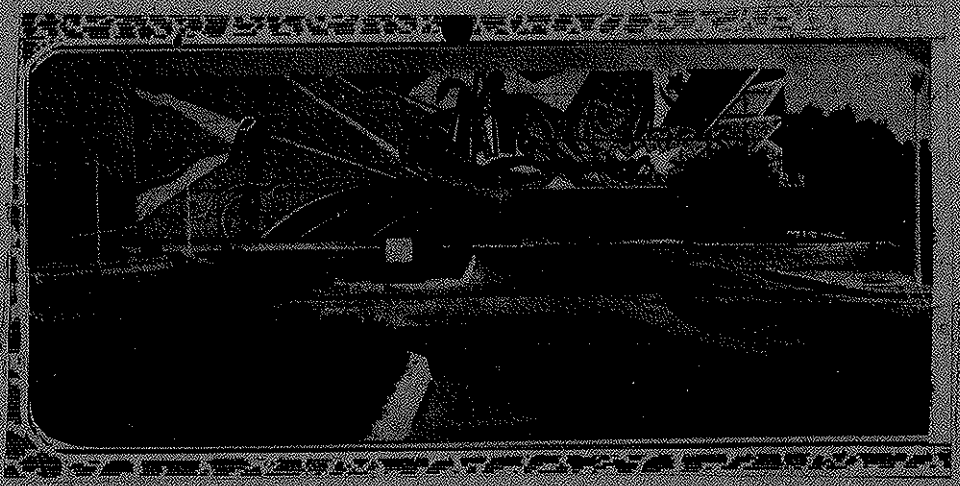
المعهد الوطني للوقـــود و الكيمياء

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES
ET DE LA CHIMIE



METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

(TRAVAUX PRATIQUES)

1 PARTIE

ALGERIE BOUMERDES

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

Département: GENIE CHIMIQUE
Chaire : CHIMIE APPLIQUEE

A. GOULIA et T. AKHMETOV

METHODES PHYSICO - CHIMIQUES D ' ANALYSE

(Travaux pratiques)

I - PARTIE.

Déstiné aux étudiants ingénieurs

ALGERIE. ALGER - BOUMERDES, 1983

AVANT - PROPOS

Les méthodes physico-chimiques d'analyse jouent un grand rôle pour la formation des ingénieurs et des chercheurs. Les travaux pratiques des méthodes physico-chimiques doivent assurer la compréhension juste de la liaison mutuelle entre la théorie et l'expérience, développer aux étudiants l'esprit créateur dans leur futur travail, l'aptitude d'utiliser la gamme complexe d'installations modernes.

A cet égard il a apparu la nécessité d'écrire ce recueil des travaux pratiques pour les méthodes physico-chimiques d'énalyse. Cet ouvrage contient des travaux pratiques correspondant au plan d'étude pour la spécialité chimie industrielle de l'institut national des hydrocarbures et de la chimie. Egalement on peut recommander ce recueil aux groupes des techniciens supérieurs de la même spécialité.

Tous les travaux pratiques sont divisés en sept parties :

- Méthodes optiques
- Potentiométrie
- Electrolyse
- Coulométrie
- Conductimétrie
- Polarographie
- Ampérométrie.

Chaque partie est traité de la manière suivante :

a) théorie abrégée du phénomène
b) appareillage
c) mode oppératoire
d) traitement des donnés.

Pour faire l'apparition de cet ouvrage on a utilisé une grande série des recueils et des livres Russes et Français.

Les auteurs expriment leurs reconnaissancent à l'ensemble des professeurs de la chaire de Chimie Appliquée, dont l'amicale sympathie a rendu ce travail encore plus agréable.

Nous espérons que ce livre sera apprécié par les étudiants et les enseignants et nous serons heureux de recevoir leurs avis et suggestions.

AUTEURS.

CHAPITRE I. METHODES OPTIQUES

§ 1. Spectrophotométrie par absorption de la lumière ou absorptiométrie.

1.1. Théorie.

On désigne sous le nom de spectrophotométrie par absorption de la lumière une méthode dont le principe est le suivant : un faisceau de lumière monochromatique traverse une épaisseur "l" de solution d'un corps absorbant (fig.1). Soit J_o = l'intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution et J - son intensité à la sortie. Soit "c" - la concentration du corps absorbant. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution on déduit la concentration de la substance absorbante (loi de Lambert - Beer). La loi peut s'exprimer :

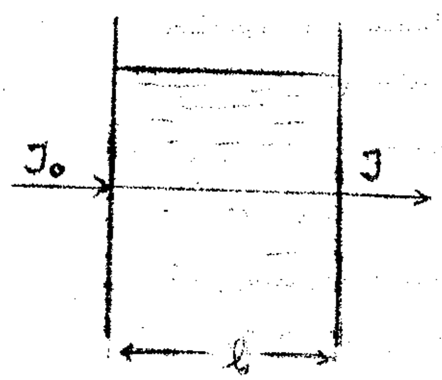


fig.1.

$$\log \frac{J_o}{J} = \xi c l \qquad \text{(1-1).}$$

Le logarithme du rapport $D = \log \frac{J_o}{J}$ est la densité optique " D "
D'après la formule (1-1) on obtient :

$$D = \xi c l \qquad \text{(1-2).}$$

La constante de proportionnalité " ξ " est appelée coefficient d'extinction. Lorsque " c " est exprimé en molécules - grammes par litre, " l " est exprimé en cm " ξ " est appelé " coefficient d'extinction molaire. Prenons l=1 cm,

c = 1 mol/litre, alors

$$D = \varepsilon \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1\text{-}3)$$

C'est-à-dire le coefficient d'extinction molaire est la densité pptique de la solution quand l = c = 1. Le coefficient d'extinction caractérise la sensibilité d'analyse. Considérons cela sous forme graphique de la,loi de Lambert Beer (fig.2) Le graphe montre que

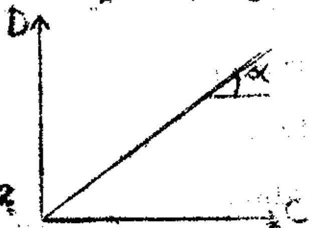


Fig.2

$$tg\,\alpha = \varepsilon\, l \; ; \; \frac{tg\,\alpha}{l}$$

A un grand " ε " correspond une bonne sensibilité c'est-à-dire plus ε est grand, plus grande est la sensibilité.

Le coefficient d'extinction dépend de la nature du corps absorbant et de la longeur d'onde. La; figure 3 qui représente les variations du coéfficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde est appélée spectre d'absorption

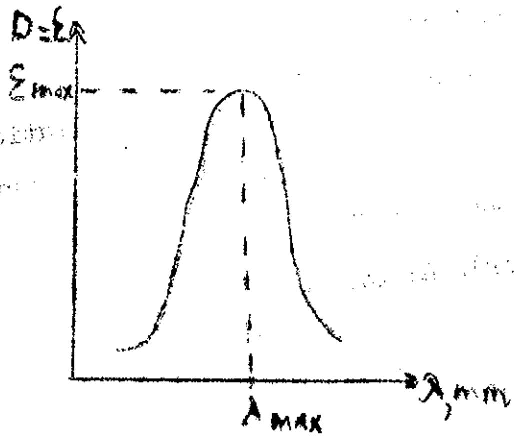


Fig. 3.

ε Peut varier dans les grandes ..... selon la longueur d'ondes. En utilisant le spectre d'absorption on choisit λ max qui correspond à εmax. On doit effectuer le dosage à la longueur λ max pour avoir une bonne sensibilité.

Soit une cuve d'épaisseur l, contenant à la fois les trois substances A, B,C avec C_a, C_b et C_c - les concentratinns et ε_A, ε_B, ε_C - les coefficients d'extinction de chacune des substances. D'après la loi d'additivité des densités optiques en lumière monochromatique, la densité optique du mélange $D_{A,B,C}$ est égale à la somme des densités optiques de chaque substance D_A, D_B, D_C .

On a ;

$$D_{A+B+C} = D_A + D_B + D_C = (\varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B + \varepsilon_C C_C) \cdot l$$

Cette propriété permet le dosage de corps absorbants les uns en présence des autres!

En pratique, l'intensité incidente diffère de l'intensité émergente parce qu'une partie a été réfléchie par les faces de la cuve, ou absorbée par la cuve et le solvant. Pour tenir compte de ces perturbations il est nécessaire d'effectuer un " essai à blanc ", on doit d'un façon ou d'une autre retrarcher la densité optique dûe à la cuve et au solvant de la densité optique totale ; cuve plus solution inconnue. Si on veut doser un corps A en présence d'autres corps absorbants y compris le solvant et la cuve, on déterminera la différence de densité optiques dûe à A on comparant l'absorption due à tous les corps à celle de tous les corps sauf A à la même proportion que dans le cas du dosage (essai à,blanc).

1.2. Analyse d'une solution colorée contenant un ingrédient.

La méthode est basée sur la mesure de la densité optique de la solution à analyser. On prépare une séries de solutions standards (5 solutions) de même substance. Après, on détermine la densité optique de chaque solution standard par rapport à "l'essaià blanc". Ayant des données on trace une courbe d'étalonnage (fig 4). Après, on mesure la densité optique " Dx" de la solution à analyser et on en déduit la concentration " Cx " au moyen de la courbe $C_I; C_2; C_3; C_4; C_5$ - les concentrations de la solutions standars. $D_I; D_2; D_3; D_4; D_5$ - les densités optiques de solutions stadards!.

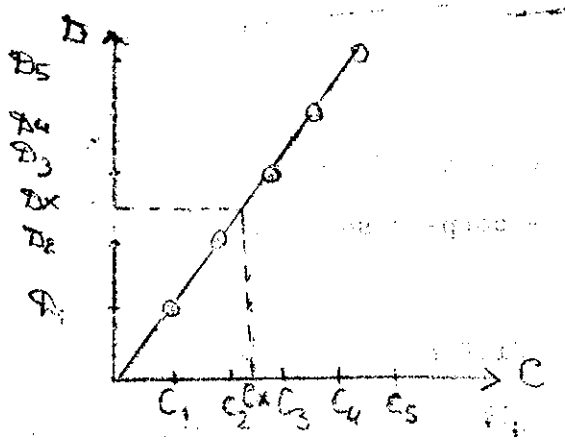


Fig.4

N.B. Cette méthode est applicable dans la cas où la densité optique de la solution à analyser Dx est au voisinage de 0,3 -0,5.

Le maximum de précision sera pour D - 0,4.

1.3. Méthode d'addition.

On utilise cette méthode pour les solutions peu colorées et de très petite concentration qui correspondent à la densité optique - 0,1 -0,2. Soit, par exemple, à doser une solution de densité optique D = 0,2. On prépare une série de matras de cette solution en mettant dans chaque matras un volume Vx de la solution à doser (fig.5).

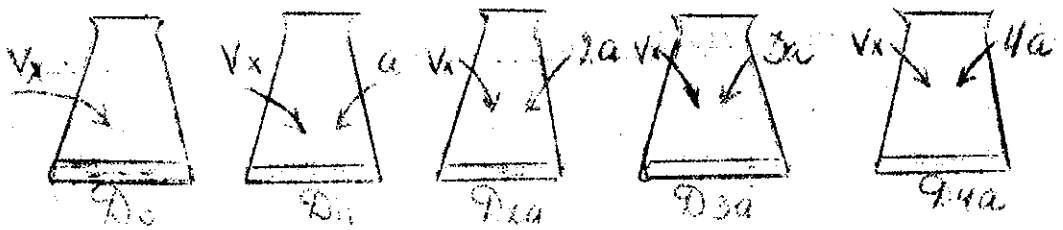


FIG.5

Après, on prend une solution standard de la même substance de titre " Tst " bien déterminée. On verse dans chacune d'elles un certain volume de la solution standard (sur fig 5, a - le nombre de " ml " de solution standard ajouté). On mesure la densité optique de chaque solution par rapport à " l'essai à blanc" - $D_o, D_a, D_{2a}, D_{3a}, D_{4a}$ et on trace la courbe d'étalonnage en mettant comme axe des abcisses le volume de la solution

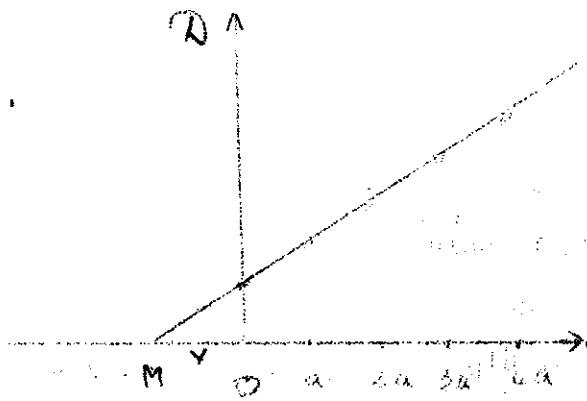


Fig.6

standard ajouté, en ml. On prolonge la courbe jusqu'à l'intersection avec l'axe des abcisses (fig 6)

Le segment OM, si on le divise par l'unité d'échelle "OA " donne le nombre de ml " y " solution standard

$$\frac{OM}{OA} = y \qquad \text{.....(I-5)}$$

qui correspond au volume Vx. Sachant le titre de la solution standard "Tst" on trouve la quantité (en gr)de la substance à dosér dans le volume "Vx" comme :

$$y \cdot Tst = g \qquad \text{.....(I-6)}$$

et après le titre de la solution à analyser :

$$T_x = \frac{g}{V_x} \qquad \text{.....(I-7)}$$

I.4. <u>Méthode différentielle.</u>

On utilise la méthode pour les solutions ayant une grande concentration, une densité optique supérieure à 0,5. On ne peut pas diluer la solution car il y a des substances qui se dissocient dans le solvant.

Cette méthode consiste à déterminer la densité optique de la substance à dosér <u>non par rapport au solvant</u> mais par rapport à une solution colorée.

