

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université AbouBakr Belkaid – Tlemcen –**  
**Faculté de Technologie,**  
**Département de Génie Electrique et Electronique**  
**Filière Génie Industriel Productique**



**Travaux Pratiques de Chimie Générale**  
**(Génie Industriel)**

**Présenté par**

**Dr. ZENASNI Mohamed Amine**

**Dr. MEROUFEL Bahia**

**2018/2019**



# Table des Matières



Introduction.....	01
Avant-propos.....	02
Comment rédiger un compte rendu.....	04
TP (01) : Sécurité au laboratoire de chimie et description du matériel et de la verrerie.....	06
TP (02) : Préparation des solutions par dissolution et dilution .....	15
TP (03) : Dosage acido-basique.....	22
TP (04) : Titrage d'oxydo-réduction du peroxyde d'hydrogène par manganométrie.....	28
TP (05) : Titrage par précipitation (Méthode de Mohr).....	33
TP (06) : Dosage par mesure de la dureté de l'eau.....	39
TP (07) : Modèles moléculaires assistés par ordinateur .....	44
TP (08) : Gaz Parfait ( $H_2$ ) : Réaction entre le magnésium et l'acide chlorhydrique.....	49
TP (09) : Mesures Calorimétriques.....	54
TP (10) : Détermination de la chaleur latente de fusion de la glace « $L_f$ ».....	60
Références.....	63

# Introduction

Les travaux pratiques, souvent abrégés en TP, constituent un type d'enseignement fondé sur l'apprentissage pratique en réalisant d'expériences permettant de vérifier et compléter les connaissances dispensées dans les cours théoriques.

Les travaux pratiques concernent généralement les sciences expérimentales. Contrairement aux autres types de cours qui se passent exclusivement à l'oral ou à l'écrit, les séances de travaux pratiques nécessitent souvent un matériel spécifique (verrerie et produits chimiques, ordinateurs...). La salle de classe, de type laboratoire, affectée à ces travaux est généralement appelée Salle de travaux pratiques ou salle de TP.

Les travaux pratiques sont une mise en application (et une mesure de la maîtrise par les étudiants) de la méthode scientifique, basée sur la pose d'hypothèse, la conception d'un protocole expérimental, l'expérimentation, l'interprétation des résultats et le raffinement des hypothèses initiales.

Les travaux pratiques permettent de mettre en évidence les transferts et les techniques mis en œuvre dans les ateliers d'application et d'adapter les supports pédagogiques en fonction des techniques étudiées.

## Avant-Propos

Ce polycopié a été élaboré pour les étudiants de la première année Génie Industriel. C'est un module de chimie, qui peut également être destiné pour d'autres filières et d'autres spécialités en première année telles que : Sciences de la nature et de vie (Biologie), Pharmacie, Médecine, chimie, Génie biomédical... etc

Nous souhaitons vous faire acquérir certaines compétences qui sont propres à la conception et à la réalisation d'expériences au laboratoire de chimie. Pour arriver à cela, le module est divisé en plusieurs Travaux Pratiques qui comporteront une partie en premier semestre, et une autre partie en deuxième semestre.

Pour chaque TP, nous vous donnerons une série d'objectifs propres au TP qu'il vous faudra résoudre :

- ✓ par la préparation active de votre TP depuis chez vous,
- ✓ par une partie de manipulation que vous réalisez au laboratoire,
- ✓ et finalement par une phase de réflexion et de rédaction où vous tirerez, le maximum d'informations des résultats que vous aurez obtenus en salle de travaux pratiques.

Pour vous aider dans votre parcours, nous mettons à votre disposition, pour chaque TP, plusieurs aides. Ainsi vous trouverez généralement :

- ✓ une partie théorique qui contient la plupart des notions que vous devez posséder pour atteindre vos objectifs.
- ✓ une aide pour concevoir votre protocole : à quoi il faut impérativement faire attention au choix de la verrerie et aux précautions à prendre.
- ✓ Attention cette aide ne constitue pas une "recette" du TP, et bien souvent les conseils seront des questions !
- ✓ une aide pour vous permettre de présenter vos résultats expérimentaux afin de pouvoir tirer des conclusions. Il sera important ici d'être critique par rapport à vos résultats.

Cependant nos objectifs sont plus ambitieux que dans la formation classique, car nous vous proposons de concevoir vous-même le protocole que vous expérimentez en salle de TP.

Au cours de ce module nous souhaitons que vous développiez différentes compétences, mais que vous appreniez aussi des éléments de théorie. Voici la liste des objectifs généraux que nous avons fixés :

- ✓ Apprentissage de notions théoriques : des parties de cours sont présentes pour chaque TP.
- ✓ Introduction à la démarche expérimentale : vous concevrez vous-mêmes vos protocoles de manipulation.
- ✓ Le travail de groupe est encouragé : confrontez vos protocoles avec ceux des autres étudiants, il en ressortira toujours des questions qui vous feront avancer dans votre réflexion.
- ✓ Apprentissage de la sécurité : lors de la conception de votre protocole, il sera nécessaire de prévoir les précautions de sécurité à prendre.
- ✓ Apprentissage des gestes de manipulations et utilisation d'appareils de mesure : lors des séances en présentiel.
- ✓ Introduction à la manipulation de programmes type ajusteur de courbes : vous aurez l'occasion d'utiliser un tel programme pour traiter vos données.
- ✓ Prise de conscience de la différence module / phénomène observé : nous souhaitons vous faire réfléchir sur le fait que ce que l'on obtient en TP n'est pas toujours exactement conforme au modèle. Ceci peut provenir d'imperfections lors de la manipulation : notion d'erreur.



## Comment rédiger un compte rendu de TP en chimie

### 1. Introduction

Pour les travaux pratiques en chimie, un fascicule de TP est distribué aux étudiants dans lequel sont détaillés précisément les protocoles expérimentaux à suivre. Un compte rendu de TP est demandé aux étudiants dans le but d'évaluer le taux de compréhension et d'analyse. Les enseignants attendent des étudiants qu'ils montrent par le biais de leur compte rendu qu'ils aient non seulement fait preuve de rigueur de travail au cours du TP par la qualité des résultats obtenus mais aussi qu'ils aient un bon sens de l'analyse et de l'interprétation de leurs résultats. Le but n'est donc pas de recopier ce qui écrit dans le fascicule de TP!! Voici quelques pistes à suivre pour rédiger un compte rendu efficace.

### 2. Etapes de la rédaction

Un compte rendu de TP doit, en général, être composé de 5 parties distinctes :

#### 2.1. Page de Garde

#### 2.2. Introduction

Présenter rapidement (environ 10 lignes) le principe et le but du TP en donnant le concept chimique abordé.

L'introduction contient les éléments suivants :

- ✓ un rappel du travail envisagé au cours de la séance ; les buts ou objectifs recherchés ;
- ✓ les hypothèses éventuelles adoptées pour la démarche ou les résultats attendus *a priori* ;
- ✓ la (les) méthode(s) envisagée(s) ;
- ✓ les moyens envisagés (matériel, protocole, ...) si ces moyens présentent un intérêt particulier ou si le TP porte essentiellement sur l'acquisition d'une nouvelle technique opératoire ou d'un nouveau matériel (conductimètre, pH-mètre ....).

Tous les éléments ci-dessus n'apparaissent pas obligatoirement pour chaque TP. A vous d'adapter une méthode en fonction du TP.

### **2.3. Protocole et Résultats**

Présenter les graphes (avec titre, échelle choisie, unités et nom des axes), les tableaux (avec titre), les calculs des grandeurs demandées (avec unités) avec leurs incertitudes associées. Présenter aussi les protocoles qui ne figurent pas dans le fascicule (dilution,...)

### **2.4. Analyse des résultats et discussion**

Interpréter les courbes et les tableaux. Commenter les résultats à l'aide d'une approche théorique.

Le tracé de courbe est un élément fondamental en Chimie, raison pour laquelle, il faut lui apporter un soin et une précision très importants.

Les tracés se font sur papier millimétré.

Il faut occuper la plus grande surface disponible sur la feuille pour une meilleure précision.

Il doit y avoir un titre.

Chaque axe doit être gradué avec une échelle précise et clairement indiquée.

Les grandeurs physiques doivent figurer au bout de chaque axe avec leur unité.

**2.5. Conclusion :** Comme pour tout travail écrit, rédigé rigoureusement, il est essentiel de conclure.

La conclusion doit indiquer :

- ✓ si les objectifs ont été atteints (et si non, pourquoi) ;
- ✓ si les hypothèses éventuelles de départ sont correctes ;
- ✓ les notions apprises grâce aux expériences ;

Les commentaires éventuels sur les résultats, la méthode,...

## TP. (01)

# La sécurité en travaux pratiques de Chimie et description du matériel et de la verrerie

### Introduction

Le travail au laboratoire et particulièrement dans un laboratoire de chimie, requiert parfois le montage d'appareillages complexes ou l'exécution d'opérations délicates ; il entraîne aussi la manipulation de produits qui peuvent être toxiques, inflammables ou explosifs. L'exécution de ces travaux peut donc être à l'origine d'accidents ou d'intoxications graves dont les effets sont immédiats ou insidieux. Tout le personnel de laboratoire, soucieux de développer un esprit de sécurité, devrait donc connaître et appliquer rigoureusement les règlements de sécurité, être au courant des implications et des risques associés à la manipulation en cours et être capable d'intervenir efficacement en cas d'accident ou d'incendie. Dans un laboratoire, il est indispensable de respecter un certain nombre de règles afin d'assurer sa propre sécurité et aussi celle des autres.

### 1. Principales règles de sécurité

En entrant dans un laboratoire de chimie, il faut :

#### 1.1. Avoir un comportement approprié :

1. Ne pas manger ou boire.
2. Ne pas mâcher de chewing-gum
3. Ne pas encombrer le sol avec les sacs, en particulier laisser dégagées les allées et les issues.
4. Ne pas encombrer la paillasse avec classeurs, trousse, ...
5. Ne pas courir
6. Ne pas utiliser de téléphone portable
7. Ne pas porter à la bouche ou au visage ses mains, son stylo...
8. Ne pas goûter ou sentir les produits chimiques
9. Ne pas jouer avec le matériel
10. Manipuler debout

11. Eviter tout comportement irréfléchi ou précipité même si vous vous sentez pressés pour terminer un TP. **Soyez concentrés** et ne vous laissez pas distraire.

### 1.2. Avoir une tenue adaptée :

- Un pantalon long et des chaussures plates fermées, pour minimiser les zones de peau exposées en cas de projection
- Les cheveux longs attachés
- Pas de lentilles de contact car elles peuvent être attaquées par les solvants volatils
- Une blouse longue en coton
- Des lunettes de sécurité placées sur les yeux à tout moment
- Si nécessaire, des gants. Attention, les gants sont réservés à la manipulation de produits corrosifs ou toxiques par voie cutanée : Ils ne doivent jamais être utilisés pour taper sur un clavier, tenir un stylo, ouvrir une porte...



### 1.3. Prévenir au maximum le danger :

- Quand l'enseignant le précisera, on manipulera sous la hotte aspirante.
- Le risque majeur pour vous est la coupure due au bris de verre lors de l'introduction d'un tube de verre ou d'un thermomètre dans un bouchon, d'une pipette dans une propipette... Toujours tenir le tube de verre près de l'extrémité à introduire. Ne jamais forcer sur la verrerie.
- Les montages de chimie doivent être solidement attachés par les parties rodées au bâti de la paillasse et de façon à pouvoir rapidement enlever un système de chauffage.
- La paillasse est le lieu de votre travail : gardez-la propre et ordonnée et essuyez les liquides répandus en faisant attention à leur nature.
- Lavez-vous toujours les mains quand la séance est terminée.

## 2. Risques inhérents aux produits chimiques

Il existe trois grandes catégories de dangers intrinsèques aux substances chimiques :

1. Les **dangers physiques** (explosion, inflammation,...)
2. Les **dangers pour la santé** (toxicité aiguë, lésion oculaire...)
3. Les **dangers pour l'environnement** (danger pour les milieux aquatiques)

Nous trouverons dans les ouvrages de sécurité et dans les catalogues commerciaux des indications utiles sur les risques inhérents aux produits chimiques ; ces risques sont classés nuls, faibles, moyens ou élevés, selon la nature du produit.

## 2.1. Précautions générales

- Il est essentiel de lire attentivement l'étiquette du récipient contenant un produit chimique ; celle-ci donne des renseignements utiles, la plupart du temps codés, sur les risques inhérents à ce produit, les moyens de protection et les premiers soins à dispenser en cas de contact, d'ingestion ou d'inhalation accidentels.
- Nous devons éviter d'inhaler les vapeurs des solvants organiques. La manipulation de substances toxiques ou de produits risquant d'affecter le système respiratoire doit être faite sous une hotte.
- À moins d'indication contraire, nous ne goûtons jamais un produit chimique et nous évitons son contact avec la peau et les yeux, car certaines substances entraînent des irritations cutanées, provoquent des brûlures ou encore sont absorbées rapidement par la peau.
- Nous ne devons jamais pipeter avec la bouche, mais employer une poire ou une pipette automatique en s'assurant que la pointe de la pipette soit immergée sous la surface du liquide.
- Travailler avec de petites quantités de produits (de l'ordre du gramme quand vous synthétisez un solide ou de 5 mL quand vous préparez un liquide que vous souhaitez purifier par distillation) et utiliser la verrerie adaptée. N'oubliez pas de diviser par 2, 5 ou 10 les quantités indiquées dans les ouvrages de manipulation. Plus les quantités sont petites, plus les risques sont diminués. Demandez conseil à votre enseignant quand vous hésitez sur la quantité à synthétiser : cela dépend beaucoup du mode de purification que vous envisagez, du moyen de caractérisation du produit formé...etc. Nous disposons de kits de microchimie, ils permettent d'effectuer des synthèses sur de petites quantités (quelques centaines de milligrammes)
- Ne jamais chauffer au bec bunsen un composé organique ou inflammable. Utiliser une plaque chauffante ou un chauffe-ballon. Si le contenant est fondu ou se brise, il peut y avoir un incendie.

- Après avoir manipulé des produits chimiques et avant de quitter le laboratoire, il est recommandé de se laver les mains avec du savon et de l'eau : l'introduction de contaminants dans l'organisme s'effectue souvent par les mains.

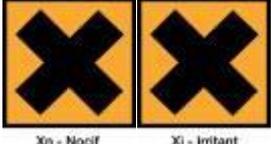
## 2.2. Les symboles de danger

En plus des renseignements analytiques habituels, l'étiquette apposée à un récipient contenant une substance chimique, comporte soit des informations relatives aux risques inhérents à cette substance ou associés à sa manipulation, soit des conseils de prudence ou de premiers soins. Ces informations peuvent prendre les formes suivantes.

### A. Symboles internationaux

Chaque symbole est un pictogramme ayant une signification précise. Le tableau suivant montre le pictogramme des produits chimiques :

Pictogramme	Signification	Pictogramme en cours de remplacement
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toxicité pour certains organes cibles</li> <li>- Produits Cancérigènes</li> <li>- Mutagènes</li> <li>- Reprotoxiques</li> <li>- Sensibilisation respiratoire</li> <li>- Danger par aspiration</li> </ul>	 <small>T+ - Très toxique    T - Toxique    Xn - Nocif</small>
	Toxicité aiguë	 <small>T+ - Très toxique    T - Toxique    Xn - Nocif</small>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosif pour les métaux</li> <li>- Corrosion / irritation cutanée</li> <li>- Lésions oculaires graves / irritation oculaire</li> </ul>	 <small>Xi - Irritant    C - Corrosif</small>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toxicité aigue</li> <li>- Corrosion / irritation cutanée</li> <li>- Lésions oculaires graves / irritation oculaire</li> <li>- Sensibilisation cutanée</li> <li>- Toxicité pour certains organes cibles – exposition unique</li> </ul>	
	<p>Gaz sous pression</p>	<p>-----</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gaz, liquide ou matière Inflammables</li> <li>- Peut dégager des gaz inflammables au contact avec l'eau</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gaz, liquide ou matière</li> <li>- Comburants</li> </ul>	
	<p>Matière explosive</p>	
	<p>Danger pour le milieu aquatique aigu et chronique</p>	

**B. Informations codées de la Communauté européenne**

Pour identifier les risques particuliers présentés par une substance chimique et les conseils de prudence correspondants, outre les symboles de dangers déjà cités, la Communauté européenne

a prescrit un système d'étiquetage codé comportant une lettre suivie d'un indice numérique : la lettre R se rapporte au risque et le chiffre qui la suit le spécifie ; la lettre S se rapporte à des conseils de prudence et le chiffre qui la suit les précise. Sur les nouvelles étiquettes les phrases R et S sont remplacées respectivement par les phrases H et P.

