de la pile électrochimique en fonction du volume du réactif ajouté. Le point d'inflexion de la courbe est le point de fin de titrage.

3- Produits et matériels

Produits	Matériels
Iodure de sodium (NaI) 0.02 N - nitrate d'argent (AgNO ₃) 0.1 N - nitrate de potassium ((KNO ₃) (solution quelconque).	Millivoltmètre - électrodes d'Ag (indicatrice) et au calomel (référence) - agitateur et barreau magnétique - béchers de 150 ml - pipettes de 50 ml - fioles jaugés de 250 ml - burette de 20 ml - pont de KNO ₃

4- Protocole expérimental:

4.1) Dosage d'une solution d'iodure de sodium:(Détermination du produit de solubilité de AgI)

a) Préparation des solutions:

- Préparer par dilution une solution de NaI 0.002 N à partir d'une solution mère de 0.02 N.
- Préparer avec précision une solution de nitrate d'argent 0.01 N à partir d'une solution 0.1N.

b) Mode opératoire:

- 1- Placer dans un bécher 50 ml de la solution de NaI 0.002 N et plonger l'électrode indicatrice d'argent.
- 2- Dans un autre bécher, mettre une quantité suffisante d'une solution de nitrate de potassium (KNO_3) et y plonger l'électrode de référence au calomel.
- 3- Relier les deux béchers par un pont de KNO_3 et les deux électrodes au millivoltmètre.
- 4- Remplir la burette avec la solution de $AgNO_3$ 0.01 N.
- 5- Effectuer le dosage et faire la lecture de la différence de potentiel.

Questions:

1. Tracer la courbe de dosage représentant la variation du potentiel de la pile électrochimique en fonction du volume de la solution de nitrate d'argent ajouté $E = f(V_{AgNO_3})$.
2. Dédire de cette courbe la concentration pondérale de NaI et la différence de potentiel à l'équivalence.
3. En déduire la valeur du produit de solubilité K_{s1} de AgI.

4.2) Dosage d'un mélange d'iodure et de chlorure de sodium:(Détermination du produit de solubilité de AgCl)

a) Préparation des solutions:

Préparer un mélange d'iodure et de chlorure tel qu'il soit 0.002 N en iodure et 0.002 N en chlorure en utilisant des solutions mères de NaI 0.02 N et NaCl 0.02 N.

b) mode opératoire:

suivre le même mode opératoire qu'auparavant (IV-1-b).

Questions:

1. Tracer la courbe de dosage $E = f(v_{AgNO_3})$.

-
2. Déterminer les concentrations de NaI et NaCl dans la solution.
 3. Déterminer les potentiels aux points d'équivalence du mélange et en déduire le produit de solubilité (K_{s2}) de AgCl en utilisant de même la courbe du dosage précédent.
 4. En comparant les deux courbes de dosage $E = f(V_{AgNO_3})$ et en s'appuyant sur les valeurs des produits de solubilité K_{s1} et K_{s2} trouvés, commenter l'allure de la dernière courbe, quand il s'agit du mélange.

MANIPULATION VI

Détermination de la dureté de l'eau potable

1- Introduction:

Les réactifs qui forment des complexes de coordination sont couramment utilisés pour effectuer le titrage des cations. Parmi ces réactifs, les plus polyvalents sont des composés organiques possédant plusieurs groupements donneurs de paires d'électrons susceptibles de former plusieurs liaisons covalentes avec les ions métalliques.

La présence des ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} en trop grandes quantités dans une eau est la cause des problèmes de dépôts solides "calcaire" dans les conduites.

D'autre part, une eau trop peu riche en ions calcium et magnésium entraîne la dissolution d'espèces indésirables comme le plomb issu des canalisations.

La dureté totale d'une eau est mesurée par la quantité d'ions calcium et d'ions magnésium dans cette eau. Elle est exprimé en degré hydrotimétrique noté °TH.

$$1^\circ\text{TH} = 0.1 \text{ mmol. L}^{-1} ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$$

La qualité de l'eau est qualifiée comme suit:

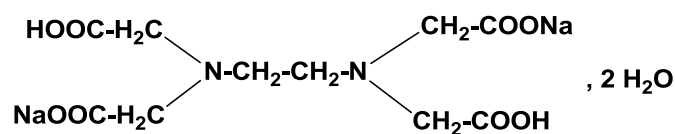
°TH	0 à 5	5 à 15	15 à 25	25 à 35	> 35
Eau	très douce	douce	moyennement douce	dure	très dure

La dureté de l'eau est due à la présence de sels de calcium et de magnésium dissous. La teneur en ions peut être dosée par l'EDTA [10].

L'agent complexant utilisé est le sel dissodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA).

L'indicateur de dosage est le noir d'ériochrome T noté H_2R .

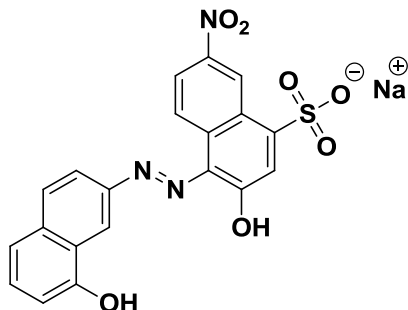
La formule développée de l'EDTA appelé aussi complexon III est:



1 équivalent-gramme = $M/2$

Dans ce cas, le métal se substitue aux atomes d'hydrogènes des groupes -COOH et se lie par une liaison de coordination avec les atomes d'azote.