Soit à dosér une solution inconnue de densité optique (mesurée par rapport à l'essai à blanc) D = 0,7. On prépare une série de solutions standards de même substance à condition toutefois que la plus petite densité optique soit de 0,2. Parmi ces solutions stadards on choisit celle dont la densité optique est la plus petite (0,2) et on détermine

la densité optique de chaque solution standard par rapport à la solution choisie et on trace la courbe d'étalonnage (fig.7). On mesure la densité optique Dx de la solution à dosér par rapport à la solution choisie avec D = 0,2. On obtient la densité optique Dx = (0,7 - 0,2 = 0,5) et en utilisant le graphe 7 on trouve la concentration inconnue.

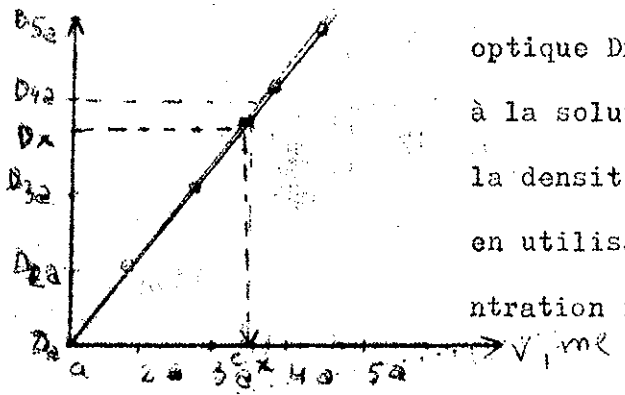


Fig.7

1.5. Analyse d'un mélange de deux substances.

On distingue trois cas d'analyses selon les spectres d'absorptions.

I. cas. Les spectres des substances sont complètement séparés (fig.8)

Si on opère avec un faisceau de lumière de longueur d'onde λ_1 on a :

$$D_{A\lambda} = \varepsilon_{A_1} C_A \ell = D_1 \quad \text{.....(I-8)}$$

et on pput procéder à l'analyse du A par la méthode du dosage ordinaire (voir §I, 2).

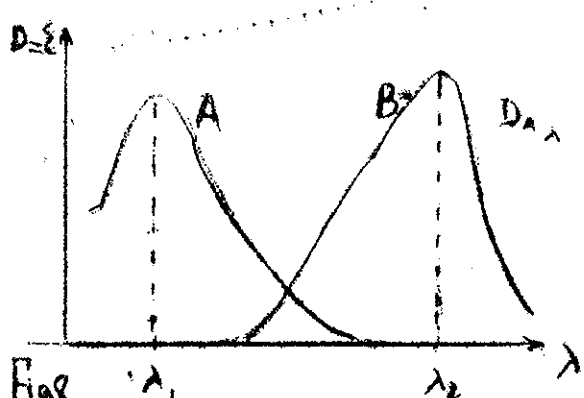


Fig8

Si on opère avec un faisceau de lumière de longueur d'onde λ_2 on peut procéder à l'analyse du B, car

$$D_2 = D_{B\lambda_2} = \varepsilon_{B_2} C_B \ell \quad \text{.....(I-9)}$$

2. cas. Les spectres des substances sont partiellement mélangés (fig.9). S'il faut déterminer seulement la concentration du B on ne détermine que la densité optique à la longueur

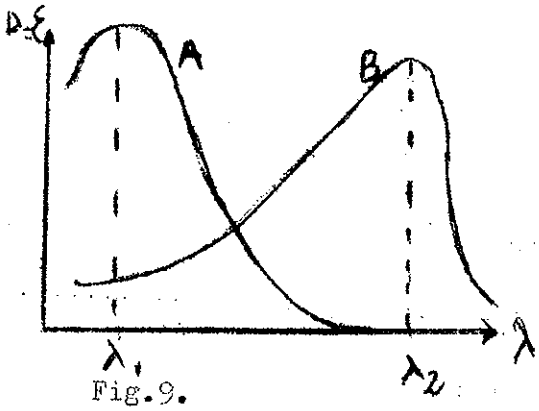


Fig.9.

d'onde λ2. Dans ce cas A n'absorbe pas la lumière et n'empêche pas la détermination de B, donc d'après la loi de Lambert-Beer et le loi d'additivité de densité optique on a dans le cas de λ_1 :

$$D_{mel\,\lambda_1} = D_{A\lambda_1} + D_{B\lambda_1} = (\varepsilon_{A\lambda_1} C_A + \varepsilon_{B\lambda_1} C_B).l \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I-IO)}$$

dans le cas de λ 2 :

$$D_{mel\,X_1} = D_{AX} + D_{BX} = (E_{AX}.C_A + E_{BX}.C_B)\,L \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I-II)}$$

dans le cas de X 2

$$D_{mel\,X2} = D_{BX2} = E_{BX2}\,C_B) \text{ car } E_{A\,X2} = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(I-II)}$$

Pour effectuer l'analyse on trace les courbes d'étalonnages pour chaque

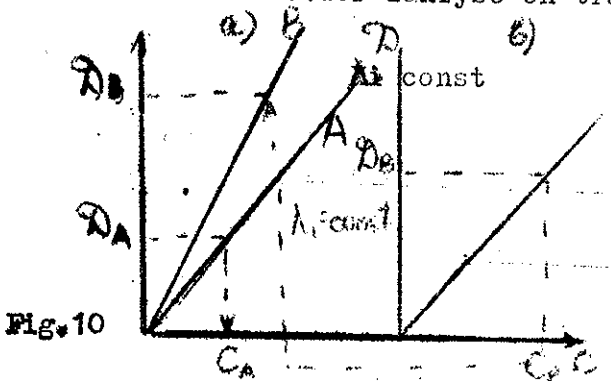


Fig.10

chaque substance pure aux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 (fig. IO). On mesure $D_{mel\,X_2} = D_{B\,X2}$ et en utilisant la f fig IO B! On trouve la concentration C_B dans le mélange . Connaissant C_B on la rapporte sur l'abscisse du graphe IO a et on détermine D_{BX}. On sait que d'aprés (I-IO)

$D_{A\lambda_1} = D_{mel\,\lambda_1} - D_{B\lambda_1}$, donc sachant $D_{mel\,\lambda_1}$ et $D_{B\lambda_1}$, on trouve $D_{A\lambda_1}$ et à l'aide du graphe IO a on fixe C_A.

3. Cas. Les spectres des substances sont complètement mélangés (fig.II

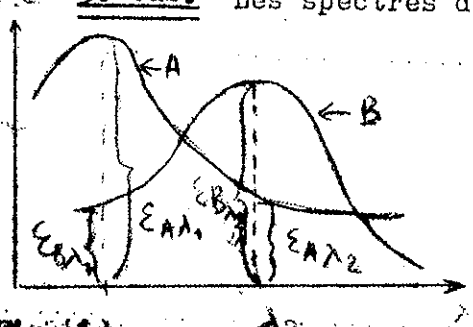


Fig. 11

Pour déterminer les corps A et B on prend les longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 qui correspondent aux maximums d'absorptions. En examinant le spectre on remarque qu'il n'y a pas de domaine où on peut analyser A ou B

sans qu'elles soient gênées. En appliquant la loi de Lambert et d'additivité de densité optique on aura:

$$\left.\begin{aligned} D\ mel\ \lambda_1 &= (\varepsilon_{A\lambda_1} C_A + \varepsilon_{B\lambda_1} C_B)\ \ell \\ D\ mel\ \lambda_2 &= (\varepsilon_{A\lambda_2} C_A + \varepsilon_{B\lambda_2} C_B)\ \ell \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{I- I2})$$

A partir de (I - I2) on obtient :

$$C_A = \frac{D\ mel\ \lambda_2 \cdot \varepsilon_{B\lambda_1} - D\ mel\ \lambda_1\ \varepsilon_{B\lambda_2}}{(\varepsilon_{A\lambda_2}\ \varepsilon_{B\lambda_1} - \varepsilon_{A\lambda_1}\ \varepsilon_{B\lambda_2})\ .1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{I-I3})$$

$$C_B = \frac{D\ mel\ \lambda_2\ \varepsilon_{A\lambda_1} - D\ mel\ \lambda_1\ \varepsilon_{A\lambda_2}}{(\varepsilon_{B\lambda_2}\ \varepsilon_{A\lambda_1} - \varepsilon_{B\lambda_1}\varepsilon_{A\lambda_2})\ .1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{I-I4})$$

Pour effectuer le dosage on mesure D mel λ_1 et D mel λ . Sachant l'épaisseur de la cuve "l" et $\varepsilon_{A\lambda_1}$ $\varepsilon_{A\lambda_2}$ $\varepsilon_{B\lambda_1}$ $\varepsilon_{B\lambda_2}$ du graphe (II) on trouve à l'aide (I -I2,I3) les concentrations à analyser C_A , C_B.

I. 6. <u>Détermination spectrophotométrique de la constante de dissociation d'un acide faible.</u>

Une acide faible HR dans la solution aqueuse se dissocie en donnant de formes : acide HR et Basique R^- de ce dernier se trouvant en équilibre:

$$RH = R^- + H^+ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{I-I5})$$

La constante de dissociation de l'acide s'écrit :

$$K_{HR} = \frac{[R^-]\ [H^+]}{[RH]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{I-I6})$$

La forme acide et la forme basique sont colorées, donc en utilisant la loi de lambert - Beer on a :

$$K_{HR} = \frac{[D_{R^-}]\ [H^+]}{[D_{RH}]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{I-I7})$$

A l'état, correspondant à la dissociation de la moitié du réactif $[R^-] = [RH]$, donc $D_{R^-} = D_{RH}$ on a

$$K_{RH} = [H^+] \quad pK = pH \qquad \text{(I-I8)}$$

La concentration de RH et R^- dépend du pH. En milieu acide les RH existent préalablement dans la solution et en milieu basique - $[R^-]$ (principe de La-Chatelie). Si on mesure la densité optique en fonction du pH on doit obtenir pour l'acide le graphe (fig.I2) Au point "a" - qui correspond à la dissociation de la moitié du réactif $D_R = D_{RH}$ donc pK = pH. D'habitude au lieu du graphe D = f (pH) on forme le graphe $\Delta D/\Delta pH = f(pH)$, qui est plus précis (voir la page 29) et on détermine pK=pH.

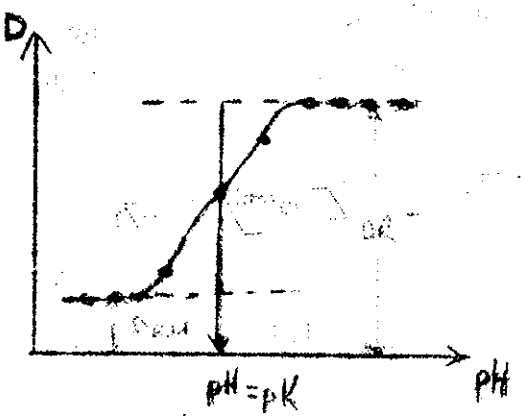


Fig.I2.

I. 7. Détermination spectrophotométrique des constantes globales de stabilité et le degré de la formation des complexes par la méthode de JAZIMIRZSKI.

Un métal bivalent $[Me^{2+}]$ avec un ligand monovalent L forme des complexes d'après les équations :

$$Me^{2+} + L^- = Me\,L^+ \qquad \text{(I-I9)}$$

$$Me^{2+} + 2L^- = Me\,L_2 \qquad \text{(I-20)}$$

Les constantes de stabilité des complexes s'écrivent :

$$\beta_I = \frac{[MeL^+]}{[Me^{2+}][L^-]} \qquad \text{(I-2I)}$$

$$B_2 = \frac{[Me L_2]}{[Me^{2+}] \cdot [L^-]^2} \quad \text{.....(I-22)}$$

Dans le système à étudier, la concentration globale du métal est déterminée par l'équation :

$$C_{Me} = [M^{2+}] + [Me\ L^+] + [Me\ L_2] \quad \text{..... (I-23)}$$

D'après les expressions pour les constantes de stabilité (I-2I;22) on obtient

$$C_{Me} = [M^{2+}] + B_I [Me^{2+}] [L^-] + B_2 [Me^{2+}] [L^-]^2 \quad \text{.....(I-24)}$$

La coloration du système (I-2I,22) a lieu en présence des ions Me^{2+}, MeL_n^+, car le coefficient d'absorbtion molaire du ligand dans le domaine visible est très proche de zéro ($\varepsilon_L = 0$). Donc pour le système la loi de Lambert - Beer s'écrit :

$$D_{mel} = (\varepsilon_o [Me^{2+}] + \varepsilon_1 B_I [Me^{2+}] [L^-] + \varepsilon_2 B_2 [Me^{2+}] [L^-]^2) l \quad \text{(I-25)}$$

On peut caractériser le mélange (I-2I,22) par son coefficient d'absorbtion molaire moyen

$$\varepsilon = \frac{D_{mel}}{C_{Me} \cdot l} = \frac{\varepsilon_o + \varepsilon_1 B_I [L^-] + \varepsilon_2 B_2 [L^-]^2}{1 + B_I [L^-] + B_2 [L^-]^2} \quad \text{..... (I-26)}$$

où : $\varepsilon_o, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ sont les coefficients d'absorbtion molaire respectivement de $[Me^{2+}]$; $[MeL^+]$; $[MeL_2]$.

On peut déterminer pour la solution ne contenant que Me^{2+} en concentration correspondant au système où la formation des complexes a lieu.

Si on soustrait ε de deux parties de l'équation (I-26) on a :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 B_I [L^-] + \varepsilon_2 B_2 [L^-]^2}{1 + B_I [L^-] + B_2 [L^-]^2} \quad \text{.....(I-27)}$$

où :

On détermine B_I et B_2 par la méthode graphique en construisant quatre fonctions de l'équation (I-27).