- **Phrases H : Mentions de danger**

Les mentions de danger complètent les pictogrammes. Elles commencent toujours par la lettre H (pour Hazard = danger) qui est suivie d'un nombre à 3 chiffres. *Exemple : H335*

Ces codes correspondent à une mention de danger particulière. *Exemple : H335 = peut irriter les voies respiratoires*

- **Phrases P : Conseils de prudence**

Il s'agit de conseils de prévention, d'intervention, de stockage ou d'élimination. Ils commencent toujours par la lettre P qui est suivie d'un nombre à trois chiffres. *Ex : P232 : Protéger de l'humidité.*

Les deux tableaux illustrent les significations des différents indices chiffrés (R et S) :

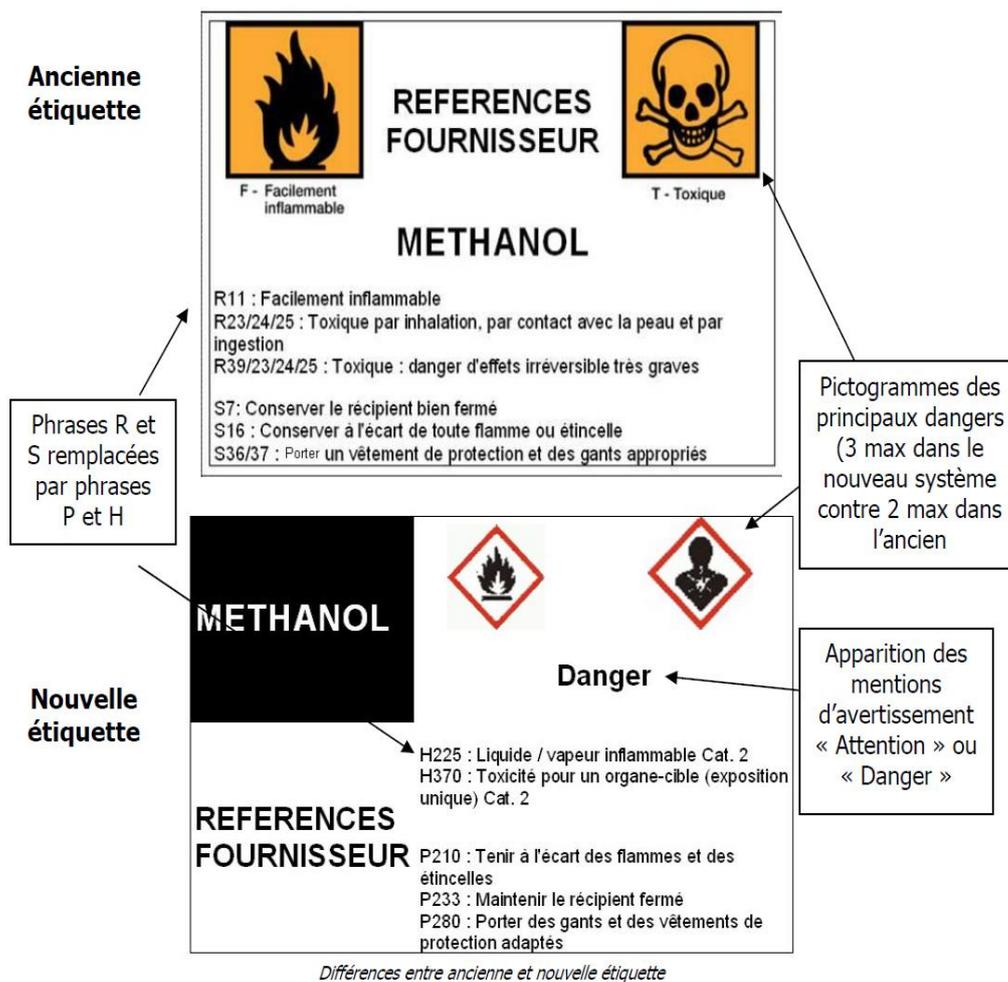
<b>Phrases R =&gt; Phrases H</b>					
<b>Signification du 1<sup>er</sup> chiffre</b>	2	Dangers physiques	<b>Signification du 2<sup>ème</sup> chiffre</b>	0	Ingestion
				1	Contact cutané
				2	Yeux
	3	Dangers pour la santé		3	Inhalation
				4	Anomalies génétiques
				5	Cancérogènes
	4	Dangers pour l'environnement		6	Mutagènes
				7	organes cibles

<b>Phrases S =&gt; Phrases P</b>	
<b>1<sup>er</sup> chiffre</b>	<b>Signification</b>
1	Conseils généraux
2	Prévention
3	Intervention
4	Stockage
5	Elimination

Les étiquettes fournissent également des données numériques que vous devez savoir utiliser : densité des liquides, état de pureté (en général en % massique), caractéristiques physiques (point de fusion, indice de réfraction...), formule brute et masse molaire (attention les sels cristallisés sont souvent hydratés et il faut en tenir compte pour les pesées. Exemple :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

### Etude d'un exemple :

La première information sur les dangers d'une substance chimique est donnée par l'étiquette exemple :

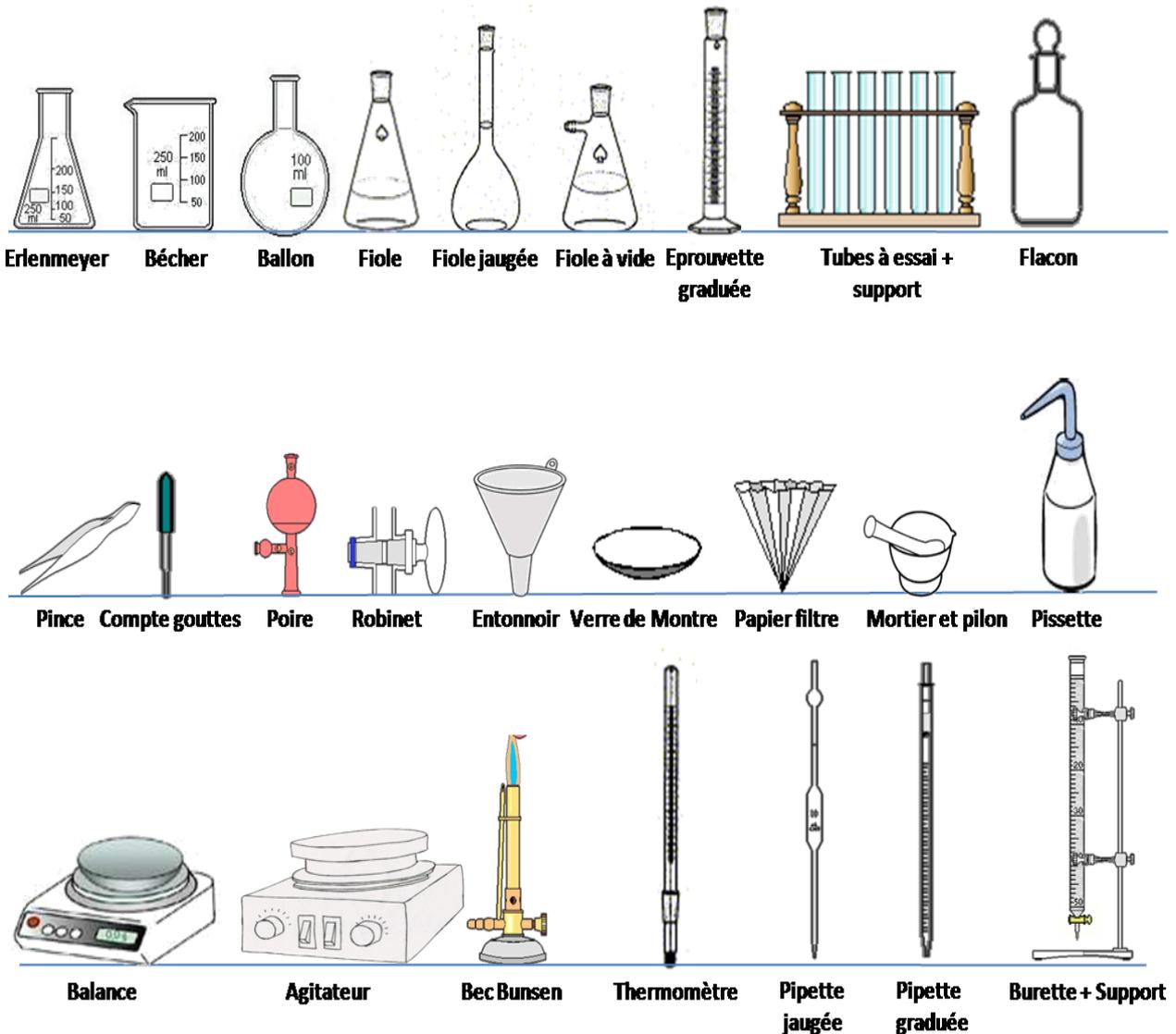


**Figure 1.** Etiquetage d'un produit chimique

Pour une liste de phrases de danger détaillée, voir le lien : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) et [www.9pictos.com](http://www.9pictos.com) : Dossier web consacré au nouvel étiquetage de produits chimiques

### 3. Description du Matériel et de la verrerie :

Dans un laboratoire de chimie, on se dispose d'un bon nombre de matériel et de verrerie. On va citer certains dont nous avons besoin pour réaliser nos travaux pratiques de première année.



#### 4. Evaluation avec corrigé

1. Pourquoi doit-on mettre une blouse dans un laboratoire de chimie ?

*La blouse sert à protéger notre peau et nos vêtements d'une éventuelle projection des produits chimiques.*

2. Quelles sont les différentes informations que l'on peut lire sur l'étiquette d'un produit chimique ?

*Le nom; la formule; le Pictogramme de danger; risques particuliers du produits (phrases de risque) et mesures de sécurité (phrase de sécurité); densité; point de fusion; point d'ébullition; Masse Molaire; pourcentages de pureté.*

3. Donner la signification des pictogrammes suivants :



Inflammable



Toxique



Dangereux  
pour l'environnement

4. Nommer les verreries suivantes :



*Pipette  
jaugée*



*Eprouvette*



*pipette  
graduée*



*Erlenmeyer*



*Burette*

5. Quelle est la différence entre la pipette graduée et la pipette jaugée et laquelle est la plus précise ?

*La pipette graduée permet de mesurer plusieurs volumes et de précision moyenne.*

*La pipette jaugée ne mesure qu'un seul volume et de précision élevée.*

6. Que devez-vous faire dans les circonstances suivantes ?

a) Les vêtements d'un étudiant prennent feu.

*L'utilisation d'une douche proche, s'envelopper dans une couverture anti-feu*

b) Des produits chimiques sont projetés dans vos yeux.

*Rinçage des yeux plusieurs fois avec beaucoup d'eau.*

## TP. (02)

# Préparation des solutions par dissolution et dilution



### 1. Objectifs :

- ✓ Élaborer un protocole de dissolution.
- ✓ Mettre en œuvre un protocole de dilution.

### 2. Quelques rappels

Une solution d'hydroxyde de sodium de formule NaOH est obtenue par dissolution du NaOH dans de l'eau.

Le NaOH est *l'espèce chimique dissoute*, c'est le soluté ; l'eau est le constituant majoritaire de la solution, c'est le solvant.

*Une solution est obtenue en dissolvant un soluté dans un solvant.*

Lorsque le solvant est l'eau, la solution porte le nom de « solution aqueuse ».

Lorsque le solvant ne peut plus accueillir davantage de soluté, la solution est dite saturée.

L'hydroxyde de sodium qui est une espèce ionique solide, dans l'eau on retrouverait des ions OH<sup>-</sup> et des ions Na<sup>+</sup> dispersés dans tout le volume de la solution : on dirait alors que la solution d'hydroxyde de sodium est une solution ionique.

La concentration massique d'une espèce chimique est la masse de cette espèce chimique dissoute dans un litre de solution.

Si on note « m » la masse de l'espèce chimique dissoute dans une solution dont le volume est noté « V », la concentration massique notée C<sub>m</sub> s'exprime par la relation :  $C_m = m/V$ , avec C<sub>m</sub> en g/L, m en g et V en L.

La concentration molaire ou Molarité d'une espèce chimique est la quantité de matière (nombre de moles) de cette espèce chimique dissoute dans un litre de solution.

Si on note « n » le nombre de moles de l'espèce chimique dissoute dans une solution dont le volume est noté « V », la concentration molaire notée C s'exprime par la relation :  $C = n/V$ , avec C en mol/L, n en mol et V en L.

La Molalité d'une espèce chimique est la quantité de matière (nombre de moles) de cette espèce chimique dissoute dans un kilogramme de solvant.

La normalité d'une espèce chimique est le nombre d'équivalent gramme de cette espèce chimique dissoute dans un litre de solution. Elle est notée N

Lorsqu'une solution est diluée F fois, le facteur de dilution F, liant le volume  $V_f$  de solution fille obtenue au volume  $V_m$  de solution mère, s'écrit :  $F = V_f/V_m$  relation dans laquelle  $V_f$  et  $V_m$  sont exprimés dans la même unité.

### 3. Préparation d'une solution aqueuse de NaOH par dissolution

✓ Vous disposez du matériel et des produits suivants :

Matériel	Produits
- balance électronique - sabot (capsule) de pesée - spatule - 1 entonnoir à solide - 1 fiole jaugée de 50 mL - 1 bouchon pour la fiole jaugée	- Hydroxyde de sodium NaOH en bille - 1 pissette d'eau distillée

✓ A partir d'hydroxyde de sodium en pastille, préparer avec précision, un volume  $V_1 = 50$  mL d'une solution aqueuse de NaOH de concentration molaire  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Calculs préalables : (expression littérale et application numérique)

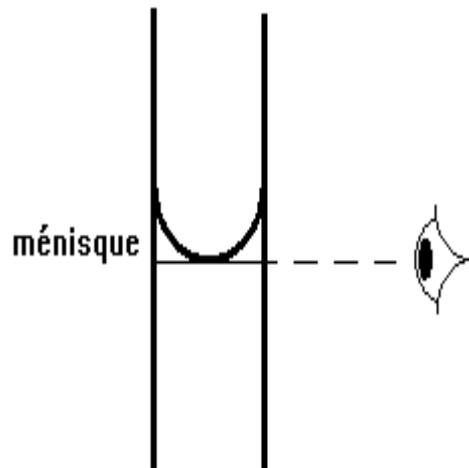
#### 3.1. Mode opératoire :

##### Manipulation

- ✓ Peser la masse de solide préalablement calculée. La pesée s'effectue à l'aide, soit d'une capsule de pesée, soit d'un sabot de pesée (verre ou plastique).
- ✓ Rincer la fiole avec de l'eau distillée (3 fois avec un fond d'eau).
- ✓ Introduire quelques mL d'eau distillée dans la fiole. (La fiole fait partie de la verrerie de précision et à ce titre un étalonnage, à une température T est fait (20 °C). Certaines

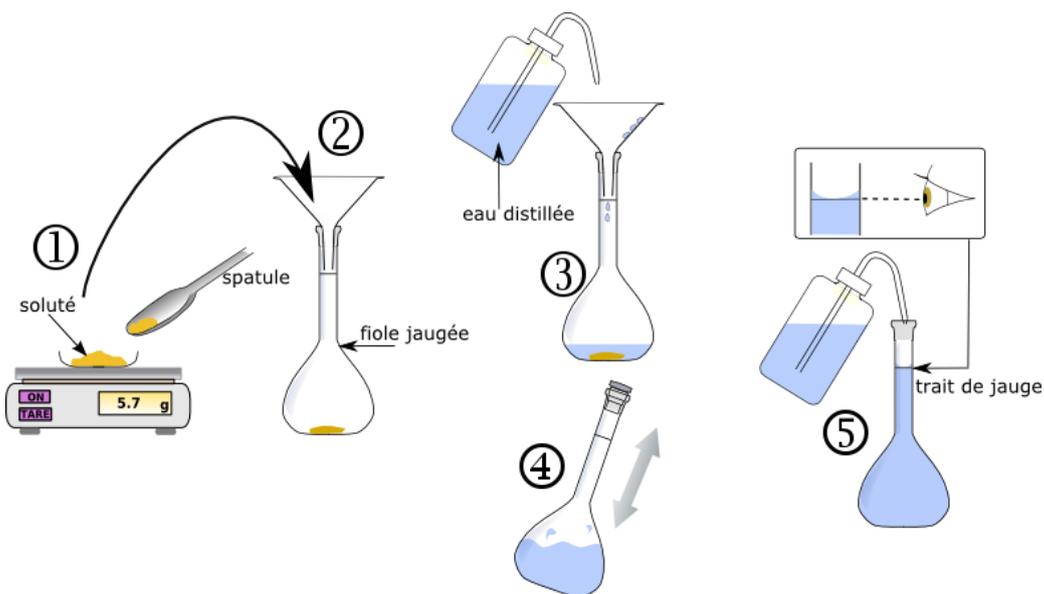
*réactions de dissolution sont exothermiques et l'eau introduite au départ permet ainsi de limiter les variations de température).*

- ✓ A l'aide d'un entonnoir à solide introduire le solide. Rincer l'entonnoir dans la fiole.
- ✓ Agiter (mouvement circulaire) afin de dissoudre le solide. Au besoin (solution saturée) ajouter de l'eau, toujours en petite quantité.



