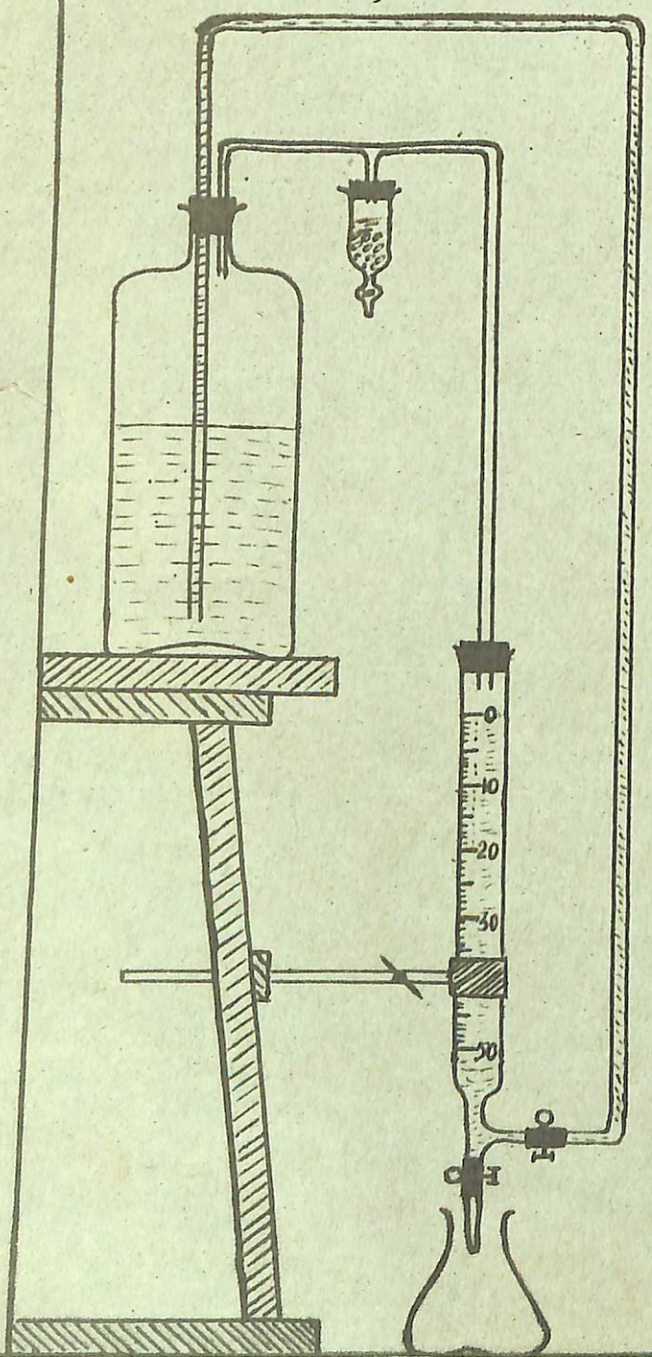
CENTRE AFRICAIN
DES HYDROCARBURES ET DU TEXTILE



CHIMIE ANALYTIQUE

ANALYSE QUANTITATIVE

BOUMERDES 1967

CENTRE AFRICAIN DES HYDROCARBURES ET DU TEXTILE

Travaux pratiques
de chimie analytique

ANALYSE QUANTITATIVE

A l'usage des étudiants de 2 ème
année du Technicum

BOUMERDES (Alger) 1967

-oooOOOooo-

SOMMAIRE

I.- GRAVIMETRIE

1.- Généralités..... 1 - 2

2.- Balance d'analyse. Technique de la pesé sur la balance analytique..... 2 - 5

3.- Opérations gravinétrique..... 5 - 9

4.- Calcul des résultats de dosages gravimètrique.... 9 - 10

5.- Travail pratique: dosage de fer dans une solution de chlorure de fer..... 10 - 12

6.- Travail pratique : dosage de baryum dans une solution de chlorure de baryum..... 13 - 15

II.- VOLUMETRIE.

1.- Classification des méthodes volumétrique..... 16

2.- Titrage..... 17-18

3.- Expression de la concentration employées en volumétrie..... 18-20

4.- Méthodes de calcul..... 20-23

5.- Méthode de neutralisation

a. Principe..... 23-24

b. Cas principaux de la méthode de neutralisation..... 25

c. Courbe de titrage..... 25-27

d. Indicateurs de la méthode de neutralisation.. 27

e. Application de la méthode de neutralisation.. 28-29

6.- Travaux pratiques méthodes de neutralisation

a. Préparation d'une solution 0,1N de HCl..... 30-35

b. Dosage $Na_2 CO_3$ dans la solution..... 35-38

c. Détermination de la quantité de $H_2 SO_4$ dans la solution..... 38-39

d. Dosage de NaOH et $Na_2 CO_3$ lorsqu'ils sont present simultanément dans la solution. 40-44

e. Dosage de l'ammoniac dans les sels ammoniacaux..... 45-47

f. Dosage d'un carbonate de sodium..... 48-50

7.- Oxydimètrie.
a. Principe des méthodes d'oxydo-réduction..... 51-55
b. Normalité des solutions. Equivalent-gramme..... 55-58
8.- Manganimètrie.
a. généralités..... 58-61
b. Solution titrée de K $_{n}$ O_4..... 61
9.- Travaux pratiques (dosage manganimétrique)
a) Préparation d'une solution de K.. $_{n}$ O_4..... 62
b) Dosage de la normalités d'une solution de K $_{n}$ O_4..... 63-65
c) Dosage de fer dans du sulfate de ferreux..... 65-66
10.- Iodométrie
a. généralités..... 67-70
b. Solution titrée de thiosulfate..... 70-71
11.- Travaux pratiques (iodométrie)
a) Préparation de la solution de thiosulfate de sodium..... 71-72
b) Dosage de normalité du Na_2 S_2O_3..... 72-74
c) Dosage de cuivre dans Cu SO_4..... 74-76
d) Dosage du chlore actif dans l'eau de javel..... 77-79
12.- Méthodes de précipitation
a) généralités..... 80-82
13.- Travaux pratiques
a) Dosage nereuronétrique des chlorures..... 83-86
14.- Complexonétrie.
a) généralités..... 87
b) Indicateurs..... 88
c) Solution titrée de complexon III..... 89
15.- Travaux pratique.....
a) Dosage complexonétrique de la Dureté total de l'eau..... 90
b) Dosage complexonétrique de Ca^{+2} et de g^{+2}.... 91-92
16.- Applications.

Introduction.

L'analyse quantitative consiste à déterminer la quantité (masse ou volume) de divers corps purs contenus dans un mélange.

L'analyse quantitative peut être divisée en deux parties :

1.- Gravimètrie : qui comporte la pesée d'un corps à analyser

2.- Volumètrie : qui consiste essentiellement à mesurer des volumes de solutions

Gravimètrie .

Généralités.

L'analyse gravimètrique (ou pondérale) consiste à isoler le corps à doser, soit à l'état pur, soit sous forme d'un composé de composition bien connue, et à peser ce corps ou ce composé défini, et à déduire la masse du corps étudié.

On utilise, en général, les même réactions d'ions qui sont utilisées dans l'analyse qualitative.

Ainsi, pour la détermination quantitative du chlore on fait précipiter celui-ci en faisant agir sur la solution l'ion-argent.

$$Cl^- + Ag^+ = \downarrow AgCl$$

Aprés avoir filtré et soigneusement lavé le précipité de AgCl, on le calcine avec précaution et on le pèse exactement. A'après le poids du précipité de AgCl et d'après sa formule on calcule la quantité du chlore.

Dans ce cas, le corps à doser est isolé par précipitation, sous forme d'un composé insoluble. C'est la méthode de précipitation qui est la plus importante en gravimètrie et la plus employée dans les laboratoires.

OBSERVATIONS GENERALES SUR LE FONCTIONNEMENT D'UN LABORATOIRE D'ANALYSE QUANTITATIVE.

Il est indispensable de travailler très attentivement au cours de chaque opération. Chacun des problèmes occupe deux ou trois leçons. Le résultat final dépend de toutes les déterminations précédentes.

Il convient de veiller soigneusement à ce que l'emplacement du travail soit toujours propre et sec. Sur la table il ne doit y avoir que le matériel indispensable pour réaliser les opérations en cours.

Les récipients nécessaires doivent être préparés à l'avance et soigneusement lavés.

Il n'est par permis, en aucun cas, de rédiger des notes de laboratoire sur des feuilles volantes ou sur des feuillets; il faut obligatoirement y consacrer un cahier de laboratoire. Il faut écrire tous les résultats immédiatement dans ce cahier en évitant récopiages en raison des erreurs qui peuvent se produire à ce moment là.

BALANCE D'ANALYSE.

La balance est l'appareil principal dont on se sert pour l'analyse quantitative (gravimétrie et volumétrie).

Les balances d'analyse utilisées pour l'analyse quantitative macroscopique permettent de peser des corps dont le poids ne dépasse pas 100 à 200 g, avec une précision de l'ordre de 0,0002 g - 0,0001 g, c'est-à-dire 0,2 mg - 0,1 mg.

Il existe plusieurs types de balances d'analyse et parmi eux par exemple, la balance analytique de 2 ème classe (marque AAB - 200) qui est utilisée dans nos laboratoires.

La particularité principale de cette balance consiste en ce qu'elle est munie d'amortisseurs à air (dempfers) qui arrêtent très vite les oscillations de l'aiguille de la balance. Elle est aussi dosée d'un dispositif automatique pour la pose de pesons et d'un dispositif spécial pour l'observation de la position de l'aiguille.

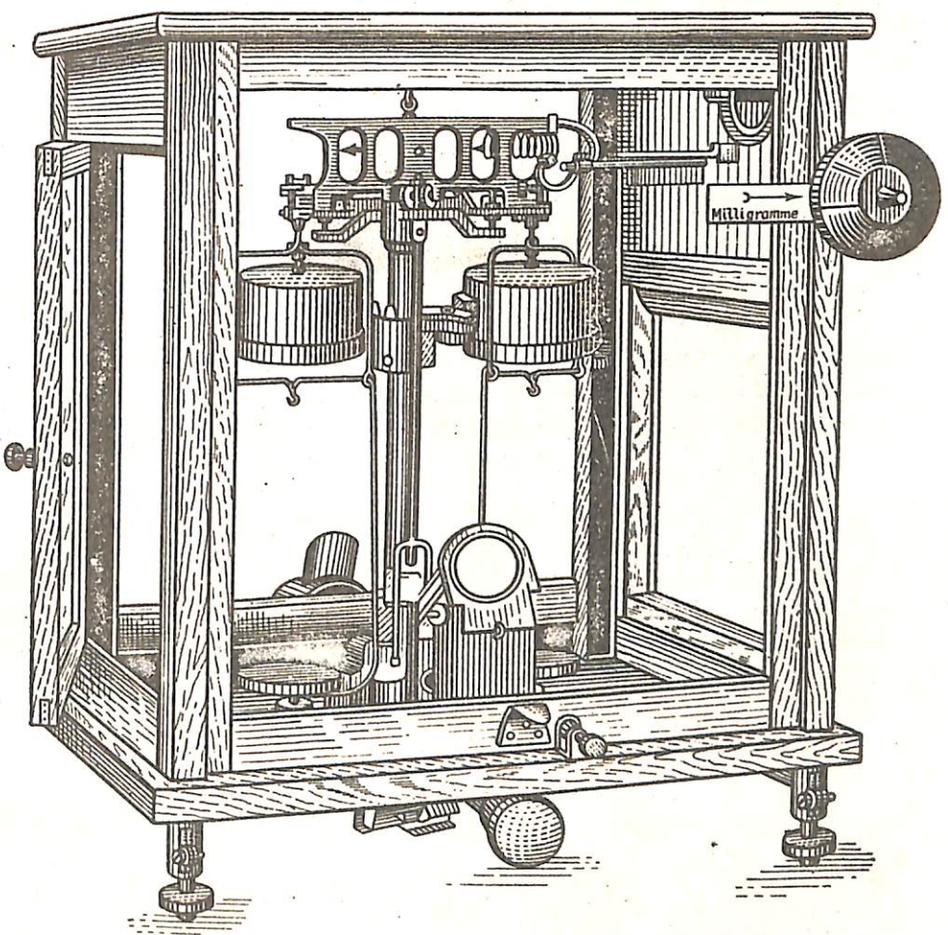


Fig. 10. Balance à amortisseurs ADV-200

A droite du fléau est fixée perpendiculairement à ce fléau une plaquette horizontale qui sert à suspendre de petits pesons d'un poids total de 10 à 990 g. Ces pesons ont la forme d'anneaux qui sont suspendus au dessus de la plaquette indiquée. A l'aide d'un système de leviers, ils sont accrochés à cette plaquette par la rotation d'une poignée à disque qui se trouve à l'extérieur sur le côté droit de l'armoire de la balance. Cette poignée a la forme de deux disques qui peuvent tourner et sur lesquels sont indiqués des chiffres. En tournant le disque extérieur, des pesons de 100, 200, 300.... 900 mg s'accrochent à la plaquette. De la même manière, en faisant tourner le disque intérieur, se suspendent sur la plaquette 10, 20, 30.... 90 mg Le poids total des pesons ainsi placés est spécifié à l'aide d'un indicateur fixe (qui a la forme d'une flèche) placés à côté des disques.

Les milligrammes et les dixièmes de milligrammes sont déterminés sur cette balance par l'importance de l'écart de l'aiguille. Cet écart est observé à l'aide d'un appareil appelé micromètre projeté, c-à-d à l'aide d'un dispositif optique muni d'un écran lumineux sur lequel apparaît une représentation agrandie d'une échelle microscopique fixée sur l'aiguille de la balance. Cet écran est éclairé par un projecteur installé sur la paroi arrière de l'armoire qui est automatiquement allumé quand on tourne le disque de blocage.

Chaque division de l'échelle, indiquée par un chiffre, correspond à 1 mg. Comme la distance entre deux divisions voisines est divisée en dix parties égales, dont chacune correspond à 0,1 mg alors l'indication du micromètre projeté donne les valeurs de milligrammes et leurs dixiémes de milligrammes, c - à - d le troisiéme et le quatriéme chiffres après la virgule du poids déterminé (troisième et le quatrième signe décimal).

TECHNIQUE DE LA PESEE SUR LA BALANCE A AMORTISSEURS.

1.- Régler la position du point zéro. Pour cela, tourner avec précaution le disque de blocage. Le zéro de l'échelle doit coïncider, exactement, avec le trait vertical de l'écran.

2.- Placer l'objet à peser sur le plateau de gauche et les pesons de grammes sur le plateau de droite. Faire la pesée à un gramme près.

3.- Faire la pesée aux dixièmes et aux centièmes de gramme près en utilisant le disque extérieur et le disque intérieur du dispositif automatique.

Il est indispensable de bloquer au préalable la balance à chaque rotation du disque.

4.- Bloquer la balance et effectuer une observation de la position du trait vertical sur l'échelle de l'écran.

5.- Après avoir terminé la pesée enlever de la balance l'objet à peser et les pesons de grammes. Pour enlever les petits pesons, faire coïncider l'indicateur fixe avec les divisions zéro de deux disques.

LES OPERATIONS GRAVIMETRIQUES.

Les opérations les plus importantes en analyse gravimétrique sont:

1.- Précipitation
2.- Séparation (filtration) du précipité
3.- Lavage du précipité
4.- Séchage du précipité
5.- Calcination du précipité
6.- Pesage du précipité

Précipitation.

Le précipité se forme grâce à son insolubilité, lors de l'addition d'un certain réactif à une solution de la substance à analyser.

La réaction chimique, qui se produit au cours de la précipitation, doit être bien déterminée, totale et pratiquement instantanée. Le choix de précipitant ajouté et sa quantité ont une grande importance pour la précipitation. Il est avantageux que précipitant soit un corps volatil; la partie non éliminée pendant le lavage de ce corps se volatilisera au cour de la calcination. Compte tenu de cela, l'ion Fe^{+++} est précipité par l'action du NH_4OH et non par celle de KOH ou de NaOH; Ag^{+} est précipité par l'action de HCl et non par action de NaCl etc..

Afin que la précipitation d'un ion quelconque puisse être pratiquement totale, il faut utiliser une quantité suffisante de précipitant. La quantité nécessaire peut être approximativement calculée d'après l'équation de la réaction.

Il est connu de la pratique que la quantité maximale d'un précipité cristale qui peut être dosée par la méthode gravimètrique est égale à 0,5 g. Dans le cas d'un précipité gélatineux : environ 0,1 - 0,3 g. D'après cela, on calcule l'échantillon du corps à doser et la quantité nécessaire du précipitant.

EXEMPLE 1 .

Quel est l'échantillon de $BaCl_2$ qu'il faut prendre pour le dosage du baryum dans une solution de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl + 2H_2O$$

molg de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ donne 1 molg de $BaSO_4$

244,3 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ donnent 233,4g de $BaSO_4$

X . . . . . 0,5g de $BaSO_4$

$$X = \frac{244{,}3 \cdot 0{,}5}{233{,}4} = \sim \underline{0{,}55 g} \text{ de } Ba\,Cl_2 \cdot 2H_2O$$

EXEMPLE 2:

Il faut déterminer la quantité de Ba^{++} dans le $BaCl_2$ par précipitation de l'ion Ba^{++} sous l'action de H_2SO_4 :

$$Ba\,Cl_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = \downarrow Ba\,SO_4 + 2\,HCl + 2H_2O$$

Si l'échantillon prélevé pour analyse de $BaCl_2$ est de 0,5000g, on peut écrire que:

1 molécule-gramme de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ se combinent à 1 mol.g. de H_2SO_4,

0,5 000 g " " " à xg "

Alors

244,5 g 98 g

0,5 g x

d'où

$$X = \frac{0{,}5 \cdot 98}{244{,}3} = \sim 0{,}2\ g$$

s'il s'agit de la solution de H_2SO_4 à 2 N :

98 g de H_2SO_4 pour 1000 ml de la solution

0,2 g " x ml " "

$$x = \frac{2{,}4 \cdot 1000}{98} = \sim 2{,}0 \text{ ml de } H_2SO_4$$

En général on utilise dans l'analyse gravimétrique un excès de précipitant dépassant la quantité nécessaire de 1,5 fois; c'est à dire qu'on prend 1,5 fois plus que ce qui a été calculé d'aprés l'équation de la réaction.

Le précipité doit être retenu en totalité par filtration: les grains doivent avoir dimensions suffisantes pour ne pas passer à travers le filtre. Pour obtenir les précipités necessaires, il est obligatoire d'avoir certaines conditions.

Il existe deux types de précipités : cristallins et gélatineux.

Les conditions de précipitation cristaline.

1.- Addition lente du précipité
2.- Il faut utiliser les solutions diluées des réactifs
3.- Il faut combiner les solutions chaudes des réactifs
4.- Il faut laisser le précipité au repos pendant quelques heures.

Les conditions de précipitation gélatineux.

1.- Addition lente du précipité
2.- Il faut utiliser les réactifs en solutions concentrées.
3.- Il faut combiner les solutions chaudes des réactifs
4.- Il faut effectuer la filtration le plus rapidement possible.

FILTRATION.

En analyse gravimétrique, on utilise pour filtration des filtres dits " sans cendres "; c'est à dire des filtres d'où l'on a éliminé la plus grande partie des corps minéraux par lavage à l'acide chlorhydrique et fluorhydrique. Après combustion, il laissent une quantité négligeable de cendres, dont le poids est indiqué sur l'enveloppe du paquet de filtres de ce type. En général, ce poids est tellement faible que l'on peut le négliger; si par contre il dépasse 0,0002 g, il faut le soustraire du poids du précipité.

Ces filtre sans cendres sont de différentes densités et fabriques en tenant compte des différentes dimensions des particules des précipités qu'il sont destinés à séparer.

Tous les paquets de ces filtres sont entourés (aux fins d'identification) par un ruban de papier de couleurs différentes. Pour la filtration de la majorité des précipités on peut choisir des filtres de densité moyenne (ruban blanc); pour la filtration des précipités à particules spécialement petites, tel que $BaSO_4$ ou CaC_2O_4, on utilise les filtres les plus denses (ruban bleu).

En procédant à la filtration il est nécessaire de placer correctement le filtre dans un entonnoir. Pour cela il faut plier le fitre en deux, puis encore une fois en deux, de sorte que les lignes de pliage soient perpendiculaires les unes aux autres. On place ensuite le filtre plié dans l'entonnoir et on le place de manière que le filtre soit étroitement en contact avec les parois de l'entonnoir (qui doivent être rigoureusement sèches). On remplit le filtre d'eau distillée et on le presse avec précaution contre l'entonnoir, en cherchant à éliminer les petites bulles d'air qui se forment entre l'entonnoir et le filtre.