La première fonction qu'on appelle est présentée par l'expression suivante :

$$f_I = \frac{\Delta\bar{\varepsilon}}{[L^-]} = \frac{\Delta\varepsilon_1\beta_1 + \Delta\varepsilon_2\beta_2[L^-]}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2} \quad \ldots\ldots (I\text{-}28)$$

On construit la dépendance graphique de f_I de la concentration (L). On trouve la valeur

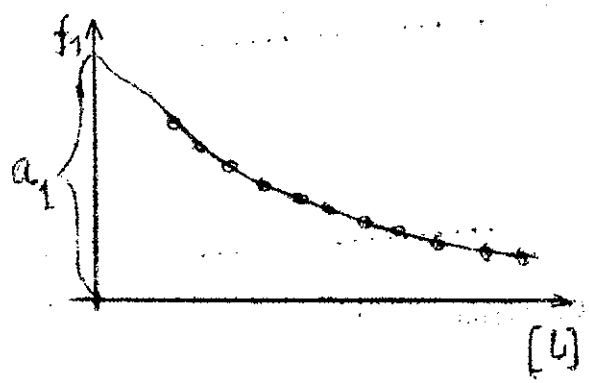


Fig. I3.

$$a_I = \Delta\varepsilon_1\beta_I \quad \ldots\ldots (I\text{-}29)$$

Par extrapolation de la courbe à (L)= = 0, car $\lim_{[L^-]\to 0} f_I = \Delta\varepsilon_1\beta_I = a_I$.

La deuxième fonction qu'on calcule est présentée par l'expression suivante :

$$F_2 = \frac{f_1 - \Delta\varepsilon_1\beta_1}{[L^-]} = \frac{\Delta\varepsilon_2\beta_2 - \Delta\varepsilon_1\beta_1^2 - \Delta\varepsilon_1\beta_1\beta_2[L^-]}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2} \quad \ldots\ldots (I\text{-}30)$$

Donc on construit la graphique de la dépendance de f_2 en fonction de (L^-) et on trouve par l'extrapolation de la courbe à (L^-) = 0 la valeur a_2 (fig. I4)

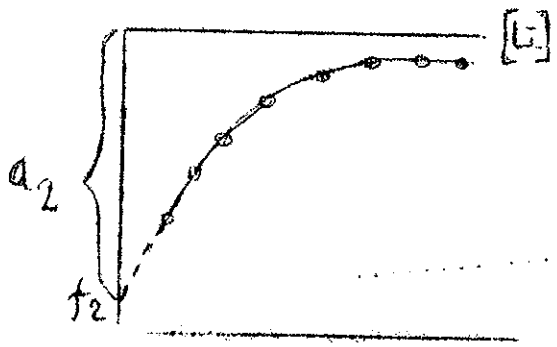


Fig. I4.

$$a_2 = \Delta\varepsilon_2\beta_2 - \Delta\varepsilon_1\beta_1^2 \quad \ldots (I\text{-}31)$$

Pour obtenir la troisième fonction nécessaire on représente l'équation (I-27) sous forme d'une fonction de la valeur $\frac{I}{(L^-)}$:

$$F_3 = \Delta\varepsilon_2 = \frac{\Delta\varepsilon_1\beta_1\frac{1}{[L^-]} + \Delta\varepsilon_2\beta_2}{\frac{1}{[L^-]^2} + \beta_1\frac{1}{[L^-]} + \beta_2} \quad \text{..... (I-32)}$$

On construit la graphique (fig.I5) de cette fonction et en faisant l'extrapolation de la courbe obtenue à $\left(\frac{I}{[L^-]}\right) = 0$ on trouve la valeur

$$b_I = \Delta\varepsilon_1 \quad \text{..... (I-33)}$$

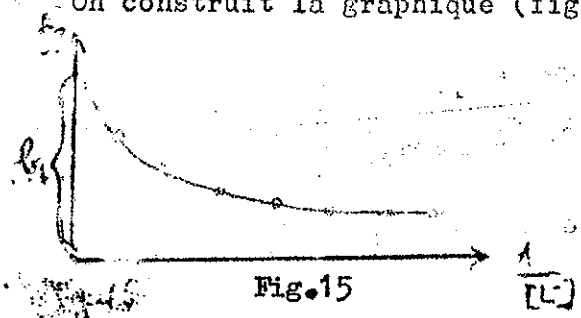


Fig.15

Enfin, la quatrième fonction :

$$f_4 = \frac{\Delta\varepsilon_1\beta_1 - \Delta\varepsilon_2\frac{1}{[L^-]} - \beta_1\Delta\varepsilon_2}{\frac{1}{[L^-]^2} + \beta_1\frac{1}{[L^-]} + \beta_2} \quad \text{.....(I-34)}$$

donne à son extrapolation à $\frac{I}{(L^-)} = 0$ la valeur (fig.I6)

$$b_2 = (\Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_2)\frac{\beta_1}{\beta_2} \text{...(.I-35)}$$

Donc, on obtient le système de quatre équations à quatre inconnues:

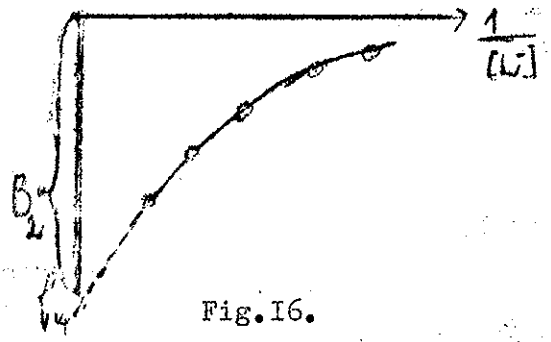


Fig.I6.

$$\left.\begin{aligned} a_I &= \Delta\varepsilon_1\beta_1 \\ a_2 &= \Delta\varepsilon_2\beta_2 - \Delta\varepsilon_1\beta_1^2 \\ b_I &= \Delta\varepsilon_2 \\ b_2 &= (\Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_2)\frac{\beta_1}{\beta_2} \end{aligned}\right\} \quad \text{..... (I-36)}$$

La solution de (I-36) permet de déterminer les constantes de stabilité B_I et B_2 d'après les mesures de la densité optique d'une série des solutions $Me^{2+} + L^-$. On aura :

$$= -2 + b_I^{42}$$

$$b_2 = \frac{a_I^2 + a_2 b_2^2}{a_I b_2 + b_I 2} \qquad \text{..... (I-37)}$$

Remarque : dans les calcule on admet que la concentration équilibrée du ligand est égale à sa concentration totale.

Si l'on connait les constantes de stabilités on peut calculer le degré de la formation des complexes c'est-à-dire la répartition des différents complexes. Il est commode de choisir comme unité la concentration globale du métal " C Me " et d'exprimer les concentrations des autres complexes en fonction de celle-ci. A partir de (I-21, 22, 24) on obtient les degrés des formations des complexes:

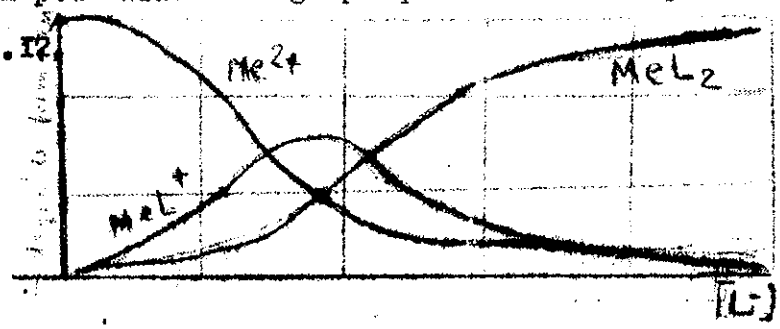
$$\alpha_0 = \frac{[Me^{2+}]}{CMe} = \frac{I}{1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2} \qquad \text{..... (I-38)}$$

$$\alpha_1 = \frac{[MeL^+]}{CMe} = \frac{\beta_1 [L^-]}{1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2} \qquad \text{..... (I-39)}$$

$$\alpha_2 = \frac{[MeL_2]}{CMe} = \frac{\beta_2 [L^-]^2}{1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2} \qquad \text{..... (I-40)}$$

Où : $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ sont les degrés des formations respectivement de $[Me^{2+}], [MeL^+], [MeL_2]$

On peut illustrer graphiquement cette répartition comme le montre la fig. I2.



8. Etude de l'influence de l'interaction intermoléculaire dans une solution sur le spectre électronique.

L'intéraction entre un corps dissous et un solvant peut être décelé par la comparaison du spectre d'absorption du corps dans le solution avec son spectre à l'état gazeux ou bien dans un solvant indifférent. L'existenc de l'interaction intermoléculaire assez forte dans la solution peut faire changer la structure vibratoire de la bande électronique du spectre ou faire déplacer la bande d'absorption. Ce déplacement s'explique par le changement de l'énergie entre le niveau fondamental et excité du corps absorbant sous l'action des molécules du solvant. La comparaison de λ_{max_s} (voir fig.3) du spectre d'absorption du corps dans la solution avec $\lambda_{max_{in}}$ de son spectre dans un solvant indifférent caractérise l'interaction intermoléculaire dans un système à étudier.

.....(I-4I)

Principaux types d'appareils

Les déterminations des concentrations de solutions se basent sur la comparaison de densité optique ou sur la comparaison de deux intensités lumineuses. On utilise comme réceptour sensible à l'intensité une cellule photoélectrique. L'erreur du dosage photoélectrique est de l'ordre de $\pm$ 2,5 %, sensibilité est de 10^{-5} mol/l. Considérons les principaux types d'appareils photoélectrique.

I. 9. Appareil à faisceau lumineux, Spectrophotomètre "spectronic 70", "spectronic 88" (description et mode d'emploi)

I. Application .

Le spectronic sert à définir la densité optique des solutions colorées et non colorées dans la gamme spectrale utile s'étend de 325 nm à 925 nm.

2. Principe de fonctionnement.

Le spectronic appartient aux types d'appareils optiques dans lesquels est adopté le principe d'égalisation de l'intensité du faisceau lumineux à l'aide d'une résistance branchée dans une chaîne d'une cellule photo-électrique. Le schéma du fonctionnement de l'appareil est le suivant (fig. I8).

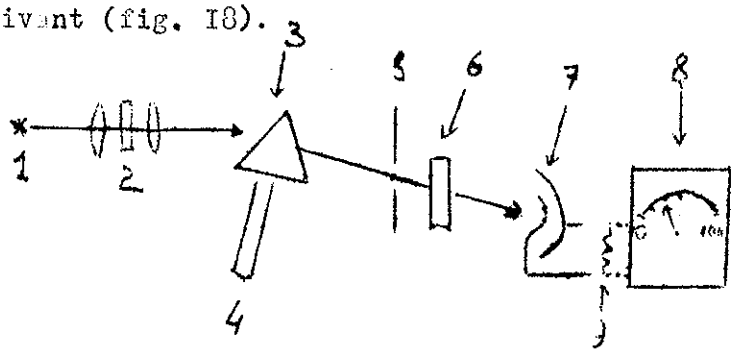


Fig. I8. Schéma principal d'un spectronic.

Le faisceau lumineux de la lampe (I) passe à travers la lentille (2), le prisme-monochromateur (3), le diaphragme (5), la cuvette (6) et arrive à la cellule photo-électrique (7) Le cellule photo-électrique est branchée sur un galvanomètre (8) dont l'échelle est graduée en densité optique. La résistance (9) sert à affaiblir le courant de cellule du réglage d'appareil. Le prisme-monochromateur (3) par la rotation du cylindre conjoint (4) se tourne, ce qui entraîne le changement de la

gamme spectrale de 325 nm à 925 nm.

3. Organisation de l'appareil.

A. Spectronic 70. Dans le châssis de l'appareil sont montés les principaux ensembles suivants (fig.I9).

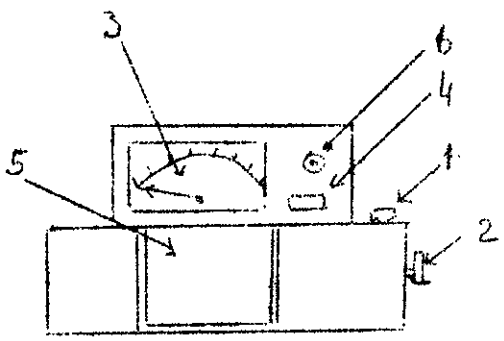


Fig.I9. Spectronic 70.

1.- Bouton pour le réglage du 0 de densité optique;

2.- Bouton pour la recherche de la longueur d'ondé désirée;

3.- Cadran de lecture, l'échelle est graduée de 0 à 2,0 en densité optique;

4.- cadran de lecture de longueur d'onde, de 325 à 925 nm;

5.- porte-éprouvette

B. Spectronic 88. Dans le châssis de l'appareil sont montés les ensembles suivants (fig.20).

1.- bouton pour le réglage du 0 de densité optique;

2.- bouton pour la recherche de la longueur d'onde désirée;

3.- cadran de lecture, l'échelle est graduée de 0 à I,0 et de I,0 à 2,0 en densité optique;

4.- cadran de lecture de longueur d'onde de 325 à 925 nm;

5.- porte-éprouvette;

Fig.20. Spectronic 88.

6.- sélecteur. Il suffit de mettre le sélecteur sur le mode de lecture désiré (densité optique 0-I; densité

optique I -2 et de lire directement la valeur sur la cadran (3). Si la valeur de densité optique de l'échantillon est supérieure à I,O il faut tourner le sélecteur sur la position I,O-2,O; .

4. Mesurage de la densité optique.

Pour mesurer la densité optique il faut :

- se mettre à la longueur d'onde choisie (bouton 2)
- introduire l'éprouvette avec le solvant (éprouvette 5)
- régler le O de densité optique sur le cadran 3 (bouton I)
- introduire l'éprouvette avec la solution à dosér (éprouvette 5)
- lire la densité optique sur le cadran 3.