- ✓ Une fois la dissolution terminée, ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée à l'aide d'une pissette en plastique (fiole droite, œil au niveau du ménisque pour éviter les erreurs de parallaxe).
- ✓ Boucher et homogénéiser.

⇒ **la solution est prête.**



#### 4. Préparation d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par dilution.

- ✓ On suppose connaître la concentration de la solution mère  $C_m$  (à prélever), de la solution voulue (solution fille)  $C_f$  et le volume final la solution fille  $V_f$ . On cherche le volume de solution mère à prélever  $V_m$ .

$$n_m = n_f \Rightarrow C_m \times V_m = C_f \times V_f \Rightarrow V_m = (C_f \times V_f) / C_m$$

Vous disposez du matériel et des produits suivants :

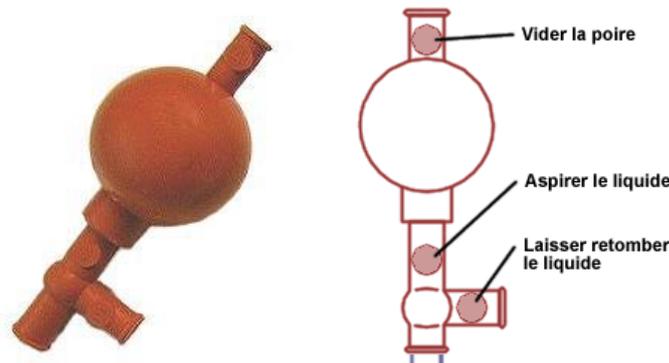
Matériel	Produits
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 1 fiole jaugée de 50 mL</li> <li>➤ 1 bouchon pour fiole</li> <li>➤ 1 pipette jaugée de 25 mL</li> <li>➤ 1 propipette</li> <li>➤ 1 bécher</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (<math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{HO}^-</math>)<sub>aq</sub> de concentration molaire <math>C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}</math></li> <li>➤ 1 pissette d'eau distillée</li> </ul>

- ✓ A partir de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ , préparer avec précision, un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_2 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Calculs préalables : (expression littérale et application numérique)

##### 4.1. Mode opératoire

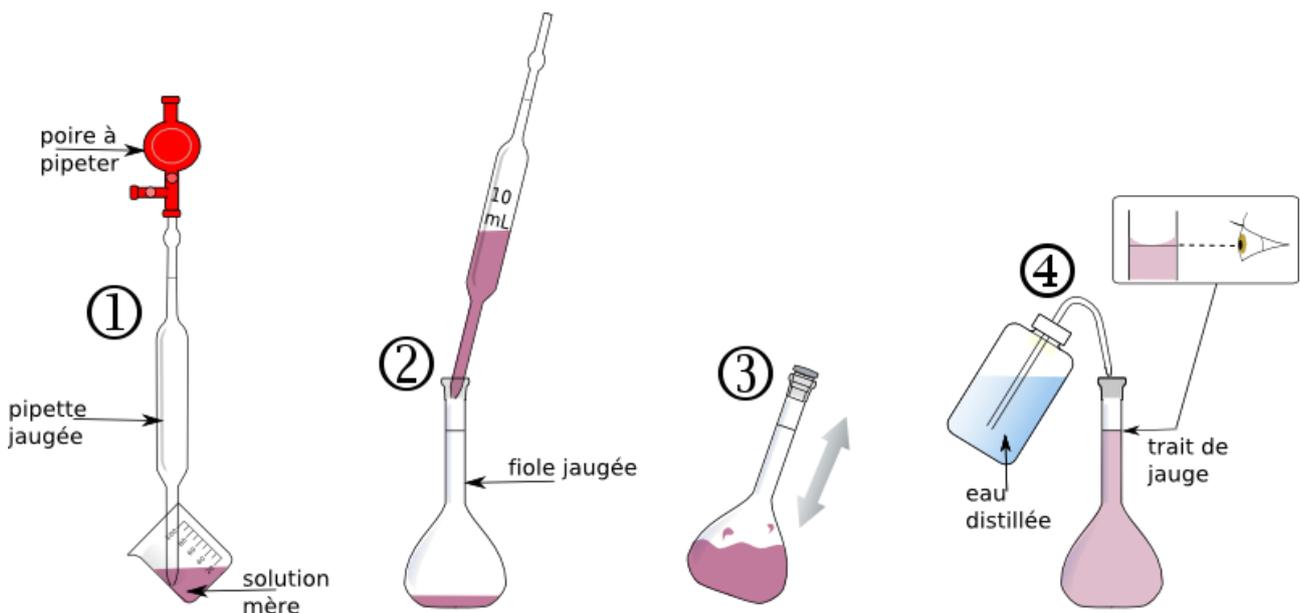
Utilisation d'une propipette (poire d'aspiration) :



- ✓ Nettoyer un bécher : rincer à l'eau puis laver à la solution mère (au moins 3 fois).
- ✓ Mettre un fond d'eau dans la fiole (pour les solutions aqueuses).
- ✓ Verser la solution à diluer dans ce bécher.

- ✓ Laver la pipette à l'aide de la solution mère (prélever un peu de solution mère du bécher, incliner la pipette horizontalement et nettoyer bien la totalité de la surface interne de la pipette). Répéter ce lavage 3 fois. La solution de lavage est jetée dans un endroit prévu à cet effet (bidon de récupération ou évier). **Attention, en position horizontale la poire doit être enlevée.**
- ✓ Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée adaptée équipée d'une propipette, en dépassant légèrement le trait de jauge. (*Ne jamais pipeter à la bouche !!!*). **Attention à ce que l'extrémité soit toujours dans le liquide (afin ne pas aspirer d'air), pendant le prélèvement.**
- ✓ Retirer la pipette de la solution et essuyer l'extérieur de la pipette avec du papier.
- ✓ Ajuster au trait de jauge, pipette à 45° sur la paroi du bécher, pipette hors du liquide.
- ✓ Faire couler (toujours à 45°) sur les parois de la fiole (soit jusqu'au bout si la pipette à un trait de jauge, soit jusqu'au deuxième trait de jauge).
- ✓ Ajouter de l'eau et agiter (mouvements circulaires).
- ✓ Ajuster au trait de jauge.
- ✓ Boucher et homogénéiser.

⇒ **la solution est prête.**



## 5. Evaluation avec corrigé

### 1<sup>ère</sup> manipulation

a) Le but de la 1<sup>ère</sup> manipulation :

*Le but de cette manipulation est de préparer une solution par dissolution d'un produit solide (NaOH)*

b) Donner la signification du pictogramme suivant :



*Danger*

*Produit corrosif*

c) Déterminer la masse nécessaire de NaOH, pour avoir 50 mL d'une solution de soude 0,2 mol/L.

*Masse molaire de NaOH = 40 g/mol*

*$C = 0,2 \text{ mol/L} \Rightarrow n = C V = 0,2 \times 50 \times 10^{-3} = 0,01 \text{ mol}$*

*$n = m / M \Rightarrow m = n M = 0,01 \times 40 \Rightarrow m = 0,4 \text{ g}$*

d) Décrire brièvement le protocole opératoire pour réaliser cette solution.

- A l'aide d'une balance, peser dans un verre de montre 0,4 g ;*
- Introduire la quantité à l'aide d'un entonnoir dans une fiole jaugée ;*
- Remplir la fiole jusqu'à la moitié avec de l'eau distillée et agiter jusqu'à la dissolution complète de NaOH*
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge*
- Fermer puis agiter*

### 2<sup>ème</sup> manipulation

a) Le but de la 2<sup>ème</sup> manipulation :

*Le but de cette manipulation est de préparer une solution par dilution de la solution mère.*

b) A partir de la solution de NaOH (0,2 M), calculer le volume nécessaire à prélever pour préparer 50 mL d'une solution fille de concentration de 0,1 M.

*$n_m = n_f \Rightarrow C_m \times V_m = C_f \times V_f \Rightarrow V_m = (C_f \times V_f) / C_m$*

*$V_m = (0,1 \times 50) / 0,2 = 25 \text{ mL}$*

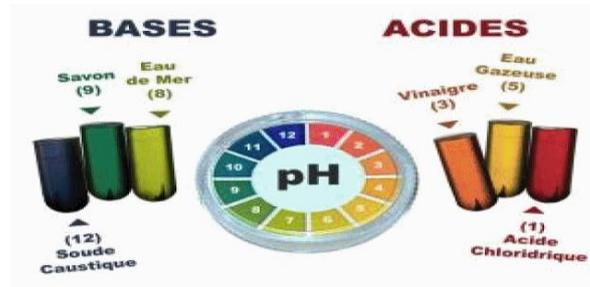
*$V_m = 25 \text{ mL}$*

c) Donner le nom de la **verrerie** utilisée pendant tout le TP.

- Une fiole jaugée de 50 mL
- Une pipette jaugée de 25 mL
- Un bécher de 50 mL
- Un entonnoir
- un verre de montre

## TP. (03)

## Dosage acido-basique



**1. But :** L'objectif de cette manipulation est de savoir réaliser un dosage acido-basique simple. Il y sera effectué pour la détermination de la molarité d'une solution d'acide lactique contenu dans un lait par dosage afin de déterminer sa fraîcheur en mesurant son *degré Dornic*. La réalisation de cette expérience nécessite la maîtrise de calcul en volumétrie.

**2. Principe :** Réaliser un titrage acido-basique, c'est déterminer la concentration de l'acide ou de la base contenu(e) dans une solution, en utilisant une réaction acido-basique appelée réaction de titrage.

Cette réaction doit être :

- ✓ Rapide
- ✓ Univoque : elle ne doit pas être perturbée par d'autres réactions qui consommeraient ou produiraient les réactifs ou les produits impliqués dans la réaction de titrage
- ✓ Totale

Si la solution titrée est une solution d'acide, on y verse progressivement une solution titrante de base, de concentration connue. De même, si la solution titrée est une solution de base, on y verse progressivement une solution titrante d'acide, de concentration connue.

**Remarque :** différence entre dosage et titrage

Doser une espèce dans une solution signifie déterminer la concentration de cette espèce dans la solution.

Un titrage est une méthode de dosage mettant en œuvre une réaction chimique entre l'espèce à doser et un réactif convenablement choisi, appelé réactif titrant (l'espèce à doser étant l'espèce titrée).

### 3. Théorie :

#### 3.1. Introduction

Le dosage acido-basique est utilisé afin de déterminer la concentration inconnue d'une solution composée d'un acide ou d'une base, ou d'un mélange. L'intérêt étant de déterminer précisément la quantité de base ajoutée pour neutraliser l'acide. Il existe deux méthodes :

- ✓ l'utilisation d'un indicateur coloré (volumétrie colorimétrique non instrumentale),
- ✓ le tracé de la courbe qui donne le pH en fonction du volume de base ajouté (volumétrie instrumentale).

#### 3.2. Généralités et rappels sur les titrages acido-basiques

##### Equivalence d'un titrage acido-basique équimolaire

L'ajout de titrant doit permettre de repérer un moment privilégié où les réactifs titrant et titré sont entièrement consommés : *l'équivalence*.

A l'équivalence, les réactifs titrant et titré sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

Si on note  $V$  le volume de réactif titrant versé et  $V_E$  celui versé à l'équivalence,

- ✓ Pour  $V < V_E$ , le réactif titrant est limitant
- ✓ Pour  $V > V_E$ , le réactif titré est limitant

Dans le cas d'un titrage acido-basique, à l'équivalence, la quantité de matière de base ou d'acide apportée par la solution titrante est égale à la quantité de matière d'acide ou de base initialement présente dans la solution titrée  $n(\text{acide}) = n(\text{base})$ .

A l'équivalence, la relation entre les réactifs est :  $N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$

Avec :

$n$  est le nombre de moles

$N_a$  et  $N_b$  les normalités de l'acide et de la base respectivement.

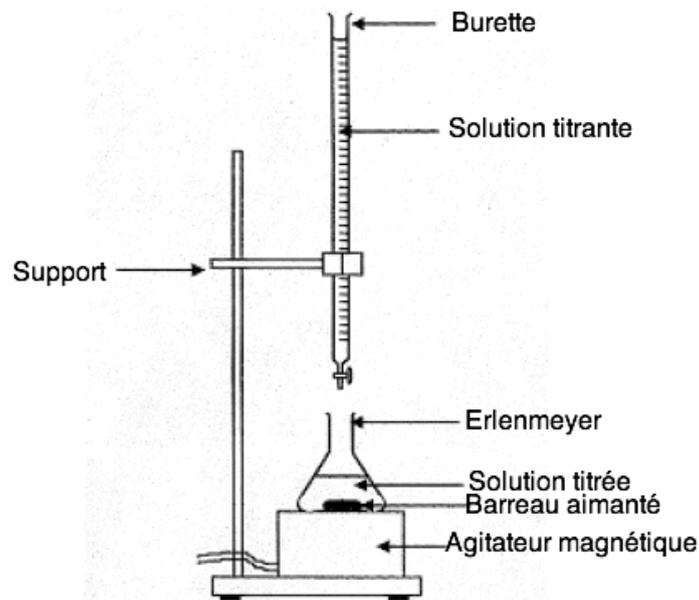
$N = Z \cdot C$  ( $Z$  :  $e^-$  ou  $H^+$  échangés...)

Si  $Z=1$  pour l'acide et la base la relation sera  $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$

C'est cette relation d'équivalence qui permet de déterminer la concentration inconnue.

En classe de 1ère année Génie Industriel, les titrages acido-basiques ont été effectués par suivi colorimétrique ; le principe reste le même dans le cas des titrages acido-basiques avec suivi pH métrique ou conductimétrique, seule la méthode de suivi change.

### 3.3. Suivi colorimétrique d'un titrage acido-basique



#### 3.3.1. Principe

Le volume à l'équivalence peut être déterminé grâce à un indicateur coloré convenablement choisi.

Reprenons un exemple où on ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol (BBT) dans la solution d'acide chlorhydrique avant le titrage par une solution d'hydroxyde de sodium : à l'équivalence, le BBT vire du jaune au bleu.

Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré ajouté dans la solution titrée.

**Remarque** : pour éviter de fausser la détermination du volume équivalent, on introduit seulement quelques gouttes d'une solution diluée d'indicateur dans la solution titrée (et non dans la burette).

#### 3.3.2. Indicateur coloré acide-base

En chimie, un *indicateur coloré* est un couple de deux espèces chimiques (ou plusieurs couples faisant intervenir l'une des espèces du premier couple) dont l'une de ces espèces prédomine par rapport aux autres en solution, et ce en fonction des propriétés du milieu. En fonction de l'espèce qui prédomine, la couleur de la solution est différente. Pour cela l'indicateur coloré :

- ✓ est un acide faible (**Ain**) ou une base faible (**Bin**) (donc caractérisé par un pKa) dont les deux formes acide et base conjuguées possèdent des couleurs intenses et bien différentes
- ✓ l'équation  $\mathbf{Ain} \rightarrow \mathbf{Bin} + \mathbf{H}^+$  montre que l'équilibre entre les deux formes dépend de la concentration en ions  $\mathbf{H}^+$  (donc du pH). Le principe de *Le Chatelier* nous permet de

dire qu'en milieu fortement acide l'équilibre est déplacé vers la gauche. C'est donc la forme *Ain* qui prédomine (et donne sa couleur au milieu) qu'en milieu fortement basique, c'est la forme *Bin* qui impose sa couleur au milieu

- ✓ pour un pH intermédiaire, la couleur sera intermédiaire (mélange des deux formes). On appelle *zone de virage* de l'indicateur cette zone intermédiaire où la couleur observée est celle du mélange des deux formes. On peut montrer qu'elle s'étend sur une *zone de deux unités de pH* ( $pK_a \pm 1$ )

**Tableau :** Exemples d'indicateurs Colorés

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	$pK_a$	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	3,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 – 5,4	4,9	Bleu
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,0 – 7,6	7,1	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,2 – 8,8	8,5	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 10,0	9,4	Rose
Rouge d'alizarine	Violet	10,0 – 12,0	$\approx 11$	Jaune
Carmin d'indigo	Bleu	11,6 – 14,0	12,6	Jaune

### 3.3.3. Application

Le lait est un liquide biologique qui se dégrade par transformation du lactose en acide lactique. Le titrage de cet acide est un moyen de contrôler la qualité du lait : *1 degré Dornic* ( $^{\circ}D$ ) correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait ; un lait de vache frais titre entre 13 et 18  $^{\circ}D$ . Quand l'acidité est de 70 $^{\circ}D$ , le lait caille.