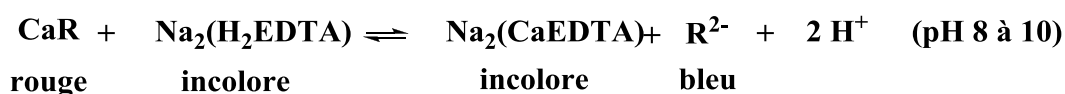
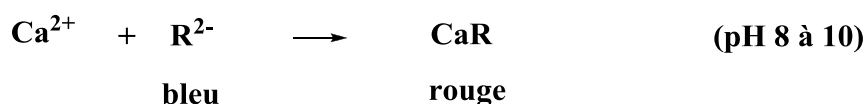
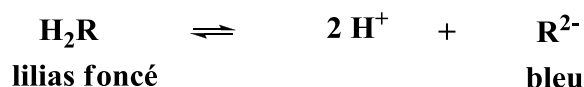
L'ériochrome noir T donne avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} des complexes solubles de couleur rouge.



Lorsqu'on ajoute l'indicateur à l'eau étudiée, il se forme des complexes de cet indicateur avec les ions, la solution acquiert une teinte rouge. Lors du titrage par le complexon III, ces complexes se décomposent par suite de la fixation des ions et il se forme des complexes plus stables, moins dissociés avec le complexon III.

Les anions de l'indicateur liés à ces complexes passeront en solution.

Au point équivalent, la couleur rouge vire au bleu à cause de l'accumulation de la solution des anions de l'indicateur.



2- Objectif du TP:

On veut déterminer la dureté totale et la dureté temporaire d'une eau minérale en utilisant un dosage complexométrique par l'EDTA [11-13].

3- Produits et matériels:

<i>Produits</i>	<i>Matériels</i>
EDTA-sel dissodique - tampon ammoniacal, noir d'ériochrome T - acide chlorhydrique (HCl) -une eau minérale	Béchers de 100 ml - pipettes de 10 et 20 ml, éprouvette de 50 ml - burette de 20 ml - fiole de 250 ml - agitateur et barreau magnétique.

4- Protocole expérimental:

4.1) Détermination de la dureté temporaire δ_t

Dans un bécher de 200 ml, verser 20 ml d'eau minérale et lui ajouter quelques gouttes d'hélianthine.

Faire le dosage au moyen d'une solution aqueuse d'HCl 0.10 N.

La fin du dosage est déterminée lors du passage de la coloration orangé vers le jaune clair.

4.2) Détermination de la dureté totale δ_T

Ce dosage se fait dans les mêmes condition que précédemment.

a- Prélever 50 ml d'eau minérale, ajouter 5 ml de tampon ammoniacal de pH=10 et quelques gouttes d'indicateur (le noir d'ériochrome T).

b- Titrer avec une solution d'EDTA 0.01 N jusqu'au virage du rouge au bleu.

Faire 3 fois le dosage.

5- Questions:

1. Etablir la relation entre le nombre de moles d'EDTA " n_{EDTA} " et les nombres de moles des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} " $n_{Ca^{2+}}$ " et " $n_{Mg^{2+}}$ " respectivement.
2. Donner la moyenne des volumes trouvés dans les deux cas de dosage.
3. Donner la dureté temporaire et totale de l'eau en équivalent-milligramme/ litre.
4. Déterminer la concentration molaire C_1 en ions calcium et magnésium de l'eau minérale.
5. Pourquoi travailler en milieu tamponné?
6. En déduire la dureté.
7. Calculer la concentration de l'eau minérale en ions calcium et magnésium et comparer avec les données de l'étiquette.

Références bibliographiques:

- [1]. F. W. FIFIELD, D. KEALEY. "Principles and practice of analytical chemistry", Wiley, 5th edition, 2000.
- [2]. J. MENDHAM, R.C. DENNEY, J.D. BARNES, M.J.K. THOMAS. "*Analyse chimique quantitative de Vogel*" 6^{ème} édition, De Boech Université, 2005.
- [3]. <http://www.zysman-colman.com/courses/chm302/Extraction.pdf>.
- [4]. <https://www.vidal.fr/medicaments/gammes/betadine-1006.html>.
- [5]. bertrand.kieffer.pagesperso-orange.fr/ibays/Primary/html/ens/physique/Kieffer/seconde/TP/TPS04_extraction.pdf.
- [6]. <http://www.zysman-colman.com/courses/chm302/CCM.pdf>.
- [7]. Analyse d'un parfum par chromatographie d'adsorption" BUP n° 684 p 865 à 869.
- [8]. F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, D. CRUCHE, C. DUVERGER-ARFUSO, A. AARTEL." Analyse chimique. Méthodes et techniques expérimentale. 7^{ème} édition, 2009.
- [9]. http://www.lyc-perier.ac-aix-marseille.fr/exovideo/exo_spe_chim/ch_Dos_fer_spectr_gua02.htm.
- [10]. D. A. SKOOG, D. M. WEST, F. J. HOLLER. "Chimie analytique" 7^{ème} édition De Boech, 1997.
- [11]. B. BENAYAD. "*Contrôle la de qualité en analyse*". 2^{ème} édition OPU, 2010.
- [12]. J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, R. Brunet. "L'analyse de l'eau: eau naturelle, eau résiduaire, eau de mer". 9^{ème} édition Dunod, 2009.
- [13]. J. Rodier, B. Legube, N. Merlet. "L'analyse de l'eau". 10^{ème} édition Dunod, 2016.
- [14]. M. BELJEAN. LEYMARIE, J.P. DUBOST, M.GALLIOT. GUILLET. "*Chimie analytique. Chimie des solutions*". Abrégé PHARMA 1. Elsevier Masson, 2006.