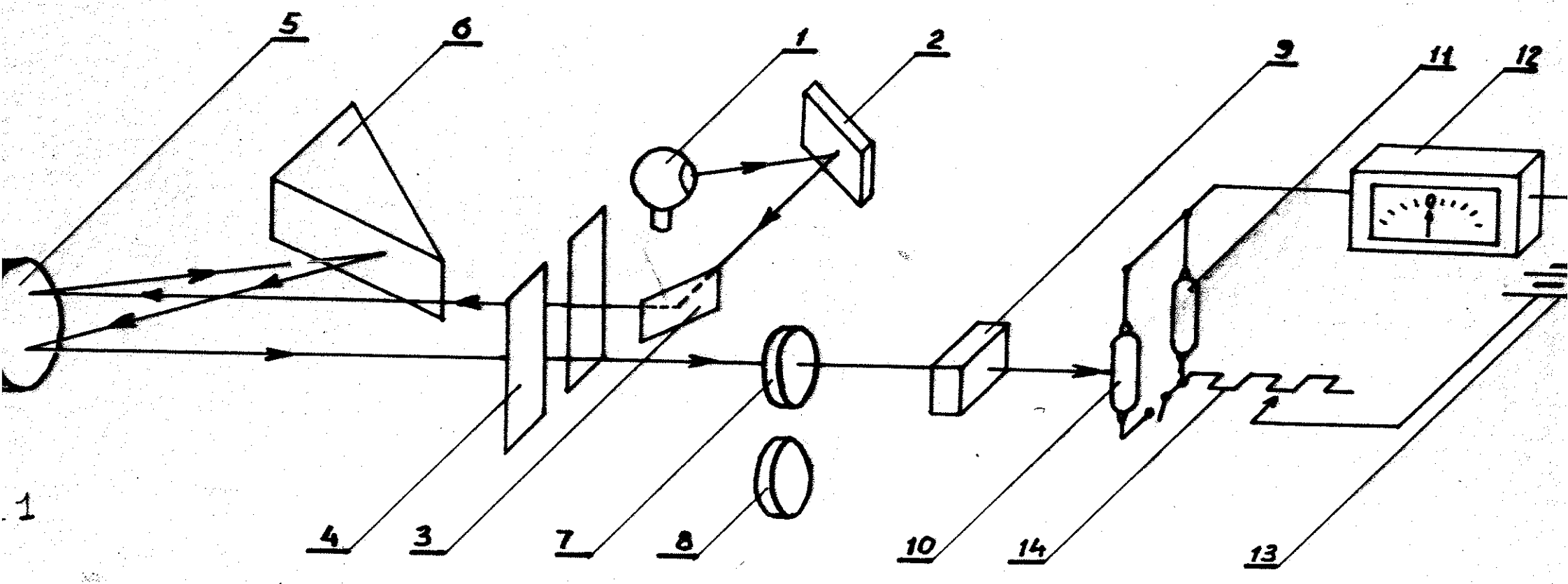
I. IO. Appareil à un faisceau lumineux . Spectro-photomètre " S F -I6 "

I. Application.

Le spectrophotomètre " S F -I6 " sert à définir la densité optique des solutions colorées et non colorées dans le visible, l'ultraviolet et l'infra-rouge (le domaine du spectre). La gamme spectrale utile s'étend de 200 à IIOO nm.

2. Principe de fonctionnement.

Le spectrophotomètre " S F -I6 " appartient aux types d'appareils optiques dans lesquels est adopté le principe d'égalisation de l'intensité du faisceau lumineux à l'aide d'une résistance branchée dans une chaine d'une cellule photo-électrique. Le schéma du fonctionnement de l'appareil est le suivant (fig. 2I)



1

La lumière d'une source (I) passe au miroir-condenseur (2) qui dirige les faisceaux sur le miroir plat (3) les tournant sur 90° et les dirigeant sur la fente (4). L'objectif de miroir (5) dirige les faisceaux sur le prisme-monochromateur (6) qui donne la radiation monochromatique et la rend de nouveau à l'objectif (5). Puis les faisceaux monochromatiques passent à travers la fente (4) et soit le filtre de verre (4 ФС-2) (7), (pour le domaine 320-380 nm) soit le filtre de verre OC-I4 (8), (pour le domaine 590 -700 nm) . Après cela les faisceaux monochromatique passent à travers la cuvette (9) et arrivent à la cellule photo-électrique

IO- (formée en C_s S B) pour l'enregistrement de l'intensité de la radiation dans le domaine de 200-650 nm;

II- (formé en C_s O) pour l'enrégistrement de l'intensité de la radiation dans le domaine de 600-II00 nm;

La cellule est branchée dans la chaîne de la batterie (I3) sur un galvanomètre à zéro (I2). La résistance (I4) sert au réglage du zéro du courant dans la chaîne de la cellule.

3. Organisation de l'appareil.

Dans le châssis de l'appareil sont montés les principaux ensembles suivants (fig. 22).

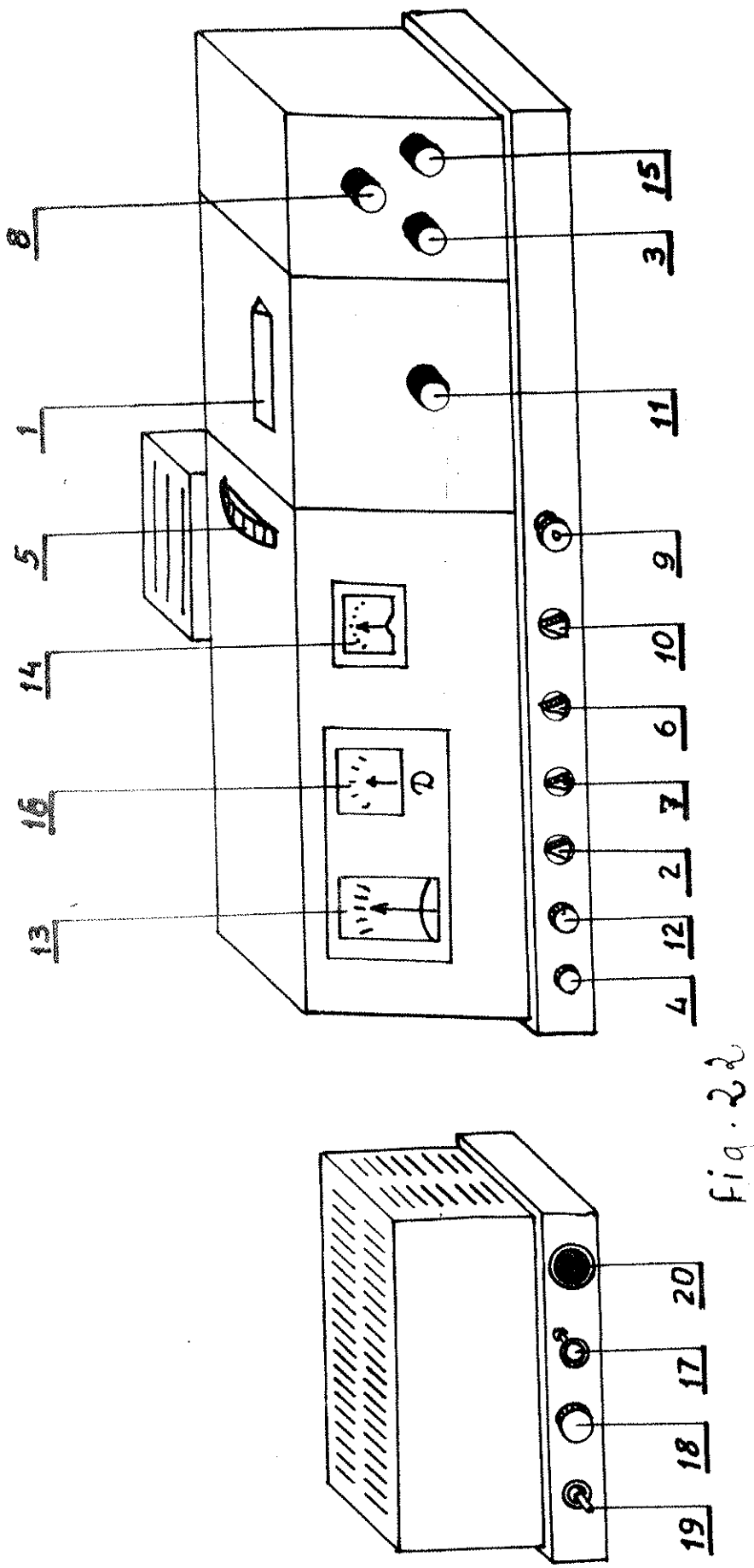


Fig. 22

Fig.22. S.F - I6.

I- couvercle de la chambre à cuvette;

2- commutateur du branchement ;

3- bouton pour le branchement de la cellule photo-électrique;

4- bouton pour la recherche de la longueur d'onde;

5- bouton pour l'établissement des filtres ;

6- commutateur pour le réglage de la largeur de la fente (il y a quatre positions, la position I donne la plus grande sensibilité);

7- commutateur du réglage approximatif du zéro du courant dans la chaîne de la cellule photo-électrique;

8- bouton du réglage juste du zéro du courant;

9- bouton de réglage juste de la largeur de la fente;

I0- commutateur du réglage de la sensibilité du galvanomètre (I4);

II- manivelle pour changer les cuvettes(solvant - solution);

I2- bouton de mesure de l'absorbtion;

I3- cadran de lecture de la longueur d'onde;

I4- galvanomètre à zéro;

I5- manivelle pour le branchement de la cellule photo-électrique au schéma optique (position [illegible] - la cellule à [illegible] k- la cellule à CsO);

I6- cadran de lecture de la valeur de la densité optique;

I7- bouton du réglage du courant électrique;

I8- commutateur de branchement de lampe à trois positions: (I - débrancher;2-tension; 3- courant de tension);

I9- commutateur de l'établissement de la lampe dans le schéma;

20- bouton de branchement de haute tension.

4. Mesurage de la densité optique dans le domaine de la longueur d'onde 200 - 320 nm.

A. Branchement de l'appareil.

Pour brancher SF-I6 il faut :

- brancher la tension par le commutateur (2);
- mettre le commutateur (I9) à la position " lampe à hydrogène;
- mettre le commutateur (I8) à la position " tension";
- après avoir chauffé le fil de la lampe pendant deux minutes, pousser le bouton (20) et en tournant la manivelle (I7) régler le courant à I,8 a (36 divisions sur l'échelle de l'amperemètre;
- en tournant la manivelle (I7) établir le courant à 2,5 a sur l'échelle de lampèremètre (50 divisions d'échelle);

B. Détermination.

Pour mesurer la densité optique il faut :

- mettre en porte-cuvette les cuvettes avec le solvant et la solution à dosér; établir le porte-cuvette dans la chambre (I);
- par la manivelle (II) établir la cuvette avec le solvant (positions-I);
- établir, par la manivelle (I5) à la position " β ", la cellule photo-électrique a C_sSb;
- mettre le bouton (3) à la position "fermé" et le bouton (2) à la position" débranché";
- établir par le bouton (4) sur le cadran (I3) la longueur d'onde;
- par la manivelle (5) établir le filtre "inert";
- mettre le bouton (6) à la position "I";
- régler le "O" du courant sur l'échelle du milliampèremètre (I4) premièrement par le bouton (7), deuxièmement par le bouton (8);

- ouvrirla cellule photo-électrique en mettant le bouton (3) à la position " ouverte ";
- régler de nouveau le "0" du courant premièrement par le bouton (9), deuxièmement par le bouton (IO);
- par la manivelle (II) établir la cuvette avec la solution à dosér (position -2);
- mettre le bouton (2) à la position "I" et par le bouton (I2) établir le "0" sur l'échelle du milliampèremètre (I4);
- lire la valeur de la densité optique sur le cadran (I6);

5. Mesurage de la densité optique dans le domaine de longueur d'onde 320 - IIOO nm.

A. Branchement de l'appareil.

Pour travailler dans le domaine indiqué après le domaine 200-320 nm il faut :

- mettre le commutateur (I9) à la position " lampe ";
- après avoir chauffé le fil de la lampe pendant trois minutes, mettre le commutateur (I8) à la position " lampe ";
- en tournant la manivelle (I7) régler le courant à 300 ma sur l'échelle de l'ampèremètre (60 divisions d'échelle);
- avant de mesurer l'absorption des solutions, attendre dix minutes;

B. Détermination.

Pour mesurer la densité optique il faut:

- mettre en porte-cuvette les cuvettes avec le solvant et la solution à dosér, établir le porte-cuvette dans la chambre (I);
- par la manivelle (II) établir la cuvette avec le solvant (position -I);

- établir, après avoir passé λ = 650 nm, par la manivelle (I5) à la position "K" la cellule photo-électrique à C_sO;
- mettre le bouton (3) à la position "fermé" et le bouton (2) à la position "débranché";
- établir par le bouton (4) sur la cadran (I3) la longueur d'onde;
- par la manivelle (5) établir le filtre (p sition 2) et l'utiliser jusqu'au λ = 380 nm; dans le domaine 380 - 590 nm le filtre "inert"; dans le domaine 590 -700 nm - le filtre OC - I4,
- mettre le bouton (6) à la position "I";
- régler le "O" du courant sur l'échelle du milliapèremètre (I4) premièrement par le bouton (7) deuxièmement par le bouton (8);
- ouvrir la cellule photo-électrique en mettant le bouton (3) à la position " ouverte" ;
- régler de nouveau le " O " du courant premièrement par le bouton (9), deuxièmement par le bouton (I0);
- par la manivelle (II) établir la cuvette avec la solution à mesurer (position - 2);
- mettre le bouton (2) à la p sition "I" et par le bouton (I2) établir le " O " sur l'échelle du milliampèremètre (I4);
- lire la valuer de la densité optique sur le cadran (I6).

N.B. Pour travailler dans le domaine de longueur d'onde 200-320 nm après avoir travaillé dans le domaine 320-II00 nm il faut mettre le commutateur (2) à la position " débranché ". Après cela il faut suivre la description donnée en 4. (voir ci-dessous).