## 4. Etude expérimentale

### 4.1. Matériel disponible

#### *Produits :*

Lait pasteurisé ou stérilisé ouvert le jour même ou depuis quelques jours et conservé au réfrigérateur

Solution de soude de concentration  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  (1000 mL)

Solution d'acide chlorhydrique HCl de concentration inconnue

Phénolphthaléine à 0,2% dans l'éthanol

Eau distillée

#### *Matériels :*

Pipette jaugée de 20 mL et une poire à pipeter

Erlenmeyer 50 mL

Burette graduée

Eprouvette graduée (au moins 150 mL)

Trois béchers de 250 mL

Deux béchers de 50 mL

Un verre à pied

Agitateur magnétique si possible

Pissette d'eau distillée.

#### 4.2. Mode opératoire du dosage

On réalise deux expériences :

- 1) La première expérience est de doser l'acide chlorhydrique HCl par la soude NaOH 0,1 mol/L. Verser dans un erlenmeyer 10 mL de HCl puis ajouter quelques goutte d'indicateur coloré. Doser cette solution par la soude NaOH 0,1 mol/L.
- 2) La seconde fois avec du lait ouvert lors du TP. Verser dans un erlenmeyer 20 mL de lait et un peu d'eau distillée. Ajouter une quinzaine de gouttes d'indicateur coloré. Faire la même chose qu'en premier dans un second erlenmeyer qui servira de témoin. Verser la solution de soude dans la burette et ajuster le zéro. Procéder au dosage en faisant d'abord un *dosage rapide* puis un *dosage précis* (à la goutte près).

Un *dosage rapide* permet d'encadrer la zone d'équivalence en versant le réactif titrant mL par mL.

Un *dosage précis* où le réactif titrant est versé jusqu'à 1,5 mL ou 2 mL de la zone d'équivalence rapidement, puis goutte à goutte jusqu'à l'équivalence.

#### 5. Evaluation avec corrigé

1. Quel est le rôle d'un indicateur coloré dans un dosage ?

*Les indicateurs colorés sont utilisés pour déterminer le point d'équivalence lors d'un titrage colorimétrique par changement de couleur.*

2. Le rajout de l'eau modifie-t-il la position de l'équivalence ?

*Non, au point d'équivalence  $neq.g.(acide) = neq.g.(base)$  par conséquent le rajout de l'eau modifie la concentration et pas la quantité de la matière.*

3. Compléter le tableau

**Tableau.** Dosage précis (dit « dosage à la goutte »)

Volume de Soude (mL)	Dosage de HCl			Dosage de l'acide lactique		
	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>ème</sup> essai	3 <sup>ème</sup> essai	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>ème</sup> essai	3 <sup>ème</sup> essai
	9,8	9,6	9,7	5,7	5,9	5,8

4. Calculer la concentration molaire de l'acide chlorhydrique.

$$V_{\text{moyen de la soude}} = 9,7 \text{ mL} = V_b$$

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b \quad \text{et} \quad N = Z \cdot C$$

Comme  $Z=1$  pour l'acide et la base, la relation sera  $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$

$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0,1 \times 9,7 / 10 = \mathbf{0,097 \text{ mol/L}}$$

5. Calculer la concentration molaire, puis massique en acide lactique du lait.

$$V_{\text{moyen de la soude}} = 5,8 \text{ mL} = V_b$$

$$C_{\text{acide lactique}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{acide lactique}}$$

$$C_{\text{acide lactique}} = 0,1 \times 5,8 / 20 = \mathbf{0,029 \text{ mol/L}} \quad (\text{concentration molaire})$$

L'acide lactique (acide -2-hydroxy-propanoïque) a la formule brute  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

Masse molaire de l'acide lactique = 90,08 g/mol

$$\text{Concentration massique : } C_m = C_{\text{acide lactique}} \cdot M_{\text{acide lactique}} = 0,029 \times 90,08 = \mathbf{2,612 \text{ g/L}}$$

6. Calculer le degré Dornic de ce lait.

$$1 \text{ }^\circ\text{D} \rightarrow 0,1 \text{ g/L}$$

$$x \rightarrow 2,61 \text{ g/L} \Rightarrow x = 2,612 \times 1 / 0,1 = \mathbf{26,12 \text{ }^\circ\text{D}}$$

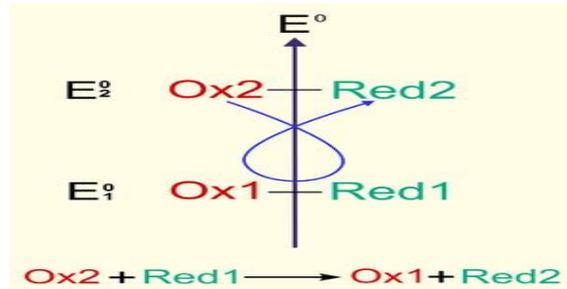
7. Quelle est la qualité du lait ? Frais ou non.

Un lait frais doit avoir un degré Dornic  $\leq 18 \text{ }^\circ\text{D}$ .

$26,12 \text{ }^\circ\text{D} \Rightarrow$  Le lait n'est pas frais.

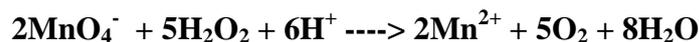
## TP. (04)

# Titration d'oxydo-réduction du peroxyde d'hydrogène par manganimétrie



**1. But :** Il s'agit de déterminer la normalité d'une solution d'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ), à l'aide d'une solution de Permanganate de Potassium ( $KMnO_4$ ) préparée au laboratoire.

**2. Principe :** Le dosage consiste à déterminer la normalité d'une solution réductrice connaissant celle de la solution oxydante. On se propose d'étudier l'oxydation de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  par l'ion permanganate  $MnO_4^-$  en milieu acide.



Ce dosage est appelé *manganimétrie*. Les propriétés oxydantes de l'ion permanganate sont à l'origine de la manganimétrie. La forme oxydante  $MnO_4^-$  est violette, la forme réductrice  $Mn^{2+}$  est incolore, ce qui permet de déterminer le point équivalent sans utiliser d'indicateurs colorés. Les ions  $H^+$  sont mis en excès. On utilise de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . L'excès d'acide sulfurique qui joue le rôle d'un catalyseur permet d'éviter la réaction en milieu neutre.

### 3. Théorie

#### 3.1. Introduction

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu un transfert d'électrons entre la forme réduite d'un couple et la forme oxydée d'un autre couple. Lors d'un titrage, l'équivalence est l'état du système quand les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Le dispositif expérimental est le même que pour tous les titrages.

#### 3.2. Notion de titrage

**Dosage :** Un dosage consiste à déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique dans un échantillon.

**Titration :** Un dosage par titrage consiste à faire réagir l'espèce dont on veut déterminer la quantité de matière dans un volume donné (réactif titré) avec une autre espèce dont on connaît la concentration exacte (réactif titrant).

**Titration d'oxydo-réduction :** Il s'agit d'un titrage dont la réaction support est une réaction d'oxydoréduction.

**La réaction de titrage doit être :**

- ✓ Rapide ;
- ✓ Totale (elle s'arrête lorsqu'un des réactifs a disparu)
- ✓ Spécifique (le réactif titrant ne doit réagir qu'avec l'espèce à titrer dans la solution où elle se trouve).

### 3.3. Dosage d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène par manganimétrie.

Le peroxyde d'hydrogène, de formule  $H_2O_2$ , fut découvert par le chimiste français *Thenard* au début du XIX<sup>ème</sup> siècle.

Pur, c'est un liquide sirupeux incolore. Il est commercialisé en solutions aqueuses de titres  $\tau$  variés dites eaux oxygénées à  $\tau$  *volumes*.

En général, les dénominations peroxyde d'hydrogène et eau oxygénée sont confondues.

Historiquement, le peroxyde d'hydrogène servait de source d'énergie de propulsion.

Actuellement, il est surtout utilisé comme agent de blanchiment mais on l'emploie aussi pour décolorer les huiles et les graisses, comme générateur de dioxygène et comme agent d'oxydation.

En pharmacie, on utilise l'eau oxygénée pour son action bactériostatique et pour sa faible action sporicide (elle peut inactiver certains virus comme celui de la poliomyélite).

L'eau oxygénée ne doit pas être exposée aux rayons ultraviolets et doit être conservée à l'abri de la chaleur afin d'éviter sa décomposition.

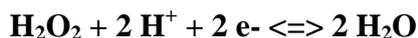
Une solution d'eau oxygénée de concentration élevée peut provoquer des brûlures et l'irritation des muqueuses et de la peau si les applications sont répétées.

#### 3.3.1. Couples rédox intervenant dans une eau oxygénée

Le peroxyde d'hydrogène est une espèce chimique oxydante :  $H_2O_2$  est un oxydant. Son réducteur conjugué est l'eau  $H_2O$ .

Le couple rédox correspondant est  $H_2O_2/H_2O$ .

En milieu acide, la demi-équation électronique associée est :



Le peroxyde d'hydrogène est aussi une espèce chimique réductrice :  $H_2O_2$  est un réducteur.

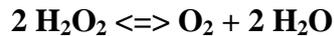
Son oxydant conjugué est le dioxygène  $O_2$ .

Le couple rédox correspondant est  $O_2/H_2O_2$ .

En milieu acide, la demi-équation électronique associée est :

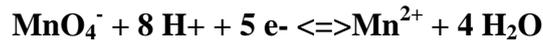


Le peroxyde d'hydrogène étant oxydant et réducteur, il est auto-oxydé, il subit une dismutation d'équation bilan :

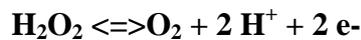


### 3.3.2. Réaction et équation bilan du dosage

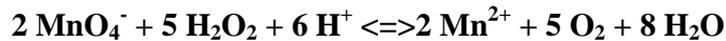
La solution aqueuse de permanganate de potassium :  $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$  contient l'espèce chimique oxydante. Par réaction avec le peroxyde d'hydrogène, les ions permanganates sont réduits, en milieu acide, selon la demi-réaction électronique associée au couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  :



Par réaction avec les ions permanganate, le peroxyde d'hydrogène est oxydé, en milieu acide, selon la demi-réaction électronique associée au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .



L'équation bilan de la réaction de dosage est donc :



Les ions permanganate violets ajoutés réagissent et se transforment en ions manganèse incolores. Le liquide du bécher reste donc incolore tant qu'il contient des molécules de peroxyde d'hydrogène. Lorsque le liquide prend une teinte rose violacé, c'est qu'il ne reste plus de peroxyde d'hydrogène : les ions permanganate ne peuvent pas réagir. On a atteint l'équivalence.

## 4. Etude expérimental

### 4.1. Matériels

*Matériel nécessaire pour effectuer une dilution :*

- ✓ Deux pipettes, une de 10 mL et une de 25 mL
- ✓ Deux fioles jaugées 100 mL

*Matériel nécessaire pour effectuer un dosage :*

- ✓ Burette et agitateur magnétique

*Solutions :*

- ✓ Solution de permanganate de concentration  $C_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ .
- ✓ Solution d'eau oxygénée à 110 volumes.
- ✓ Solution d'acide sulfurique de concentration  $C = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ .

### 4.2. Mode opératoire

#### 4.2.1. Dilution de l'eau oxygénée

A l'aide de deux pipettes jaugées, diluer 20 fois l'eau oxygénée avec de l'eau distillée (une dilution au dixième et une dilution par deux)

On obtient une solution S dont on veut déterminer la concentration  $C_S$ .

#### 4.2.2. Dosage de l'eau oxygénée

Mettre dans le becher 1 mL de solution S, 10 mL d'acide sulfurique et 10 mL d'eau distillée. Le mélange est incolore. C'est la solution à titrer. Mettre dans la burette une solution aqueuse violette de permanganate de potassium de concentration connue. Verser la solution titrante dans le mélange à titrer, pour obtenir précisément, à la goutte près, le mélange équivalent, juste quand une légère teinte rose-violacé apparaît.

Lire sur la burette la valeur du volume équivalent :  $V_E$

Répéter l'expérience trois fois.

### 5. Evaluation avec corrigé

a) Préciser *les couples redox* présents. Ecrire les demi-équations et l'équation de la réaction

*Dans cette réaction l'oxydant est  $MnO_4^-$  et le réducteur est  $H_2O_2$ .*

*Les deux couples redox mis en jeu sont :*



*L'équation de la réaction est :*



b) Etablir le tableau d'avancement de la réaction choisie. Quelle est la relation entre les quantités de matière à l'équivalence ?

	$2 MnO_4^-$	$5 H_2O_2$	$6 H^+$	$2 Mn^{2+}$	$5 O_2$	$8 H_2O$
Etat initial	$n(MnO_4^-)_{ajouté}$	$n(H_2O_2)$	/	0	0	/
En cours	$n(MnO_4^-)_{ajouté} - 2x$	$n(H_2O_2) - 5x$	/	$2x$	$5x$	/
Etat final	$n(MnO_4^-)_{ajouté} - 2x_{max}$	$n(H_2O_2) - 5x_{max}$	/	$2x_{max}$	$5x_{max}$	/

*A l'équivalence, les ions permanganate et l'eau oxygénée ont totalement réagi. On note l'avancement maximal à l'équivalence :  $x_E$*

*Donc à l'équivalence :*

$$n(H_2O_2) - 5x_E = 0 \rightleftharpoons x_E = n(H_2O_2)/5$$

$$n(MnO_4^-)_{ajouté} - 2x_E = 0 \rightleftharpoons x_E = n(MnO_4^-)/2$$

$$n(H_2O_2)/5 = n(MnO_4^-)/2$$

c) Détermination de la concentration de l'eau oxygénée

c<sub>1</sub>) Concentration molaire de l'eau oxygénée dosée :

*On connaît :*

*- la concentration  $C_0 = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$  de la solution de permanganate*

- le volume  $V_E = 9,8 \text{ mL}$  de la solution de permanganate

- le volume  $V_S = 1 \text{ mL}$  de la solution diluée d'eau oxygénée

A l'équivalence, les nombre de moles d'ions permanganate et de peroxyde d'hydrogène mis en présence sont dans les proportions stoechiométriques de l'équation bilan de dosage. Donc :

$$n(\text{MnO}_4^-)/2 = n(\text{H}_2\text{O}_2)/5 \quad \text{ou} \quad n_0/2 = n_S/5 \Leftrightarrow n_S = 2,5 n_0$$

ainsi  $C_S = 2,5 \cdot 0,02 \cdot 9,8 / 1 = \mathbf{0,49 \text{ mol/L}}$

c<sub>2</sub>) Détermination de la concentration molaire de l'eau oxygénée initiale :

*La solution d'eau oxygénée a été diluée 20 fois.*

*Donc,  $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 20 \cdot 0,49 = \mathbf{9,8 \text{ mol.L}^{-1}}$ .*

c<sub>3</sub>) Détermination du titre de l'eau oxygénée initiale en volumes :

*Le peroxyde d'hydrogène subit une dismutation d'équation bilan :*



*2 moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  libèrent 24 litres (volume molaire) de  $\text{O}_2$ , donc*

*9,8 moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  libèrent  $9,8 \cdot 24/2 = 117,8$  litres de  $\text{O}_2$ .*

*L'eau oxygénée initiale est à  $\mathbf{117,8}$  « volumes ».*

c<sub>4</sub>) Calculons l'incertitude relative pour le titre de l'eau oxygénée initiale :

$$\Delta C/C = (117,8 - 110 / 110) \cdot 100 = 6,62 \%$$

En plus des erreurs de manipulation, on peut considérer aussi que la solution d'eau oxygénée à 110 volumes n'a pas été fraîchement préparée.

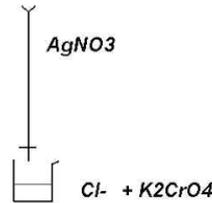
d) Pourquoi nous n'avons pas utilisé un indicateur coloré ?

*Nous n'utilisons pas l'indicateur coloré dans la manganimétrie car la forme oxydante  $\text{MnO}_4^-$  est déjà colorée violette, la forme réductrice  $\text{Mn}^{2+}$  est incolore, ce qui permet de déterminer le point d'équivalence.*

e) Pourquoi faut-il utiliser une solution  $\text{KMnO}_4$  fraîchement préparée ?

*Il faut utiliser une solution  $\text{KMnO}_4$  fraîchement préparée car le permanganate de potassium s'oxyde rapidement à la lumière, ceci modifiera sa concentration (non précision de la concentration).*

.

**TP. (05)****Titration par précipitation (méthode de Mohr)****Analyse Gravimétrique**

**1. But :** Savoir doser les ions chlorure dans une solution (eau de robinet et minérale commerciale) par la méthode de Mohr.

**2. Principe :** Nous allons effectuer le dosage (ou titrage) des ions chlorure  $Cl^-$  par les ions argent  $Ag^+$ , ce qui nous permettra de déterminer la chlorinité d'une eau et donc de calculer sa salinité.