On place l'entonnoir avec son filtre dans l'anneau d'un support, en plaçant sous l'entonnoir un verre propre; et on met à filtrer.

Si l'on veut retarder le plus longtemps possible le moment où pendant la filtration les pores du filtre seront encrassées par les particules du précipité, on doit préalablement décanter le liquide; pour cela on verce avec précaution le liquide sur le filtre en s'éfforçant de ne pas troubler le précipité. On verse le liquide le long d'un agitateur (une baguette de verre).

Il ne faut pas remplir le filtre de liquide jusqu'au bord. Le niveau du liquide ne doit pas dépasser 5 mm du bord de filtre.

La baguette de verre (agitateur) doit se trouver soit au-dessus du filtre, soit dans le verre. Il est évident qu'il ne faut pas la poser sur une table; car dans ce cas, on perdra les particules du précipité qui y restent collées.

On continue la filtration tant que l'on peut encore déverser du liquide provenant du précipité. Ensuite on passe au lavage du précipité.

LAVAGE DES PRECIPITES.

Le but du lavage est d'éliminer les impuretés adsorbées à la surface du précipité, ainsi que la solution qui imprégne ce précipité.

En général on procède au lavage d'abord par une décantation après quoi on lave le précipité déposé sur le filtre. Lors du lavage par voie de décantation on verse une certaine quantité de liquide de lavage dans le verre contenant le précipité; on mélange soigneusement et après avoir laissé se déposer les particules du précipité, on déverse le plus complètement possible le liquide le long d'une baguette en verre sur le filtre ; c'est seulement ensuite, que l'on verse dans le verre une nouvelle portion de liquide de lavage. On répète la décantation plusieurs fois; aprés quoi, on transfère "quantitativement" (c'est à dire intégralement, sans perte) le précipité sur le filtre. Pour cette raison, après avoir émulsionné dans le liquide de lavage une petite quantité du précipité, on déverse avec précaution la suspension obtenue sur le filtre, le long de la baguette. C'est là une phase extrêmement importante du travail : la perte d'une goutte de l'émulsion peut fausser complètement le resultat de l'analyse. En rinçant le verre avec de petites portions de liquide de lavage on s'efforce de transférer le plus complètement possible le précipité sur le filtre. A la fin de l'operation on enlève toutes les particules du précipité qui collent aux parois à l'aide d'un petit morceau de filtre sans cendre. En se servant d'un autre morceau de filtre on essuie la baguette et on place ces deux petits morceaus sur le filtre.

Aprés s'être convaincu qu'il ne reste plus de particules du précipité ni dans le verre ni sur le baguette on passe au lavage définitif du précipité sur le filtre; lavage répété plusieurs fois.

SECHAGE ET CALCINATION DES PRECIPITES.

On place l'entonnoir avec le filtre dans une étuve chauffée à l'électricité et on sèche le précipité pendant 20 à 30 min. A fin d'éviter la dispersion du précipité, il vaut mieux ne pas le sécher complètement mais rétirer le filtre de son entonnoir quand il est encore un peu humide. On extrait le filtre avec son précipité de l'entonnoir; on enroule les bords du filtre de manière que le précipité soit entouré de tous les côtés par du papier; on le place dans le creuset préalablement ramené à un poids constant. Ensuite le filtre est carbonisé sur un réchaud électrique et quand le filtre cesse de fumer, on le place dans l'étuve. (dans un four)

Le précipité est en général calciné à température relativement élevée (de l'ordre de 600° C).

En règle générale on reprend la calcination au bout d'un quart d'heure. On refroidit le creuset dans un dessicateur. La durée minimale du séjour dans le déssicateur, pour que le refroidissement soit suffisant, est de vingt minutes. Aprés refroidissement, on pèse le creuset avec le précipité. On répéte la calcination encore une fois. On doit obtenir le même résultat. Dans ce cas négatif on recommence la calcination jusqu'à l'obtention d'un résultat constant.

CALCUL DES RESULTATS DE DOSAGES GRAVIMETRIQUES.

On sait que ,pour déterminer la quantité des éléments à analyser, on précipite ces derniers sous forme de composés chimiquement équivalents.

Par exemple lorsqu'on détermine la quantité de Ba dans le chlorure de baryum, on ne pèse pas l'élément baryum, mais un composé de Ba - Ba SO_4.

Connaissant le poids précis du précipité Ba SO_4 on peut calculer la quantité de Ba de la manière suivante :

$$\frac{Mpes - Mdos.}{a - X} \quad \text{(proportion)}.$$

ou

Mpes - le poids moléculaire du précipité à peser

Mdos - le poids moléculaire (ou atomique) du corps (ou de l'élément) à doser

a - le poids trouvé lors de l'analyse du précipité à peser.

Exemple : pour trouver la quantité de Ba d'aprés le poids du précipité de $BaSO_4$ égal à 0,3515 g; on établit la proportion :

$Ba\ SO_4$ - Ba^{++}

233,4 g - 137,4 g

0,3515 g - X g

$$d'où\ X = \frac{0,3515 \times 137,4}{233,4} = 0,2069\ g$$

Le rapport $\frac{Mdos}{Mpes}$ est une valeur toujours constante pour toutes les analyses de même espèce. On appelle ce rapport $\frac{Mdos}{Mpes}$ le coefficient d'analyse ou le facteur de calcul. On le désigne par la lettre F.

Donc X = a. F.

TRAVAIL PRATIQUE N° 1 - DOSAGE DU FER DANS UNE SOLUTION DE CHLORURE DE FER.

PRINCIPE

L'addition d'ammoniaque à une solution de chlorure ferrique donne un précipité d'hydroxyde ferrique :

$$FeCl_3 + 3\ NH_4\ OH \rightarrow \downarrow Fe\ (OH)_3 + 3NH_4\ Cl$$

Ce précipité se transforme en oxyde ferrique anhydre par calcination.

$$2\ Fe\ (HO)_3 \xrightarrow{t^o} \downarrow Fe_2\ O_3 + 3\ H_2\ O$$

On pèse avec précision ce précipité et, ensuite, on calcule la quantité du fer.

L'hydroxyde ferrique obtenu est un précipité gélatineux qui fournit facilement des solutions colloïdales.

Par suite de la formation de ces solutions, l'hydroxyde ferrique ne peut pas être séparé de la solution par filtration.

Pour éviter ce phénomène, il faut produire la précipitation au chauffage. Mais les solutions des sels de fer trivalent s'hydrolysent fortement lors du chauffage. C'est pourquoi, il est nécessaire d'acidifier la solution donnée pour dissoudre le produit de l'hydrolyse.

Il vaut mieux faire précipiter l'hydroxyde ferrique à partir des solutions concentrées par une solution concentrée du précipitant. Dans ce cas, le précipité sera moins volumineux, il adsorbera moins les impuretés et il sera plus facile d'éliminer ces impuretés par lavage.

TECHNIQUE DU DOSAGE.

1.- Adidifier la solution à analyser par 3 à 5 ml d'acide nitrique à 2 N; chauffer avec précaution, sans laisser bouillir le liquide. Ajouter goutte à goutte une solution d'ammoniaque à 10 % dans la solution chaude jusqu'à ce qu'une odeur faible, mais précise apparaisse. Ensuite mélanger soigneusement le contenu du verre avec un agitateur et diluer dans environ 100 ml d'eau chaude distillée. Bien mélanger encore une fois le liquide, le laisser reposer pendant 5 minutes. Vérifier ensuite si la précipitation est complète en ajoutant avec précaution une ou deux gouttes d'hydroxyde d'ammonium. Si le depôt se forme, ajouter encore 5 gouttes d'ammoniaque, mélanger le contenu du verre et laisser le reposer encore une fois.

2.- Passer immédiatement à la filtration. Utiliser le filtre " sans cendres" de densité moyenne (ruban blanc). Effectuer la filtration par décantation.

3.- Après avoir déversé le liquide du précipité sur le filtre, verser une solution chaude de nitrate d'ammonium à 2% dans un verre (à peu près 30 ml chaque fois). Filtrer par décantation. Répéter cette opération trois fois.

4.- Transférer ensuita quantitativement le précipité sur le filtre. Laver le précipité sur le filtre 3 fois (avec $NH_4 NO_3$ à 2% chaude). Enlever les particules du précipité restées dans le verre et sur l'agitateur avec des petits morceaux de filtre sans cendres. Placer ces morceaux sur le filtre avec le précipité.

5.- Sécher le précipité avec un entonnoir dans l'étuve électrique pendant 20 - 30 minutes.

6.- Placer le filtre avec le précipité à l'état peu humide dans un creuset.

7.- Brûler le filtre sur le réchaud électrique.

8.- Calciner le précipité dans un four jusqu'au poids constant.

RESULTATS DU DOSAGE ET CALCUL, (exemple numerique)

Réactions générales.

1. $Fe\ Cl_3 + 3NH_4\ OH \rightarrow \downarrow Fe\ (HO)_3 + 3\ NH_4\ Cl$

2. $2\ Fe\ (HO)_3 \xrightarrow{t^\circ} \downarrow Fe_2\ O_3 + 3\ H_2\ O$

I.- Poids du creuset vide :

1- ère pesée.....	19,3758 g
2- ème pesée	19,3749 g
3- ème pesée.....	19,3748 g

II.- Poids du creuset avec le précipité $Fe_2\ O_3$:

1-ère pesée.....	19,5831 g
2- ème pesée.....	19,5810 g
3- ème pesée.....	19,5810 g

III.- Poids du précipité $Fe_2\ O_3$:

	19,5810 g
	19,3749 g
	0,2061 g

IV.- Quantité du fer :

$M_{Fe_2\ O_3}$ g — $2\ A_{Fe}$ g

0,2061 g — X

$$X = \frac{0,2061 \times 2.55,85}{159,7} = 0,2061 \times 0,6994 = 0,1442 \text{ g}$$

TRAVAIL PRATIQUE N° 2. DOSAGE DU BARYUM DANS UNE SOLUTION DU CHLORURE DE BARYUM.

PRINCIPE.

L'ion baryum forme une série de sels peu solubles; par exemple $BaCO_3$; $Ba\ CrO_4$; $Ba\ C_2O_4$; $Ba\ SO_4$ etc. Le moins soluble de ces sels est le sulfate de baryum. La composition de $Ba\ SO_4$ ne varie pas pendant la calcination; elle correspond strictement à la formule. Le sulfate de baryum est tout à fait stable du point de vue chimique. On précipite l'ion baryum par l'action de l'acide sulfurique et non pas par l'action de ses sels. La réaction se produit d'après l'équation :

$$BaCl_2 + H_2\ SO_4 = Ba\ SO_4 + 2HCl$$

Mais le précipité de $Ba\ SO_4$ peut former des cristaux très petits, qui passent parfois à travers le filtre pendant la filtration. Pour obtenir des cristaux plus grands, il faut créer des conditions correspondant à la précipitation.

1.- La plus importante de ces conditions est l'addition lente de l'acide sulfurique.

2.- La précipitation doit être faite à partir d'une solution diluée en ajoutant un précipitant également dilué.

3.- La précipitation doit être faite à partir d'une solution chaude en faisant agir une solution également chaude du précipitant.

4.- Il est nécessaire de laisser le précipité au repos pendant quelques heures.

TECHNIQUE DU DOSAGE.

1.- Ajouter à la solution donnée 3 à 5 ml d'acide chlorydrique à 2 N. Chauffer cette solution sur un réchaud presque jusqu'à ébullition (ne laisser pas bouillir; car la vapeur peut entraîner des gouttes de liquide provenant du verre). Parallèlement à cette opération, verser dans un autre verre 5 ml d'acide sulfurique à 2 N et 30 ml d'eau distillée; Chauffer ce mélange jusqu'à ébullition (ne pas laisser bouillir).

2.- Ensuite ajouter goutte à goutte la solution chaude de $H_2 SO_4$ à la solution chaude de $Ba Cl_2$ en mélangant sans cesse à l'aidé d'un agitateur.
Efforcer de ne pas toucher avec cet agitateur le fond et les parois du verre; car le précipité collerait fortement au verre. L'agitateur doit toujours être dans un verre. Au fur et à mesure de la précipitation on peut augmenter peu à peu la vitesse d'addition de l'acide sulfurique.

Quand presque tout l'acide (à l'exception de quelques gouttes) sera ajouté; fermer le verre avec un morceau de papier(pour protéger de la poussière) sans retirer l'agitateur du verre.

Dès que le sulfate de baryum sera déposé au fond du verre, vérifier si le baryum est complétement précipité. Pour cela verser doucement le long de la paroi du verre des gouttes restantes d'acide sulfurique et observer s'il n'apparaît pas un trouble.

3.- Laisser reposer le précipité dans un verre jusqu'à la prochaine fois

4.- Filtrer le précipité par décantation. Utiliser le filtre sans cendres le plus dense (ruban bleu). Verser le liquide sur le filtre le long d'un agitateur.

5.- Laver le précipité par décantation 3 fois avec la solution suivante : 5 ml de HCl à 2 N dans 100 ml d'eau distillée froide. Verser chaque fois dans un verre à peu prés 30 ml de ce liquide.

6.- Quand la dernière décantation est terminée; transférer quantitativement le précipité sur le filtre. Laver le précipité encore 3 ou 4 fois avec de l'eau distillée froide.

7.- Sécher et calciner le précipité comme d'habitude.

RESULTATS DU DOSAGE ET CALCUL. (exemple numerique).

La réaction générale :

$$Ba Cl_2 + H_2 SO_4 = Ba SO_4 + 2H Cl$$

I.- Poids du creuset vide :

1- ère pesée	20,3148 g
2- ème pesée.....	20,3146 g

II.- Poids du creuset avec le précipité $Ba SO_4$

1- ère pesée.....	20,7568 g
2 - ème pesée.....	20,7550 g
3- ème pesée.....	20,7550 g

III.- Poids du précipité $Ba\ SO_4$:

$$\begin{array}{r} -\ 20{,}7550\ g \\ -\ 20{,}3146\ g \\ \hline 0{,}\ 4404\ g \end{array}$$

IV.- Quantité du baryum :

$M_{Ba\ SO_4}$ g ——— A_{Ba} g

0,4404 g ----- X

$$X = \frac{0{,}4404 \cdot 137{,}4}{233{,}4} = 0{,}4404 \cdot 0{,}5885 = \underline{\underline{0{,}2592}}\ g$$

VOLUMETRIE

On appelle Volumétrie une méthode d'analyse quantitative qui consiste en la mesure précise des volumes de solutions de substances réagissant entièrement entre elles.

D'après les types des réactions utilisées pour l'analyse on peut distinguer plusieurs méthodes de volumétrie :

1. Méthode de neutralisation (acidimétrie et alcalimétrie) -

basée sur l'utilisation des réactions de neutralisation.

2. Oxydimétrie -

basée sur l'utilisation des réactions d'oxydo-réduction.

3. Volumétrie de précipitation -

basée sur les réactions de précipitation.

4. Compléximétrie -

fondée sur les réactions de formation des complexes.

Chacune de ces quatre méthodes est subdivisée en plusieurs groupes.

Par exemple : l'oxydimétrie est subdivisée en permanganatométrie, iodométrie, bromatométrie etc ...

Les réactions employées en volumétrie doivent satisfaire aux conditions suivantes :

1. la réaction doit être pratiquement irréversible.

2. Le point d'équivalence (le moment de la fin de la réaction) doit être déterminé facilement.

3. La réaction doit être rapide.

4. Les variations des caractéristiques du milieu extérieur (t, p etc) doivent être sans influence sur le déroulement des réactions.

La volumétrie est basée sur la méthode du titrage.

TITRAGE.

C'est une méthode de détermination quantitative qui consiste à ajouter goutte à goutte la solution de concentration connue, en quantité équivalente, à la solution de la substance à analyser.

Au cours du titrage c'est la burette qui contient la solution de concentration connue et la solution à analyser se trouve dans une fiole placée au-dessous de la burette (fig.1).

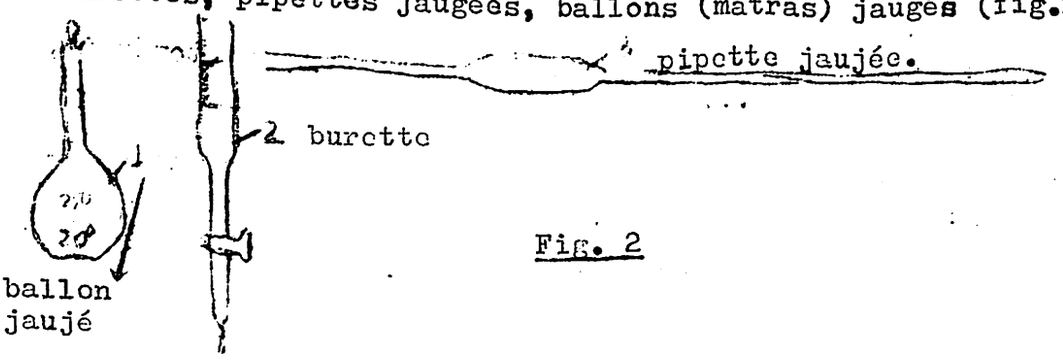
Fig.1

1 burette

2 fiole conique (fiole de titrage).

On continue le titrage jusqu'à la fin de la réaction fixée par l'indicateur coloré ou par d'autres méthodes.

On fait des mesures précises des volumes des solutions au moyen de burettes, pipettes jaugées, ballons (matras) jaugés (fig.2).



pipette jaugée.

2 burette

ballon jaugé

Fig. 2

La burette est graduée en millilitres (divisions marquées par les chiffres) et en fractions de millilitres - 0,1 ml ou 0,2 ml.
Si la solution (contenue par la burette) est transparente on prend le résultat d'après la position de la partie intérieure du ménisque (fig.3)

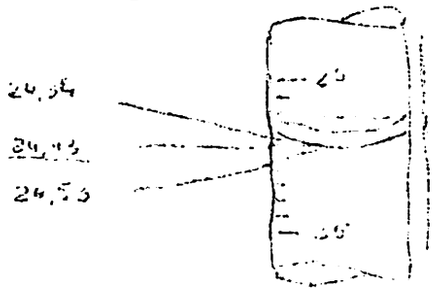


Fig.3

Si la solution est opaque on mesure le volume d'après la position de la partie supérieure du ménisque (fig.4).

Fig.4

D'après les fig. 3 et 4 on voit que, dans le cas où la partie supérieure (ou inférieure) du ménisque se trouve entre deux plus petites divisions de l'échelle, on peut apprécier approximativement le volume à 0,01 ml près. (par exp. fig 3 - 24,47 ml ; fig.4 - 20,67 ml).

EXPRESSIONS DE LA CONCENTRATION EMPLOYÉES EN VOLUMETRIE.

En volumétrie (comme d'ailleurs en chimie analytique), on exprime la concentration d'une solution par sa normalité (N) et par son titre (T).

Les notions de normalité et de titre ont été établies en analyse qualitative.

Solution titrée et solution étalon.

Les solutions, dont les caractéristiques (T et N) sont connues sont appelées solutions titrées.

On prépare les solutions titrées au moyen de deux méthodes :

1. D'après l'échantillon précis de la substance chimiquement pure

$$T = \frac{a}{v}$$

où

a - l'échantillon précis de la substance en gr

v - le volume de solution en ml

d'où

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$$

où

E - équivalent gramme de substance.

2. Quand une substance ne peut pas être exprimée par la formule chimique exacte, on prépare la solution titrée d'après l'échantillon calculé approximativement. Dans ce cas, on détermine T et N précis à l'aide de la solution étalon. On appelle solutions étalons des solutions qu'on emploie pour déterminer T et N des autres solutions.

On prépare les solutions étalons d'après les échantillons exacts de substances chimiquement pures. On calcule leurs T et N au moyen des méthodes décrites ci-dessus (point 1).

Exemple : L'acide sulfurique technique ne peut pas être exprimé seulement par la formule H_2SO_4, parce que cet acide contient beaucoup d'impuretés.

C'est pourquoi, pour obtenir 1 l de solution de H_2SO_4 à peu près 0,1 N on emploie la méthode de calcul suivante :

On peut préparer 1 l de solution à 0,1 N d'acide sulfurique à partir de $(E_{H_2SO_4} \cdot 0,1)$ g de H_2SO_4 pur.