6. Débranchement de SF-I6.

Pour débrancher l'appareil il faut :

- mettre le bouton (3) à la position " fermé ";
- mettre le bouton (2) à la position " débranché ";
- mettre le commutateur (I8) à la position " débranché " ;
- mettre le commutateur (I9) à la position " lampe à hydrogène ".

I.1. Appareil avec deux faisceaux lumineux.FBK - 56 (description et mode d'emploi)

1. Application.

Le colorimètre photo_électrique FBK- 56 sert à définir la densité optique des solutions colorées et peut être appliqué dans les recherches colorimétriques pour les analyses quantitatives des différentes substances dans les solution colorées.

2. Principe de fonctionnement .

Le colorimètre appartient aux types d'appareils optiques dans lesquels est adopté le principe d'égalisation de l'intensité de deux faisceaux lumineux à l'aide d'une résistance branchée dans une chaîne d'une cellule photo-électrique. Le schéma du fonctionnement de l'appareil est le suivant (fig.23).

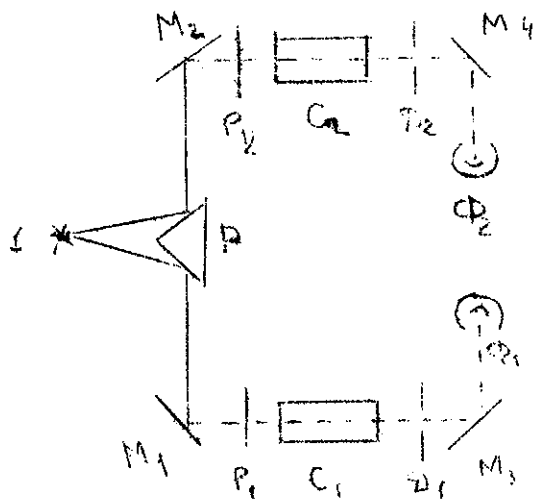


Fig. 23

Les faisceaux lumineux de la lampe L se reflétant sur un prisme -miroir P des miroirs M1;M2 passent à travers les photo-filtres P1; P2; les cuvettes C1; C2; passent à travers les diapphragmes des mesures D1;D2; se reflétant sur les miroirs M3;M4; et arrivent aux cellules photo- électriques b1;b2; LE diaphragme à mesurer par la rotation du cylindre conjoint change son espacement ce qui entraine le changement de la grandevr du faisceau lumineux

Les cellules photo-électriques sont branchées sur une lampe- galvanométre G en schéma différentiel.

La résistance à régler R sert à affaiblir le courant de cellule. Quand l'égalité de l'intensité des faisceaux lumineux, tombant sur les cellules est établie une lampe galvanomètre indique zéro(la surface de lampe est complètement verte).

3. ORGANISATION DE L'APPAREIL .

Sur le châssis de l'appareil sont montés les principaux organes suivants (voir fig. 24).

Fig. 24. FEK-56.

1- un store pour couper les flux lumineux;

2-;porte-cuvette; le porte-cuvette de droite est muni de deux douilles pour y installer les cuvettes. Elles est déplacée par la mannette (3) et peut être fixée en deux positions;

4- ensemble des photo-filtres colorés. Leur mise est effectué par la mannette (4). Les chiffres 1÷9 sur la mannette indi-

indiquent les photo-filtres;

5;5 - diagrammes de mesurages avec les cylindres de lectures. Sur chaque cylindre (6) sont portées deux échelles ; échelles du facteur de transmission (noire) et échelle de la densité optique (rouge);

7- réglage du courant de cellule (l'intensité des faisceaux);

8- lampe - galvanomètre;

4. Mesurage de la densité optique.

Dans les faisceaux de droite et de gauche on introduit des cuvettes avec le solvant (essai à blanc). On règle l'index du cylindre droit et gauche(5) à zéro sur l'échelle de la densité optique (6). On règle l'intensité des faisceaux lumineux tombant sur les cellules par la rotation de la manette (7) jusqu'au moment où la lampe-galvanomètre (8) indique zéro (la surface de lampe et complètement verte).

Ensuite on introduit dans le faisceau droit le cuvette avec la solution à dosér. On règle l'intensité des faisceaux lumineux par la rotation du cylindre droit de mesurage (5). La valeur de la densité optique est prise sur le cylindre droit (6)

Dans les faisceaux de droite et de gauche on introduit des cuvettes avec " 1 " essai à blanc "!. On règle l'index du cylindre droit (5) à zéro sur l'échelle de la densité optique. On ramène l'aiguille du galvanomètre à zéro par la rotation des mannettes 6,7, d'abord pour la position du commutateur (9)-I, et ensuite pour la position "2". Ensuite on introduit dans le faisceau droit la cuvette avec la solution à doser. On ramène l'aiguille à zéro par la rotation des cylindres droits de mesurage (4). La valeur de la densité optique est prise sur le cylindre droit (5).

Le deuxième procédé de mesurage;

Dans les faisceaux de droite et de gauche on introduit des cuvettes avec " 1 essai à blanc ". On règle l'index du cylindre gauche (5) à zéro sur l'échelle de la densité optique. On ramène l'aiguille du galvanomètre à zéro par la rotation des mannettes 6,7, d'abord pour la position du commutateur (9)-I", et ensuite par la position "2". Ensuite on introduit dans le faisceau gauche la cuvette avec la solution à doser. On ramène l'aiguille à zéro par la rotation des cylindres gauches de mesurage (4). La valeur de la densité optique est prise sur le cylindre gauche (5).

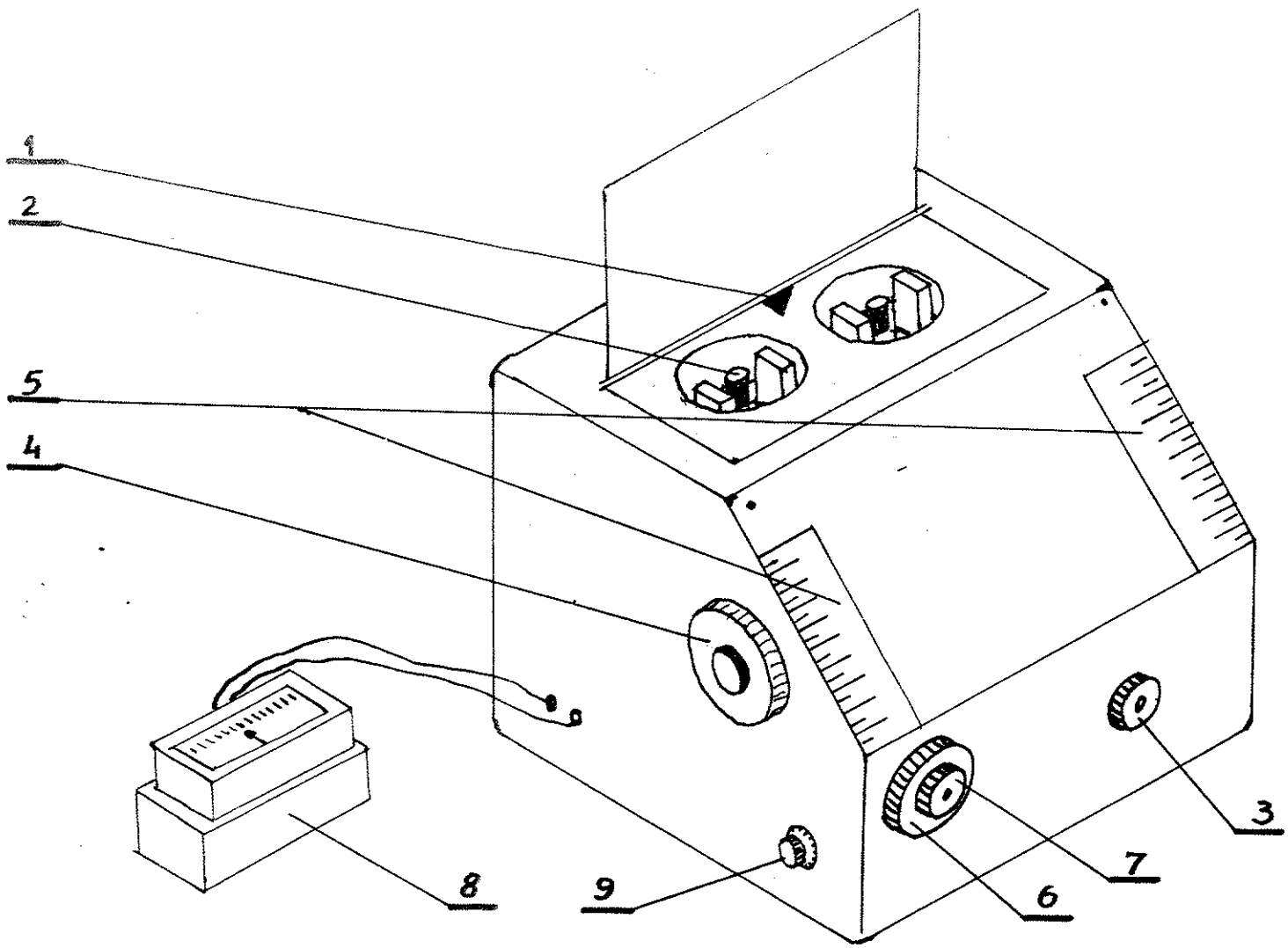


Fig. 24

I.I2 TRAVAUX PRATIQUES POUR LA SPECTROPHOTOMETRIE

TRAVAIL PRATIQUE N I. DOSAGE DU FER (III) par le thiocyanate.

I. Principe.

Les ions de Fe (III) donnent en milieu acide avec les ions de CNS^- des complexes thiocyanates rouges:

$$Fe^{3+} + n\ CNS^- = Fe(CNS)_n^{3-n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I,42)$$

où : n- nombre d'ions de CNS^- dans un sel de ferrothiocyanate avec les cordinances du fer de I à 6.

L'intensité de la coloration de la solution est instable. C'est pourquoi il ne faut pas leisser au repos la solution préparée.

II. Réactifs.

1. Solution standard de fer, le titre est 0,[illegible] mg/ml.
2. Thiocyanate de potassium à 10 %.
3. Solution de l'acide nitrique (I : I);

III. Technique du dosage.

I. Préparation des solutions. Préparer la série des solutions étalons de la manière suivante: dans cinq matras de 100 ml ajouter respectivement;

matras N°	HNO_3 en ml	KCNS en ml	solution stad. de fer, en ml
I	I	5	0,5
2	I	5	I,0
3	I	5	2,0
4	I	5	3,0
5	I	5	4,0

et l'eau distillée jusqu'au trait de repère. Agitez bien et attendre IO min.

2. Choix du photofiltre. Mesurez (3 fois) la densité optique de la solution dans le matras N° 5 (par rapport à " l'essai à blanc " avec neuf filtres en utilisant l'appareil " FEK-56 ". Présentez les mesures sous forme de TABLEAU

Filtre N°	Densité optique			
	DI	D2	D3	D moyen
I				
2				
etc				
9				

Choisissez le filtre convenable où la densité optique est plus grande et utilisez-le dans le travail.

3. Courbe d'étalonnage. Mesurez la densité optique des solutions dans chaque matras par rapport à " l'essai à blanc ", 3 fois au minimum. Présentez les mesures sous forme de tableau. En traçant la courbe d'étalonnage portez sur l'axe des abscisses les concentrations du fer des solutions standards (en ml) et sur l'axe des ordonnées les densités optiques (fig. 27).

matras N°	densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D moyen
I				
2				
3				
4				
5				

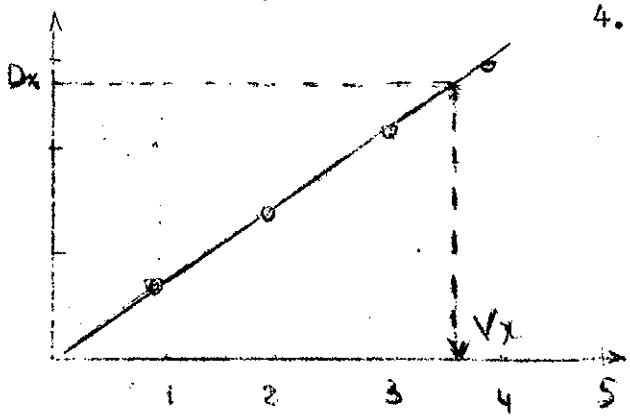


Fig.27

4. Dosage. Dans le matras avec la solution du fer de la concentration inconnue que le proffesseur donne, ajoutez HNO_3=I ml, KCNS-5 ml et l'eau distillée j jusqu'au trait de repère. Mesurez la densité optique de la solution à doser (Dx). En utilisant (Dx) et la courbe d'étalonnage (fig.27) déterminez le volume (Vx) inconnu et après le nombre de grammes du fer dans l'échantillon à doser d'après l'équation:

$$G_{Fe} = Vx. T_{Fe} \quad \text{..... (I-43)}$$

où : G_{Fe} - nombre de gramme du fer dans l'échantillon à dosér.

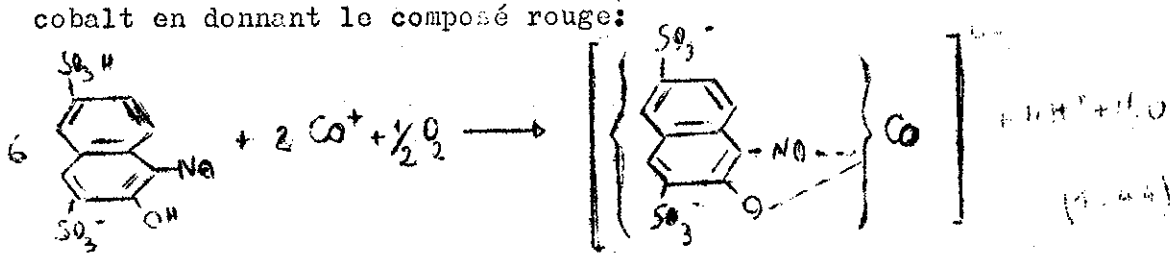
T_{Fe} - titre de la solution standard du fer, en mg/ml.