**3. Théorie :****3.1. Introduction**

En chimie et en métallurgie, un *précipité* est la formation d'une phase dispersée hétérogène dans une phase majoritaire. La formation d'un précipité est la *précipitation*. Le terme est aussi utilisé en biochimie, pour désigner la formation d'un agrégat moléculaire, par exemple d'anticorps, qui sédimente (ou est sédimenté par centrifugation) au fond du tube.

En chimie, cela désigne en général la formation d'un cristal solide d'un sel dans un liquide. En métallurgie, cela peut en outre désigner la formation d'un cristal de composition donnée au sein d'un alliage.

En chimie, un sel est un composé ionique composé d'anions et de cations, formant un produit neutre. Ces ions peuvent être aussi bien minéraux (chlorure  $Cl^-$ ) qu'organiques (acétate  $CH_3COO^-$ ) et monoatomiques (sodium  $Na^+$ ) aussi bien que moléculaires (sulfate  $SO_4^{2-}$ ). Les solutions de sels dans l'eau sont appelées électrolytes car conductrices d'électricité.

Titrages de précipitation sont basés sur des réactions qui produisent des composés ioniques de solubilité limitée. Le réactif de précipitation le plus important est le nitrate d'argent. Méthodes de titrimétrie sur la base de nitrate d'argent sont parfois appelées méthodes argentométriques.

Le chromate de potassium peut servir d'indicateur de point d'équivalence pour la détermination argentométrique d'ions chlorure, bromure et cyanure par réaction avec des ions argent en formant le chromate d'argent qui est un précipité rouge brique.

### 3.2. Equilibres de précipitation

#### 3.2.1. Définition

Soit la réaction suivante :  $An Bm_{(s)} \rightleftharpoons n A^{m+} + m B^{n-}$

$A^{m+}$  est un ion chargé positivement; charge :  $m+$  (par exemple dans un cation métallique).

$B^{n-}$  est un anion (ion chargé négativement); il est échangé entre le cation et le solide (c'est le ligand).

**Attention !** L'électroneutralité du solide comme celle de la solution impose une écriture très stricte des coefficients stoechiométriques.

**Le produit de solubilité  $Ks$**  du solide  $An Bm_{(s)}$  correspond à la constante d'équilibre de la réaction :

soit :  $Ks = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$

**Remarque 1 :** Le produit de solubilité est sans dimension.

**Remarque 2 :** Les produits de solubilité ont *des valeurs faibles*, souvent exprimées sous la forme  $10^{-x}$ , ce qui justifie l'emploi fréquent du  $pKs$ .

$pKs = -\log Ks$  donc  $Ks = 10^{-pKs}$

**Remarque 3 :** Plus le  $pKs$  est *grand*, plus le sel est *insoluble*

**Remarque 4 :** Pour utiliser le modèle du produit de solubilité, il ne faut pas utiliser de solutions trop concentrées !

**Remarque 5 :** Le produit de solubilité dépend de la température.

#### 3.2.2. Solubilité d'un solide

La solubilité molaire d'un solide ionique est définie comme la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre par litre de solution. Elle s'exprime en mol / L.

Dans un litre d'eau pure, on introduit  $x$  mol du solide ionique  $An Bm_{(s)}$ . Soit  $s$  la solubilité du solide.

En utilisant la définition ci-dessus, on peut établir le tableau de moles qui suit :

	$An Bm_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$n A^{m+}$	$+$	$m B^{n-}$
Initialement	$x$ mole		$0$		$0$
Après dissolution	$(x-s)$ mole		$n.s$ mole		$m.s$ mole

Le produit de solubilité s'écrit alors :  $Ks = (n.s)^n \times (m.s)^m$

On obtient :

$$S^{n+m} = Ks / (n^n \times m^m)$$

Les concentrations en ions s'écrivent :  $[A^{m+}] = n.s$  et  $[B^{n-}] = m.s$

### 3.2.3. Influence de différents facteurs sur la précipitation et la dissolution.

#### 3.2.3.1. Effet d'ion commun

Solubilité d'un sel dans une solution qui contient déjà l'un des ions du sel.

	$An Bm_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$n A^{m+}$	+	$m B^{n-}$
Initialement	x mole		C		0
Après dissolution	(x-s) mole		(n.s + C) mole		m.s mole

**Interprétation :** L'équilibre suivant a été déplacé vers la gauche par ajout de l'ion commun  $A^{m+}$

#### 3.2.3.2. Influence du pH sur la précipitation et la dissolution

Solubilité de $Mg(OH)_2_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$Mg^{2+}_{(aq)}$	+	$2 OH^{-}_{(aq)}$
t = 0	x	0		0
t = équilibre	(x-s)	s		2s

$$K_s = [Mg^{2+}]_{\text{éq}} [OH^{-}]_{\text{éq}}^2 = 1,5 \cdot 10^{-11}$$

$$K_s = [Mg^{2+}]_{\text{éq}} [OH^{-}]_{\text{éq}}^2 = s (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = (K_s/4)^{1/3} \Rightarrow s = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [OH^{-}] = 2.s = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le milieu est basique (présence d'ions  $OH^{-}$ ).

Les ions  $H_3O^{+}$  et  $OH^{-}$  provenant de l'autodissociation de l'eau sont en quantités négligeables ( $K_e = [H_3O^{+}] [OH^{-}] = 10^{-14}$ ).

$$\text{Soit : } pH = 14 + \log [OH^{-}] = 10,5$$

Comment évolue la solubilité de  $Mg(OH)_2$  dans un milieu moins basique?

Si  $pH \searrow \Rightarrow [OH^{-}] \searrow \Rightarrow$  l'équilibre de dissolution de  $Mg(OH)_2$  se déplace dans le sens 1  
 $\Rightarrow$  vers la dissolution de  $Mg(OH)_2 \Rightarrow$  **la solubilité augmente.**

### 3.3. Dosage des ions chlorure présents dans une eau par la méthode de MOHR

#### 3.3.1. Principe du dosage

Doser les ions  $Cl^{-}$  présents dans une eau en les faisant réagir avec des ions  $Ag^{+}$ .

Problème : comment repérer la fin de la réaction de précipitation de  $AgCl$  ?

Réponse : on introduit dans la solution des ions chromate  $CrO_4^{2-}$ .

Quand il existe simultanément dans une solution les ions  $Cl^{-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  et  $Ag^{+}$ , les réactions susceptibles de se produire sont les suivantes :



La solubilité de AgCl est de  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , et celle de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est de  $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Cela veut dire que AgCl est moins soluble que  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , ou bien que **AgCl précipite avant  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$**  (phénomène de précipitation préférentielle).

Que va-t-on observer : AgCl précipite tant qu'il y a des  $\text{Cl}^-$ . A la fin du dosage, quand il n'y a plus de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  précipite alors : ***l'apparition de la couleur rouge indique donc la fin du dosage.***

#### 4. Etude expérimentale

Nous pouvons réaliser les réactions ci-dessus dans des tubes à essais et faire apparaître ainsi le principe du dosage.

Cette méthode de dosage est celle homologuée en France « NF-T90-014 février 1952 » pour analyser la teneur en  $\text{Cl}^-$  dans l'eau. Il y a des règles à respecter :

- la teneur en  $\text{Cl}^-$  doit être comprise entre 5 et 150  $\text{mg.L}^{-1}$  (en dessus ou en dessous, la méthode donne des résultats faux)
- le pH doit être compris entre 5 et 9 (pour éviter les « transformations » des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ce qui rendrait le dosage impossible)
- la présence des ions  $\text{I}^-$  et  $\text{Br}^-$  est 'interdite' : AgI et AgBr précipiteraient avant AgCl.

##### 4.1. Matériel et produits utilisés

###### **Produits :**

- ✓ Une solution de chromate de potassium à  $50 \text{ g.L}^{-1}$
- ✓ Une solution de nitrate d'argent de concentration  $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , à conserver à l'abri de la lumière
- ✓ Eau du robinet
- ✓ Eau de Mansourah ou Ifri ou Saida...

###### **Matériels :**

- ✓ Une burette de 25 mL
- ✓ une pipette graduée de 0 à 5 mL,
- ✓ un erlen de 150 mL,
- ✓ un becher,
- ✓ un agitateur magnétique,
- ✓ tubes à essais.

**4.2. Dosage des chlorures dans l'eau du robinet**

Mesurer avec une éprouvette 100 mL d'eau du robinet. Les verser dans un erlenmeyer de 150 mL. Ajouter 2 à 3 mL de solution de chromate de potassium. Doser avec la solution de nitrate d'argent.

**4.3. Dosage des chlorures dans l'eau minérale**

Verser 100 mL d'eau minérale dans l'erlenmeyer de 150 mL. Ajouter 2 à 3 mL de la solution de chromate de potassium. Doser avec la solution de nitrate d'argent.

**5. Evaluation avec corrigé**

1) Quels sont les critères auxquels doit répondre une réaction de précipitation pour qu'elle puisse être utilisée pour faire un dosage ?

*Pour réaliser un dosage, une réaction doit être **unique, totale et rapide.***

2) Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

**3) Dosage des chlorures de l'eau du robinet**

a) Déterminer le volume d'équivalence

$$V_E = 41,3 \text{ mL}$$

b) Calculer la concentration molaire volumique des ions  $Cl^-$ .

$$C_{Ag^+} \times V_E = C_{Cl^-} \times V_{eau \text{ robinet}}$$

$$0,02 \times 41,3 = C_{Cl^-} \times 100$$

$$C_{Cl^-} = 8,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

c) Donner la concentration massique volumique (en  $mg.L^{-1}$ ) des ions  $Cl^-$ .

$$\text{Masse molaire du Cl} : M_{Cl} = 35,5 \text{ g/mol}$$

$$C_{m \text{ Cl}^-} = C_{Cl^-} \times M_{Cl} = 8,26 \cdot 10^{-3} \times 35,5 = 293,23 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = 293,23 \text{ mg/L}$$

**4) Dosage des chlorures de l'eau minérale**

a) Déterminer le volume d'équivalence

$$V_E = 5,2 \text{ mL}$$

b) Calculer la concentration molaire volumique des ions  $Cl^-$ .

$$C_{Ag^+} \times V_E = C_{Cl^-} \times V_{eau \text{ robinet}}$$

$$0,02 \times 5,2 = C_{Cl^-} \times 100$$

$$C_{Cl^-} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

c) Donner la concentration massique volumique (en  $mg.L^{-1}$ ) des ions  $Cl^-$ .

$$\text{Masse molaire du Cl} : M_{Cl} = 35,5 \text{ g/mol}$$

$$C_{m\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} \times M_{\text{Cl}} = 1,04 \cdot 10^{-3} \times 35,5 = 36,92 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = \mathbf{36,92 \text{ mg/L}}$$

d) Sachant que L'étiquette de l'eau Ifri indique une Teneur en  $\text{Cl}^-$  :  $36,5 \text{ mg.L}^{-1}$  ; le résultat trouvé est-il en accord avec la valeur portée sur l'étiquette ?

*La valeur trouvée par dosage est très proche de la valeur indiquée par l'exploitant de l'eau minérale.*

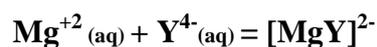
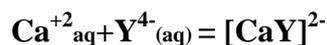
## TP. (06)

## Dosage par mesure de la dureté de l'eau



**1. But :** Le but de ce TP est de déterminer la dureté totale d'une eau de distribution.

**2. Principe :** Pour déterminer la concentration en ions calcium et en ions magnésium dans une eau on utilise une réaction de complexation avec l'ion éthylènediaminetétraacétate EDTA un tétracide que l'on note  $Y^{4-}$  sa formule :



Le dosage s'effectue à partir du sel disodique de l'EDTA  $Na_2H_2Y$  en milieu tamponné à pH 10, le pH auquel on observe de bons résultats expérimentaux.

Les complexes de l'EDTA avec les ions  $Ca^{+2}$  et  $Mg^{+2}$  ne sont pas colorés. Afin de détecter l'équivalence, on complexe les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{+2}$  contenus dans l'eau minérale par le noir d'ériochrome NET, donnant des complexes colorés mais moins stables qu'avec l'EDTA. Lors de l'ajout de la solution titrante d'EDTA, le NET est progressivement libéré jusqu'à l'équivalence où il est libre en solution.

Le NET joue le rôle *d'indicateur de fin de réaction*. Il est violet en présence d'ions Ca et Mg, et bleu dans l'eau distillée.

### 3. Théorie

#### 3.1. Introduction

La qualité de l'eau utilisée ne retient pas toujours l'attention, mis à part les cas extrêmes de pollution. Pourtant l'eau de source peut renfermer un grand nombre d'ions en concentrations importantes.

D'une manière générale, les corps dissous les plus gênants sont les hydrogénocarbonates de calcium et de magnésium ( $Ca^{2+}$ ,  $2HCO_3^-$ ) et ( $Mg^{2+}$ ,  $2HCO_3^-$ ). Ces deux corps sont solubles mais se décomposent en carbonates insolubles (précipités) dès que l'eau, contenant ces derniers, est chauffée.

### 3.2. Dureté d'une eau :

La dureté d'une eau représente la concentration en sels de calcium ou de magnésium dissous ; ces corps sont des hydrogénocarbonates ou des sulfates auxquels il faut ajouter parfois des chlorures. On distingue plusieurs duretés :

**Dureté temporaire** : elle est due aux hydrogénocarbonates de calcium et de magnésium.

**Dureté permanente** : elle est due aux sulfates de calcium et de magnésium, et parfois aux chlorures.

**Dureté totale** : elle est égale à la somme des deux précédentes.

$$\text{Dureté totale} = \text{Dureté permanente} + \text{Dureté temporaire}$$

$$\text{Dureté totale} = [n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+})]/L$$

*n* : nombre de mole

#### 3.2.1. Définition du degré hydrotimétrique:

**1 degré hydrotimétrique français** (1°TH) est égal à une concentration globale en ions calcium et magnésium de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. On l'exprime aussi souvent en masse de ces ions par litre d'eau ou en masse équivalente de carbonate de calcium par litre d'eau.

**Valeurs du TH** : les normes habituelles classent les eaux naturelles de la façon suivante :

- eau très douce :  $0 \leq \text{TH} \leq 5$
- eau douce :  $5 \leq \text{TH} \leq 15$
- eau demi-dure :  $15 \leq \text{TH} \leq 25$
- eau dure : au-delà de 25

Pour les eaux potables, il est souhaitable d'avoir  $\text{TH} \leq 15$ , l'idéal étant de 12 à 15.

#### 3.2.2. Détermination de la dureté totale

Pour doser l'ensemble des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , on utilise une réaction de complexation de ces ions par l'Acide Ethylène Diamine Tétracétique (EDTA). L'équivalence de ce dosage est marquée par le virage de couleur de la solution en présence d'un indicateur coloré le noir d'ériochrome T (NET).

**Remarque :**

- Pour éviter les problèmes de précipitation de ces ions on travaille à un  $\text{pH} = 10$  grâce à l'ajout dans la solution à doser d'une solution tampon ammoniacale.
- Pour mieux repérer le virage de couleur, on réalisera 2 solutions témoins, l'une qui aura la couleur de la solution avant l'équivalence et l'autre la couleur de la solution après l'équivalence.

- Cette dureté peut se mesurer rapidement avec des bandelettes test (voir kit pour analyse de l'eau d'un aquarium). On utilise alors une unité allemande, le °GH, telle que :



Les alcalinoterreux présents dans l'eau sont amenés à former un complexe du type chélate par le sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique à pH=10. La disparition des dernières traces d'éléments libres à doser est décelée par le virage de l'indicateur spécifique, doser avec EDTA jusqu'au virage de violet au bleu. En milieu convenablement tamponné pour empêcher la précipitation du magnésium, la méthode permet de doser la somme des ions calcium et magnésium.

#### 4. Etude expérimentale (d'après une méthode industrielle « ERPAC »)

##### 4.1. Préparations des solutions témoins

Dans un bécher, ajouter environ 50 mL d'eau, quelques mL de solution tampon, puis une pointe de spatule de NET. Dans un autre bécher, ajouter environ 10 mL de solution d'EDTA (à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ), quelques mL de solution tampon et une pointe de spatule de NET.

##### 4.2. Dosage de l'eau minérale

On préparera un erlenmeyer avec 50 mL d'eau minérale, quelques mL de solution tampon et une pointe de spatule de NET que l'on placera sur l'agitateur magnétique. On ajoutera progressivement la solution titrante en faisant attention de comparer la couleur de la solution avec celles des solutions témoins. On repérera ainsi l'équivalence du dosage.

##### 4.3. Dosage de l'eau du robinet

Même manipulation que précédemment, nous remplaçons l'eau minérale par l'eau du robinet qui n'a pas d'indications.