La masse de l'acide sulfurique initial technique peut être déterminée d'après la formule :

$$m = \frac{E_{H_2SO_4} \cdot 0{,}1 \cdot 100}{C_{H_2SO_4}}$$

où

$E_{H_2SO_4}$ - équivalent - gr de H_2SO_4

$C_{H_2SO_4}$ - concentration de H_2SO_4 en %.

Comme l'acide sulfurique est un liquide il faut déterminer le volume V qui correspond à la masse m de l'acide de densité d, c'est-à-dire $V = \frac{m}{d}$.

On obtient 1 l de solution de H_2SO_4 à 0,1 N à peu près en ajoutant, de l'eau distillée à ce volume calculé jusqu'à un litre. On établit la normalité précise de la solution obtenue à l'aide de la solution étalon. Les calculs de la normalité précise sont présentés ci-dessous.

METHODES DE CALCUL EN VOLUMETRIE.

En volumétrie tous les calculs sont basés sur la loi d'équivalence. D'après les résultats du titrage on peut calculer :

1) La concentration de la solution (T et N),

2) La quantité de substance à doser.

Calcul de la concentration de la solution à titrer.

Habituellement on détermine pratiquement les caractéristiques de la solution à titrer, c'est-à-dire sa normalité (N) et son titre (T). On calcule T et N d'une solution à titrer à l'aide des deux méthodes suivantes :

1. D'après la normalité de la solution étalon.

On se sert de la règle suivante :

$$N_1 \cdot V_1 = V_2 \cdot N_2 = \text{const.}$$

$$N_e \cdot V_e = V_x \cdot N_x$$

où

N_e et V_e

sont la normalité et le volume de la solution étalon.

$$N_x = \frac{N_e \cdot V_e}{V_x}$$

V_x et N_x -

ceux de la solution à titrer ;

$$T_x = \frac{N_x \cdot E_x}{1000}$$

T_x et E_x -

le titre et l'équi-gr de la solution à titrer.

2. <u>D'après le titre de la solution étalon.</u>

$$E_e - E_x$$

$$T_e \cdot V_e - T_x \cdot V_x$$

$$T_x = \frac{T_e \cdot V_e \cdot E_x}{E_e \cdot V_x}$$

$$N_x = \frac{T_x \cdot 1000}{E_x}$$

<u>Calcul de la quantité de substance à doser.</u>

On calcule la quantité de substance à doser à l'aide de deux méthodes :

1) D'après la normalité de la solution étalon :

$$g = \frac{N_e \cdot V_e \cdot E_x}{1000}$$

comme

$$\frac{N_e \cdot V_e}{1000} = \frac{E_e}{E_x}$$

où

N_e et V_e -

la normalité et le volume de la solution étalon

E_x - l'équiv-gr de la substance à doser.

Exemple :

Pour le titrage de la solution de Na_2CO_3, on a utilisé 25 ml de HCl à N = 0,1060. Calculer la quantité de Na_2CO_3 contenue dans la solution donnée.

$$g_{Na_2CO_3} = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot E_{Na_2CO_3}}{1000} =$$

$$= \frac{25.0,1060 \cdot 53}{1000} = 0,01440 \text{ g}$$

2. D'après le titre ou la normalité de la solution de la substance à doser

$$g_x = T_x \cdot V_x$$

$$g_x = \frac{N_x \cdot E_x \cdot V_x}{1000}$$

où

T_x et N_x sont les caractéristiques de la solution de substance à doser.

On les détermine de même façon que T_x et N_x au point 1.

Exemple : Déterminer la quantité de H_2SO_4 (en gr.) contenue dans 250 ml de solution, on a utilisé 20 ml de solution de NaOH à N = 0,1000 et à T = 0,0040.

a) $V_{H_2SO_4} \cdot N_{H_2SO_4} = V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}$

$$N_{H_2SO_4} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{V_{H_2SO_4}}$$

$$T_{H_2SO_4} = \frac{N_{H_2SO_4} \cdot E_{H_2SO_4}}{1000}$$

$$g_{H_2SO_4} = T_{H_2SO_4} \cdot V \text{ ballon jaugé}$$

$$g_{H_2SO_4} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot E_{H_2SO_4} \cdot V_{b.j.}}{V_{H_2SO_4} \cdot 1000} =$$

$$= \frac{20.0,1000.49.250}{25.1000} = 1 \text{ g}$$

b) $E_{NaOH} = E_{H_2SO_4}$

$$T_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = T_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}$$

$$T_{H_2SO_4} = \frac{T_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot E_{H_2SO_4}}{E_{NaOH} \cdot V_{H_2SO_4}}$$

$$g_{H_2SO_4} = T_{H_2SO_4} \cdot V \text{ ballon jaugé}$$

$$g_{H_2SO_4} = \frac{T_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot E_{H_2SO_4} \cdot V_{bj}}{E_{NaOH} \cdot V_{H_2SO_4}} =$$

$$= \frac{0,0040 \cdot 20 \cdot 49 \cdot 250}{40 \cdot 25} = 1 \text{ g}$$

METHODE DE NEUTRALISATION.

On appelle méthode de neutralisation une méthode volumétrique basée sur l'emploi des réactions entre les ions H^+ et OH^-.

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

La règle du produit ionique de l'eau est la base théorique de la méthode de neutralisation.

Cette règle a été considérée dans le cours de l'analyse qualitative, rappelons-la : bien que l'eau soit un électrolyte faible, elle se dissocie en ions H^+ et OH^-

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Le produit de la concentration des ions d'hydrogène $[H^+]$ multiplié par la concentration des ions d'hydroxyle $[OH^-]$ est constant pour la température donnée :

On a trouvé ce que ce produit est égal à 10^{-14} ($t° = 20 - 25°$)

$$[H^+] \cdot [OH^-] = \text{const} = KW$$

$$KW = 10^{-14}$$

Le produit ionique de l'eau reste invariable pour toutes les solutions acqueuses.

On sait que l'acidité et l'alcalinité d'une solution sont caractérisées par la concentration des ions H^+ et OH^-.

D'après la valeur de la concentration de H^+ et OH^- on peut juger de l'acidité et l'alcalinité d'une solution.

En cas d'une solution neutre ou d'eau pure $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{KW} = 10^{-7}$ $\longrightarrow$ $pH = 7$

Dans la solution aqueuse acide

$$[H^+] > [OH^-] > 10^{-7} \longrightarrow pH < 7$$

et dans la solution aqueuse alcaline

$$[H^+] < [OH^-] < 10^{-7} \longrightarrow pH > 7$$

Il est plus commode d'utiliser, au lieu de la concentration des ions H^+ et OH^- son cologarithme, appelé indice d'hydrogène et désigné par pH

$$pH = -\log [H^+],$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

et

$$pH + pOH = 14$$

C'est-à-dire on peut employer pH et pOH pour caractériser l'acidité ou l'alcalinité d'une solution.

Cela peut être présenté par le schéma :

acide $\longleftarrow$ neutre $\longrightarrow$ alcaline

pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

acidité milieu de la solution alcalinité

On voit d'après le schéma, que l'acidité d'une solution croît lorsque, le pH décroît, alors l'alcalinité croît quand le pH augmente.

LES CAS PRINCIPAUX DE LA METHODE DE NEUTRALISATION.

1. Titrage de la solution d'un acide fort au moyen de la solution d'une base forte.

$$HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl$$

2. Titrage de la solution d'un acide faible par la solution d'une base forte.

$$CH_3\,COOH + NaOH \longrightarrow H_2O + CH_3\,COONa$$

3. Titrage de la solution d'une base faible au moyen de la solution d'un acide fort.

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow H_2O + NH_4Cl$$

4. Titrage de la solution d'un acide faible par la solution d'une base faible.

$$NH_4OH + CH_3\,COOH \longrightarrow H_2O + CH_3\,COONH_4$$

On distingue quatre étapes principales pendant chaque titrage :

1. L'étape d'avant le titrage.
2. L'étape d'avant le point équivalent.
3. Le point équivalent.
4. L'étape d'après le point équivalent.

Considérons le titrage de HCl par la solution de NaOH :

1. Avant le titrage.

Il y a une solution de HCl. Le milieu est acide. pH < 7

2. Avant le point équivalent.

L'acide HCl est en excès.

$$\underset{\text{en excès}}{HCl} + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl + \underset{\text{excès}}{HCl}$$

Le milieu est acide. pH < 7

3. Le point équivalent.

Me moment cù les quantités de NaOH et HCl sont équivalentes.

$$HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl.$$

La solution obtenue est celle de NaCl dans l'eau. Le milieu est neutre . pH =

4. Après le point équivalent.

$$HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl + NaOH$$
en exces exces

Le milieu est basique. pH >

Donc, pendant le titrage, le milieu acide se transforme en milieu basique. Les variations de pH au cours du titrage peuvent être représentées graphiquement au moyen de la courbe de pH de la solution à titrer en fonction de la quantité (ml) de réactif ajoutée.

Exemple : on se propose de titrer 100 ml de HCl à 0,1 N par la solution de NaOH à 0,1 N.

Envisageons par étapes ce titrage, calculons la variation de pH pendant ce titrage en présentant les résultats du calcul sous forme de tableau.

Etapes	Vml NaOH	Vml HCl	Vml total	$[H^+]$ et $[OH^-]$	pH $pH = -\log [H^+]$
1. Avant le titrage	0	100	100	$[H^+] = C_{acide} = 10^{-1}$	1
2. Avant le point équivalent a) on a ajouté 50 ml NaOH	50	50	150	$[H^+] = C_{acide} = \frac{0,1 \cdot 50}{150} = 5,3 \cdot 10^{-2}$ *	1,5
b) on a ajouté 99,9 ml NaOH	99,9	0,1	199,9	$[H^+] = C_{acide} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	4,3
3. Le point équivalent	100	0	200	$[H^+] = 10^{-7}$	7
4. Après le point équivalent On a ajouté un excés NaOH est égale à 0,1 ml	100,1	0	200,1	$[OH^-] = C_{base} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5,0 \cdot 10^{-5}$	9,7

* $V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$ $\quad N_2 = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2} = C_{acide}$ $\quad V_1 = 50$ ml $\quad V_2 = V_{total}$ = 100 ml
$N_1 = 0,1$

On peut construire la courbe de titrage d'après les valeurs de pH obtenues (fig.5).

INDICATEURS DE LA METHODE DE NEUTRALISATION.

On peut remarquer, d'après la courbe du titrage, l'augmentation progressive du pH jusqu'à la valeur de 4,3 après quoi (entre V_{NaOH} = = 99,9 ml et V_{NaOH} = 200,1 ml) la valeur du pH augmente brusquement jusqu'à 9,7.

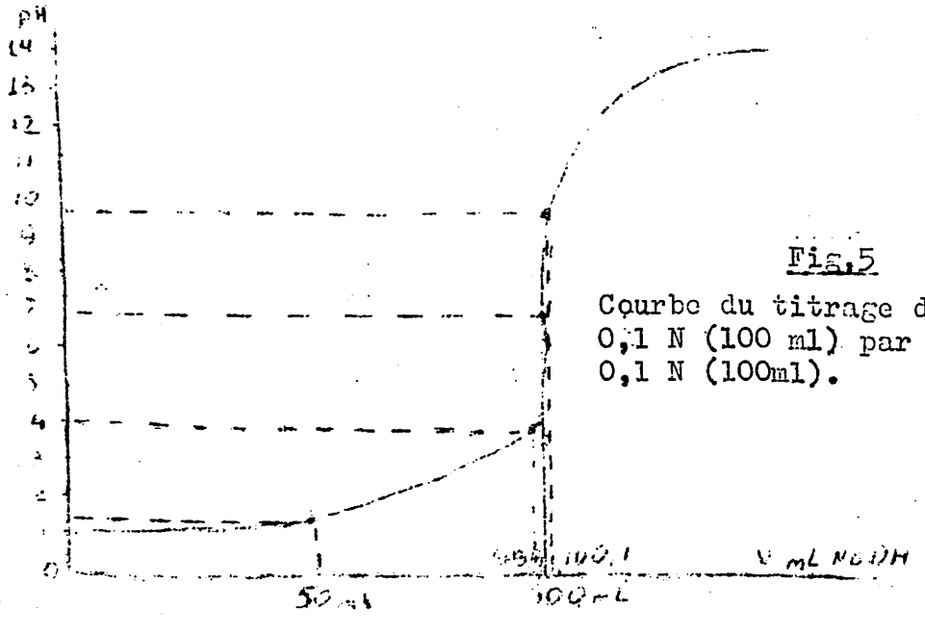


Fig.5

Courbe du titrage de HCl à 0,1 N (100 ml) par NaOH à 0,1 N (100ml).

Cette augmentation brusque du pH est appelée bond (saut) du titrage et le moment où l'acide est entièrement neutralisé par la base (pH = 7) est appelé point d'équivalence (ou point équivalent).

Pour remarquer le point équivalent on emploie les substances (on les appelle indicateurs) dont les couleurs varient en fonction du pH de la solution.

Exemple :

Le tournesol rouge en milieu acide devient bleu en milieu basique (la couleur change dans l'intervalle du virage du pH).

On appelle intervalle de virage d'un indicateur l'intervalle des valeurs du pH dans laquelle celui-ci change de couleur.

Voici le tableau des intervalles de virage des colorations des principaux indicateurs de pH.

Indicateur	Intervalle du virage de pH	COULEUR	
		milieu acide	milieu basique
Phénolptaléine	8,2 - IO	Incolore	Framboise
Tournesol	5 - 8	Rouge	Bleu
Méthyle rouge	4,2 - 6,2	Rouge	Jaune
Méthyle orange	3,I - 4,4	Rose	Orange

Pour choisir un indicateur on procède de la façon suivante :

on détermine le bond (saut) du titrage où le pH dans le point équivalent ensuite on choisit un indicateur dont l'intervalle de virage coïncide avec le bond du titrage.

Par exemple :

Ce méthyle rouge change de couleur dans l'intervalle des valeurs du pH comprises entre 4,2 et 6,2 et le bond du titrage de HCl par la solution de NaOH a lieu quand les valeurs de pH varient de 4,3 à 9,7 (fig.5). donc le méthyle rouge(ou méthyle orange 3,I - 4,4) employé pour indiquer le moment où se produit le bond du titrage, c'est-à-dire pour déterminer le point équivalent.

APPLICATION DE LA METHODE DE NEUTRALISATION.

La méthode de neutralisation est utilisée pour le dosage des substances suivantes :

1. Acides
2. Bases
3. Sels, dont la solution aqueuse est acide ou basique (Na_2CO_3, NH_4Cl, $Na_2B_4O_7$, CH_3COONa etc).
4. Sels et oxydes insolubles dans l'eau mais réagissant avec des acides ($CaCO_3$, CaO, $MgCo_3$, ZnO, CHO etc).

Pour le dosage des sels insolubles dans l'eau mais, réagissant avec des acides (comme $CaCO_3$), on utilise la méthode appelée méthode

de titrage inverse qui est basée sur les réactions suivantes :

$$CaCO_3 + \underset{\text{en excès}}{2\ HCl} \longrightarrow CaCl_2 + \underset{\uparrow H_2O \quad \uparrow CO_2}{H_2CO_3} + \underset{\text{excès}}{HCl}$$

$$\underset{\text{excès}}{HCl} + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl$$

TRAVAUX PRATIQUES.

Les solutions des différents acides et bases peuvent être utilisées pour la méthode de neutralisation, mais pratiquement, on emploie très souvent la solution 0,1 N de HCl et la solution 0,1 N de NaOH comme solutions titrées étalons.

PREPARATION D'UNE SOLUTION 0,1 N DE HCl.

On obtient la solution diluée de HCl à partir des solutions concentrées de HCl dont la concentration est connue.

1 l 0,1 N de HCl contient 3,646 g de HCl.

Calculons le volume de HCl concentré (d = 1,19) qui contient cette quantité de HCl.

L'acide chlorhydrique de poids spécifique 1,19 contient 38 % de HCl.

100 g d'une solution de HCl -------- 38 g de HCl

x g " -------- 3,64 g de HCl

$$x = \frac{100 \cdot 3,64}{38} = 9,60 \text{ g}$$

$$V = \frac{P}{d}$$

où

V - le volume de HCl

P - le poids de HCl

d - la densité de HCl

Trouvons, d'après le poids de HCl, le volume correspondant

$$V = \frac{9,6}{1,19} = 8,1 \text{ ml} \qquad (\sim 9 \text{ ml})$$

C'est-à-dire, pour préparer 1 l de solution 0,1 N de HCl il faut prendre à peu près 9 ml de HCl 38 %.

Succession des opérations.

1. On verse dans un récipient 9 ml de HCl 38 %.

2. On y ajoute de l'eau distillée jusqu'à IOOO ml

3. On mélange soigneusement la solution obtenue.

La méthode citée ci-dessus peut être employée pour la préparation de la solution à 0,1 N de NaOH.

Détermination du titre de la solution de HCl obtenue.

Pour déterminer le titre de la solution préparée de HCl on peut employer de nombreuses substances de contenus chimiques invariables, dont la solution est basique.

La substance qui convient le plus pour cela est $Na_2 B_4 O_7 \cdot IO H_2O$ - tétraborate de sodium (expression courante - le borax)

$$Na_2 B_4 O_7 + HOH \rightleftarrows 2 NaOH + H_2 B_4 O_7$$

$$H_2 B_4 O_7 + 5 H_2O \longrightarrow 4 H_3 BO_3$$

$$2 NaOH + 2 HCL \longrightarrow 2 NaCl + 2 H_2O$$

$$Na_2 B_4 O_7 + 2 HCl + 5 H_2O \longrightarrow 4 H_3 BO_3 + 2 NaCl$$

D'après ces réactions, au point équivalent, la solution est un mélange de NaCl et $H_3 BO_3$. La valeur du pH de la solution est déterminée par la présence de $H_3 BO_3$.

$$[H^+]_{\text{acide faible}} = \sqrt{K_{\text{acide}} \cdot C_{\text{acide}}}$$ (voir le cours de l'analyse qualitative).

où

K_{acide} - la constante de dissociation de l'acide faible

C_{acide} - la concentration de l'acide

$$pH = 1/2\ p K_{\text{acide}} - 1/2 \lg C_{\text{acide}} = \frac{9,24}{2} + 0,5 = 5,1$$

L'indicateur méthylrouge, dont l'intervalle de virage est 4,2 - 6,2, convient mieux pour le titrage du borax par HCl.

D'habitude, on prépare 200 - 250 ml de solution 0,1 N de borax en multipliant un matras jaugé.

a) Calcul du poids de l'échantillon de borax.

$$\partial Na_2 B_4 O_7 \cdot 10H_2O = \frac{11}{2} = \frac{381,4}{2} = 190,71 \text{ g}$$

Pour 1000 ml 0,1 N de $Na_2 B_4 O_7 \cdot 10H_2O$

il faut - 19,07 g du borax

Pour 250 ml 0,1 N de $Na_2 B_4 O_7 \cdot 10H_2O$

il faut - $(N \cdot \partial)$ x g du borax

$$x = \frac{N \cdot \partial \cdot Vm}{1000}$$

où Vm - le volume du matras jaugé est égal à 250 ml

$$x = \frac{190,71 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = 4,7875 \text{ g}$$

c'est-à-dire le poids de l'échantillon est 4,7875.

Déroulement des opérations

1. On pèse un vase à tarer vide (sur la balance technique).
2. On place l'échantillon de borax dans le vase à tarer.
3. On pèse le vase à tarer avec l'échantillon de borax (la balance technique).
4. On pèse le vase à tarer avec l'échantillon de borax au moyen d'une balance analytique.
5. On place l'échantillon de borax dans le matras jaugé (consultez le professeur).
6. On pèse le vase à tarer vide au moyen d'une balance analytique.

Poids total du vase à tarer et de l'échantillon	a_1 g
Poids total du vase à tarer vide.	a_2 g
Poids de l'échantillon du borax	ag

7. On dissoud le borax dans 50 - 100 ml d'eau très chaude (la solution est placée dans le matras jaugé).

8. On refroidit la solution de borax.

9. On ajoute de l'eau distillée jusqu'à 250 ml

10. On mélange soigneusement la solution.

b) Détermination des caractéristiques du borax.

C'est le titre (T) et la normalité (N) qui sont les caractéristiques essentielles d'une solution.

$$T_{Na_2 B_4 O_7 \cdot 10\bar{\bar{H}}_2O} \frac{a}{Vn}$$

où

a - poids de l'échantillon du borax

Vn - le volume du matras jaugé:

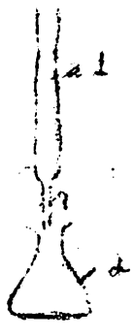
$$N = \frac{T \text{ du borax} \cdot 1000}{\ominus \text{ du borax}}$$

c) Détermination des caractéristiques de HCl.