Travail pratique N° 2.

Dosage du cobalt avec le nitroso-sel- R.

I. Principe.

En présence d'un oxydant le nitroso-sel-R réagit avec le sel de cobalt en donnant le composé rouge:



La coloration du complexe est stable durant une heure.

II. Réactifs.

1. Solution standard de cobalt, le litre est 10 mg/ml;
2. Nitroso-sel-R, 0,4 % dans l'eau;
3. Solution d'acide chlorydrique (I:I)
4. Solution d'acide nitrique (I:I)
5. Solution d'acétate de sodium à 40%.

III. Technique du dosage.

1. Présentation des solutions. Dans cinq matras de 100 ml ajoutez respectivement.

matras N°	sol. stand de Co, en ml	HCl en ml	HNO_3 en goutte	NSR en ml	CH_3COONa en ml
1	0,4	0,5	5	4	3
2	0,8	0,5	5	4	3
3	1,2	0,5	5	4	3
4	1,6	0,5	5	4	3
5	2,0	0,5	5	4	3

On fait bouillir la solution de chaque matras dans le bain-marie pendant une minute puis on ajoute 2 ml de HNO_3 (I: I) et on continue l'ébullition encore une minute. On refroidit chaque matras et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de repère. On agite bien et on attend 5 min.

2. Choix du photofiltre. Mesurez la densité optique de la solution dans le matras N° 5 par rapport à " l'essai à blanc " avec quatre filtres en utilisant l'appareil " FEK-M-T ". Effectuer les mesures 3 fois. Présentez les mesures sous forme de tableau. Choisissez le filtre convenable où la densité optique est la plus grande et utiliser-le dans le dosage.

filtres N°	Densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D moyen
I				
2				
3				
4				

3. Courbe d'étalonnage. Mesurez (3 fois) la densité optique dans chaque matras par rapport à " l'essai à blanc ". Présentez les mesures sous forme de tableau. En traçant la courbe d'étalonnage portez sur l'axe des abscisses les volumes du cobalt (en ml) et sur l'axe des ordonnés les densités optiques (voir fig. 28).

matras N°	densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D moyen
I				
2				
3				
4				
5				

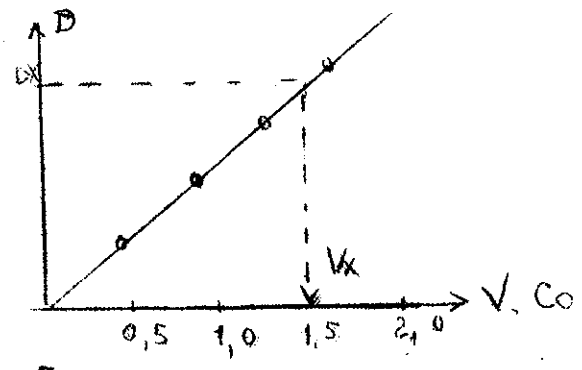


Fig. 28

4. Dosage. Dans le matras de 100 ml avec la solution du cobalt de la concentration inconnue que le professeur donne ajoutez les mêmes quantités des mêmes réactifs

et effectuez les mêmes opérations que vous venez de faire avec cinq matras. Mesurez la densité optique de la solution inconnue de cobalt Dx par rapport à "l'essai à blanc " fig.28. Trouvez le volume inconnu de cobalt Vx en utilisant la courbe dans l'échantillon à doser d'après l'équation:

$$G_{Co} = V_x . T_{Co} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\text{-}45)$$

où : G_{Co} - nombre de grammes de cobalt

V_x - volume inconnu de cobalt en ml

T_{Co} - titre de la solution standard de cobalt.

Travail pratique № 3.

Dosage du cuivre par l'ammoniaque

(méthode d'addition)

I. Principe.

Le sel de cuivre (II) forme avec les ions de NH_4^+ des complexes d'ammoniaque colorés en bleu.

$$Cu^{2+} + NH_4^+ = \left[Cu (NH_3)_4 \right]^{2+} + \left[Cu (NH_3)_6 \right]^{2+} \ldots (I\text{-}46)$$

La coloration qui se forme instantannément est stable.

II. Réactifs.

I. Solution standard de cuivre, le titre est I0 mg/ml

2. Ammoniaque à 25%.

III. Technique du dosage.

I. Préparation des solutions. Dans cinq matras de I00 ml avec les mêmes volumes inconnus de cuivre (Vx) que le professeur donne, ajoutez

conformément aux solutions indiquées sur le tableau, et l'eau distillé jusqu'au trait de repère. Agitez bien et attender 5 min.

matras N°	sel.stand de Cu,en ml	NH_4OH en ml
I	Cu	2
2	I	2
3	2	2
4	3	2
5	4	2

2. Choix de photofiltre. Mesurez (3 fois) la densité optique de la solution dans le matras N° 5 (par rapport à " l'essai à blanc " avec neuf photofiltres en utilisant l'appareil " FEK-56 ". Présentez les mesures sous forme de tableau.

filtres N°	densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D moyen
I				
2				
etc				
9				

Choisissez le photofiltre convenable où la densité optique est la plus grande et utilisez-le dans le dosage.

3. Dosage. Mesurez successivement (3 fois) la densité optique des solutions dans chaque matras par rapport à " l'essai à blanc ". Les résultats obtenus doivent être présentés sous forme de tableau. En utilisant ce tableau tracez le graphe: la densité optique des solutions en

matras N°	densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D moyen
I				
2				
3				
4				
5				

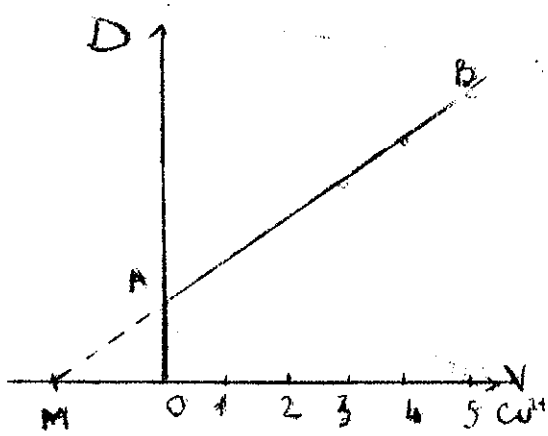


fig.29.

fonction du volume de la solution standard de cuivre ajouté (fig.29).

En traçant la droite AB jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses on trouve le segment OM qui est égal au volume à dosér de cuivre (V_x) que le professeur a donné comme problème.

Sachant le titre de la solution standard du cuivre "T cu ", trouvez le nombre de grammes du cuivre " Gcu " dans l'échantillon à dosér d'après l'équation :

$$G_{Cu} = Vx. {}^{\circ}Cu \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\text{-}47).$$

Travail pratique N° 4.

Dosage du manganèse par la méthode différentielle.

I. Principe.

La méthode différentielle consiste en ce qu'on mesure la densité optique des solutions standards et celle à analyser non par rapport à " l'essai à blanc " mais par rapport à une solution étalon " solution comparative " dont la concentration est minimale dans la série des solutions standards.

II. Réactifs.

I. Solution stadard de permanganate, le titre est $I,2.10^{-3}$ mg/ml.

III. Technique du dosage.

I. Préparation des solutions. Dans cinq matras de 100 ml ajoutez respectivement du permanganate et de l'eau distillé jusqu'au trait de repère.

matras N°	sol. stand de Mn, en ml	annotation
I	6	solution comparative.
2	7	
3	8	
4	9	
5	IO	

2. Choix du photofiltre. Mesurez la densité optique (3 fois) de la solution dans la matras Nº I (solution comparative) par rapport à l'eau distillé avec quatre photofiltres en utilisant l'appareil " FEK-M-T ".

Présentez les mesures sous forme de tableau. Choisissez le filtre convenable où la densité optique est la plus grande et utilisez-la dans le dosage.

filtres N°	densité optique			
I				
2				
3				
4				

3. Courbe d'étalonnage. Mesurez (3 fois) la densité optique des solutions dans chaque matras par rapport à la " solution comparative ".

matras Nº	densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D moyen
I				
2				
3				
4				

Présentez les mesures sous forme de tableau. En traçant la courbe d'étalonnage portez sur l'axe des abscisses les volumes (en ml) de permanganate des solutions standars

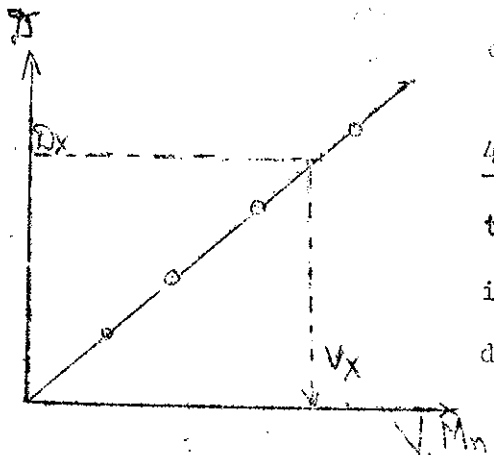


Fig. 30

et sur l'axe des ordonnés les densités optiques (fig. 30).

4. Dosage. Dans le matras avec la solution de permanganate de la concentration inconnue que le professeur donne ajoutez de l'eau distillé jusqu'au trait de repère. Mesurez (3 fois) la densité optique de la solution inconnue (Dx) par rapport à "la solution comparative" En utilisant " Dx " et la courbe d'étalonnage (fig. 30) déterminez le volume de permanganate inconnu Vx, et le nombre de grammes de permanganate dans l'échantillon à doser d'après l'équation:

$$G_{Mn} = Vx \cdot T_{Mn} \quad \text{(I-48)}.$$

où : G_{Mn} - nombre de grammes de Mn à doser

Vx - volume inconnu, en ml

T_{Mn} - titre de la solution standard de Mn.

Travail pratique № 5

Dosage du manganèse et du chrome

en présence simultanément.

I. Principe.

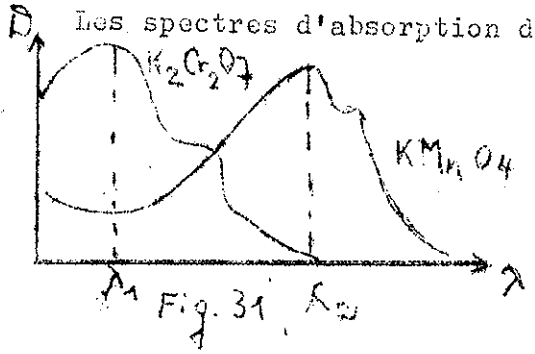


Fig. 31

Les spectres d'absorption du permanganate et du bichromate de potassium sont partiellement mélangés (voir page 10). Donc, on peut faire les conclusions suivantes à partir du graphe 3I :

$D\ mel\ \lambda_1 = D\ kMnO_4\ \lambda_1 + D\ K_2Cr_2O_7\ \lambda_1 = (\varepsilon K_2Cr_2O_7 \cdot C_{K_2Cr_2O_7} + \varepsilon KMnO_4 \cdot C_{KMnO_4}) \cdot l$ ..... (1.49)

$D\ mel\ \lambda_2 = D\ KMnO_4\ \lambda_2 = \varepsilon KMnO_4\ \lambda_2 \cdot C_{KMnO_4} \cdot l$ (1.50)

Donc à la longueur d'onde λ_2 le chrome n'empêche pas la détermination du manganèse. A l'aide des courbes d'étalonnage

$D\ kMnO_4\ \lambda_2 = f(C\ kMnO_4)$ on trouve $C\ kMnO_4$;

$D\ kMnO_4\ \lambda_1 = f(C\ kMnO_4)$ on trouve $D\ kMnO_4\ \lambda_1$ et après

$D\ Cr_2O_7\ \lambda_1 = D\ mel\ \lambda_1 - D\ kMnO_4\ \lambda_1$ ayant $D\ K_2Cr_2O_7\ \lambda_2 = f(C_{K_2Cr_2O_7})\lambda_1$ on peut trouver $C\ K_2Cr_2O_7$.

II. Réactifs.

1. Solution standard de permanganate, le titre est 0,1 mg/ml
2. Solution standard de bichromate, le titre est 0,1 mg/ml
3. Solution d'acide nitrique (1 : 1).

III. Technique du dosage.

1. Préparation des solutions. Préparez une série de solutions étalons de permanganate: dans cinq matras de 100 ml ajoutez 1; 2; 3; 4; 5 ml de solution standard de $kMnO_4$; 3 ml de HNO_3 et de l'eau distillée jusqu'au trait de repère. La série des solutions étalons du bichromate se prépare de façon analogue.

2. Choix des longueurs d'ondes. Mesurez la densité optique de permanganate et de bichromate (matras avec les solutions plus concentrées) en fonction de la longueur d'onde par rapport à " l'essai à blanc " en utilisant l'appareil " SPECTRONIC ". Effectuez les mesures à partir de 400 nm jusqu'à 800 nm dans l'intervalle de 50 nm. Présentez les mesures sous forme de tableau.

den.. optique \ λ en nm	400	450	500	550	600	650	700	750	800
K MnO4(plus conc)									
K_2Cr_2O7(plus conc)									

Formez les spectres d'absorptions de permanganate et de bichromate (fig. 3I) et choisissez les longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 pour effectuer le dosage.

3. Courbes d'étalonnages. Mesurez (2 fois au minimum) la densité optique dans chaque matras dans la série de permanganate et de bichromate à la longueur d'onde λ_1(Mn;Cr) et λ_2(Mn). Effectuez les mesures par rapport à " l'essai à blanc ". Présentez les mesures sous forme de tableau.