#### 5. Evaluation avec corrigé

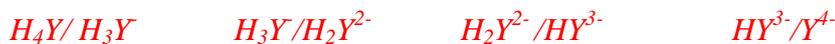
1) La solution d'EDTA à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  est préparée à partir d'un sel de masse molaire  $372 \text{ g.mol}^{-1}$ . Expliquer la préparation de 1 L de solution titrante.

$$C = 0,02 \text{ mol/L} \Rightarrow n = C V = 0,02 \times 1 = 0,02 \text{ mol}$$

$$n = m / M \Rightarrow m = n M = 0.02 \times 372 \Rightarrow m = 7.44 \text{ g}$$

- A l'aide d'une balance, peser dans un verre de montre 7.44 g de sel;
- Introduire la quantité à l'aide d'un entonnoir dans une fiole jaugée de 1L;
- Remplir la fiole jusqu'à la moitié avec de l'eau distillée et agiter jusqu'à la dissolution complète du sel ;
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge
- Fermer puis agiter

2) L'EDTA est un tétra acide faible, noté  $H_4Y$  : donner les différentes formes acidobasiques que l'on peut rencontrer.



3) On étudie l'eau minérale de Lalla Khedidja pour laquelle on lit sur l'étiquette : «  $Ca^{2+}$  : 53 mg/L et  $Mg^{2+}$  : 7 mg/L ». Si on en croit l'étiquette, quelle est la dureté de cette eau ? En déduire le degré hydrotimétrique et la qualité de cette eau minérale.

$$[Ca^{2+}] = 53 \cdot 10^{-3} / 40 = 1,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[Mg^{2+}] = 7 \cdot 10^{-3} / 24 = 0,291 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Dureté} = [n(Ca^{2+}) + n(Mg^{2+})] / L = 1,616 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$1^\circ TH = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$^\circ TH = ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) / 10^{-4} = 1,616 \cdot 10^{-3} / 10^{-4} = 16,16$$

L'eau est de qualité demi-dure, très proche de l'eau douce car pour une eau demi-dure :

$$15 \leq TH \leq 25$$

4) Estimer, grâce aux indications sur l'étiquette de la bouteille, le volume de solution titrante à verser lors du dosage de 50 mL d'eau minérale.

$$C_1 V_1 = C_2 V_{2eq} \Rightarrow V_{2eq} = C_1 V_1 / C_2 = 1,616 \cdot 10^{-3} \cdot 50 / 0.02 = 4.04 \text{ mL}$$

5) Donner la valeur du volume d'équivalence (moyenne des trois essais) pour doser l'eau minérale et calculer la concentration globale en ions  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  de cette eau. Quel est le pourcentage d'écart relatif ?

- l'eau minérale :  $V_{eq} = 3,9 \text{ mL}$

$$C_1 V_1 = C_2 V_{2eq} \Rightarrow C_1 = C_2 V_{2eq} / V_1 = 0,02 \cdot 3,9 / 50 = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$$

$$\text{L'écart relatif} = [|1,56 - 1,616| / 1,616] \cdot 100 = 3,46 \%$$

6) Donner la valeur du volume d'équivalence (moyenne des trois essais) pour doser l'eau du robinet et calculer la concentration globale en ions  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  de cette eau.

- Pour l'eau du robinet :  $V_{eq} = 10 \text{ mL}$

$$C_1V_1 = C_2V_{2eq} \Rightarrow C_1 = C_2V_{2eq} / V_1 = 0,02 \cdot 10 / 50 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

7) En déduire le degré hydrotimétrique et la qualité de l'eau du robinet.

$$^\circ \text{TH} = ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) / 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-3} / 10^{-4} = 40$$

L'eau est de qualité **dure** car le  $^\circ \text{TH}$  est au-delà de 25

8) Qu'est-ce qu'une solution tampon ?

*Une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu lors d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution.*

## TP. (07)

# Modèles moléculaires assistés par ordinateur



### 1. Objectif

Une molécule est constituée d'atomes liés entre eux.

Plus qu'un simple jeu, le modèle moléculaire porte bien son nom: il modélise les molécules à l'aide de boule (les atomes) et de bâtons (les liaisons).

Il permet de mieux visualiser des molécules, il permet aussi de pratiquer une démarche expérimentale pour :

- ✓ Connaître le nombre de liaisons formées par les atomes courants ;
- ✓ Représenter les formules développées et semi-développées correspondant à des modèles moléculaires ;
- ✓ Savoir qu'à une formule brute peuvent correspondre plusieurs formules semi-développées ;
- ✓ Repérer la présence d'un groupe caractéristique dans une formule développée.
- ✓ Utilisation du logiciel chemsk12 pour visualiser les molécules en 3D

Les *molécules sont des assemblages de plusieurs atomes* (par exemple deux dans le cas du dihydrogène, 21 pour l'aspirine ou plusieurs milliers ou dizaines de milliers pour l'ADN ou les polymères).

En chimie, on modélise cet assemblage par des *liaisons qui relient les atomes entre eux*.

### 2. Formule des molécules

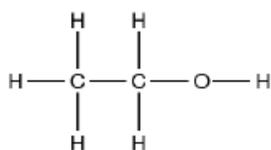
#### 2.1. Formule brute

La formule brute (ou formule chimique) d'une molécule est une indication du nombre et du type d'atomes qui la composent. *Par exemple*, la molécule d'eau ( $H_2O$ ) est constituée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène ; *l'éthanol* ( $C_2H_6O$ ) ; *le glucose* ( $C_6H_{12}O_6$ )...

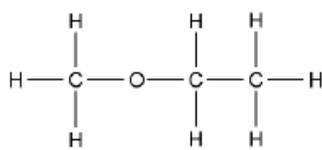
## 2.2. Formule développée

Pour préciser la structure d'une molécule, on la représente par une *formule développée*. Cette formule fait apparaître *tous les atomes et toutes les liaisons chimiques de la molécule*. Pour représenter une liaison chimique entre deux atomes, on trace un trait entre ces deux atomes.

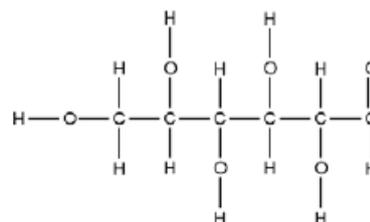
Par exemple, voici les formules développées de plusieurs molécules :



éthanol



méthoxyéthane



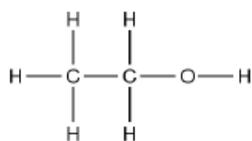
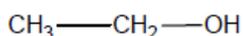
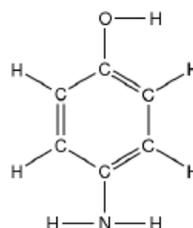
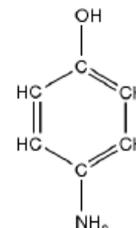
glucose

2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal

## 2.3. Formule semi-développée

En général, afin de simplifier l'écriture des formules développées, on ne représente pas les liaisons avec les atomes d'hydrogène, on indique simplement le nombre d'atomes d'hydrogène en indice à droite du symbole H. Cette notation est appelée la formule semi-développée.

Par exemple :

éthanol,  
formule développéeéthanol,  
semi-formule développéepara-aminophénol,  
formule développéepara-aminophénol,  
semi-formule développée

Dans les modèles moléculaires, les liaisons sont représentées par des bâtonnets et les atomes par des sphères de tailles et de couleurs différentes (C en noir, H en blanc, O en rouge, N en bleu...).

## 3. Représentation de Cram d'une molécule

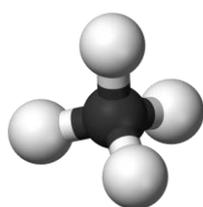
Pour rendre compte de la géométrie d'une molécule, les chimistes utilisent la représentation de Cram.

La représentation de Cram d'une molécule obéit aux règles suivantes :

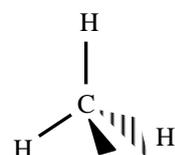
- ✓ Les liaisons situées dans le plan de la feuille sont dessinées en traits pleins : —

- ✓ Les liaisons situées en avant du plan de la feuille sont dessinées en traits épais : 
- ✓ Les liaisons en arrière du plan de la feuille sont dessinées en pointillés 

**Exemple :** Représentation de la molécule de méthane



Modèle 3D

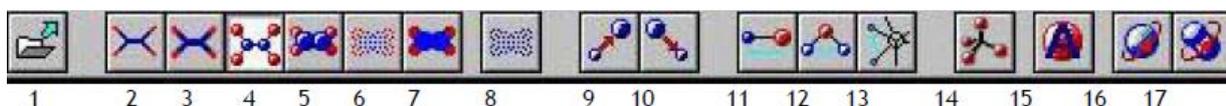


Représentation de Cram

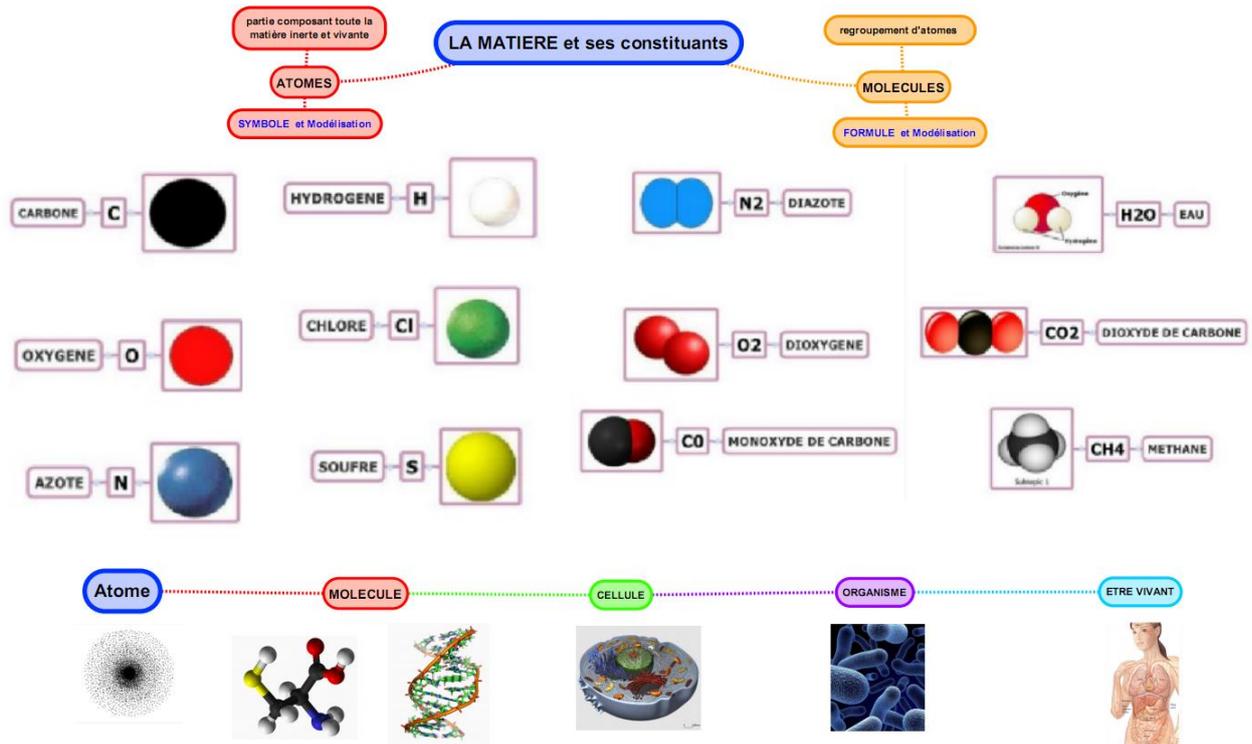
#### 4. Logiciel chemsk12

Un éditeur de molécules permet de construire des modèles moléculaires, de les visualiser en 3D, de les faire tourner pour mieux appréhender leur géométrie.

En utilisant le logiciel «*chemsk12*» on peut visualiser les modèles moléculaires des molécules du document.



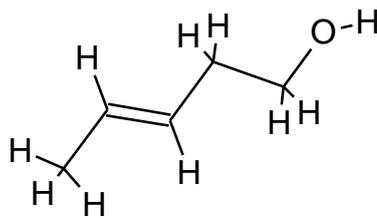
- ✓ L'icône 1 permet de charger des molécules au format \*.MOL. On utilisera ici le format \*.S3D accessible par le menu *FILE, OPEN*.
- ✓ Les icônes 2 à 8 sélectionnent le type de modèle choisi. Le modèle de l'icône 4 est recommandé. On peut augmenter ou réduire la taille des atomes sans changer la taille de la molécule avec les icônes 9 et 10.
- ✓ L'icône 11 permet de mesurer la distance entre deux atomes (cliquer successivement sur les deux atomes et lire la réponse dans la barre inférieure. Attention, dans le logiciel les longueurs sont données dans une vieille unité illégale : l'angstroem. Veiller à les convertir dans l'unité du système international appropriée. ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ).
- ✓ L'icône 12 permet de mesurer l'angle formé par trois atomes : cliquer successivement sur les trois atomes.
- ✓ L'icône 16 produit une rotation automatique. Sans cette option, on peut toujours faire tourner la molécule avec la souris.



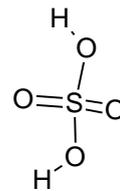
### 5. Evaluation avec corrigé

- a) Dessiner la molécule de pent-3-èn-ol et celle de l'acide sulfurique avec le logiciel chemsk12.

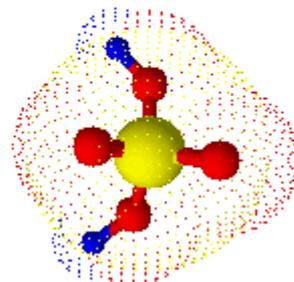
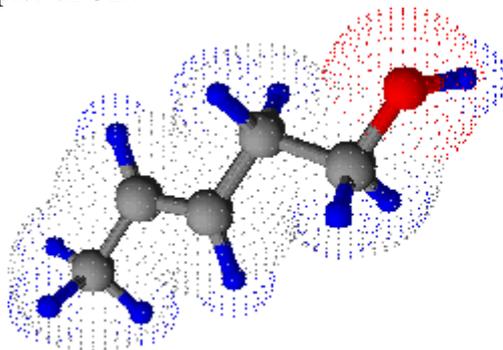
Pent-3-èn-ol



acide sulfurique



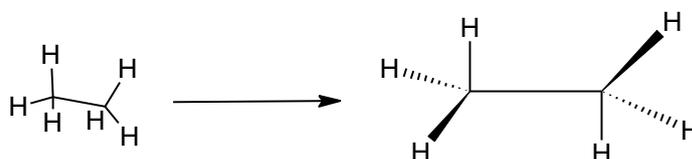
- b) Copier en 3D.



c) Mesurer les distances et les angles.

Alcool				Acide sulfurique			
Liaison	Distance Å	Angle	Degré °	Liaison	Distance Å	Angle	Degré °
O-C <sub>1</sub>	1,566	C <sub>1</sub> -O-H	119,981	S=O	1,258	O=S-O	109,103
O-H	1,116	O-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	109,429	S-O	1,450	S-O-H	120,001
C <sub>1</sub> -H	1,225	H-C <sub>1</sub> -H	109,527	H-O	0,884	O=S=O	109,481
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,478	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	119,949				
C <sub>3</sub> -H	1,226	H-C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	120,048				
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,688	H-C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	120,003				
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,665	H-C <sub>5</sub> -H	109,464				

d) Dessiner la molécule C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en utilisant la représentation de Cram.



## TP. (08)

### Gaz Parfait (H<sub>2</sub>) :

### Réaction entre le magnésium et l'acide chlorhydrique

#### 1. But

Calculer la quantité de matière du gaz hydrogène par la loi de gaz parfait

#### 2. Généralités

Un gaz parfait est un fluide idéal qui satisfait à l'équation d'état  $PV = nRT$ , ou encore c'est un gaz qui obéit rigoureusement aux trois lois. MARIOTTE, GAY .LUSSAC et CHARLES.

Dans ce chapitre, on désigne par  $V$  le volume d'une unité de masse (U.D.M) de gaz parfait et par  $V_m$  le volume molaire d'un gaz parfait avec :

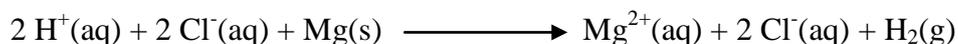
1 mole =  $6,023 \cdot 10^{23}$  Molécules =  $A$  (nombre d'Avogadro).

On considère une masse gazeuse occupant le volume  $V$  sous la pression  $P$  et la température  $T$ .

#### 3. Réaction

On réalise la réaction entre l'acide chlorhydrique et du magnésium solide.

L'équation de la réaction est :



Le but du TP est de mesurer *la quantité de matière* de dihydrogène H<sub>2</sub> formée par la réaction puis de comparer ce résultat à ce que l'on peut prévoir à partir de l'équation bilan.

#### 4. Etude préliminaire

##### 4.1. Prévisions de la quantité d'ions formés

On fera réagir un volume  $V_A = 50 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique de concentration :  $C_A = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  avec  $5,0 \text{ cm}$  de ruban de magnésium.