On détermine le titre et la normalité d'une solution de HCl au moyen du titrage d'une quantité de la solution du borax mesurée avec précision la solution donnée de HCl.

1 - Burette

2 - matras pour titrage (fiole conique)



Déroulement des opérations.

1. On rince la pipette propre avec la solution de borax préparée.

2. On prend dans une pipette 25 ml de la solution de borax que l'on verse dans un matras conique bien propre.

3. On ajoute dans le même matras 4 - 5 gouttes d'indicateur methyl rouge.

4. On ajoute dans le même matras $\sim$ 50 ml d'eau.

5. On rince la burette avec la solution de HCl préparée.

6. On remplit la burette avec la solution de HCl préparée.

7. On pose le matras conique sur une feuille de papier blanc très exactement au-dessous de la burette.

8. On ajoute goutte à goutte la solution de HCl dans le matras, tout en remuant la solution de borax au moyen de mouvements circulaires.

9. On titre le borax jusqu'au moment d'équivalence (le point équivalent). Il faut bien saisir le moment où une seule goutte de HCl ajoutée dans le matras provoque le changement de couleur de la solution étudiée La solution devient rosâtre (auparavant elle était jaune). Ce moment correspond au point équivalent du titrage.

IO. On prend la mesure du volume de HCl d'après la burette.

Il faut répéter le même titrage 2 - 3 fois. La différence entre deux valeurs successives du volume de HCl ne doit pas dépasser 0,03 - 0,05 ml.

Les résultats obtenus, doivent être représentés sous forme d'un tableau.

Exemple numérique

Supposons qu'on ait fait trois titrages successifs de 25 ml d'une solution de borax et que les volumes mesurés de HCl soient 25,IO ml, 25,I2 ml, 25,I3 ml.

Dressons le tableau du titrage :

$V_{du\ borax}$	V_{HCl}
25	25,IO
25	25,II
25	25,I3
V_{HCl} moyen	25,I2

a) Calcul des caractéristiques de la solution titrée étalon de HCl.

I. CALCUL D'APRES LA NORMALITE.

$$V_{HCl} \cdot N_{HCl} = V_{du\ borax} \cdot N_{du\ borax}$$

$$N_{HCl} = \frac{V_{du\ bor.} \cdot N_{du\ bor.}}{V_{HCl}}$$

comme

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\partial},$$

$$T_{HCl} = \frac{N_{HCl} \cdot \partial_{HCl}}{1000}$$

II. CAUUL D'APRES LE TITRE.

$$\partial_{HCl} - \partial_{du\ borax}$$

$$V_{HCl} \cdot T_{HCl} - V_{du\ borax} \cdot T_{du\ borax}$$

$$T_{HCl} = \frac{V_{du\ borax} \cdot T_{du\ borax} \cdot \partial_{HCl}}{V_{HCl} \cdot \partial_{du\ borax}}$$

$$N_{HCl} = \frac{T_{HCl} \cdot 1000}{\partial_{HCl}}$$

Les caractéristiques calculées d'après le tittre et d'après la normalités doivent coïncider.

Pour calculer les caractéristiques on se sert toujours du tableau des logarithmes. Les caractéristiques de la solution de NaOH peuvent être obtenues par les mêmes méthodes que celle de HCl, à l'aide de la solution titrée étalon de HCl ou au moyen de la solution de $H_2 C_2 O_4 \cdot 2H_2O$ préparée d'après l'échantillon précis.

DETREMINATION DE LA QUANTITE DE $Na_2 CO_3$ DANS LA SOLUTION.

On peut déterminer la quantité de $Na_2 CO_3$ dans la solution d'après la réaction

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow H_2CO_3 + 2\,NaCl$$

ou

$$Na_2CO_3 + 2HOU \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2NaOH$$

$$2\,NaCH + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + 2H_2O$$

$$Na_2CO_3 + \cancel{2HOH} + 2HCl \longrightarrow 2\,NaCl + H_2CO_3 + \cancel{2H_2O}$$

On utilise, comme indicateur, le méthyl orange, parce que la valeur du pH de la solution dans le point équivalent est déterminée par la présence de H_2CO_3 .

$$[H^+]_{\substack{\text{acide}\\\text{faible}}} = \sqrt{K_{acide} \cdot C_{acide}}$$

(C = 0,1 N)

$$pH = 1/2p\,K_{acide} - 1/2\,lg\,C_{acide} = \frac{6,52}{2} + 0,5 = 3,76$$

L'intervalle du virage du méthyl orange est 3,1 - 4,4.

Déroulement des opérations.

1. Remplir la burette avec une solution de HCl, dont T et N sont connus

2. Verser la solution à titrer de Na_2CO_3 dans le matras jaugé et lui ajouter de l'eau distillée jusqu'à 250 ml puis mélanger la solution.

3. Verser, au moyen de la pipette, 25 ml de solution de Na_2CO_3 dans un matras conique bien propre.

4. Ajouter 4 - 5 gouttes de méthyl orange.

5. Effectuer le titrage de la même façon que dans le cas du titrage de HCl par le borax.

Le point équivalent du titrage a lieu quand la couleur de la solution devient orange (auparavant, elle était jaune) .

6. Faire 2-3 titrages, prendre les mesures des volumes de HCl et représenter les résultats sous forme du tableau.

CALCUL DE LA QUANTITE DE Na_2CO_3 .

I. D'APRES LA NORMALITE

$$g_{Na_2CO_3} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot \partial_{Na_2CO_3} \cdot V_m}{V_{Na_2CO_3} \cdot 1000}$$

où

V_m - le volume du matras jaugé

$V_{Na_2CO_3}$ - le volume de la pipette

comme

$$V_{HCl} \cdot N_{HCl} = V_{Na_2CO_3} \cdot N_{Na_2CO_3}$$

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{V_{Na_2CO_3}}$$

$$T_{Na_2CO_3} = \frac{N_{Na_2CO_3} \cdot \partial_{Na_2CO_3}}{1000}$$

$$g_{Na_2CO_3} = T_{Na_2CO_3} \cdot V_m$$

II. D'APRES LE TITRE.

$$\partial_{HCl} \text{ —— } \partial_{Na_2CO_3}$$

$$V_{HCl} \cdot T_{HCl} \text{ —— } V_{Na_2CO_3} \cdot T_{Na_2CO_3}$$

$$T_{Na_2CO_3} = \frac{V_{HCl} \cdot T_{HCl} \cdot \partial_{Na_2CO_3}}{V_{Na_2CO_3} \cdot \partial_{HCl}}$$

$$g_{Na_2CO_3} = T_{Na_2CO_3} \cdot V_m$$

$$g_{Na_2CO_3} = \frac{V_{HCl} \cdot T_{HCl} \cdot \partial_{Na_2CO_3} \cdot V_m}{V_{Na_2CO_3} \cdot \partial_{HCl}}$$

Les résultats calculés d'après le titre et d'après la normalité doivent coïncider.

DETERMINATION DE LA QUANTITE DE H_2SO_4 DANS LA SOLUTION.

Pour déterminer la quantité d'acide en solution, on utilise comme solution étalon une solution titrée de NaOH.

Les calculs, la préparation de la solution de NaOH à 0,1 N et la détermination de ces caractéristiques (T et N) on effectue par la même méthode que pour la solution de HCl titrée.

On peut déterminer la quantité de H_2SO_4 dans la solution d'après la réaction :

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow 2H_2O + Na_2SO_4$$

On voit, d'après la réaction, que le milieu de la solution dans le point équivalent est neutre (pH = 7). C'est pourquoi on utilise comme indicateur le méthyl orange où le méthyl rouge ainsi qu'au cours du titrage de HCl par NaOH.

Déroulement des opérations.

1. Remplir la burette avec la solution de NaOH dont T et N sont connus.

2. Verser la solution à titrer de H_2SO_4 dans le matras jaugé et ajouter, dans le même matras, de l'eau distillée jusqu'à 250 ml et mélanger la solution.

3. Verser, au moyen de la pipette, 25 ml de solution de H_2SO_4 dans un matras conique bien propre.

4. Ajouter dans la solution 3 - 4 gouttes d'indicateur.

5. Faire le titrage 2 -3 fois. Le point équivalent du titrage a lieu quand la couleur de la solution devient orange (avant elle était rouge).

6. Prendre les mesures des volumes de NaOH et représenter les résultats sous forme d'un tableau.

Calcul de la quantité de H_2SO_4.

I. D'APRES LE TITRE.

$$g_{H_2SO_4} = \frac{V_{NaOH} \cdot T_{NaOH} \cdot \Im_{H_2SO_4} \cdot V_m}{V_{H_2SO_4} \cdot \Im_{NaOH}}$$

II. D'APRES LA NORMALITE.

$$g_{H_2SO_4} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot \Im_{H_2SO_4} \cdot V_m}{V_{H_2SO_4} \cdot 1000}$$

DOSAGE DE Na OH ET DE $Na_2 CO_3$ LORSQU'ILS SONT PRESENT SIMULTANEMENT DANS LA SOLUTION.

A.- Méthode de fixation des deux points équivalents.

Comme on a déja vu $Na_2 CO_3$ peut être titré en présence de méthylorange d'après la réaction :

$$Na_2 CO_3 + HCl \longrightarrow Na H CO_3 + Na Cl$$

$$Na H CO_3 + H Cl \longrightarrow H_2 CO_3 + Na Cl \qquad (1)$$

$$Na_2CO_3 + 2 H Cl \longrightarrow H_2CO_3 + 2 Na Cl$$

Dans le point équivalent le PH est déterminé par la présence de H_2CO_3. pH = 3,76 et on utilise comme indicateur le méthylorange.

Si on utilise comme indicateur la phénolphtaléine le pH est déterminé dans le point équivalent par la présence de Na H CO_3 d'après la réaction.

$$Na_2 CO_3 + H Cl \longrightarrow Na H CO_3 + Na Cl$$

On peut dire que le titrage est terminé en présence de phénolphtaleine au moment ou Na_2CO_3 est transformé en Na H CO_3. C'est précisement cette circonstance qu'on utilise lors du dosage.

Premièrement on titre le mélange de (Na OH + $Na_2 CO_3$) en présence de phénolphtaléine. Les réactions suivantes se produisent :

$$Na OH + H Cl \longrightarrow Na Cl + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + H Cl \longrightarrow Na H CO_3 + H_2O \qquad (2)$$

Dans le point équivalent toute la soude caustique est neutralisée et le carbonate est transformé en $Na_H CO_3$.

Ensuite on continue le titrage en présence de méthylorange d'après la réaction :

$$Na H CO_3 + Cl \longrightarrow Na Cl + H_2 CO_3 \qquad (3)$$

Le premier titrage nous donne le volume V_1 utilisé pour la neutralisation de Na OH et pour la transformation de $Na_2 CO_3$ en $Na_H CO_3$.

Le volume V_2 noté dans le point équivalent du deuxième titrage représente le volume total de H Cl, nécessaire pour la neutralisation de toute la quantité de Na OH et de $Na_2 CO_3$ en solution. La différence $V_2 - V_1$ = n ml donne le volume de H Cl dépensé pour la neutralisation de Na H CO_3 (réaction 3). Donc pour neutraliser tout le carbonate en

solution (voir réaction 1) il est nécessaire 2 n ml de H Cl et pour la neutralisation de la soude on a utilisé $V_2 - 2n = m$ ml de H Cl. D'après les volumes trouvés (m, 2 n) on calcule la quantité de NaOH et de $Na_2 CO_3$ dans la solution étudiée.

Déroulement des opérations.

1.- Remplir la burette avec la solution de HCl, dont T et N sont connus.

2.- Verser la solution étudiée de ($NaOH + Na_2 CO_3$) dans le ballon jaugé et y ajouter de l'eau distillée jusqu'à 250 ml, mélanger la solution.

3.- Verser au moyen d'une pipette 25 ml de la solution préparée dans une fiole conique bien propre et y ajouter 8 ou 10 gouttes de phénolphtaléine.

4.- Titrer jusqu'à la disparition de la couleur rouge par suite de l'addition d'une seule goutte de HCl; noter le volume V_1 sur la burette.

5.- Ajouter à la solution titrée 1-2 gouttes de méthylorange (à ce moment la solution devient jaune).

6.- Continuer le titrage jusqu'à ce que la coloration rose apparaisse et noter le volume V_2 sur la burette.

7.- Répéter encore 2 ou 3 fois le même titrage. Représenter les résultats sous forme du tableau.

$V_{NaOH + Na_2CO_3}$	V_1 HCl	V_2 H Cl
25 ml		
25 ml		
25 ml		

V_1 moyen = V_2 moyen =

$2n = 2 (V_2 - V_1) =$

$m = V_2 - 2n =$

Calcul de la quantité de Na OH et de $Na_2 CO_3$.

1.- D'après la normalité

$$\varepsilon_{Na\ OH} = \frac{m\ N_{H\ Cl}.\ E_{N\ a\ OH}.\ Vb}{V_p.\ 1000.}$$

ou m - le volume de HCl dépensé à la neutralisation de Na OH

V_b - le volume du ballon jaugé

V_p - le volume de la pipette, égal à 25 ml.

$$\varepsilon_{Na_2\ CO_3} = \frac{2\ n.\ N_{H\ Cl}.\ E_{Na_2\ CO_3}.\ V_b}{V_p.\ 1000}$$

ou 2 n - le volume de H Cl dépensé à la neutralisation de Na_2CO_3

2.- D'après le titre.

$$\varepsilon_{NaOH} = \frac{m.\ T_{H\ Cl}.\ E_{NaO}.\ V_b}{V_p.\ E_{n\ Cl}}$$

$$\varepsilon_{Na_2\ CO_3} = \frac{2n\ .\ T_{H\ Cl}.\ E_{Na_2CO_3}.V_b}{V_p.\ E_{H\ Cl}}$$

B.- Methode de la précipitation des ions CO_3^{2-}

Dans cette méthode plus précise on titre une portion de la solution étudiée (Na OH + Na_2CO_3) par la solution titrée de HCl en présence de méthylorange. Dans une autre portion on fait précipiter les ions CO_3^{2-} en ajoutant Ba Cl_2 à la solution. Ensuite, sans filtrer le précipité de $BaCO_3$, on titre la solution en présence de phénolphtaleine. Le premier titrage fournit le volume total de HCl (V_1), utilisé pour la neutralisation de $Na_2\ CO_3$ et de Na OH. Le deuxième titrage donne le volume de HCl (V_2), dépensé pour la neutralisation de NaOH. La différence ($V_1 - V_2$) représente le volume de HCl, nécessaire pour neutraliser $Na_2\ CO_3$.

Déroulement des opération.

1.- Remplir la burette avec la solution titrée de HCl.

2.- Diluer la solution étudiée de NaOH et de $Na_2 CO_3$ dans le ballon jaugé par l'eau distillée jusqu'à 250 ml, mélanger la solution.

3.- Verser à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution étudiée dans une fiole conique, y ajouter 1 ou 2 gouttes de méthylorange.

4.- Titrer jusqu'à l'apparition de la coloration rose par suite de l'addition d'une seule goutte de HCl; noter le volume V_1 sur la burette.

5. Répéter 2 ou 3 fois ce titrage ; prendre le moyen des volumes obtenus.

6.- Verser 25 ml de la solution étudiée dans une fiole conique, y ajouter 8 ou 10 ml de solution 1 N de $BaCl_2$ et 8 ou 10 gouttes de phénolphtaleine.

7.- Sans filtrer le précipité ($Ba CO_3$), titrer la solution par HCl jusqu'à disparition complète de la coloration rouge; noter le volume V_2 sur la burette.

8.- Répéter encore 2 ou 3 fois cet essais et prendre le moyen des volumes obtenus.

9.- Les résultats du titrage doivent être représentés sous forme du tableau suivant :

Titrage de (NaO H + $Na_2 CO_3$) en présence de méthylorange.

$V_{NaOH + Na_2CO_3}$	V_1 H Cl
25 ml	
25 ml	
25 ml	
	V_1 =
	moyen

Titrage de Na OH en présence de phénolphtaleine après avoir précipité les anions CO_3^{2-}

$V_{NaOH} + Na_2CO_3$	V_2 HCl
25 ml	
25 ml	
25 ml	

V_2 =

moyen

$V_1 - V_2$ =

Calcul de la quantité de NaOH et de Na_2CO_3.

1.- D'après la normalité.

$$g_{NaOH} = \frac{V_2 \cdot N_{HCl} \cdot E_{NaOH} \cdot V_b}{V_p \cdot 1000}$$

ou V_2 - le volume dépensé pour la neutralisation de NaOH

V_b - le volume du ballon jaugé

V_p - le volume de la pipette, égal à 25 ml.

$$g_{Na_2CO_3} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_{HCl} \cdot E_{Na_2CO_3} \cdot V_b}{V_p \cdot 1000}$$

ou $(V_1 - V_2)$ - le volume dépensé pour la neutralisation de Na_2CO_3.

2.- D'après le titre.

$$g_{Na\,OH} = \frac{V_2 \cdot T_{HCl} \cdot E_{NaOH} \cdot V_b}{V_p \cdot E_{HCl}}$$

$$g_{Na_2CO_3} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T_{HCl} \cdot E_{Na_2CO_3} \cdot V_B}{V_p \cdot E_{HCl}}$$

DOSAGE DE L'AMMONIAC DANS LES SELS AMMONIACAUX.

Méthode de titrage inverse.

Il est impossible de titrer directement les sels d'ammonium par une base à cause de l'absence de saut sur la courbe de titrage. On utilise pour doser de l'ammoniac la méthode de titrage inverse. Elle consiste en ce qu'on ajoute dans la solution étudiée un volume V_1 excédentaire exactement mesuré, de la solution titrée de Na OH. Ensuite on chauffe le mélange jusqu'à élimination complète de l'ammoniac formé d'après la réaction :

$$NH_4Cl + Na\,OH \rightarrow Na\,Cl + H_2O + NH_3$$

Après l'avoir réfroidie on titre l'excés de la soude par une solution titrée de HCl en présence de méthylorange. Le résultat du titrage donne le volume de HCl dépensé à la neutralisation de NaOH excédentaire et on calcule le volume V_2 de l'excés de NaOH . La différence $(V_1 - V_2)$ représente le volume de NaO , nécessaire pour la réaction avec le sels d'ammonium. D'après cette différence on calcule la quantité de $N\,H_3$ dans la solution étudiée.

Déroulement des opérations.

1.- Peser sur la balance analytique un échantillon de NH_4Cl, égal 0,15 g.

2.- Introduire l'échantillon de $NH_4\,Cl$ dans une fiole conique, ajouter 50 ou 60 ml d'eau distillée et dissoudre l'échantillon.

3.- Remplir la burette par la solution titrée de NaOH et ajouter à la solution de $NH_4\,Cl$. le volume exactement mesuré de NaOH , égal 40,00 ml (V_1).

4.- Chauffer la solution jusqu'à élimination complète de l'ammoniac. Interrompre le chauffage au moment ou le papier-filtre humecté par une solution de $Hg_2\,(NO_3)_2$ cesse de noircir par le dégagement des vapeurs de NH_3*

---

* Le noircissement du papier se produit par suite de l'interaction de $Hg_2\,(NO_3)_2$ avec NH_3 suivant la réaction ;

$$2\ Hg_2(NO_3)_2 + 4\ NH_3 + H_2O = \left[O \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} NH_2 \right] NO_3 + 2\ Hg + 3\ NH_4NO_3$$

5.- Laisser la solution se refroidir.

6.- Remplir la burette par la solution titrée de HCl.

7.- Ajouter à la solution 1 ou 2 gouttes de méthylorange et titrer l'excès de NaOH jusqu'à l'apparition de la coloration rose. Noter le volume V_{HCl} sur la burette.

8.- Répéter, encore 1 ou 2 fois ces opérations . Représenter les résultats sous forme du tableau suivant.