K $Mn O_4$							K_2 Cr_2 O_7			
matras	λ_1			λ_2			matras	λ I		
№	D_I	D_2	D moyen	D_I	D_2	D moyen	№	D_I	D_2	D moyen
I										
2										
3										
4										
5										

En utilisant le tableau tracez les courbes d'étalonnages (fig.32;33) pour le permanganate et le bichromate.

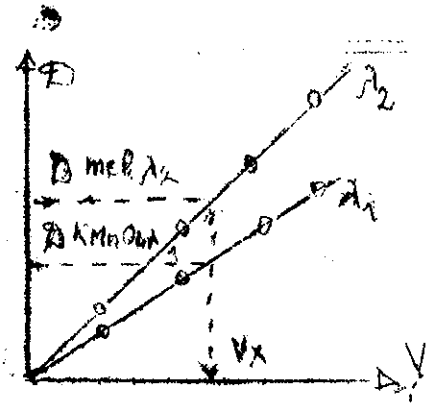


Fig. 32.

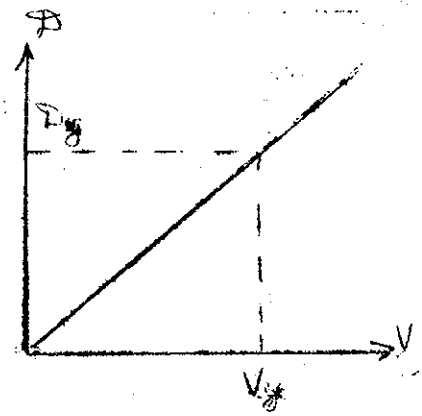


Fig. 33.

4. Dosage. Dans le matras de 100 ml avec le mélange à doser (Cr + Mn) que le professeur donne ajoutez 3 ml de HNO_3 et l'eau distillée jusqu'au trait de repère. Mesurez la densité optique de la solution à la longueur d'onde λ_1 (D mel λ_1) et λ_2 (D mel λ_2) par rapport à " l'essai à blanc ". En utilisant fig.32 et D mel trouvez le volume (en mel) de permanganate dans le mélange à doser (Vx). Sachant Vx et ayant le graphe 32, fixer D $KMnO_4$ λ_1. Ensuite d'après l'équation (I-49) calculez D $K_2Cr_2O_7$ λ_2 et en utilisant le graphe 33 trouvez le volume (en mel) de bichromate " Vy " dans le mélange à doser.

Sachant les titres des solutions standards de permanganate T_{KMnO_4} et celui de bichromate $T_{K_2Cr_2O_7}$ trouvez le nombre de grammes de permanganate G_{KMnO_4} et de bichromate $G_{K_2Cr_2O_7}$ dans l'échantillon à doser d'après :

$$G_{K_2Cr_2O_7} = Vy.\ T_{K_2Cr_2O_7};$$

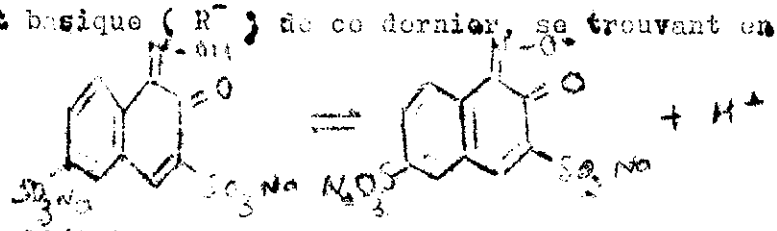
$$G_{KMnO_4} = Vx.\ T_{KMnO_4}\ ; \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (I-51)$$

Travail pratique N° 6.

Détermination de la constante de dissociation du nitroso - sel-R (NSR).

I. Principe.

La solution de nitroso-sel-R contient deux formes : acide (RH) et basique (R^-) de ce dernier, se trouvant en équilibre :



A l'état correspondant à la dissociation de la moitié du nitroso-sel-R, sur la graphe D = f(pH), d'après les équations (I-16,17,18)pH= pK;

II. Réactifs.

1. Solution de nitroso-sel-R à 0,4 %
2. Solution tampons au pH:

2,20; 3.15; 4,55; 5,20; 6,08; 6,61; 7,25; 8,80; 9,60; 11,25;

III. Technique du dosage.

I. Préparation des solutions. Dans dix matras de 100 ml ajoutez conformément au tableau:

matras N°	sol NSR en ml	20 ml de solution tampons au pH
I	2	2,20
2	2	3,15
etc	2	etc
10	2	11,25

et l'eau distillé jusqu'au trait de repère. Agitez bien et attendez 5 min.

2. Choix de la longueur d'onde. Le maximum d'absorption de la forme acide de NSR se trouve dans un domaine des longueurs d'ondes tandis que celui de la forme basique est dans l'autre. Il faut choisir la longueur d'onde où la différence en densité optique des solutions de ces deux forme est maximale.

Mesurez la densité optique de la forme acide de NSR (matras № I avec la solution tampon 8,20) et de la forme basique de NSR (matras № IO avec la solution tampon II,25) en fonction de la longueur d'onde par rapport à l'eau distillée. Pour les mesures, utilisez l'appareil " SPECTRONIC ". Effectuer les mesures à partir de 390 nm jusqu'à 470 nm avec l'intervalle de IO nm. Présentez les mesures sous forme de tableau.

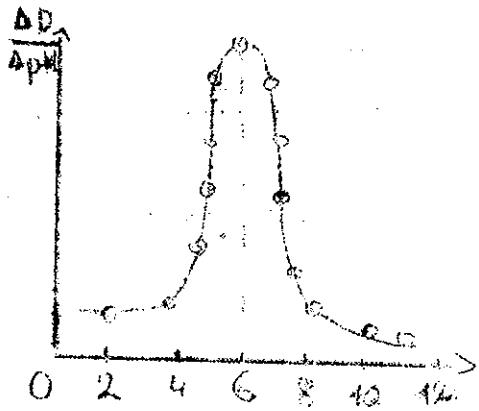
D \ λ en nm	390	400	4IO	420	430	440	450	460	470
D forme. acide									
D forme. basique									
D = Df.bas- Df.ac.									

En utilisant le tableau choisissez la longueur d'onde où la différence en densité optique D est plus grande et utilisez-la dans la détermination.

3. Détermination. Mesurez les densités optiques de chaque solution par rapport à l'eau distillée. Présentez les mesures sous forme de tableau.

pH	2,20	3,15	4,55	5,20	6,08	6,61	7,25	8,00	9,60	1,25
D										
Δ pH										
Δ D										
Δ D / Δ pH										
pH moyen= $\frac{pH}{2}$										

En utilisant les données obtenues traser la courbe en portant



sur l'acée des ordonnées [illegible] et sur l'asce des abscisses le PH moyen! (fig. 34). Trouvez le PH qui courespond à la dissociation de la moitié de NSR PH = PK et donc à pKdis. Sachant PK calculez K Dis.

Fig. 34

Travail pratique N° 7

Détermination des constantes globales de stabilité et du degré de formation des complexes acetiques du cuivre.

I. Principe.

Le cuivre forme avec l'acétate des complexes acétiques d'aprés les équations :

$$Cu^{2+} + CH_3COO^- = Cu\ CH_3COO^+ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I-53)$$

$$Cu^{2+} + 2\ CH_3COO^- = Cu\ (CH_3COO)_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I-54)$$

Les constantes de stabilité β_I; β_2 des complexes correspondant sont:

$$\beta_I = \frac{(Cu\ CH_3COO^+)}{(Cu^{2+}).(CH_3COO^-)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I-55)$$

$$\beta_2 = \frac{[Cu\ (CH_3COO)_2]}{[Cu^{2+}] \cdot [CH_3COO^-]^2} \quad \text{..... (I-56)}$$

Les degrés des formations des complexes s'écrivent :

$$\alpha_o = \frac{I}{I + \beta_I [CH_3COO^-] + \beta_2 [CH_3COO^-]^2} \quad \text{..... (I-57)}$$

$$\alpha_I = \frac{\beta_I [CH_3COO^-]}{I + \beta_I [CH_3COO^-] + \beta_2 [CH_3COO^-]^2} \quad \text{..... (I-58)}$$

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2 [CH\ COO]^2}{I + \beta_I [CH_3COO^-] + \beta_2 [CH_3COO^-]^2} \quad \text{..... (I-59)}$$

où : α_o, α_I, α_2 sont les degrés des formations des complexes, respectivement de $[Cu^{2+}]$; $[Cu\ CH_3COO^+]$;

$[Cu\ (CH_3COO)_2]$.

Détermination spectrophotométrique des β_I, β_2, α_o ; α_I, α_2 est basé sur la méthode de JAZINIRSKI (voir la partie théorique § I,).

II. Réactifs.

1. Solution standard de nitrate de cuivre , 2 M.
2. Solution d'acétate de sodium à 2 M.
3. Solution de nitrate de sodium à 2 M.

III. Technique de détermination.

I. Préparation des solutions.

Préparez une série de solutions étalons de la manière suivante: dans dix matras de 50 ml ajoutez conformément au tableau :

matras N°	I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO
$Cu(NO_3)2$, en ml	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
$NaNO_3$, en ml	22,5	22,0	I7,5	I5,0	I2,5	IO,0	7,5	5,0	2,5	0
CH_3COO Na, en ml	0	2,5	5,0	7,5	IO,0	I2,5	I5,0	I7,5	20,0	22,5
molarité de CH_3COO Na	0	0,I	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9

et L'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La molarité du cuivre dans chaque matras est égale à 0,I M.

2. Choix de la longueur d'onde. Mesurez la densité optique de la solution dans le matras N IO par rapport à " l'essai à blanc ", en utilisant l'appareil " SPECTRONIC ". Effectuez les mesures à partir de 350 nm jusqu'à 900 nm avec un intervalle de 50 nm. Présentez les mesures sous forme de tableau.

λ, nm	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
D												

En utilisant le tableau, choisissez la longueur d'onde où la densité optique est plus grande et utilisez-la dans la détermination.

3. Détermination. Mesurez successivement la densité optique des solutions dans chaque matras par rapport à l'eau distillée. Les résultats des mesures doivent être présentés sous forme de tableau.

Numéros	C, M			D	$\frac{\varepsilon}{[Cu^{2+}]l}$	ε_0	$\frac{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_0}{\varepsilon-\varepsilon_0}$	b_I	$f_1=\frac{\Delta C}{[CH_3COO^-]}$	a_I	$f_2=\frac{f_1-a_I}{[CH_3COO^-]}$	a_2	$f_4=\frac{\Delta\xi}{I}$	b_2
	$Cu(NO_3)_2$	CH_3COO^-	$\frac{1}{CH_3COO^-}$											
I	0,I	0,0	---											
2	0,I	0,I	I0,00											
3	0,I	0,2	5,00											
4	0,I	0,3	3,33											
5	0,I	0,4	2,50											
6	0,I	0,5	2,00											
7	0,I	0,6	I,66											
8	0,I	0,7	I,42											
9	0,I	0,8	I,25											
I0	0,I	0,9	I,II											

où : l - épaisseur de la cuvette , en cm

$\bar{\varepsilon}$ - coefficient d'absorption moyen du mélange.

ε_0 - coefficient d'absorption molaire de la solution ne contenant que $[Cu^{2+}]$

D'après les valeurs de la densité optique obtenue pour chaque solution on calcule $\bar{\varepsilon}$, ε_0, f_3, f_1. On conctruit les fonctions $f_3 = f\left(\frac{I}{[CH_3COO^-]}\right)$ et $f_I = f([CH_3COO^-])$, et on trouve par leur extrapolation les valeurs b_I ; a_I (voir les graphes I3,I5).

Après on calcule f_2 , f_4 , on construit les fonctions $f_2 = f([CH_3COO^-])$ et $f_4 = f\left(\frac{I}{[CH_3COO^-]}\right)$, et on trouve par leur extrapolation les valeurs a_2, b_2. (voir les graphes I4,I6).

Ayant a_I a_2 b_I b_2 d'après les expressions (I-37) on calcule β_I et β_2.

D'après β_1 et β_2 et les équations (I-57,58,59) on calcule le degré de la formation des complexes α o, α I, α2. Les résultats des calcules doivent être présentés sous forme de tableau.

№ des tubes	$[CH_3COO^-]^2$ en M	$[CH_3COO^-]^2$ en M	$I + \Sigma$	α o	α I	α 2
I	0,0	0,0	I	I	0	0
2	0,I	0,0I				
3	0,2	0,04				
4	0,3	0,09				
5	0,4	0,I6				
6	0,5	0,25				
7	0,6	0,36				
8	0,7	0,49				
9	0,8	0,64				
I0	0,9	0,9I				

où: $\Sigma = \beta_1 [CH_3COO^-] + \beta_2 [CH_3COO^-]^2$

d'après α o, α I, α 2, on construit le graphe $\alpha_4 = f([CH_3COO^-]$ - degrés de la formation des complexes de $[Cu^{2+}]$, $[Cu\,CH_3COO^+]$ et $[Cu\,(CH_3COO)_2]$ en fonction de la concentration $[CH_3COO^-]$ en solution (voir le graphe I7).

Travail pratique № 8.

Etude des spectres d'absorption de la solution d'iode dans le benzène et dans le solvant indifférent - tétrachlorure de carbone.