#### 4.1.1. Quantité de matières introduites

La masse molaire du magnésium est :  $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Découper un morceau du ruban de magnésium de 5,0 cm. Selon le fournisseur : 24 mètres du ruban correspondent à 25 g de Mg.

$$m_{\text{Mg}} = \dots\dots\dots$$

- Calculer la quantité de matière de magnésium introduite ( $n_i(\text{Mg})$ )
- En considérant que la quantité de matière d'acide chlorhydrique est égal à la quantité de matière d'ions hydrogène ( $\text{H}^+$ ), calculer la quantité de matière d'ions introduite ( $n_i(\text{H}^+)$ ).

#### 4.1.2. Prévision de la quantité de produits formés :

##### Tableau d'avancement :

L'avancement de la réaction est une grandeur notée  $x$ , exprimée en mol, qui permet de décrire l'évolution d'un système chimique en cours de transformation.

$x$  est une quantité de matière de réactif ayant réagi.

L'état final est atteint pour un avancement maximal noté  $x_{\text{max}}$ . On suppose dans cette étude que tout le magnésium va réagir (si ce n'est pas le cas, il faudra reprendre le raisonnement).

- Construire un tableau d'avancement de la réaction étudiée. Vous veillerez à utiliser le terme  $x_{\text{max}}$  dans la dernière ligne du tableau.

Equation de la réaction		$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{s}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$					
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
Etat Initial							
En cours de transformation							
Etat Final							

- Calculer la valeur de  $x_{\text{max}}$ .
- Calculer alors la quantité de matière de dihydrogène attendue en fin de réaction ( $n_{\text{théo}}^f(\text{H}_2)$ ).

## 4.2. Méthode utilisée pour connaître la quantité de matière de H<sub>2</sub> formé

Nous avons choisi de mesurer la quantité de dihydrogène formé car c'est la quantité la plus simple à mesurer parmi les produits.

Pour connaître la quantité de matière de dihydrogène en fin de réaction, quelle grandeur peut-on mesurer ?

## 5. Mise en œuvre de la manipulation

### 5.1. Matériel

- Erlenmeyer de 100 mL,
- Bouchon sur lequel est placé un tube à dégagement
- Eprouvette graduée de 100 mL
- Cristallisoir
- deux supports élévateurs
- deux potences et deux pinces
- Thermomètre

### 5.2. Modes opératoires

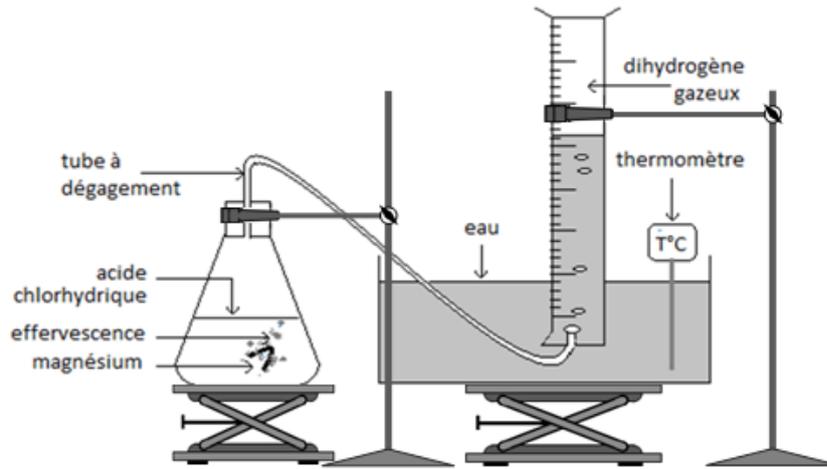
Vous disposez d'un erlenmeyer dans lequel vous introduirez les réactifs, cet erlenmeyer est muni d'un bouchon sur lequel est placé un tube à dégagement.

L'erlenmeyer est placé sur un support élévateur ; le cristallisoir l'est également afin de faciliter le positionnement du tube à dégagement dans l'éprouvette.

- Introduire dans l'erlenmeyer 50 mL d'acide chlorhydrique.
- Reprendre le morceau de 5cm du ruban de magnésium, le placer dans l'erlenmeyer et reboucher tout de suite.
- Maintenir le bouchon en place tout au long de la réaction.
- Une fois la réaction terminée, noter le volume de gaz présent dans l'éprouvette.

Le gaz résultant de la manipulation est alors envoyé dans l'éprouvette graduée remplie d'eau, retournée au-dessus du cristallisoir contenant de l'eau également (ou plus simplement on dit qu'on recueille le gaz par déplacement d'eau ; voir le schéma du Dispositif expérimental au-dessous).

Nous supposons que le gaz présent dans l'éprouvette est à la même température que l'eau du cristallisoir et à la pression atmosphérique lue sur le baromètre du laboratoire.



Dispositif expérimental

**6. Evaluation avec corrigé**

1. Calculer la masse de magnésium introduite  $m_{Mg}$ .

*24 mètre du ruban de Mg → 25 g de Mg*

*5cm = 0,05m du ruban de Mg →  $m_{Mg}$   $m_{Mg} = 0,052 g$*

2. Calculer la quantité de matière de magnésium introduite  $n_i(Mg)$

*La masse molaire du magnésium est :  $M_{Mg} = 24,3 g.mol^{-1}$*

*$n_i(Mg) = m_{Mg} / M_{Mg} = 2,14.10^{-3} mol$*

3. calculer la quantité de matière d'ions introduite  $n_i(H^+)$

*$n(H^+_{(aq)}) = C. V = 1,0 \times 50.10^{-3} = 50.10^{-3} mol = 0,05mol.$*

4. Remplir le tableau d'avancement de la réaction étudiée.

Equation de la réaction		$2 H^+(aq) + 2 Cl^-(aq) + Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq) + H_2(g)$					
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
Etat Initial	<i>0</i>	<i>0,05</i>	/	<i><math>2,14.10^{-3}</math></i>	<i>0</i>	/	<i>0</i>
En cours de transformation	<i>x</i>	<i><math>0,05-2x</math></i>	/	<i><math>2,14.10^{-3} - x</math></i>	<i>x</i>	/	<i>x</i>
Etat Final	<i><math>x_{max}</math></i>	<i><math>0,05-2x_{max}</math></i>	/	<i><math>2,14.10^{-3} - x_{max}</math></i>	<i><math>x_{max}</math></i>	/	<i><math>x_{max}</math></i>

b. Calculer la valeur de  $x_{\max}$  et déterminer le réactif limitant.

*On fait l'hypothèse que chaque réactif est limitant et on calcule  $x_{\max}$ , le réactif limitant est celui pour lequel  $x_{\max}$  est le plus petit, le premier atteint.*

*Si le magnésium Mg est limitant,  $n(\text{Mg})_f = 0 = 2,14 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$  ;  $x_{\max} = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$*

*Si l'ion H<sup>+</sup> est limitant,  $n(\text{H}^+)_f = 0 = 0,05 - 2x_{\max}$  ;  $x_{\max} = 0,05 / 2 = 0,025 \text{ mol}$*

*Le premier  $x_{\max}$  atteint est  $2,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ , le réactif limitant est donc le **magnésium**.*

c. Quelle est la quantité de matière de dihydrogène attendue en fin de réaction ( $n_{\text{théo.}}^f(\text{H}_2)$ ).

D'après le tableau  $n_{\text{théo.}}(\text{H}_2) = x_{\max} = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

e). Donner les résultats de vos différentes mesures.

- Le volume de gaz présent dans l'éprouvette (volume de dihydrogène dégagé)  
 $V(\text{H}_2) = 50 \text{ mL}$ .
- la pression du gaz dans l'éprouvette est la même que la pression atmosphérique lue sur un baromètre.  $P = 1013 \text{ hPa} = 1 \text{ atm}$
- La température est de :  $T = 20^\circ\text{C}$

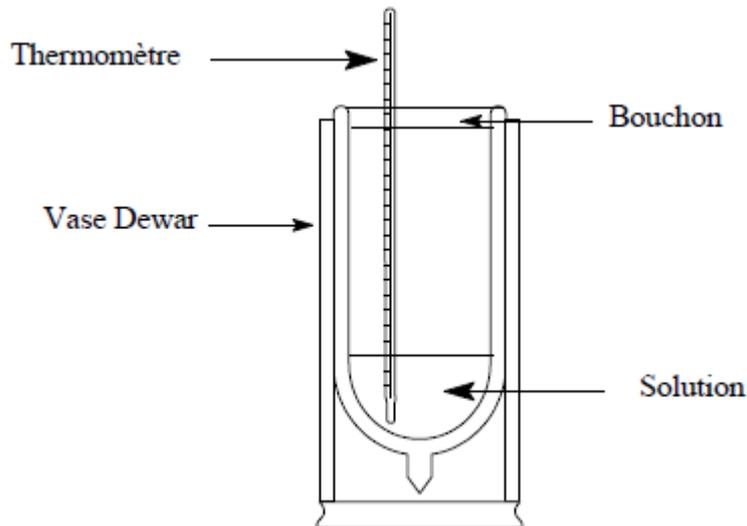
f). Déduire de vos différentes mesures la quantité de matière de dihydrogène que la réaction a formé ( $n_{\text{exp}}^f(\text{H}_2)$ ).

$PV = nRT$  donc  $n = PV / RT = (1 \times 50 \cdot 10^{-3}) / (0,082 \times 293) = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

d). Calculer l'écart relatif et commenter.

$L'écart\ relatif = [n_{\text{exp}}(\text{H}_2) - n_{\text{théo.}}(\text{H}_2)] / n_{\text{théo.}}(\text{H}_2) \times 100 = 2,75 \%$

*L'écart est très plausible. Nous pouvons dire aussi que H<sub>2</sub> se comporte bien comme un gaz parfait et la méthode utilisée pour déterminer sa quantité de matière est très fiable.*

**TP. (09)****Mesures Calorimétriques**

**1. But du TP :** Déterminations de chaleurs -Enthalpies et de capacités calorifiques :

Dans ce travail pratique on se propose de déterminer :

- ✓ La capacité calorifique d'un calorimètre  $C_{cal}$  et / ou valeur en eau du calorimètre " $\mu$ "
- ✓ La capacité thermique massique (chaleur massique) d'un solide.
- ✓ L'enthalpie de neutralisation de  $\text{NaOH(aq)}$  par  $\text{HCl(aq)}$

**2. Rappel théorique**

**2.1. Généralités :** Le calorimètre "comme une bouteille thermos" est un système thermodynamique isolé qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail, ni chaleur). Sa paroi est indéformable et adiabatique afin de diminuer les pertes thermiques.

Il existe plusieurs types de calorimètre suivant la nature des mesures que l'on effectue. On peut citer le calorimètre isotherme, le calorimètre adiabatique, le calorimètre différentiel...

Ils permettent notamment de caractériser les matériaux, les réactions chimiques.

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les capacités thermiques massiques des substances, les chaleurs de changement d'état et les chaleurs de réactions. Les principes qui régissent la calorimétrie reposent en fait sur le premier principe de la thermodynamique (principe de la conservation de l'énergie  $\Delta U = \text{Constante}$  pour tout système isolé). Au sein du calorimètre (Vase Dewar comme l'un des calorimètres le plus simple) il peut s'y dérouler des échanges thermiques. Le corps le plus chaud cède de la chaleur ( $Q_1$  comptée négative) et le corps le plus froid la reçoit ( $Q_2$  comptée positive) totalement en vertu du principe de l'égalité

des échanges de la chaleur. La température du corps chaud s'abaisse jusqu'à  $T_{eq}$  et la température du corps froid augmente jusqu'à cette température qui représente l'équilibre thermique. Ceci peut se traduire par la relation fondamentale :

$$\Sigma Q_i = 0 \text{ donc } Q_1 + Q_2 + Q_{cal} = 0 \quad (1)$$

## 2.2. Equation calorimétrique

**2.2.1.** Afin de Déterminer la capacité calorifique du calorimètre  $C_{cal}$  ou mesurer la valeur en eau ( $\mu$ ) du calorimètre, nous allons travailler au moyen d'un calorimètre n'échangeant ni énergie ni matière avec le milieu extérieur (système isolé).

En mélangeant de l'eau chaude à de l'eau froide, la quantité de chaleur ( $Q$ ) perdue par l'eau chaude a été entièrement transférée à l'eau froide contenue dans le calorimètre et aux parois du calorimètre lui-même. Alors :

$$\Sigma Q_i = 0 \text{ donc } Q_{ch} + Q_{fr} + Q_{cal} = 0$$

$$Q_{ch} = m_{ch} C_{eau} (T_{eq} - T_{ch})$$

$$Q_{fr} = m_{fr} C_{eau} (T_{eq} - T_{fr})$$

$$Q_{cal} = C_{cal} (T_{eq} - T_{ch}) \text{ ainsi}$$

$$C_{cal} = -[m_{ch} C_{eau} (T_{eq} - T_{ch}) + m_{fr} C_{eau} (T_{eq} - T_{fr})] / (T_{eq} - T_{ch}) \quad (2)$$

La quantité d'eau (de masse  $\mu$  et capacité calorifique massique  $C_e$ ), équivalente thermiquement au calorimètre et ses accessoires est :  $\mu = C_{cal} / C_e$  en (g).

**NB:**  $C_{eau} = 4,185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  (1 cal.  $\text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ) à température ambiante.

**2.2.2.** Afin de Déterminer la capacité calorifique d'un métal (solide), nous allons utiliser le même calorimètre qui contient une masse d'eau à la température  $T_1$ .

$$(C_{cal} + m_{eau} C_{eau}) (T_{eq} - T_1) + m_{métal} C_{métal} (T_{eq} - T_{métal}) = 0$$

$$C_{métal} = -[(C_{cal} + m_{eau} C_{eau}) (T_{eq} - T_1)] / m_{métal} (T_{eq} - T_{métal}) \quad (3)$$

L'inconnue  $C_{métal}$  (en  $\text{J} / \text{g} \cdot \text{K}$  ou en  $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) est la capacité thermique massique du solide.

**2.2.3.** Afin de Déterminer L'enthalpie de neutralisation de  $\text{NaOH}(\text{aq})$  par  $\text{HCl}(\text{aq})$  nous allons utiliser toujours le même calorimètre. **La chaleur dégagée par la réaction** de quantités bien déterminées de  $\text{NaOH}(\text{aq})$  et  $\text{HCl}(\text{aq})$  est obtenue au moyen de la formule :

$$Q_{neut} + Q_{HCl} + Q_{NaOH} + Q_{calorimètre} = 0$$

En supposant que la capacité calorifique d'une solution de  $\text{HCl}$  et celle d'une solution de  $\text{NaOH}$  soient égales à celle de l'eau, on peut écrire :

$$Q_{HCl} = m_{HCl} C_{eau} (T_{neut} - T_{HCl})$$

$$Q_{NaOH} = m_{NaOH} C_{eau} (T_{neut} - T_{NaOH})$$

$$Q_{cal} = C_{cal} (T_{neut} - T_{HCl})$$

Donc

$$Q_{\text{neut}} = - m_{\text{HCl}} C_{\text{eau}} (T_{\text{neut}} - T_{\text{HCl}}) - m_{\text{NaOH}} C_{\text{eau}} (T_{\text{neut}} - T_{\text{NaOH}}) - C_{\text{cal}} (T_{\text{neut}} - T_{\text{HCl}}) \quad (4)$$

### 3. Partie expérimentale

**3.1. Matériels utilisés :** Cristallisoir ; bec bunsen pour chauffer ; calorimètre, 02 thermomètres de précision, 02 fioles jaugées 100 mL ; cylindre métallique (cuivre, acier, Al, ou plomb...) d'une masse de 100 g, 02 éprouvettes graduées 100 mL, support burette, 02 Bechers (500 ml) ; spatule ; balance électrique ; Thermocouple ; solution de NaOH (1N) ; solution de HCl (1N)

#### 3.2. Mode opératoire

**3.2.1. Détermination de la capacité calorifique du calorimètre :** ou Mesure de la valeur en eau ( $\mu$ ) du calorimètre : Avant toute mesure, il est indispensable de connaître la capacité calorifique du calorimètre et de ses accessoires. On mesure cette capacité thermique  $C_{\text{cal}}$  dans des conditions aussi proches que possible de l'expérience en utilisant la méthode des mélanges avec de l'eau, comme suit :

Chauffer environ 500 mL d'eau dans un bécher à une température d'environ 60 °C. Peser le calorimètre vide ( $m_{\text{cal}}$ ) sur une balance analytique. Verser une quantité d'eau chaude suffisante pour remplir au tiers le calorimètre. Peser à nouveau le calorimètre pour déterminer la masse d'eau chaude introduite. Prendre la température  $T_{\text{ch}}$  de l'eau chaude en laissant se stabiliser la température à 3 reprises avec un intervalle de 30 secondes entre chaque mesure. Verser dans un bécher une masse d'eau froide (eau courante) proche de celle de l'eau chaude. Prendre la température  $T_{\text{fr}}$  de l'eau froide comme pour l'eau chaude. Verser rapidement l'eau froide dans le calorimètre et prendre la température  $T_{\text{eq}}$  du mélange comme pour l'eau chaude. Peser ensuite le calorimètre pour déterminer la masse exacte d'eau froide qui a été versée.