Echantillon de NH_4Cl, a	Volume excedentaire de NaOH, V_1	Volume de HCl dépensé au titrage, V HCl	Volume de l'excés de NaOH V_2	Volume de NaOH , dépensé à la réaction $V_1 - V_2$	ε_{NH_3}	% NH_3
0,1500g	40,00ml					
0,1500g	40,00ml					
0,1500g	40,00ml					

% NH_3

moyen

Calcul du pourcentage de NH_3 en NH_4Cl

1.- Calcul du volume de l'excès de NaOH , V_2

$$V_2 = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{N_{NaOH}}$$

2.- Calcul de la quantité de NH_3 contenue dans l'échantillon pris de NH_4Cl.

$$\varepsilon_{NH_3} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_{NaOH} \cdot E_{NH_3}}{1000}$$

3.- Calcul du pourcentage de NH_3 en NH_4 Cl.

$$\% NH_3 = \frac{g_{NH_3} \cdot 100}{a}$$

ou a - l'échantillon pris de NH_4 Cl.

Calculer le pourcentage de NH_3 pour chaque échantillon pris de NH_4 Cl et prendre comme résultat le pourcentage moyen.

DOSAGE D'UN CARBONATE DE SODIUM (EXEMPLE NUMERIQUE).

Substance de base : $Na_2 B_4 O_7 . 10H_2O$

Solution obtenue : $Na_2 B_4 O_7 . 10H_2O$ à 0,1 N

Solution déterminée : HCl à 0,1 N

Solution étudiée : $Na_2 CO_3$

Réactions générales :

$$Na_2 B_4 O_7 + 7H_2O \qquad 2 NaOH + 4 H_3 BO_3$$

$$2 NaOH + 2HCl = 2 NaCl + 2 H_2O$$

$$Na_2 B_4 O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2 NaCl + 4 H_3 BO_3$$

1. Préparation d'une solution de $Na_2 B_4 O_7 . 10H_2O$.

$$M_{Na_2 B_4 O_7 . 10H_2O} = 381,4 \text{ g}$$

$$E_{Na_2 B_4 O_7 . 10H_2O} = \frac{M}{2} = 190,7 \text{ g}$$

19,07 g — 1000 ml à 0,1 N

x — 200 ml

$$x = \frac{19,07 \cdot 200}{1000} = 3,815 \text{ g}$$

Calcul de la normalité de la solution du borax ($Na_2 B_4 O_7 . 10H_2O$).

Poids d'un échantillon : 3,8542 g

$$T = \frac{g}{V} \text{ g/cm}^3$$

lg 3,8542	= 0,5860
llg 5	= 0,6990
	1,2850
lg 190,7	= 2,2804
	$\overline{1},0046$

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E} = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot E} = \frac{3,8542 \cdot 1000}{200 \cdot 190,7} = 0,1010$$

2. Préparation d'une solution de HCl (poids spéc. I,I9 g/cm^3).

100 g d'une sol. de HCl ——— 38 g de HCl

x ——— 3,6g

$$x = \frac{100 \cdot 3,6}{38} = 9,6 \text{ g}$$

$$V = P : d = 9,6 \text{ g} : I,I9 = 8,I \text{ cm}^3$$

3. Titrage de $Na_2 B_4 O_7 \cdot IOH_2O$ par le HCl :

N N°	$V_{Na_2B_4O_7 \cdot IOH_2O}$	V_{HCl}	V_{HCl} moyenne
1	25,00 cm^3	23,20 cm^3	$V_{HCl\ moyenne} = \frac{23,20 + 23,25 + 23,20}{3} = 23,22$ cm^3
2	25,00 cm^3	23,25 cm^3	
3	25,00 cm^3	23,20 cm^3	

4. Calcul de la normalité d'une solution de HCl.

$$V_{Na_2 B_4 O_7} \cdot N_{Na_2 B_4 O_7} = V_{HCl} \cdot N_{HCl}$$

$$N_{HCl} = \frac{V_{Na_2B_4O_7} \cdot N_{Na_2B_4O_7}}{V_{HCl}} = \frac{25,00 \cdot 0,IOIO}{23,22} = 0,I087$$

lg 25,00 =	I,3979
+ lg 0,IOIO =	I,0046
	0,4025
lg 23,22 =	I,3659
	I,0366

$$Na_2 CO_3 + 2HCl = 2\ NaCl + CO_2 \uparrow + H_2O$$

5. Titrage de Na_2CO_3 par le HCl.

N N°	$V_{Na_2CO_3}$	V_{HCl}	$V_{HCl\ moyenne}$
1	25,00 cm^3	I8,35 cm^3	$V_{HCl\ moyenne} = \frac{I8,35 + I8,40 + I8,30}{3} = I8,35\ cm^3$
2	25,00 cm^3	I8,40 cm^3	
3	25,00 cm^3	I8,30 cm^3	

6. Calcul de la normalité d'une solution de Na_2CO_3.

$$V_{HCl} \cdot N_{HCl} = V_{Na_2CO_3} \cdot N_{Na_2CO_3}$$

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{V_{Na_2CO_3}} = \frac{I8,35 \cdot 0,I087}{25,00} = 0,07982$$

lg I8,35 = I,2637
lg 0,I087 = $\bar{I}$,0363
= 0,3000
lg 25,00 = I,3979
= $\bar{2}$,902I

7. Quantité des Na_2CO_3 dans une solution de Na_2CO_3.

$$E_{Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} = \frac{I06,00}{2} = 53,00\ g$$

$$Q_{Na_2CO_3} = N_{Na_2CO_3} \cdot E_{Na_2CO_3} \cdot V_e = 0,07982 \cdot 53,00 \cdot 0,2 = 0,846I\ g$$

lg 0,07982 = $\bar{2}$,902I
lg 53,00 = I,7243
lg 0,2 = $\bar{I}$,30I0
= $\bar{I}$,9274

$Q_{Na_2CO_3}$ = 0,846I g dans 200 cm^3 (ou 0,2 l) de la solution de Na_2CO_3.

OXYDIMETRIE.

Principe des méthodes d'oxydo-réduction.

De nombreux dosages volumétriques reposent sur une réaction d'oxydo-réduction qui se produit entre un oxydant et un réducteur. Le problème pratique consiste à doser un corps oxydant en partant d'une solution titrée d'un corps réducteur, ou inversement à doser un corps réducteur à partir d'une solution titrée d'un corps oxydant. Les plus employées, les méthodes d'oxdimétrie sont :

La manganimétrie qui utilise les réactions d'oxydation produites par le permanganate de potassiun ($KMn\ O_4$) ;

L'iodométrie, qui est basée sur la réaction d'oxydation par l'iode libre ou les réactions de réduction par les ion I^- ;

La bichronométrie dans laquelle on utilise les réactions d'oxydation produites par le bichromate de potassium ($K_2\ Cr_2\ O_7$).

La bromométrie qui utilise les réactions d'oxydation par le bromate de potassium ($KBr\ O_3$)

1.- REACTIONS D'OXYDO -REDUCTION.

L'oxydation d'un corps ou d'un ion consiste en une perte d'électrons.

Exemples :

$Fe^{++} - \bar{e} \longrightarrow Fe^{+++}$
ion ferreux — ion ferrique

$Zn^{\circ} - 2\bar{e} \longrightarrow Zn^{2+}$

Au cours de l'oxydation, le réducteur perd les électrons et donne la forme oxydée :

réducteur - électrons ⟶ forme oxydée

La réduction d'un corps ou d'un ion consiste en un gain d'électrons. Exemple :

$$Ag^+ + \bar{e} \longrightarrow Ag$$

$$I_2 + 2\,\bar{e} \longrightarrow 2\,I^-$$

iode — ion iodure

Au cours de la réaction l'oxydant gagne des électrons et donne la forme réduite :

Oxydant + électrons ⟶ forme réduite. Oxydation et réduction sont des phénomènes antagonistes et tout de même étroitement liés. Toute réaction d'oxydo-réduction se compose de ces deux processus : d'un oxydation et de réduction. Les électrons perdus d'un réducteur au cours d'une réaction d'oxydo-réduction sont gagnés d'un oxydant et dans ce cas la réaction chimique est un transfert électronique. Les équations correspondant à l'oxydation et à la réduction sont dites " couples oxydant-réducteur" et toute réaction d'oxydo-réduction est composée de deux couples:

Réducteur - électrons ⟶ forme oxydée
Oxydant + électrons ⟶ forme réduite

Exemple:

$$I_2 + 2\,FeCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2\,FeCl_2$$

$$Sn^{2+} - 2\,\bar{e} \longrightarrow Sn^{4+}$$

$$2\,Fe^{3+} + 2\,\bar{e} \longrightarrow 2\,Fe^{2+}$$

$$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+}.$$

L'écriture des couples oxydant - réducteur est simple dans les exemples précédents mais, en général, elle est plus compliquée, parcequ'on tient toujour compte du milieu, dans lequel la réaction se produit.

Etudions le cas de l'ion permanganate MnO_4^- qui est réduit en milieu acide à l'état d'ion manganeux Mn^{++} (en volumétrie on utilise la solution de permanganate de potassium comme solution titrée oxidante). On écrit d'abord les corps ou les ions qui interviennent:

$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{++}$$

On équilibre d'abord le nombre des atomes de chaque élément dans les deux membres, en faisant intervenir, s'il y a lieu, l'eau ou ses ionss H^+ ou OH^-, comme réactifs ou comme produits (on fait intervenir les ions OH^-, si la réaction considérée se produit en milieu acide et les ions OH^- si la réaction se produit en milieu alcalin). Dans notre cas, l'équilibre est réalisé pour Mn, mais il y a un excès de 4O à gauche. Pour fixer 4 atomes de O, les 8 ions de H^+ sont nécessaire. On ajoute donc 8 H^+ dans le premier membre et on obtient 4 molécules d'eau à droite :

$$Mn\,O_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{++} + 4\,H_2\,O.$$

On réalise maintenant l'égalité du total des charges électriques dans deux membres en faisant intervenir des électrons (charge négative). Ici on a 8 -1 = 7 charges positives à gauche, 2 charges positives à droites; Il faut donc ajouter 5 charges négatives à gauche :

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,\bar{e} \longrightarrow Mn^{++} + 4\,H_2\,O$$

L'équation de la réduction de l'ion permanganate à l'état d'ion manganeux en milieu acide est équilibrée.

Nous pouvons écrire, de la même façon le couple oxydant- réducteur des ions chromate et bichromates qui sont réduits à l'état d'ion chromique Cr^{3+} en milieu acide :

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e} \longrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O.$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H^+ + 6\,\bar{e} \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2\,O.$$

Si la réduction des ions $Cr_2\,O_7^{2-}$ se produit au cours de la réaction entre $K_2\,Cr_2\,O_7$ et KI en milieu acide l'équation de cette réaction est la suivante :

$$K_2\,Cr_2\,O_7 + KI + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2\,(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

L'équation n'est pas équilibrée. Pour déterminer les coefficients de l'équation il faut écrire d'abord les couples d'oxydant-réducteur de la réaction considérée :

$$Cr_2\,O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,\bar{e} \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7H_2\,O.$$

$$2\,I^- - 2\,\bar{e} \longrightarrow I_2$$

Etant donné que l'oxydant doit gagner au total autant d'électrons qu'en perd le réducteur il est nécessaire d'équilibrer le nombre d'électrons gagnés et perdus au cours de la réduction et de l'oxydation. Selon les couples d'oxydant- réducteur; l'oxydant $Cr_2\,O_7^{2-}$ gagne 6 électrons. Le réducteur I^- doit donc perdre aussi 6 électrons. Pour cette raison, il faut multiplier chaque membre du second couple par 3. On utilise le schéma suivant :

$$\begin{array}{l|l} 1 & Cr_2\,O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2\,O \\ 3 & 2\,I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2 \end{array}$$

$$Cr_2\,O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ + \cancel{6\bar{e}} - \cancel{6\bar{e}} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

Ou bien

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7\,H_2\,O.$$

Nous avons obtenu l'équation de la réaction considérée sous la forme ionique ; où tous les coefficients sont déterminés, par conséquent nous pouvons écrire l'équation de la réaction sous la forme moléculaire d'aprés les coéfficients obtenus dans l'équation ionique :

$$K_2 Cr_2 O_7 + 6\ KI + 7\ H_2 SO_4 = Cr_2 (SO_4)_3 + 3\ I_2 + 4\ K_2 SO_4 + 7\ H_2 O.$$

L'équation est équilibrée.

2. Conditions des réactions d'oxydo-réduction.

Les réactions d'oxydo-réduction peuvent être produites en milieu acide, neutre ou alcalin. C'est le milieu qui détermine les formes oxydée et réduite au cours de la réaction. Examinons le cas de la réduction des ions MnO_4^-. Comme on la déjà vu, en milieu acide l'ion permanganate est réduit à l'état d'ion manganeux :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

En milieu neutre, l'équation de la réduction de l'ion permanganate est la suivante :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \longrightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$$

(les ions permanganates sont réduits au dioxyde de manganèse).
En milieu basique (alcalin) les ions permanganates sont réduits aux ions manganates.

$$MnO_4^- + 1\bar{e} \longrightarrow MnO_4^{2-}$$

Donc le déroulement de la réduction de MnO_4^- dépend du milieu dans lequel la réaction se produit. On observe en milieu acide les ions manganeux Mn^{2+}, en milieu neutre - le dioxyde de manganèse et en milieu basique - les ions manganates MnO_4^{2-}.
Voilà quelques exemples d'oxydation du sulfate de potassium par le permanganate :

En milieu acide.

$$5\ K_2SO_3 + KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$
$$\times 6\ K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3H_2O$$
$$2 \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5 \mid SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ SO_3^{2-} + 6H^+ \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3\ H_2O$$

En milieu neutre.

$$3\,K_2SO_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 2\,K_2SO_4 + 2\,MnO_2 + 2KOH$$

$$2 \mid MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$$

$$3 \mid SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\,\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$

$$2\,MnO_4^- + 3\,SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2\,MnO_2 + 3\,SO_4^{2-} + 2\,OH^-$$

En milieu basique.

$$K_2SO_3 + 2\,KMnO_4 + 2\,KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2\,K_2MnO_4 + H_2O$$

$$2 \mid MnO_4^- + 1\,\bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$$

$$1 \mid SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\,\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$

$$2\,MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2\,OH^- \rightarrow 2\,MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Généralement, les substances suivantes manifestent des propriétés oxydantes en milieu acide : $HMnO_4$, $HMnO_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $NaBiO_3$, PbO_2, KIO_3, $NaBrO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, HNO_3, H_2SO_4 concentré etc...

Les réducteurs en milieu acide sont : Zn, Fe, Al, HI, HBr, HCl, H_2S, $SnCl_2$, H_2SO_3, H_2O_2, NO_2^-, Cr^{3+} etc...

En milieu basique H_2O_2, Cl_2, Br_2, NaClO, $K_3[Fe(CN)_6]$, $KMnO_4$, PbO_2, Na_2O_2, Ag_2O etc manifestent les propriétés oxydantes et Fe^{2+}, AsO_3^{3-}, S, S^{2-}, Na_2SnO_2, I^-, CH_3OH, C_2H_5OH, $S_2O_4^{2-}$, Al, Na, - les propriétés réductrices.

3.-NORMALITE DES SOLUTIONS. EQUIVALENT-GRAMME.

En oxydimétrie, en exprime le titre des solutions utilisées, c'est à dire le titre des solutions oxydantes et des solutions réductrices, par la normalité.

Comme on le sait, on appelle normalité le nombre, qui indique combien d'équivalents-gammes du corps dissous sont contenus dans un litre de solution. D'aprés cette définition la notion de "normalité" d'une solution est étroitement liée à la notion " d'équivalent-gramme". Examinons donc cette notion d'équivalent-gramme pour oxydants et réducteurs.

Prenons une réaction d'oxydo-réduction:

$$10\ FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\ H_2O.$$

$$5 \mid 2Fe^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow 2Fe^{3+}$$

$$2 \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$10\ Fe^{2+} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightarrow 10\ Fe^{3+} + 2\ Mn^{2+} + 8H_2O$$

Au cours de cette réaction $FeSO_4$ est un réducteur en plus précisément, ce sont les ions Fe^{2+} qui perdent un électron et s'oxydent en ions Fe^{3+}.

$$Fe^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{3+}.$$

$KMnO_4$ est un oxydant ou; plus précisément, ce sont les ions MnO_4^-, qui sont réduits au cours de la réaction, en ions Mn^{2+} gagnant 5 électrons. On sait que l'oxydant doit gagner, au total, autant d'électrons qu'en perd le réducteur. C'est cette condition qui détermine les coefficients dans les équations des réactions d'oxydo-réduction. Il convient également de partir de la quantité d'électrons gagnés ou perdus par une molécule d'un oxydant ou d'un réducteur pour le calcul de la valeur d'équivalent-gramme d'un oxydant ou bien d'un réducteur.

On a indiqué ci-dessus que lors de l'oxydation de $FeSO_4$ la molécule de $KMnO_4$ gagne 5 électrons; c'est-à-dire autant d'électrons que pourraient s'ajoindre 5 ions H^+. Par conséquent, un ion gramme d'hydrogène est équivalent, dans la réaction donnée, à 1/5 de molécule-gramme de $KMnO_4$ (c'est-à-dire à 31,6 lg)

C'est cette valeur qui est l'équivalent-gramme d'oxydant $KMnO_4$.

Donc pour trouver l'équivalent-gamme d'un oxydant il faut diviser la molécule-gamme de l'oxydant par le nombre d'électrons gagnés au cours de la réaction donnée par une molécule de l'oxydant

$$Eox = \frac{m\,M}{n\,g}$$

ou

Eox - équivalent-gamme d'un oxydant

mM - sa molécul_gamme

ng - nombre d'électrons gagnés au cour de la réaction donnée par une molécule de l'oxydant.

On trouve, de même, l'équivalent-gramme d'un réducteur avec cette unique différence que, dans ce cas, il s'agit non pas d'électrons gagnés, mais d'électrons perdus par une molécule du réducteur. Pour un réducteur:

$$E_{red} = \frac{mM}{np}$$

ou np - nombre d'électrons perdus au cours de la réaction donnée par une molécule du réducteur.

Par exemple, l'équivalent-gramme du réducteur $FeSO_4$ dans la réaction considérée est égal à la molécule-gramme de $FeSO_4$, car une molécule de $FeSO_4$, qui contient un ion-reducteur Fe^{2+}, perd un seul électrons.

Examinons une autre réaction d'oxydo-réduction.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8KOH = 2MnO(OH)_2 + 2K_2CrO_4 + 2K_2SO_4$$

$$2Cr^{3+} + 16\,OH^- - 6\bar{e} \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 3H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO(OH)_2 + 4OH^-$$

$$2Cr^{3+} + 2MnO_4^- + 8OH^- \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 2MnO(OH)_2 + 2H_2O$$

Selon le couple d'oxydant-reducteur une molécule $Cr_2(SO_4)_3$ qui contient deux ions réducteurs, perd $6\bar{e}$ et l'équivalent-gramme du réducteur $Cr_2(SO_4)_3$ est égal à :

$$E_{Cr_2(SO_4)_3} = \frac{mM}{6}$$

En ce qui concerne $KMnO_4$, son équivalent-gramme de l'oxydant dans cette réaction est évidemment égal, non plus 1/5, mais à 1/3 de la molécule-gramme, car une molécule de permanganate gagne 3 électrons :

$$E_{KMnO_4} = \frac{mM}{3}$$

Par conséquent, la valeur de l'équivalent-gramme dépend de la réaction à laquelle participe le corps correspondant, lorsqu'il s'agit de réactions d'oxydo-réduction.

Il est également indispensable de distinguer l'équivalent-gramme d'un corps oxydant ou réducteur de son équivalent-gramme dans les réactions d'échange. Par exemple, l'équivalent-gramme de $FeSO_4$ réducteur, ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, est égal à sa molécule-gramme. Au contraire, dans les réactions d'échange :

$$FeSO_4 + 2\ NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

Ou

$$FeSO_4 + BaCl_2 = FeCl_2 + BaSO_4 \downarrow$$

L'équivalent-gramme de $FeSO_4$ est égal à 1/2 molécule-gramme et se détermine par le nombre des charges d'ion ferreux.

MANGANIMETRIE.

GENERALITES.

La manganimétrie comprend les dosages qui sont réalisés au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium.

En milieu acide (acide sulfurique) et en présence d'un réducteur convenable, le permanganate de potassium agit selon le couple oxydant-réducteur :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ \bar{e} \longrightarrow Mn^{++} + 4\ H_2O.$$

Remarques.

1.- En manganimétrie on utilise toujours, comme milieu, l'acide sulfurique. On ne peut pas employer l'acide chlorhydrique (sauf avec des solutions trés étendues) car, étant réducteur il peut réagir sur le permanganate avec dégagement de chlore :

$$2\ Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\ \bar{e}$$

De même, l'acide nitrique est à éviter, car il peut agir comme oxydant concurremment avec le permanganate.

2.- L'acide sulfurique doit être en grand excès. Si l'acide sulfurique est en quantité insuffisante, il se forme des oxydes de manganèse qui colorent la solution en brun et la fin de la réaction est difficile à percevoir. D'autre part, le schéma de la décomposition du permanganate n'est plus déterminé. Il y a donc lieu de recommencer le dosage en utilisant davantage d'acide sulfurique.

La manganimétrie permet de doser.

a) De nombreux réducteurs qui sont capables d'être oxydés par les ions MnO_4^-

b) Certains oxydants.

c) Des substances qui ne sont ni réducteurs, ni oxydants.

a) Dosages des réducteurs.

Le dosage d'un oxydant est basé sur sa réduction par les ions MnO_4^-. Généralement, on verse le permanganate dans le réducteur. Les produits issus du permanganate sont incolores; donc s'il en est de même du réducteurs et du corps, qu'il donne par oxydation, la fin de la réaction sera facile à saisir sans employer d'indicateur coloré, une goutte de permanganate en excès amène l'apparition d'une teinte rose.

Les dosages des réducteurs suivants sont les plus importants :

- dosage du fer (II) ; effectué par l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} $5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$.

- dosage de l'eau oxygénée H_2O_2, basé sur la réaction :

$$5H_2O_2 + 2\ MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

(H_2O_2 joue dans cette réaction le rôle d'un réducteur en s'oxydant en O_2),

- dosage des nitrites, qui s'oxydent au cours de la réaction en nitrates :

$$5\ NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O\ .$$

b) Dosages des oxydants.

Parmi les dosages manganimétriques des oxydants, le dosage du fer (III) et le dosage du chrome dans une solution de $K_2Cr_2O_7$ sont les plus importants.

Les sels ferrique ne sont pas oxydés par le permanganate. C'est pourquoi ils sont d'abord réduits à l'état de sels ferriques:

$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$$

Cette réduction se produit sous l'action de divers réductions; par exemple H_2S, de divers métaux d'une solution de $SnCl_2$ etc. Après avoir obtenu du fer sous la forme réduite (Fe^{2+}) on titre la solution étudiée par le permanganate de potassium. Donc le titrage est basé sur la réaction entre les ions Fe^{2+} et les ions MnO_4^- en milieu acide :

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Pour le dosage manganimétrique du chrome, dans une solution de bichromate de potassium, il n'est pas rationnel de la réduire en ion Cr^{3+} qui est un réducteur beaucoup plus faible que les ions Fe^{2+}. Pour cette raison, on utilise dans ce cas la méthode qui s'appelle la méthode de titrage inverse ou la méthode de l'éxcès. On agit sur une solution étudiée de $K_2Cr_2O_7$ en présence de H_2SO_4 par un excès d'une solution titrés de $FeSO_4$ exactement mesuré. La réaction de réduction des ions $Cr_2O_7^{2-}$ a lieu:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeSO_4 + 7H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7\,H_2O.$$

$$\begin{array}{l|l} 1 & Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,\bar{e} \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O. \\ 6 & Fe^{2+} \qquad\qquad - 1\,\bar{e} \longrightarrow Fe^{3+}. \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O.$$

Puis en titre l'excès de $FeSO_4$, qui n'a pas réagi avec $K_2Cr_2O_7$, par le permanganate de potassium et on calcule le volume de l'excès de $FeSO_4$. D'après la différence des volumes de $FeSO_4$, ajouté et trouvé lors du titrage par $KMnO_4$, en peut calculer la normalité de la solution de $K_2Cr_2O_7$ étudiée et la quantité de Cr^{3+} dans cette solution.

c) Dosage du calcium .

Le dosage manganimétrique du calcium est réalisé par des méthodes indirectes. On peut utiliser aussi bien la méthode de titrage inverse que la méthode de substitution. Dans le premier cas, après avoir ajouté un excès exactement mesuré de la solution titrée d'acide oxalique $H_2C_2O_4$, on sépare le précipité de CaC_2O_4, qui s'est formé au cours de la réaction :

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow$$

Puis on titre l'excès d'acide oxalique qui n'a pas participé à la réaction par le permanganate de potassium.

Lors du titrage, la réaction suivante se produit :

$$2\ MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ \bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O.$$

$$5\ C_2O_4^{2-} - 2\ \bar{e} \longrightarrow 2C\ O_2$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10\ CO_2\uparrow + 8\ H_2O.$$

D'après la différence des volumes ajoutés et titrée par $KMnO_4$ on trouve le volume de $H_2\ C_2\ O_4$ nécessaire pour précipiter Ca^{2+} et on calcule la quantité de Ca^{2+} dans la solution étudiée. Pour la deuxième méthode, qui s'appelle <u>la méthode de substitution</u> on sépare Ca^{2+} sous la forme d'un précipité de $Ca\ C_2\ O_4$. On le filtre, on le lave et on le dissout dans $H_2\ SO_4$ (ou bien dans HCl). L'acide oxalique qui se forme alors est titré par le permanganate de potassium. D'aprés les résultats du titrage on calcul la quantité de Ca^{2+} dans la solution étudiée.

<u>SOLUTION TITREE DE PERMANGANATE DE POTASSIUM.</u>

Le permanganate de potassium existe à l'état de grande pureté; toutefois, on ne peut pas obtenir directement des solutions de normalité donné, parce que les traces des substances réductrices contenues dans l'eau entraînent une baisse légère du titre dans les huit jours qui suivent la dissolution du sel.

On prépare donc une solution légèrement trop riche et, au bout de huit jours, on détermine son titre. La solution est ensuite assez stable, si on la conserve dans un flacon coloré bouché à l'émeri.

On détermine le titre de $KMnO_4$ au moyen d'une solution titrée d'oxalate de sodium ou bien d'acide oxalique.

TRAVAUX PRATIQUES : REPARATION D'UNE SOLUTION DE $KMnO_4$ A 0,05 N.

Il faut préparer 0,5 l de solution à 0,05 N de $KMnO_4$. Selon le couple oxydant-réducteur, l'équivalent-gramme de $KMnO_4$ est égal à :

$$E_{KMnO_4} = \frac{mM}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ g.}$$

Il est nécessaire de calculer la quantité de $KMnO_4$ pour la préparation de 0,5 l de solution (environ 0,05 - 0,06 N) car on prépare une solution légèrement trop riche.

Pour préparer 1 l de solution à 0,06 N il faut prendre la quantité de $KMnO_4$ suivante :

1 N — 31,6 g

0,06N - X.

$$x = \frac{0,06 . 31,6}{1} = 1,896 \text{ g}$$

Pour préparer 0,5 l de solution à 0,06N on prend 0,948 g de $KMnO_4$

DEROULEMENT DES OPERATIONS.

1.- Peser sur la balance technique environ 1 g de $KMnO_4$

2.- Introduire l'échantillon dans un bécher de 250 ml avec 100 ml d'eau distillée.

3.- Chauffer doucement vers 50° C en agitant de temps en temps.

4.- Transvaser la solution obtenue dans un flacon.

5.- Traiter le résidu du bécher dans les même conditions que le produit initial jusqu'à dissolution totale et verser la solution dans le flacon.

6.- Compléter le volume de la solution obtenue à 500 ml avec de l'eau.

7.- Laisser au repos pendant une semaine, aprés quoi décanter et doser le titre de la solution.

DOSAGE DE LA NORMALITE D'UNE SOLUTION DE $KMnO_4$ PAR L'OXALATE DE SODIUM.

1.- Principe.

L'acide oxalique et les oxalates sont oxydés à l'état de dioxyde de carbone. Le couple oxydant-réducteur de l'ion oxalique s'écrit :

$$C_2O_4^{2-} - 2\,\bar{e} \rightarrow 2\,CO_2.$$

Donc la réaction qui se produit lors du titrage des ions oxalates correspond aux équations :

$$\begin{array}{l|l} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5\,\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ 5 & C_2O_4^{2-} - 2\bar{e} \longrightarrow 2\,CO_2 \end{array}$$

$$2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16\,H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

Pour déterminer le titre d'une solution de $KMnO_4$ on utilise l'acide oxalique $H_2C_2O_4.\,2H_2O$ ou bien l'oxalate de sodium $Na_2C_2O_4$, qui peuvent être obtenus à l'état de très grand pureté. Comme cet acide peut difficilement être séché sans perdre une partie de son eau de cristallisation il est préférable d'utiliser l'oxalate de sodium. La technique est identique dans les deux cas.

2.- Préparation de la solution titrée de $Na_2C_2O_4$ à 0,005 N.

Selon le couple oxydant-réducteur l'équivalent-gramme de $Na_2C_2O_4$ est égal à :

$$E_{Na_2C_2O_4} = \frac{mM}{2} = \frac{134,02}{2} = 67,01\ g$$

Pour la préparation de 200 ml d'une solution à 0,05 N il faut perdre 0,6701 g de $Na_2C_2O_4$.

Calcul.

1000 ml à 0,05 N — 0,05. 67,01 g de $Na_2C_2O_4$

200 ml à 0,05 N — X

$$X = \frac{0,05.\,67,01.200}{1000} = 0,6701\ g \text{ de } Na_2C_2O_4.$$

DEROULEMENT DES OPERATIONS.

1.- Peser sur la balance analytique un échantillon précis d'environ 0,67 g de $Na_2C_2O_4$.

2.- Transférer cet échantillon sans en perdre dans un ballon jaugé de 200 ml.

3.- Dissolver dans l'eau distillée froide.

4.- Diluer la solution obtenue avec de l'eau jusqu'au trait de jauge et la mélanger soigneusement.

5.- Calculer le titre et la normalité de la solution obtenue d'après les formules :

$$T_{Na_2C_2O_4} = \frac{g_{Na_2C_2O_4}}{Vb} ; \quad N_{Na_2C_2O_4} = \frac{T_{Na_2C_2O_4} \cdot 1000}{E_{Na_2C_2O_4}}$$

Ou

$g_{Na_2C_2O_4}$ échantillon précis de $Na_2C_2O_4$ Vb - volume du ballon jaugé égal à 200 ml.

$E_{Na_2C_2O_4}$ - équivalent gramme de $Na_2C_2O_4$, égal à 67,01 g.

3.- Technique du dosage.

Dans une fiole de titrage, introduire à l'aide de la pipette jaugée 25 ml d'oxalate de sodium à 0,05 N et 20-25 ml d'acide sulfurique (2N).
Chauffer vers 70° C (afin d'accélerer la réaction).
Introduire goutte à goutte la solution de $KMnO_4$ à doser contenue dans la burette, en agitant constemment le contenu de la fiole, jusqu'à l'apparition d'une légère coloration rose persistante.

On remarquera qu'au début du titrage la solution se décolore lentement; il faut attendre qu'elle devienne incolore avant de continuer à verser le permanganate; à partir de ce moment chaque goutte de $KMnO_4$ se décolore rapidement si l'on agite la fiole de titrage.

La coloration de la solution de $KMnO_4$ est si intense que, contrairement au cas général, les lectures de niveau dans la burette se font en visant le bord supérieur du ménisque.

Répéter encore 2 à 3 fois ce titrage précis. Les résultats de titrages doivent être inscrits dans le tableau.

4.- Calcul.

a) D'aprés la normalité de $Na_2C_2O_4$.

$$V_{Na_2C_2O_4} \cdot N_{Na_2C_2O_4} = V_n\ KMnO_4 \cdot N_{KMnO_4},$$

d'ou

$$N_{KMnO_4} = \frac{V_{Na_2C_2O_4} \cdot N_{Na_2C_2O_4}}{Vm\ KMnO_4}$$

b) D'aprés le titre de $Na_2C_2O_4$.

$$T_{KMnO_4} = \frac{V_{Na_2C_2O_4} \cdot T_{Na_2C_2O_4} \cdot E_{KMnO_4}}{V_{KMnO_4} \cdot E_{Na_2C_2O_4}}$$

$$N_{KMnO_4} = \frac{T_{KMnO_4} \cdot 1000}{E_{KMnO_4}}$$

DOSAGE DU FER DANS DU SULFATE FERREUX.

Principe.

Le sulfate ferreux est oxydé par le permanganate à l'état de sulfate ferrique selon le couple oxydant-réducteur.

$$Fe^{2+} \quad \bar{e} \longrightarrow Fe^{3+}$$

La réaction, qui se produit en milieu acide lors du titrage des ions ferreux correspond aux équations :

$$10\ FeSO_4 + 2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 8\ H_2O.$$

$$10 \mid Fe^{2+} - \bar{e} \longrightarrow Fe^{3+}$$

$$2 \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$10\ Fe^{2+} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \longrightarrow 10\ Fe^{3+} + 2\ Mn^{2+} + 8H_2O.$$

Technique.

Dans une fiole de titrage, introduire à l'aide de la pipette jaugée, 25 ml d'une solution étudiée de sulfate ferreux et 10-15 ml d'acide sulfurique (2 N)

Ne pas chauffer le contenu de la fiole. Ajouter, goutte à goutte, la solution titrée de $KMnO_4$, contenue dans la burette jusqu'à légère coloration rose persistante après agitation. Répéter encore 2 à 3 fois ce titrage précis. Ecrire les résultats des titrages dans un tableau.

Calcul.

a)- D'après la normalité de $KMnO_4$.

$$V_{FeSO_4} \cdot N_{FeSO_4} = V_{m\ KMnO_4} \cdot N_{KMnO_4}$$

d'ou

$$N_{FeSO_4} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{m\ KMnO_4}}{V_{FeSO_4}}$$

$$G_{Fe} = \frac{N_{FeSO_4} \cdot E_{Fe} \cdot Vb}{1000}$$

ou E_{Fe} - équivalent-gramme de Fe, égal à 55,85 g Vb = volume de ballon jaugé ml.

b) D'après le titre de $KMnO_4$.

$$T_{Fe} = \frac{V_{m\ KMnO_4} \quad T_{KMnO_4} \cdot E_{Fe}}{V_{FeSO_4} \cdot E_{KMnO_4}}$$

$$G_{Fe} = T_{Fe} \cdot V_b.$$

Ou V_b - volume de ballon jaugé, ml

IODOMETRIE.

GENERALITES.

L'iodométrie est basée sur la transformation de l'élément iode en ion I^- et inversement sur la transformation de l'ion I^- en élément iode :

$$I_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2I^-$$

Dans le premier cas, l'iode I_2 est un oxydant, tandis que dans le second cas l'ion I^- est un réducteur.

Donc l'iodométrie, méthode très riche en applications, permet de doser

a) De nombreux réducteurs, qui sont capables d'être oxydés par de l'iode libre.

b) Certains oxydants qui sont capables d'être réduits par les ions I^-

Examinons les deux groupes des dosages iodométrique.

a) Dosages des réducteurs.

Si l'on agit sur une solution de thiosulfate de sodium par l'iode libre, il se produit la réaction suivante :

$$2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2Na\,I + Na_2S_4O_6$$

$$1 \quad I_2 + 2\,\bar{e} \rightarrow 2\,I^-$$

$$1 \quad 2S_2O_3^{2-} - 2\,\bar{e} \rightarrow S_4O_6^{2-}$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,I^1 + S_4O_6^{2-}$$

Le composé $Na_2S_4O_6$ qui se forme alors appelé tétrathionate de sodium est un sel d'acide tétrathionique $H_2S_4O_6$.

D'après l'équation on voit que 2 ions $S_2O_3^{2-}$ perdent 2 électrons et se transforment en un seul ion $S_4O_6^{2-}$.

Par conséquent, l'équivalent-gramme de thiosulfate de sodium est égal à sa molécule-gramme :

$$E_{Na_2S_2O_3} = \frac{2\ mM}{2} = mM$$

L'équivalent-gramme de l'iode est égal à l'atome-gramme de l'iode, car chaque atome de l'iode, étant réduit à l'état d'ion I^-, gagne un électron :

$$E_{I2} = \frac{mM}{2} = \frac{2\ m\ A}{2} = mA$$

Lors du titrage d'une solution de $Na_2S_2O_3$ par une solution d'iode, la coloration brun foncé, qui lui est propre disparaît instantanément. Quand tout le $Na_2S_2O_3$ sera oxydé, une seule goutte excédentaire de la solution d'iode colorera le liquide titré en jaune pâle. Par conséquent, dans ce cas, comme pour la permanganatométrie on peut titrer sans indicateur. Toutefois la coloration de l'iode obtenue à la fin du titrage est difficile. Pour cette raison, il est beaucoup plus commode d'utiliser un indicateur sensible à l'iode. C'est une solution d'amidon qui fournit, avec l'iode, un composé d'absorption de couleur bleu intense.

Lors du titrage au moyen d'une solution d'amidon la fin de la réaction est marquée par l'apparition d'une coloration bleu qui ne disparaît pas en présence d'une seule goutte excédentaire.

On peut également titrer une solution d'iode par du thiosulfate jusqu'à décoloration de la solution bleu en présence d'une seule goutte de $Na_2S_2O_3$. Dans ce cas il suffit d'ajouter la solution d'amidon tout à la fin du titrage, quand il reste très peu d'iode et que la solution à titrer présente une coloration faible (jaune paille). Si l'on ajoute l'amidon avant, quand il y a encore beaucoup d'iode dans la solution, le composé d'iode et d'amidon qui se forme en grande quantité réagit lentement avec le thiosulfate; pour cette raison, il est facile de surtitrer la solution.

D'après la normalité connue d'une solution d'iode on peut doser la normalité d'une solution de thiosulfate. Inversement d'après la normalité connue d'une solution de $Na_2S_2O_3$ - on peut calculer d'après le titrage la normalité d'une solution d'iode.

On détermine, de manière analogue, une série d'autres réducteurs capables de réduire I_2 en ions I^-. Tels sont, par exemple, les sels de H_2SO_3, H_3AsO_3 et $HSbO_3$, H_2S libre, $SnCl_2$ et d'autres corps.

b) Dosage des oxydants.

Le dosage d'un oxydant est basé sur la réduction par les ions I^-. On utilise pour le titrage une solution de K I; si l'on agit sur une solution de $K_2Cr_2O_7$ par une solution de K I ; la réaction suivante se produit :

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ KI + 14HCl \rightarrow 3I_2 + 8KCl + 2\ CrCl_3 + 7\ H_2O.$$

$$1 \mid \quad Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7H_2O.$$

$$3 \mid \quad 2\ I^- \qquad 2\bar{e} \rightarrow I_2$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3\ I_2 + 7H_2O.$$

La fin de la réaction est caractérisée par une interruption de la formation de l'iode libre. Mais on ne peut pas déceler cet instant. Si l'on utilise l'amidon comme indicateur, il est facile de percevoir l'instant de l'apparition de I_2 dans la solution (bleuissement) ou l'instant de sa disparition de la solution (décoloration de la solution bleue); mais il est impossible de déceler l'instant, ou I_2 cesse de se former. On ne peut donc pas titrer directement la solution d'un oxydant par une solution de KI .

Pour cette raison dans le cas considéré, on utilise une méthode indirecte, c'est-à-dire la méthode de substitution. On ajoute au mélange de solutions, de l'iodure de potassium et de l'acide (en quantité excédentaire) un volume exactement mesuré par la pipette, une solution de l'oxydant à doser; par exemple, $K_2Cr_2O_7$.

Pour terminer la réaction on laisse la solution reposer 5 minutes, après quoi on titre l'iode qui apparaît par du thiosulfate. Il est évident que le nombre d'équivalent-gramme de thiosulfate est égal au nombre d'iode, et que ce dernier nombre est égal au nombre d'équivalents-grammes de l'oxydant ($K_2Cr_2O_7$). Donc, bien que lors du dosage considéré $K_2Cr_2O_7$ et $Na_2S_2O_3$ ne réagissent pas directement l'un sur l'autre, leurs quantités sont tout de même équivalentes. Par conséquent, on peut pour le calcul se servir de la formule ordinaire :

$$V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7} = V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}.$$

Le schéma du dosage iodométrique des oxydants est le suivant :

a) [KI] + [acide en quantités excédentaires] + [oxydant à doser mesuré à la pipette] → apparition de I_2 (au repos).

b) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2\ Na\ I + Na_2S_4O_6$ (titrage de I_2 par le thiosulfate).

D'après ce schéma, on peut doser de nombreux oxydants capables d'oxyder des ions I^- en I_2. Ce sont par exemple Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, les sels de HNO_3, l'hypochlorure de calcium $CaOCl_2$, l'eau oxygénée les sels de fer (III), les sels de cuivre (II), etc...

SOLUTION TITREE DE THIOSULFATE.