Réaliser cette expérience 3 fois de suite

#### 3.2.2. Détermination de la capacité thermique massique d'un métal

Verser 400 mL d'eau (400 g) à température ambiante dans le vase Dewar. Agiter et dès que la température se stabilise noter la température initiale du calorimètre et de son contenu  $T_i$ .

Mettre un morceau du métal de masse connue  $m_{\text{métal}}$  (cuivre, Al, ...) dans un bécher contenant d'eau bouillante, pendant 1 heure et noter sa température ( $T_{\text{métal}}$ ).

Introduire rapidement ce morceau de métal dans le calorimètre ; agiter, observer l'élévation de température de l'eau du calorimètre et noter la température d'équilibre  $T_{\text{eq}}$ .

### 3.2.3. Détermination de L'enthalpie de neutralisation NaOH(aq ) par HCl (aq)

Mettre environ 50 mL d'une solution de HCl (0,5M) dans un bécher et mesurer la température ( $T_{\text{HCl}}$ ). Verser cette solution dans le calorimètre. Peser le calorimètre pour déterminer la masse de HCl  $m_{\text{HCl}}$ . Mettre environ 50 mL d'une solution de NaOH (0,5M) dans un bécher et mesurer la température ( $T_{\text{NaOH}}$ ). Verser cette solution dans le calorimètre et mesurer la température du mélange ( $T_{\text{NaOH+HCl}} = T_{\text{éq}}$ ). Peser le calorimètre pour déterminer la masse  $m_{\text{NaOH}}$  de la solution de NaOH.

Données  $\Delta H_{\text{neut}} = - 57 \text{ K J.mol}^{-1}$

## 4. Evaluation avec corrigé

### 1) Détermination de la capacité calorifique du calorimètre «Ccal » :

a) Quelle est la différence entre la température et la chaleur ?

- *La température est une variable d'état, une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre.*
- *La chaleur est la quantité d'énergie thermique contenue dans un corps. La chaleur échangée (absorbée ou cédée) est due soit à une variation de température du corps (on parle ici de la chaleur "sensible") soit, à un changement d'état physique du corps (on parle alors de la chaleur "latente").*

b) Quelle quantité de chaleur faut-il apporter à un volume de 500 mL d'eau pour augmenter sa température de 3 °C ?

*$Q = m_{\text{eau}} \cdot C_{\text{eau}} \cdot \Delta T$  avec :  $\Delta T = 3 \text{ °C}$  ou  $3 \text{ K}$  (car c'est un écart de température :  $\Delta T = T_f - T_i$ )*

*AN :  $Q = 500 \times 4,185 \times 3 = 6277,5 \text{ J}$*

c) Compléter le tableau ci-dessous :

	<b>m</b> eau froide <b>m</b> <sub>1</sub> (g)	<b>m</b> eau chaude <b>m</b> <sub>2</sub> (g)	<b>T</b> eau froide <b>T</b> <sub>1</sub> (°C)	<b>T</b> eau chaude <b>T</b> <sub>2</sub> (°C)	<b>T</b> <sub>équilibre</sub> <b>T</b> <sub>eq</sub> = <b>T</b> <sub>f</sub> (°C)
1 <sup>ère</sup> expérience	50	50	16,1	78,6	43,5
2 <sup>ème</sup> expérience	50	50	17,6	75,9	42,6
3 <sup>ème</sup> expérience	50	50	16,85	77,25	43,05

d) Sachant que la transformation est adiabatique, calculer la capacité calorifique du calorimètre

$$\Sigma Q_i = 0 \text{ donc } Q_{ch} + Q_{fr} + Q_{cal} = 0$$

$$Q_{ch} = m_{ch} C_{\text{eau}} (T_{eq} - T_{ch})$$

$$Q_{fr} = m_{fr} C_{\text{eau}} (T_{eq} - T_{fr})$$

$$Q_{cal} = C_{cal} (T_{eq} - T_{ch}) \text{ ainsi}$$

$$C_{cal} = -[m_{ch} C_{eau} (T_{eq} - T_{ch}) + m_{fr} C_{eau} (T_{eq} - T_{fr})] / (T_{eq} - T_{ch})$$

A.N. pour les trois expériences

1 <sup>ère</sup> expérience	$C_{cal} = 46,97 \text{ J.K}^{-1}$
2 <sup>ème</sup> expérience	$C_{cal} = 54,66 \text{ J.K}^{-1}$
3 <sup>ème</sup> expérience	$C_{cal} = 48,95 \text{ J.K}^{-1}$

Etablir la valeur moyenne  $C_{Cal.moy} = 50,19 \text{ J.K}^{-1}$  (On utilisera cette valeur dans la suite du TP)

## 2) Détermination de la capacité thermique massique de l'aluminium

a) Compléter le tableau ci-dessous :

$m_{eau} = m_1$ (g)	$m_{m\acute{e}tal} = m_2$ (g)	$T_{eau} = T_1$ (°C)	$T_{m\acute{e}tal} = T_2$ (°C)	Téquilibre = $T_{eq}$ (°C)
400	122.6	20	80	24

b) soit l'équation calorimétrique :

$$C_{m\acute{e}tal} = -[(C_{cal} + m_{eau} C_{eau}) (T_{eq} - T_1)] / m_{m\acute{e}tal} (T_{eq} - T_{m\acute{e}tal}) \quad (3)$$

En déduire la capacité thermique massique  $C_{Al}$  du métal.

A.N.

$$C_{Al} = -[(50,19 + 400 \cdot 10^{-3} \cdot 4.185 \cdot 10^3) (297,15 - 293,15)] / 122,6 \cdot 10^{-3} (297,15 - 353,15)$$

$$C_{Al} = 1003,37 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

c) La valeur attendue (lue dans les tables thermodynamiques) est  $C_{Al} = 920 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Calculer l'écart relatif et identifier toutes les sources d'erreur lors de la détermination de  $C_{Al}$ .

$$L' \text{ écart relatif} = [|C_{Al \text{ exp}} - C_{Al \text{ table}}| / C_{Al \text{ table}}] \times 100 = (1003,37 - 920 / 920) \times 100 = 9 \%$$

Sources d'erreur :

- *Le calorimètre imparfait (enceinte pas tout à fait adiabatique);*
- *la précision des volumes d'eau prélevés à l'éprouvette graduée et donc la précision des masses correspondante;*
- *les échanges de chaleur entre l'aluminium et l'air ambiant : le temps pour transporter l'aluminium et le mettre dans le calorimètre (entraînant une perte de chaleur) ;*
- *la lecture de la température sur le thermomètre (stabilisation de la température) ;*
- *La pureté du métal ;*
- *Remarque : la mesure de la masse de l'aluminium avec la balance est assez précise.*

### 3. Détermination de L'enthalpie de neutralisation NaOH(aq) par HCl (aq)

a) Compléter le tableau ci-dessous :

masse solution acide = $m_1$ (g)	masse solution base = $m_2$ (g)	température de l'acide = $T_1$ (°C)	température de la base = $T_2$ (°C)	Téquilibre = $T_{eq}$ (°C)
51,8	52	20	20	26

b) Calculer l'enthalpie de neutralisation  $\Delta H_{neut}$  acide-base :

*Dans le cas de solutions diluées, on peut écrire :  $C_{acide} \approx C_{base} \approx C_{eau}$ :*

$$Q_{cal} = C_{cal} (T_{eq} - T_1) = 4,65 (26-20) = 27,9 \text{ cal}$$

$$Q_{acide} = m_1 (T_{eq} - T_1) = 51,8 (26-20) = 310,8 \text{ cal}$$

$$Q_{base} = m_2 (T_{eq} - T_2) = 52 (26-20) = 312 \text{ cal}$$

$$\sum Q_i = Q_{cal} + Q_{acide} + Q_{base} + Q_{neut} = 0$$

$$Q_{neut} = - ( Q_{cal} + Q_{acide} + Q_{base} ) = - ( 27,9 + 310,8 + 312 ) = - 650 \text{ cal}$$

$$\text{A pression constante, } \Delta H_{neut} = Q_{neut} = - 650 \text{ cal}$$

c) La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

$$\Delta H_{neut} < 0 \rightarrow \text{Réaction exothermique}$$

d) Déterminer l'enthalpie molaire  $\Delta H_n$  (en utilisant le réactif limitant).

$$\Delta H_n = (\Delta H_{neut}/n) \text{ J/mole avec } n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mole}$$

$$\Delta H_n = - 650 / 0,05 = - 13036 \text{ cal/mole} = - 54,5 \text{ KJ / mole,}$$

e) Comparer la valeur de  $\Delta H_{neutralisation}$  que vous avez mesuré avec celles de la littérature.

$$\text{Valeur théorique} = - 57 \text{ KJ.mole}^{-1}$$

*L'écart est plausible, compte tenu des nombreuses sources d'erreurs possibles.*

## TP. (10)

# Détermination de la chaleur latente de fusion de la glace « $L_f$ »

### 1. But

Déterminer la chaleur latente de fusion de la glace.

### 2. Généralités

Comme la glace, toute substance pure fond (c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide) à une température qui lui est propre : sa température de fusion, notée  $\theta_F$ . Nous avons vu qu'un apport de chaleur peut augmenter la température d'un corps. Cependant, si le corps se trouve à sa température de fusion, un apport de chaleur ne va plus augmenter sa température, mais toute la chaleur reçue sera utilisée pour changer le corps de l'état solide à l'état liquide.

La chaleur latente est la chaleur  $\delta Q$  échangée avec le milieu extérieur lors d'un **changement d'état** : solidification, fusion, évaporation... Elle est notée  $L$ .

Lorsqu'elle est exprimée pour 1 Kg de matière, c'est la **chaleur latente massique**, lorsqu'elle est pour 1 mole, c'est la **chaleur latente molaire**.

$$\Delta H = mL \text{ avec } L \text{ en J/kg}$$

$$\Delta H = nL \text{ avec } L \text{ en J/mol}$$

Pour qu'il y ait fusion de la glace, il faut qu'elle reçoive de la chaleur d'où le signe positif. La chaleur latente de la solidification a la même valeur numérique mais avec un signe négatif.

### 3. Matériel

Le matériel utilisé dans cette seconde partie :

- ✓ Une plaque chauffante ou bec bunsen
- ✓ Un bécher
- ✓ Un calorimètre.
- ✓ Des cubes de glace
- ✓ De l'eau
- ✓ Un thermomètre.
- ✓ Une balance.

#### 4. Modes opératoires

- ✓ Mesurer  $T_a$ , la température ambiante de la salle
- ✓ Déterminer  $m_{cal}$ , la masse du calorimètre vide.
- ✓ Remplir le calorimètre à moitié avec de l'eau à température supérieure à la température ambiante.
- ✓ Mesurer  $T_i$  la température initiale de l'eau.
- ✓ Déterminer la masse  $m_{cal+eau}$ , la masse du calorimètre rempli d'eau.
- ✓ Noter la température  $T_g$  de petits glaçons non mouillés (placés sur une éponge ou du papier absorbant) et les mettre un par un dans l'eau du calorimètre en agitant continuellement et en surveillant la température de l'eau.
- ✓ Quand la température de l'eau est inférieure, d'environ 15 °C, à la température ambiante, mesurer  $T_f$ , la température finale.
- ✓ Immédiatement après avoir mesuré la température finale, peser de nouveau le calorimètre pour déterminer le poids final ( $m_f$ ).
- ✓ Déterminer  $m_g$  la masse de la glace ainsi que  $m_{eau}$  la masse initiale de l'eau.
- ✓ Consigner vos mesures dans le tableau suivant :

Masse $m_{cal}$ (g)	Masse $m_{cal+eau}$ (g)	Masse $m_{eau}$ (g)	Masse $m_f$ (g)	Masse $m_g$ (g)	Température $T_g$ (K)	Température $T_i$ (K)	Température $T_f$ (K)

#### 5. Evaluation avec corrigé

1) Refaire la manipulation qui permet de déterminer  $C_{cal}$  (TP n° 9 première partie). Calculer

$C_{cal}$

$$C_{cal} = 44.91 \text{ JK}^{-1} \text{ (utiliser cette valeur dans la suite de ce TP)}$$

2) Compléter le tableau suivant :

Masse $m_{eau}$ (g)	Température $T_i$ (°C)	Masse $m_g$ (g)	Température de la glace $T_g$ (°C)	Température $T_f = T_{eq}$ (°C)
60	27,1	20,89	-8,7	3

3) Ecrire le bilan des énergies thermiques mises en jeu :

$$\sum Q_i = 0 \text{ donc } Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

$$Q_1 = m_{\text{glace}} \cdot C_{\text{glace}} (273 - T_{\text{glace}})$$

$$Q_2 = m_{\text{glace}} \cdot L$$

$$Q_3 = m_{\text{glace}} \cdot C_{\text{glace}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{glace}})$$

$$Q_4 = (m_{\text{eau}} \cdot C_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) (T_{\text{eq}} - T_i) \text{ ainsi}$$

$$m_{\text{glace}} \cdot C_{\text{glace}} (273 - T_{\text{glace}}) + m_{\text{glace}} \cdot L + m_{\text{glace}} \cdot C_{\text{glace}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{glace}}) + (m_{\text{eau}} \cdot C_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) (T_{\text{eq}} - T_i) = 0$$

4) déterminer la chaleur latente de fusion de la glace  $L_f$ .

$$L_f = -[m_{\text{glace}} \cdot C_{\text{glace}} (273 - T_{\text{glace}}) + m_{\text{glace}} \cdot C_{\text{glace}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{glace}}) + (m_{\text{eau}} \cdot C_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) (T_{\text{eq}} - T_i)] / m_{\text{glace}}$$

A.N.

$$L_f = 310,41 \text{ J/g} = 310,41 \text{ kJ/kg}$$

5) La chaleur latente de fusion de la glace est en réalité  $L_f = 334 \text{ kJ/kg}$

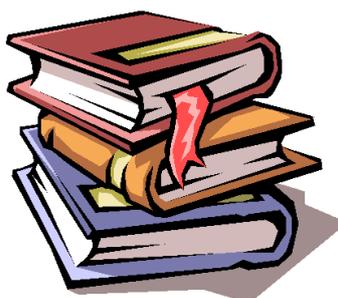
a) Quel est le pourcentage d'incertitude de votre résultat par rapport à la valeur théorique ?

$$L'écart \text{ relatif en } \% = (310,41 - 334 / 310,41) \cdot 100 = 7,5 \% \text{ environ}$$

*La valeur trouvée de la chaleur latente n'est pas très éloignée de celle fournie par la théorie.*

b) Expliquer la raison de cet écart.

*En plus des incertitudes de mesures, on peut penser que les parois du calorimètre utilisé ne sont pas tout à fait adiabatiques.*



1. Travaux pratiques de chimie : De l'expérience à l'interprétation de Thomas Barilero, Aurélie Deleuze, Matthieu Emond et Hélène Monin-Soyer. 2013.
2. Travaux pratiques de chimie générale minérale et organique. 25 thèmes, Edition revue et corrigée de François Souil. 2000.
3. Travaux pratiques de chimie tout prêts : Classes préparatoires PC / BCPST-Véto IUT / BTS / Licence de Thomas Barilero, Aurélie Deleuze, Matthieu Emond et Hélène Monin-Soyer. 2009.
4. M. Chavanne, A. Jullien, G.J. Beaudoin, E. Flamand, Chimie organique expérimentale, 2<sup>o</sup> ed, Belin. 1991.
5. [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) et [www.9pictos.com](http://www.9pictos.com) : Dossier web consacré au nouvel étiquetage de produits chimiques
6. [www.ineris.fr/ghs-info/](http://www.ineris.fr/ghs-info/) : Service national d'assistance réglementaire sur le règlement CLP.
7. [www.travailler-mieux.gouv.fr](http://www.travailler-mieux.gouv.fr) : Questions / Réponses sur le CLP / SGH
8. [http://ww3.ac-poitiers.fr/sc\\_phys/tourner/secondes/chimie/verrerie/verrerie.htm](http://ww3.ac-poitiers.fr/sc_phys/tourner/secondes/chimie/verrerie/verrerie.htm)
9. <http://www.ostralo.net/materieldelabo/pages/bouchons.htm>
10. <http://chimie.wifeo.com>
11. Travaux pratiques de chimie tout prêts. Thomas Barilero , Aurélie Deleuze , Matthieu Edmond. Editions Rue d'Ulm. 2009.
12. Mini Manuel de Chimie générale - Chimie des Solutions. Elisabeth Bardez. Dunod. 2008.
13. Techniques instrumentales d'analyse chimique. Francis Rouessac , Annick Rouessac. Dunod. 2011.