La solution titrée de thiosulfate de sodium est utilisée en iodométrie pour doser des oxydants.

Le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ est une substance cristalline. Bien qu'il puisse être obtenu à l'état chimiquement pur dans des conditions convenables il est impossible de préparer une solution titrée de thiosulfate d'après un échantillon exact. C'est un composé instable; par exemple, il réagit avec l'acide carbonique contenu dans l'eau d'après l'équation:

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = Na\ HCO_3 + Na\ HSO_3 + S\downarrow$$

On prépare donc une solution de titre approximatif.

On augmente la stabilité du titre de $Na_2S_2O_3$ si on utilise, pour la préparation de la solution titrée, de l'eau distillée fraichement bouillie et refroidie et si l'on ajoute 0,1 g de Na_2CO_3 par litre de solution. Dans ce cas, les ion CO_3^{2-} sont fixés par les ions H^+ de l'acide carbonique:

$$H^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^-$$

et la réaction entre $Na_2S_2O_3$ et H_2CO_3 ne passe plus. Il faut conserver la solution de thiosulfate dans des flacons protégés contre CO_2 par un tube contenant de la chaux sodée, comme on le fait pour les solutions de NaOH. On peut établir le titre de $Na_2S_2O_3$ au bout d'un jour après la préparation de la solution.

Tout de même le titre de $Na_2S_2O_3$ diminue lentement. La diminution du titre se produit à cause de l'oxydation de $Na_2S_2O_3$ par l'oxygène de l'aire :

$$2\ Na_2S_2O_3 + O_2 = 2\ Na_2SO_4 + 2\ S\downarrow$$

et de la décomposition de $Na_2S_2O_3$ par des micro-organismes (thiobactéries). Donc il faut bien protéger la solution contre la lumière qui favorise la multiplication des thiobactéries. A partir de là, il est nécessaire de vérifier le titre de thiosulfate de temps à autre.

TRAVAUX PRATIQUES.

PREPARATION DE LA SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM A 0,02 N.

Il faut préparer 0,5 l de solution à 0,02 N. L'équivalent-gramme de $Na_2S_2O_5 \cdot 5\ H_2O$ est égal à 248,2 g. pour la preparation de 1 l de solution à 0,02 N la quantité de thiosulfate de sodium suivante est nécessaire :

1 N 248,2 g

0,02 n X

$$X = \frac{0,02 \cdot 248,2}{1} = 4,964\ g$$

Donc, pour préparer 0,5 l de solution à 0,02 N, on prend 2,482 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Déroulement des opérations.

1.- Peser sur la balance technique environ 2,5 g de $Na_2S_2O_3$.

2.- Indroduire l'échantillon dans un flacon coloré et dissoudre dans 500 ml d'eau distillée fraichement bouillie et refroidie.

3.- Au bout de 8 jours doser le titre de la solution obtenue.

DOSAGE DE NORMALITE D'UNE SOLUTION DE THIOSULFATE PAR LE BICHROMATE DE POTASSIUM.

a) Principe.

On détermine le titre de $Na_2S_2O_3$ sur la base du principe général du dosage iodométrique des oxydants. C'est-à-dire, on agit d'abort sur le mélange de KI et de H_2SO_4, à l'aide d'un volume exactement mesuré par une solution titrée de $K_2Cr_2O_7$. Le bichromate est alors remplacé par une quantité équivalent d'iode élémentaire libre, que l'on titre à l'aide de solution étudiée du thiosulfate. Deux réaction principales se produisent au cours du dosage :

a) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = I_2 + 4\ K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$.

b) $2\ Na_2S_2O_3 + I_2 = 2\ NaI + Na_2S_4O_6$.

Le bichromate de potassium peut être obtenu à l'état chimiquement pur correspondant exactement à sa formule. Le composé est très stable aussi bien à l'état solide qu'en solution. C'est pourquoi une solution titrée de bichromate de potassium peut être obtenue d'après un échantillon précis. Le seul défaut du bichromate est la formation, au cours de la réaction, des ions Cr^{3+} qui rendent difficiles la fixation de la fin du titrage par leur coloration verte. Pour affaiblir cette coloration on dilue avec de l'eau la solution avant le titrage.

b) Préparation de la solution titrée de $K_2Cr_2O_7$ à 0,02 N

Selon le couple oxydant-réducteur de bichromate de potassium dans la réaction avec KI

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ \bar{e} \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

l'équivalent-gramme de $K_2Cr_2O_7$ est égal à

$$E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{m\ M}{6} = 49,03\ g$$

Il n'est pas difficile de calculer quel échantillon de $K_2Cr_2O_7$ il faut prendre pour obtenir 200 ml de la solution à 0,02 N.

Calcul.

1 N	49,03 g	$X = \frac{0,02 \cdot 49,03}{1} = 0,9806$ g
0,02 N	X	

1000 ml à 0,02 N	0,9806 g
200 ml	X

$$X = \frac{200 \cdot 0,9806}{1000} = 0,1961\ g$$

L'échantillon de $K_2Cr_2O_7$ est égal à 0,1961 g

Déroulement des opérations.

1.- Peser sur la balance analytique un échantillon précis d'environ 0,19 g de $K_2 Cr_2 O_7$.

2.- Transférer-le quantativement dans un ballon jaugé de 200 ml, dissolver-le dans l'eau distillée; diluer la solution jusqu'au trait de jauge et mélanger soigneusement.

3.- Calculer le titre et la normalité de la solution obtenue d'après les formules.

$$T_{K_2Cr_2O_7} = \frac{g}{V\ b}; \quad N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{T.\ 1000}{E_{K_2Cr_2O_7}}$$

Ou

g- échantillon précis de $K_2Cr_2O_7$

V_b- Volume du ballon jaugé, ml

$E_{K_2Cr_2O_7}$ - équivalent-gramme de $K_2Cr_2O_7$ égal à 49,03 g

c) Technique du dosage.

A l'aide d'une éprouvette graduée introduire dans une fiole de titrage 5 à 7 ml d'une solution KI à 20% et 10 à 15 ml de H_2SO_4 (2 N). Ajouter au mélange obtenu, à l'aide de la pipette jaugée 25 ml de $K_2Cr_2O_7$ et après avoir recouvert la fiole avec un verre de montre (afin d'éviter les pertes d'iode par suit de sa volatilisation) laisser le mélange au repos pendant 5 minutes dans un endroit obscur pour laisser la réaction se terminer.

Enlever ensuite le verre de montre et laver-le au dessus de la fiole avec de l'eau distillée; ajouter dans la fiole encore environ 200 ml d'eau et titrer la solution par le thiosulfate, d'abord sans indicateur. Quand la coloration de la solution passera du brun foncé au jaune pâle (couleur paille), ajouter environ 5 ml de solution d'amidon et continuer à titrer jusqu'au passage de la coloration bleue à la coloration vert pâle par suite de l'addition d'une seule goutte de la solution de $Na_2S_2O_3$. Ajouter lentement les dernières gouttes de $Na_2S_2O_3$ en agitant chaque fois soigneusement la solution. Aprés avoir noté la quantité de $Na_2S_2O_3$ ajoutée, vérifier la précision du titrage en ajoutant à la solution titrée 1 goutte (pas plus!) de $K_2Cr_2O_7$. Si la solution n'est pas surtitrée, un coloration bleue stable doit alors apparaître. Répéter encore 2 à 3 fois ce titrage préci. Ecrire les résultats des titrages dans un tableau.

c) Calcul.

Bien que $Na_2S_2O_3$ et $K_2Cr_2O_7$ ne réagissent pas directement l'un sur l'autre; leurs quantités sont équivalentes et on utilise les formules ordinaires pour le calcul.

1.- D'aprés la normalité de $K_2Cr_2O_7$.

$$V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7} = V_{mNa_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}$$

d'ou

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7}}{V_{n\ Na_2S_2O_3}}$$

2.- D'aprés le titre de $K_2Cr_2O_7$.

$$T_{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot T_{K_2Cr_2O_7} \cdot E_{Na_2S_2O_3}}{V_{mNa_2S_2O_3} \cdot E_{K_2Cr_2O_7}}$$

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{T_{Na_2S_2O_3} \cdot 1000}{E_{Na_2S_2O_3}}$$

DOSAGE DU CUIVRE DANS LE SULFATE DE CUIVRE.

Principe

Le dosage est basé sur la réaction suivante :

$$2\ CuSO_4 + 4\ KI = 2\ CuI\downarrow + I_2 + 2\ K_2SO_4$$

$$2 \mid Cu^{2+} + I^- + 1\bar{e} \longrightarrow CuI$$

$$1 \mid 2\ I^- - 2\bar{e} \longrightarrow I_2$$

$$2\ Cu^{2+} + 4\ I^- \longrightarrow 2\ CuI\downarrow + I_2$$

On voit que les ions Cu^{2+} qui gagnent un électrons des ions I^- se réduisent en ions Cu^+ et passent dans le précipité sous forme d'iodure de cuivre CuI peu soluble. L'équivalent-gramme de cuivre est égal à 1 atome-gramme (63,54 g de Cu). On voit aussi que 4 ions I^- prennent part à la réaction, mais seulement 2 ions s'oxydent en iode libre. Deux autres sont nécessaires pour la formation du précipité de CuI et ne changent pas leur valence. Donc l'iodure de potassium possède, dans ce cas, le même équivalent-gramme que dans tous les dosages d'iodométrie.

Bien que les ions H^+ ne participent pas à cette réaction, il est utile de créer un milieu faiblement acide pour contrecarrer l'hydrolyse des sels de cuivre (II).

Le schéma du dosage est le même que le schéma général du dosage iodométrique des oxydants :

a) $2\ CuSO_4 + 4\ KI = 2\ CuI\downarrow + I_2 + 2\ K_2SO_4$

b) $I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = 2\ NaI + Na_2S_4O_6$.

Technique du dosage.

A l'aide d'un cylindre calibré, introduire dans une fiole de titrage, 15 ml de solution de KI à 20%, et à l'aide de la pipette jaugée, 25 ml d'une solution de $CuSO_4$ étudiée, faiblement acide. Après avoir recouvert la fiole avec un verre de montre laisser reposer le mélange dans un endroit sombre pendant 5 minutes pour que la réaction puisse se terminer.

Titrer ensuite le liquide avec une solution titrée de $Na_2S_2O_3$ en ajoutant la solution d'amidon (5 ml) au moment ou le titrage est presque terminé (la solution contenant le précipité en suspension aura une coloration jaune paille). Continuer à titrer avec l'amidon jusqu'à la disparition de la coloration bleue par suite de l'addition d'une seule goutte de $Na_2S_2O_3$ (le précipité de CuI en suspension, à la fin du titrage, a une couleur ivoire).

Répéter encore 2 à 3 fois le titrage de façon précise. Ecrire les résultats des titrages dans un tableau.

Calcul:

1.- D'après la normalité de $Na_2S_2O_3$

$$V_{CuSO_4} \cdot N_{CuSO_4} = V_{n\ Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}$$

d'ou

$$N_{CuSO_4} = \frac{V_{n\ Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{V_{CuSO_4}}$$

$$G_{Cu} = \frac{N_{CuSO_4} \cdot E_{Cu} \cdot V_b}{1000}$$

Ou E_{Cu} -équivalent-gramme de Cu; égal à 63,54 g.

Vb -Volume de ballon jaugé; ml

2.- D'après le titre de $Na_2S_2O_3$

$$T_{Cu} = \frac{V_{n\ Na_2S_2O_3} \cdot T_{Na_2S_2O_3} \cdot E_{Cu}}{V_{CuSO_4} \cdot E_{Na_2S_2O_3}}$$

$$G_{Cu} = T_{Cu} \cdot V_b$$

DOSAGE DU CHLORE ACTIF DANS L'EAU DE JAVEL.

Principe.

L'eau de javel représente un mélange de deux acides : HCl et H ClO. Les hypochlorites - ions ClO^-, contenus dans l'eau de javel possèdent les propriétés blanchissantes et s'appelent chlorures décolorants. La quantité du chlore actif dans l'eau de javel est déterminée par le nombre de gramme de chlore contenu en hypochlorites.

L'ion hypochlorite est un oxydant énergique qui réagit dans le milieu acide selon le couple oxydant réducteur :

$$ClO^- + 2\,H^+ + 2\,\bar{e} \quad - \quad Cl^- + H_2O$$

Son équivalent -gramme est égal à :

$$E_{ClO^-} = \frac{n\,I_{ClO^-}}{2}$$

ou n I_{ClO^-} - la masse ionique de ClO^-.

Le dosage du chlore actif est basé donc sur la méthode iodométrique pour les oxydants; Le schéma est le même :

a) $ClO^- + 2\,I^- + 2\,H^+ \qquad I_2 + Cl^- + H_2O$

b) $I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \qquad Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$

Premièrement on fait agir l'iodur de potassium sur les hypochlorites-ions. Ensuite on titre l'iode libre qui apparaît par du thiosulfate. D'après le titrage on calcule la normalité et le titre des hypochlorites-ions et la quantité du chlore actif dans l'eau de javel en mg par litre.

TECHNIQUE DU DOSAGE.

A l'aide d'un cylindre calibré, introduire dans une fiole de titrage 5 à 7 ml de solution de KI à 20% et 10 à 15 ml de H_2SO_4 (2N). Ajouter au mélange obtenu, à l'aide de la pipette jaugée, 25 ml de l'eau de javel étudiée. Après avoir recouvert la fiole avec un verre de montre laisser le mélange au repos pendant 5 minutes pour que la réaction puisse se terminer.

Titrer ensuite la solution par le thiosulfate ,dont N et T sont connus, d'abord sous indicateur. Au moment ou le titrage est presque terminé (couleur jaune paille de la solution à titrer) ajouter environ 5 ml de solution d'amidon.

Continuer le titrage jusqu'à la disparition de la teinte bleue par suite de l'addition d'une seule goutte de $Na_2S_2O_3$.

Noter le volume de $Na_2S_2O_3$, dépensé au titrage, et vérifier la précision du titrage en ajoutant à la solution 1 goutte de l'eau de javel étudiée.

Répéter encore 2 à 3 fois le même titrage. Ecrire les résultats dans le tableau suivant :

V_{ClO^-}	$V_{Na_2S_2O_3}$
25 ml	
25 ml	
25 ml	

$V_{Na_2S_2O_3}$ moyen =

Calcul :

1.- D'après la normalité de $Na_2S_2O_3$.

$$N_{ClO} = \frac{V_n\ Na_2S_2O_3 \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{V_{ClO^-}}$$

$$g_{ClO} = 1000.\ N_{ClO^-} \cdot E_{ClO^-}\ (mg/e)$$

$$g_{Cl} = \frac{1000.\ N_{ClO^-} \cdot E_{ClO^-} \cdot n\ A_{Cl}}{n\ I_{ClO^-}}$$

ou V_n $Na_2S_2O_3$ - volume moyen de $Na_2S_2O_3$, dépensé au titrage.

N_{ClO} - normalité d'hypochlorité dans l'eau de javel étudiée

E_{ClO} - équivalent-gramme

$n\,A_{Cl}$ - masse atomique de Cl

$n\,I_{ClO}$ - masse ionique de ClO^-

Etant donné, que $E_{ClO^-} = \frac{n\,I_{ClO}}{2}$

et $nA_{Cl} = 35{,}5$ g,

On obtient la formuke pour calculer la quantité du chlore actif dans l'eau de javel.

$$g_{Cl} = 17{,}75.\ 1000.\ N_{ClO^-} \quad (mg/e)$$

2.- <u>D'après le titre de $Na_2\,S_2\,O_3$</u>

$$T_{ClO^-} = \frac{V_n\,Na_2\,S_2\,O_3 \cdot T_{Na_2S_2O_3} \cdot E_{ClO}}{V_{ClO^-} \cdot E_{Na_2\,S_2\,O_3}}$$

$$g_{ClO^-} = 1000.\ T_{ClO} \quad (mg/e)$$

$$g_{Cl} = \frac{1000.\ T_{ClO^-} \cdot nA_{Cl}}{n\,I_{ClO^-}} \quad (mg/e)$$

METHODES DE PRECIPITATION.

GENERALITES.

Les methodes de précipitation, sont basées sur les réactions accompagnées de formation de composés peu solubles. Dans ces méthodes, le point équivalent est caractérisé par la précipitation complète des ions à doser.

Bien qu'on connaisse beaucoup de réaction accompagnée de formation du composé insoluble, seules certaines peuvent être utilisées dans l'analyse volumètrique. Il existe une serie de conditions auxquelles doivent satisfaire ces réactions :

a) Le précipité doit être pratiquement insoluble.

b) La précipitation doit se produire avec une rapidité suffisante (le formation de solutions sursaturées doit être absente).

c) Il doit exister une possibilité de fixer le point équivalent lors du titrage.

Les méthodes de précipitation les plus importantes sont :

1.- Argentonètrie qui est basée sur la réaction suivante :

$$Ag^+ + X^- = Ag\,X$$

ou X^- désigne Cl^-, Br^-, I^-, C N S^- etc...

Le titrage est effectué par la solution titrée de $Ag\,NO_3$.

2.- Mercuronètrie , la méthode, qu'on utilise pour le dosage volumètrique des chlorures. Lors du titrage, le réaction se produit d'après l'équation :

$$2\,NaCl + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,Na\,NO_3$$

Selon cette méthode, on titre les chlorures par la solution titrée de nitrate de mercure - (I) $Hg_2(NO_3)_2$.

3.- Mercurinètrie, basée sur la fixation des ions Cl^- et Br^- en sels peu dissociés $HgCl_2$ et $HgBr_2$. Le titrage est éfectué par la solution titrée de nitrate de mercure - (II) $Hg(NO_3)_2$.

La réaction suivante à lieu :

$Hg^{++} + 2\ X^- = Hg\ X_2$ - sel peu dissocié.

ou X^- désigne Cl^-, Br^-

Indicateurs des méthodes de précipitation.

Dans le plupart des cas, on utilise comme indicateur les substances convenables qui forment un composé fortement coloré avec l'excès du réactif ajouté. Ainsi lors du titrage argentométrique (titrage par $Ag\ NO_3$), on utilise comme indicateur la solution de chromate de potassium $K_2\ Cr\ O_4$. C'est grâce à la propriété de l'ion CrO_4^{2-} de former un précipité rouge brique de $Ag_2\ CrO_4$ avec l'ion Ag^+, qu'on emploie $K_2\ CrO_4$ comme indicateur. Il est nécessaire de savoir que la solubilité de $Ag_2\ CrO_4$ est beaucoup plus grande que celle de Ag Cl, Ag Br et AgI. C'est pourquoi $Ag_2\ CrO_4$ ne commence à se former qu'après la précipitation complète des chlorures, bromures ou iodures sous forme de Ag Cl, Ag Br ou Ag I. Au bout du titrage une goutte excédentaire de $Ag\ NO_3$ mène à la formation du précipité rouge brique de $Ag_2\ CrO_4$ qui indique la fin du titrage.

En outre, on utilise la solution d'un sel ferrique comme indicateur lors du titrage de sels d'argent par $NH_4\ CNS$. L'ion CNS^- forme avec l'ion Ag^+ le sel insoluble Ag CNS. Cela permet de titrer les solutions de sels d'argent par une solution de $N\ H_4\ CNS$ d'après l'équation :

$$Ag^+ + CNS^- \longrightarrow Ag\ CNS$$

Le point équivalent est déterminé par la fixation complète des ions Ag^+ sous forme de Ag CNS. Une goutte excédentaire de $NH_4\ CNS$ mène à la formation de $Fe(CNS)_3$, qui colore la solution à titrer en rouge - orange et indique la fin du titrage.

Dans les méthodes de précipitation, on utilise aussi le titrage au moyen d'indicateurs d'adsorption. Les indicateurs d'adsorption sont certains colorants qui changent, leur coloration étant absorbé par le précipité qui se forme lors du titrage. Par exemple, lors du titrage des bromures ou des iodures par $Ag\ NO_3$, on utilise comme indicateur d'adsorption le colorant éosine, qui est un acide organique faible. On le désigne par NE.

Les anions E^- colorent la solution à titrer en rose. Avant le point équivalent, les particules de Ag Br (ou Ag I) qui se forment au cours du titrage, absorbent les ions Br^- (I^-) présents en excès dans la solution. Ces ions donnent aux particules du précipité Ag Br (Ag I) une charge négative et empêchent l'adsorption des anions E^- du colorant. A la fin du titrage, lors qu'on ajoute une goutte excédentaire de $Ag\,NO_3$, les ions Ag^+ sont en excés. L'adsorption des ions Ag^+ par les particules Ag Br (Ag I) change le signe de leur charge. Etant chargées positivement, les particules de Ag Br (Ag I) absorbent immédiatement les anions de l'éosine E^-. Par suite de cette adsorption la surface du précipité se colore en rouge-violet. C'est à ce moment, qu'on termine le titrage.

TRAVAUX PRATIQUES.

DOSAGE MERCUROMETRIQUE DES CHLORURES.

PRINCIPE.

Lors du dosage mercuronètrique des chlorures, ou titre ces derniers par une solution de $Hg_2(NO_3)_2$. La réaction suivante se produit:

$$2\ NaCl + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2Cl_2 + Na\ NO_3$$

On utilise une solution de $Fe(CNS)_3$ comme indicateur, qu'on obtient en ajoutant à la solution à titrer 1 ml de solution 0,05 N de N H_4 CNS et 2 à 3 ml de solution concentrée de $Fe(NO_3)_3$. Au dela du point équivalent où tous les anions Cl^- sont fixés sous forme de Hg_2Cl_2, un excés d'ions Hg_2^{++} apparait dans la solution. Ces derniers entrent en réaction avec les ions CNS^- ce qui a pour conséquence donner du $Fe(CNS)_3$. La coloration rouge de la solution disparait. On fait l'expérience "à blanc" : on trouve le volume de $Hg_2(NO_3)_2$ dépensé à la réaction de décomposition de l'indicateur. On soustrait ensuite de volume de celui de $Hg_2(NO_3)_2$ employé pour le tibrage des chlorures.

Préparation de la solution de $Hg_2(NO_3)_2$ approximativement à 0,1N.

Il est impossible d'obtenir $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ à l'état suffisamment pur. On prépare donc une solution de la concentration approximative (environ 0,1 N) à partir du sel commercial $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$. Selon la réaction produite lors du titrage :

$$Hg_2^{2+} + 2\ Cl^- = Hg_2Cl_2$$

l'équivalent-gramme de $Hg_2(NO_3)_2$ est égal à sa masse moléculaire divisée par 2.

$$E_{Hg_2(NO_3)_2} = \frac{n\ M_{Hg_2(NO_3)_2}}{2} = \frac{525,18}{2} = 262,59\ gr$$

Pour le sel hydraté $Hg_2 (NO_3)_2$ 2 H_2O :

$$E_{Hg_2 (NO_2)_2 \cdot 2 H_2O} = 280,59 \text{ gr.}$$

Alors pour préparer 1 l de la solution à 0,1 N on prend environ 30 g de $Hg_2 (NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$. Pour préparer 500 ml, il faut 15 g du sel commercial.

Déroulement des opérations.

1.- Peser sur la balance technique environ 15g de $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$.

2.- Introduire l'échantillon dans un bêcher de 500 ml et le faire dissoudre dans 500 ml de H NO_3 à 0,2 N à chaud

3.- Transvaser la solution préparée dans un flacon.

Préparation de la solution titrée de NaCl.

On détermine la normalité et le titre de la solution de $Hg_2 (NO_3)_2$ d'après la solution titrée de Na Cl.

On prépare la solution titrée de Na Cl à partir de l'échantillon précis de Na Cl chimiquement pur. L'équivalent-gramme de Na Cl dans la réaction avec $Hg_2 (NO_3)_2$ est égal à sa masse moléculaire.

$$E_{Na\ Cl} = n\ M_{Na\ Cl} = 58,5 \text{ g.}$$

Pour préparer donc 250 ml de la solution titrée à 0,1 N, il faut prendre 1,4625 g de Na Cl.

Calcul.

1 N ⟶ 58,5g
0,1 N ⟶ X

$X = 0,1 \cdot 58,5 = 5,85$ g.

1000 ml ⟶ 5,85 g
250 ml ⟶ X

$X = \frac{250 \cdot 5,85}{1000} = 1,4625$g de Na Cl

Déroulement des opérations.

1.- Peser sur la balance technique environ 1,5 g de Na Cl.

2.- Faire le pesage précis sur la balance analytique.

3.- Transferer l'échantillon quantativement dans le ballon jaugé de 250 ml, le dissoudre dans l'eau distillée et ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge.

4.- D'après l'échantillon précis de Na Cl, calculer les caractéristiques T et N de la solution obtenue .

Technique du dosage.

La technique est identique pour le dosage de la normalité de la solution de $Hg_2 (NO_3)_2$ et pour le dosage des chlorures.

1.- Remplir la burette par la solution de $Hg_2 (NO_3)_2$.

2.- Dans une fiole de titrage, introduire 25 ml de la solution des chlorures (ou de la solution titrée de Na Cl); ajouter 1 ml de la solution 0,05 N de $N H_4 CNS$ et 2 à 3 ml de solution concentrée de $Fe (NO_3)_3$. La solution étudiée devient alors rouge intense.

3.- Titrer la solution par $Hg_2 (NO_3)_2$ jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse complétement après addition d'une goutte de réactif. Noter le volume V_1, dépensé au titrage.

4.- Répéter 2 à 3 fois le même titrage. Prendre pour le calcul le moyen des volumes notés.

5.- Réaliser le titrage " à blanc" : dans une fiole de titrage introduire 25 ml d'eau distillée, 1 ml de la solution 0,05 N de $N H_4 CNS$ et 2 à 3 ml de solution concentrée de $Fe (NO_3)_3$; titrer la solution par $Hg_2 (NO_3)_2$ jusqu'à la disparition complète de la couleur rouge; noter le volume V_2 dépensé au titrage de l'indicateur.

6.- Répéter 2 à 3 fois le titrage de l'indicateur. Prendre le moyen des volumes obtenus.

7.- Ecrire les résultats sous forme du tableau suivant :

V_{Cl}	V_1 de $Hg_2 (NO_3)_2$	V_2 de $Hg_2 (NO_3)_2$ dépensé au titrage de l'indicateur
25 ml		
25 ml		
25 ml		

V_1 moyen = V_2 moyen =

$$V_{Hg_2\ (NO_3)_2} = V_1 - V_2 =$$

Calcul de la normalité de la solution de $Hg_2\ (NO_3)_2$

$$N_{Hg_2\ (NO_3)_2} = \frac{V_{Na\ Cl} \cdot N_{Na\ Cl}}{V_{Hg_2\ (NO_3)_2}}$$

ou $V_{Na\ Cl} = 25$ ml

$$T_{Hg_2\ (NO_3)_2} = \frac{N_{Hg_2\ (NO_3)_2} \cdot E_{Hg_2\ (NO_3)_2} \cdot Vb}{1000}$$

ou $E_{Hg_2\ (NO_3)_2} = 262,59$ g

Vb - le volume du vallon jaujé

Calcul de la quantité des chlorures.

1.- D'après la normalité.

$$g_{Cl} = \frac{V_{Hg_2\ (NO_3)_2} \cdot N_{Hg_2\ (NO_3)_2} \cdot E_{Cl} \cdot Vb}{V_{Cl} \cdot 1000},$$

ou $E_{Cl} = 35,5$ g

Vb - le volume du ballon jaujé

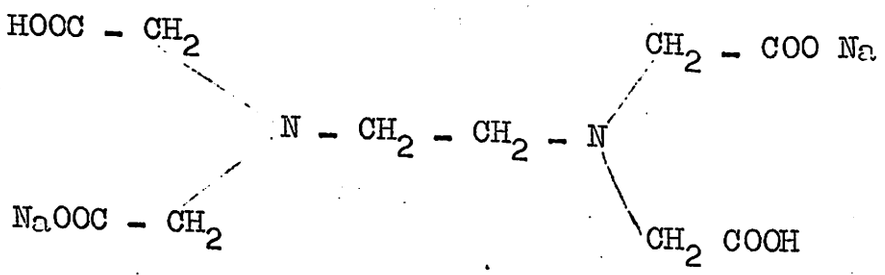
2.- D'après le titre :

$$g_{Cl} = \frac{V_{Hg_2\ (NO_3)_2} \cdot T_{Hg_2\ (NO_3)_2} \cdot E_{Cl} \cdot Vb}{V_{Cl} \cdot E_{Hg_2\ (NO_3)_2}}$$

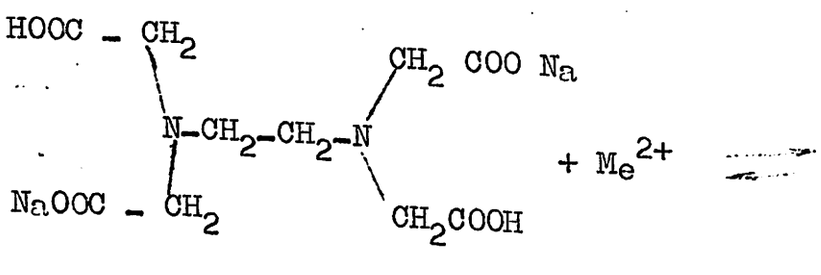
COMPLEXOMETRIE.

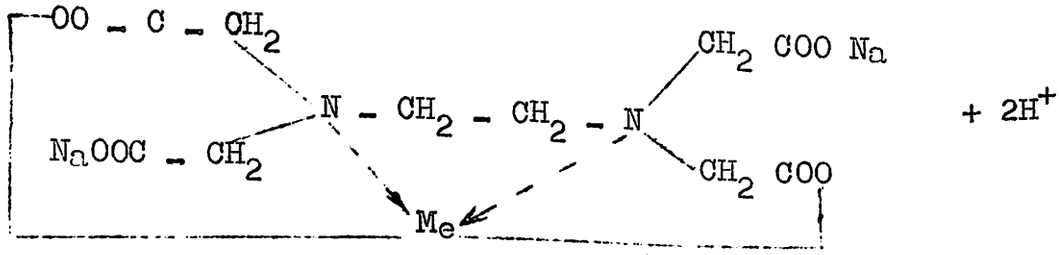
GENERALITES.

La méthode complexonètrique est basée sur le titrage de divers métaux par les réactifs organiques. Dites les complexons selon la dénomination générale. Les complexons ne sont que les quelques acides aminopolycarboxyliques ou leurs sels. Parmi ces derniers, on emploie très souvent le complexon III (trilon B) le sel disoudique de l'acide éthylènediamine - titracétique (E D T A). La formule développée du complexon III est :



Le complexon III, comme les autres complexons, forme avec beaucoup de métaux (Ca^{+2}, Ba^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Zr^{+2}, Cd^{+2}) complexes internes qui sont très stables est solubles. Le métal substitue les atomes d'hydrogène des groupes carboxyles - COOH et forme encore deux liaisons de coordination avec les atomes d'azote. La formation du complexe à lieu d'après la réaction :





Il est important de remarquer que la formation des complexes avec le complexon III se produit uniquement en milieu alcalin, par exemple en présence de NH_4OH. Les ions H^+ formés au cours de la réaction sont fixés dans ce cas par les ions OH^- de l'alcali. Donc l'équilibre se déplace à droite et on peut obtenir la fixation complète des ions Me^{+2} sous forme du complexe.

INDICATEURS.

Dans les méthodes du titrage complexonétrique, on utilise comme indicateurs les substances organiques qui forment avec les cations du métal à doser les complexes colorés solubles. Ces complexes sont moins stables que ceux du complexon III. C'est pourquoi, quand on titre la solution du métal à doser en présence d'indicateur complexonétrique par le complexon III la coloration de la solution se change au point équivalent par suite de la décomposition du complexe d'indicateurs et la formation du complexe du trilon B .

Par exemple, pour le dosage complexonétrique des cations Ca^{+2} ou bien Mg^{+2}, on utilise l'indicateur complexonétrique l'écriochrome noir T, dont les anions donnent avec Ca^{+2} et Mg^{+2} les complexes solubles de couleur rouge vin. Lorsqu'on ajoute l'écriochrome noir T dans la solution à titrer, elle se colore en rouge vin. Lors du titrage par le complexon III, le complexe d'indicateur se décompose par suite de la fixation des ions Ca^{+2} ou bien Mg^{+2} sous forme du complexe plus stable avec le complexon III.

Les ions de l'indicateur passent dans la solution. Au point équivalent la coloration vin rouge de la solution vire au bleu. Si l'on représente l'écriochrome noir T sous forme de H_2R, tous les phénomènes qui se produisent lors du dosage complexonétrique correspondent aux équations suivantes :

$$\underset{\text{lilas foncé}}{H_2R} \rightleftharpoons 2H^+ + \underset{\text{bleu}}{R^{--}}$$

$$Me^{+2} + \underset{\text{bleu}}{R^{++}} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{rouge}\\ \text{vin}}}{Me\ R} \text{ (pour le milieu alcalin)}$$

ou Me^{+2} désigne Ca^{+2}, Mg^{+2}

$$\underset{\substack{\text{rouge}\\ \text{vin}}}{Me\ R} + Na_2\underset{\text{incolore}}{[H_2\ EDTA]} \rightarrow Na_2\underset{\text{incolore}}{[Me\ EDTA]} + \underset{\text{bleu}}{R^{-2}} + 2H^+$$

Donc on voit qu'au point équivalent où tous les cations Me^{+2} sont fixés par le complexon III, les anions d'indicateurs R^{-2} colorent la solution en bleu.

On utilise l'ériochrome noir T soit sous forme solide (la solution d'indicateur est instable). Dans ce dernier cas, on mélange l'indicateur dans le rapport 1:200 avec un "remplisseur" inerte, par exemple Na Cl ou K Cl. Avant le titrage, on verse dans la solution environ 20 à 30 mg de ce mélange.

SOLUTION TITREE DU COMPLEXON III.

Le complexon III réagit sur les métaux d'après l'équation

$$Me^{+2} + Na_2 \left[H_2 \text{ EDTA} \right] \longrightarrow Na_2 \left[Me \text{ EDTA} \right] + 2H^+$$

D'ici on voit qu'une molécule du complexon III réagit sur un ion de métal bivalent. Alors si l'équivalent-gramme de Me^{+2} est égal à sa masse atomique devisée par 2, l'équivalent-gramme du complexon III est égal à

$$E_{\text{compl. III}} = \frac{n \cdot M \text{ compl. III}}{2} = 186,1 g$$

On utilise dans les dosages complexonétrique diverses concentrations de la solution titrée du complexon III : 0,1 N; 0,05 N; 0,01 N. On établit la normalité de la solution préparée par le titrage de la solution titrée de Mg^{+2}

TRAVAUX PRATIQUES.

DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE DE LA DURETE TOTAL DE L'EAU.

PRINCIPE.

Le dosage complexométrique de la dureté totale de l'eau est basé sur la fixation des ions Ca^{++} et Mg^{++} par le complexon III sous forme des complexes. Le titrage est effectué dans le milieu basique en présence de l'indicateur le chronogène noir qui colore la solution à doser en rouge rose (formation les complexes du chronogène noir avec Ca^{++} et Mg^{++}) Au point équivalent, la coloration rouge-rose de la solution vire au vert-bleu. D'après le volume du complexon III, dépensé au titrage, on calcile la dureté totale de l'eau exprimée par le nombre d'équivalents-milligrammes de calcium et de magnésium contenus dans 1 litre d'eau.

Technique du dosage.

1.- Remplir la burette par la solution titrée du complexon III.

2.- Dans une fiole de titrage, introduire 100 ml de l'eau à analyser, ajouter 5 ml de la solution tampon ammoniacale et 8 gouttes de l'indicateur le chronogène noir.

3.- Titrer la solution à analyser par le complexon III jusqu'au virage de la coloration au vert-bleu par suite de l'addition d'une seule goutte du réactif : noter le volume du complexon III, dépensé au titrage.

4.- Répéter 2 à 3 fois le même titrage, prendre le moyen des volumes notés. Ecrire les résultats sous forme de tableau.

Calcul.

$$D = 1000. \frac{V_{compl} \cdot N}{V_{H_2O}} \quad \text{éq - mg/l}$$

ou D - la dureté totale de l'eau.

V_{compl} - le volume du complexon III, dépensé lors du titrage.

N - la normalité de la solution du complexon III.

V_{H_2O} - le volume de H_2O utilisé.

DOSAGE COMPLEXOMETRIQUE DE CALCIUM ET DE MAGNESIUM DANS LA SOLUTION.

PRINCIPE.

Le dosage complexonètrique de calcium et de magnesium, lorsqu'ils sont présents simultanément dans la solution, est réalise par deux titrages succesifs : le titrage en presence de l'indicateur, le chromogène noir, qui donne le volume V_1 du complexon III, dépensé à la fixation de tous les cations de Ca^{++} et de Mg^{++}, et le titrage en présence de l'indicateur, le nouréxide (le pourpouréate d'ammonium) qui donne le volume V_2 du complexon III, dépense à la fixation des seuls cations de Ca^{++}. Selon ce dernier volume V_2, on calcule la quantité de Ca^{++} dans la solution étudiée.

La différence $(V_1 - V_2)$ donne le volume du complexon III, dépensé à la fixation des cations Mg^{++} et d'après ce volume $(V_1 - V_2)$ on calcule la quantité de Mg^{++} dans la solution à doser.

Technique du dosage.

1.- Remplir la burette par la solution titrée du complexon III.

2.- Dans une fiole de titrage, introduire 25 ml de la solution à doser ajouter 5 ml de la solution tampon ammoniacale et 2 à 3 gouttes de l'indicateur : le chromogène noir.

3.- Titrer la solution à analyser par le complexon III jusqu'au virage de la coloration au vert-bleu par suite de l'addition d'une seule goutte du réactif; noter le volume V_1 du complexon III, utilisé par le titrage.

4.- Dans une autre fiole, introduire 25 ml de la solution à doser, ajouter 1 à 2 ml de la solution 2N de NaOH et 1 à 2 gouttes de l'indicateur - le nouréxide (la coloration de la solution devient orange-rose).

5.- Titrer par le complexon III jusqu'à ce que la coloration orange-rose de la solution devienne violasc par suite de l'addition d'une goutte du réactif; noter le volume V_2, dépensé lors du titrage.

6.- Répéter 2 à 3 fois ces deux titrages, représenter les résultats sous la forme du tableau suivant :

V_p	V_1 du complexon III dépensé lors du titrage de (Mg^{++} + Ca^{++})	V_2 du complexon dépensé lors du titrage de Ca^{++}
25 ml		
25 ml		
25 ml		

V_1 = V_2 =

moyen moyen

$V_1 - V_2$ =

Calcul de la quantité de Ca^{++} et de Mg^{++}.

$$g_{Ca} = \frac{V_2 \cdot N_{compl} \cdot E_{ca} \cdot Vb}{Vp \cdot 1000}$$

ou N_{compl} - la normalité de la solution titrée du complexon III

V_p - le volume de la solution étudiée, utilise pour le titrage, égal à 25 ml.

Vb - le volume du vallon jaujé.

E_{Ca} - l'équivalent-gramme de Ca^{2+}, égal à 20,04 g.

$$g_{Mg} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_{compl} \cdot E_{Mg} \cdot Vb}{Vp \cdot 1000}$$

ou E_{Mg} - l'équivalent-gramme de Mg^{++}, égal à 12,156g.

APPENDICE

TABLES DES LOGARITHMES DECIMAUX.

Ci-dessous on donne les mantisses (avec 4 décimales) des logarithmes décimaux des nombres entiers de 1 à 9999.

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	9	13	17	22	26	30	35	39
											4	9	13	17	21	25	30	34	38
											4	8	12	16	21	25	29	33	37
											4	8	12	16	20	24	28	32	36
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	12	16	20	24	27	31	35
											4	8	11	15	19	23	27	30	34
											4	7	11	15	18	22	26	29	33
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	11	14	18	21	25	28	32
											4	7	11	14	17	21	24	28	31
											3	7	10	14	17	20	24	27	30
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	7	10	13	17	20	23	27	30
											3	6	10	13	16	19	23	26	29
											3	6	9	13	16	19	22	25	28
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	13	16	19	22	25	28
											3	6	9	12	15	18	21	24	27
											3	6	9	11	14	17	20	23	26
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	9	11	14	17	20	23	26
											3	5	8	11	14	16	19	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	19	21	24
											3	5	8	10	13	15	18	20	23
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	3	5	8	10	13	15	18	20	23
											2	5	7	10	12	15	17	19	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
											2	5	7	9	11	13	16	18	20
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	14	16	18	20
											2	4	6	8	11	13	15	17	19
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
											2	4	6	8	10	12	14	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

Cette brochure, imprimée dans les ateliers du Centre Africain des Hydrocarbures et du Textile, est réservée exclusivement aux étudiants du Centre. Elle ne peur être ni vendue, ni échangée.