I. Principe.

La molécule d'iode a une grande affinité électronique tandis que la benzène possède des électrons π mobiles. Ce fait donne lieu à la formation entre ces molécules d'une liaison semi-polaire par le transfert particulier d'un électron du donneur C_6H_6 à l'accepteur J_2 :

$$C_6H_6 + J_2 \rightleftharpoons C_6H_6^{+} \cdots J_2^{-} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\text{-}60)$$

Au cours de l'absorption d'un quantum de la lumière se produit le transfert complet d'électron à l'iode, ce qui mène à la formation d'associat ionique précédant l'état excité du composé moléculaire $C_6H_6 - J_2$:

$$C_6H_6 - J_2 + h\nu \rightleftharpoons C_6H_6^{+} \cdots J_2^{-} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\text{-}61)$$

Dans l'ultraviolet il apparaît une bande correspondante du quantum absorbé. Cette bande témoigne de la formation du composé moléculaire $C_6H_6 - J_2$ car on ne l'observe ni dans le spectre d'iode pure, ni dans le spectre dans le solvant indifférent - tétrachlorure de carbone. La position de maximum de cette bande (λmax) est liée au potentiel d'ionisation du benzène " J benz " par le rapport suivant ;

$$J_{benz} = \frac{10^7}{\lambda_{max}(A)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (I\text{-}62)$$

où J_{benz} exprimé en cm^{-1}.

Le spectre d'absorption d'iode dans le solvant indifférent - tétrachlorure de carbone est caractérisé par le maximum d'absorption dans le visible λmax t. ch. carbone. L'existence de l'interaction intermoléculaire iode - benzène peut déplacer la bande d'absorption dans le visible, et le spectre est caractérisé par le maximum d'absorption

λ max benz. Le déplacement du maximum

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{benz}} - \lambda_{\text{t.ch.carbon}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (\text{I-63})$$

caractérise l'interaction intermoléculaire dans le système à étudier.

II. Réactifs.

1. Solution d'iode en benzène à 0,0005 M.
2. Solution d'iode en tétrachlorure de carbone à 0,0005 M.
3. Benzène
4. Tétrachlorure de carbone.

III. Technique de détermination.

Mesurez la densité optique de la solution d'iode en benzène et de la solution d'iode en tétrachlorure de carbone par rapport aux " essais à blancs " correspondants. Effectuez les mesures dans le domaine 220-670 nm par 50 nm en utilisant le spectrophotomètre SF-I6, Présentez les résultats des mesures sous forme de tableau.

λ, en nm	220	270	320	370	---	520	570	620	670
D en C_6H_6									
D en CC 4									

D'après les résultats, fixez λ max pour le spectre d'iode en benzène dans l'ultraviolet en utilisant (I-62) calculez le potenciel d'ionisation du benzène.

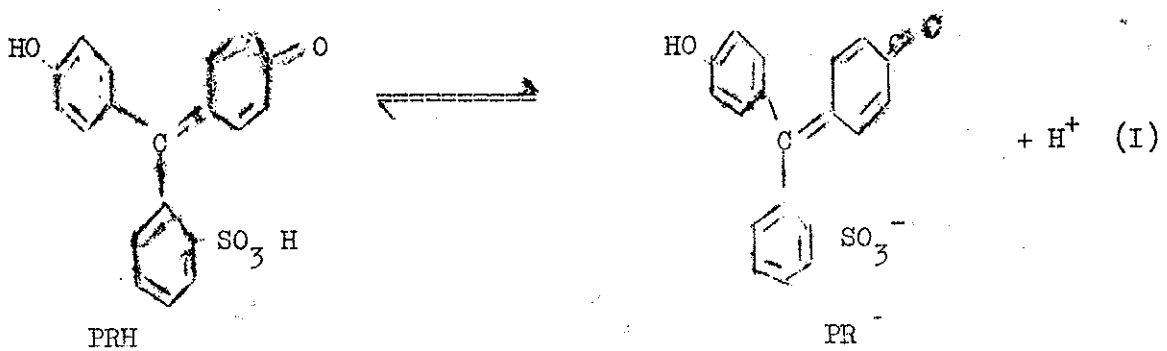
Fixez λ max pour le spectre d'iode en benzène et en tétrachlorure de carbone dans le visible. Calculez le déplacement du maximum de l'absorption dans le visible d'après (I-63).

TP N° 9 DETERMINATION PHOTOMETRIQUE DE LA CONSTANTE DE DISSOCIATION

DU PHENOL ROUGE

I Principe

La solution du phenol rouge (PR) contient deux formes: acide PRH et basique PR^- se trouvant en équilibre:



PRH PR $^-$

La constante de dissociation de PR s'écrit:

$$K = \frac{[PR^-]\ [H^+]}{[PRH]} \qquad (2)$$

D'après la loi de Bougert-Lambert-Béer et la loi d'addition des densités optiques on a:

$$K = \frac{D_{PRH} - D_{mel}}{D_{mel} - D_{PR}} [H^+] \qquad (3)$$

où DPRH - densité optique de la forme acide du réactif à λ .

D_{PR} - celle de la forme basique à λ

D_{mel} - densité optique du mélange de 2 formes à la même

A partir de l'équation (3) on déduit :

$K = [H^+]$, si $D_{PRH} - D_{mel} = D_{mel} - D_{PR}$

ainsi la condition $D_{mel} = \frac{D_{PRH} + D_{PR}}{2}$ (4)

on a : $K = [H^+]$

Pratiquement on prépare une série de solutions du PR à la même concentration du réactif mais au pH différent et on construit le grapheD = f(pH). La densité optique correspondante à la valeur déterminée par l'équation (4) donne le pH égal à K_{diss} du réactif.

II REACTIFS

1. Solution du phénol rouge à 0,1°/°.
2. Solutions tampons au pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, , 9, 10, 11

III. TECHNIQUE DU DOSAGE .

I. Préparations des solutions:

Dans IO matras jaugés de IOO ml introduire I ml de solution PR et 20 ml de la solution tampon au pH donné, y ajouter l'eau distillée jusqu'au trait de repère et bien mélanger toutes les solutions.

2. Choix de longueur d'onde:

Le maximum d'absorption de la forme acide du PR est situé à 433 nm et celui-ci de la forme basique à 55[illegible] nm. Il faut choisir la longueur d'onde où la différence de densité optique des solutions de deux formes est maximale. Pour effectuer le choix de la longueur d'onde mesurer la densité optique de deux solutions au pH = 2 et au pH= II à plusieurs longueurs d'onde par rapport à l'eau en utilisant "SPECTRONIC" à partir de 90 nm jusqu'au 5[illegible]0nm avec l'intervalle de IO nm. Présenter les résultats des mesures sous forme du tableau suivant:

Absorption des formes acide et basique du PR — Tableau NI

D \ ,nm	390	400	4IO	420	.....	560	570	580
Forme acide pH = 2 (DA)								
Forme basique pH = II (Db)								
$\Delta D = D_{(b)} - D_a$								

Choisir la longueur d'onde pour laquelle la différence ΔD est maximale et effectuer les mesures suivantes à cette longueur d'onde .

3. Détermination de K_{diss} du PR

Mesurer la densité optique de chaque solution de la série préparée par rapport à l'eau à la longueur d'onde choisie. Présenter les résultats obtenus sous forme du tableau:

Tableau N°2

pH	2	3	4	5	6	7	9	10
D								
Δ pH								
Δ D								
Δ D/Δ pH								

D'après les données du tableau 2 tracer la courbe intégrale: D =f (pH) (fig.I) et la courbe différentielle: Δ D/ Δ (pH) =F (pH) - fig. 2

FIG. 35

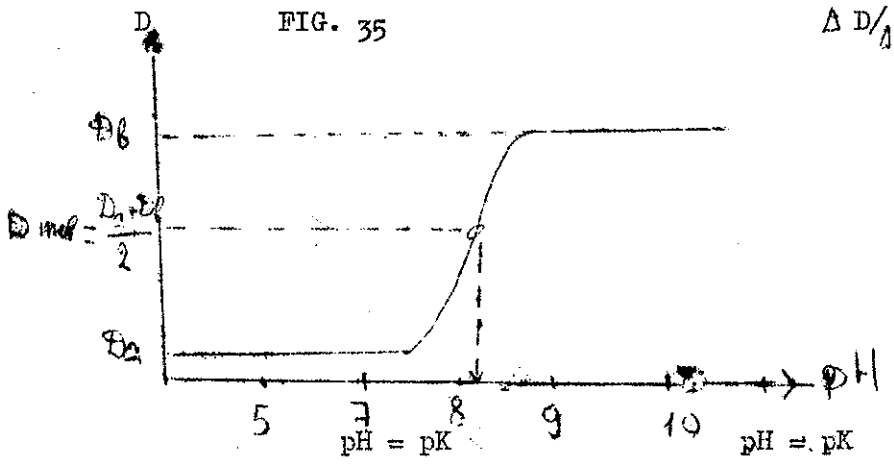
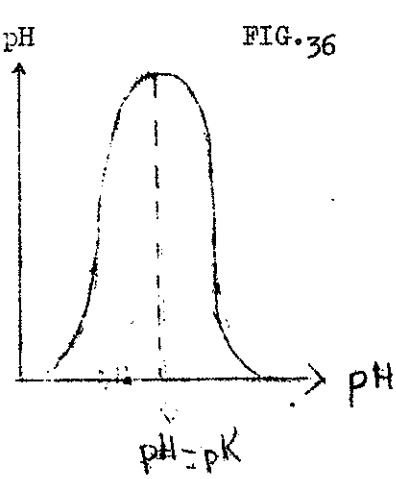


FIG. 36



Calculer la valeur de K_{diss}. d'après la formule (3) pour l'intervalle du pH 7-9 en présentant les résultats sous forme du tableau suivant:

Calcule de $K_{diss.}$ du PR

Tableau 3

D_a = , D_b :

pH	7	8	8,5	9
D_{mel}				
K_{diss}				

$$K_{moyenne} = \frac{K_{diss.} + K' + K'' + \dots K^n}{n}$$

$$K = K_{moyen} - K^n_{diss.}$$

Faute absolue $\frac{\sum \Delta K}{n}$

$K_{diss.} \pm \sum \Delta K_{n/n}$

Résultats du travail doivent être présentés sous forme du tableau:

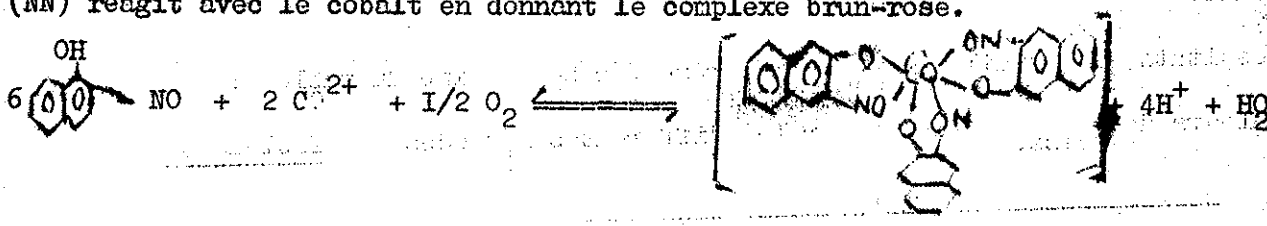
Valeurs de $K_{diss.}$ obtenues par les différentes méthodes. Tableau 4

Méthode	$K_{diss.}$
D'après la courbe intégrale	
D'après la courbe différentielle	
D'après les calcules	

TP N° IO DOSAGE PHOTOMETRIQUE DU COBALT PAR LE NITROSO-β-NAPHTOL EN PHASE DE CHLOROFORME

I PRINCIPE

En principe d'un oxydant (l'oxygène de l'air) le β- nitroso- α naphtol (NN) réagit avec le cobalt en donnant le complexe brun-rose.



Dans le complexe le cobalt est présenté au degré d'oxydation + 3. Le complexe est peu soluble dans l'eau et se dissous bien dans les solvants organiques, qu'on utilise comme milieu pour le dosage photométrique. Dans le chloroforme λ_{max} du complexe est égale à 365 nm $\varepsilon_{\lambda max} = 3{,}7.\ 10^4$! L'addition de l'eau oxygénée favorise l'oxydation de Co^{2+} et accélére la réaction. Le milieu doit être faiblement acide, pH ≈ 4. Le complexe formé est très stable et ne se décompose pas même par les acides assez concentrés. L'excés des réactifs non liés au cobalt est éliminé de la phase organique par la solution de NaOH.

II. REACTIFS.

1. β-nitroso- α - naphtol, solution à 0,5% en CH_3 COOH concentré.
2. Solution standard de Co^{2+} à 100 ug/ ml.
3. Eau oxygénée, solution à 3 %.
4. NaOH, solution à 2 N.
5. Chloroforme.

III. TECHNIQUE DU DOSAGE

I. Préparation des solutions pour la courbe d'étalonnage.

Dans (5) ampoules à extraire introduire successivenent 0,I; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; ml de la solution standard de CO^{2+}, y ajouter NH_3 jusqu'àu pH - 4,I, Iml de l'eau oxygénée et, IO ml d'eau et Iml du NN. Bien nélanger les solutions obtenues et les laisser au repos pendant 30 mn. Puis introduire dans chaque ampoule 10 ml de chloroforme et extraire le complexe. Transférer les extraits dans d'autres ampoules et répéter l'extraction encore une fois avec IO ml de chloroforme, les deuxièmes extraits étants transférés dans les ampoules correspondantes. Laver les extraits réunis 2 fois par 20 ml de NaOH, après les transvaser dans les matras jaugés de 50 ml, y ajouter le chloroforme jusqu'au trait de repère et bien nélanger les solutions.

2. Choix du photofiltre. Mesurer la densité optique de la solution contenue dans le matras N° 5 par rapport au chloroforme avec chacun des photofiltres sur l'appareil "FEK-56". Présenter les résultats des mesures sous forme du tableau suivant:

Filtre N°	Densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D_n
I				
2				
etc				

Choisissez le filtre convenable où la densité optique est la plus grande et l'utiliser dans le dosage.

2. Courbe d'étalonnage. Mesurer la densité optique dans chaque matras par rapport au solvant 3 fois au minimum. Présenter les mesures sous forme de tableau. En tracant la courbe d'étalonnage porter sur l'axe des abscisses les volumes de cobalt (en ml) et sur l'axe des ordonnées les densités optiques (fig. I).

Photofiltre N°

Matras N°)	Densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D_{moyen}
I				
2				
3				
4				
5				

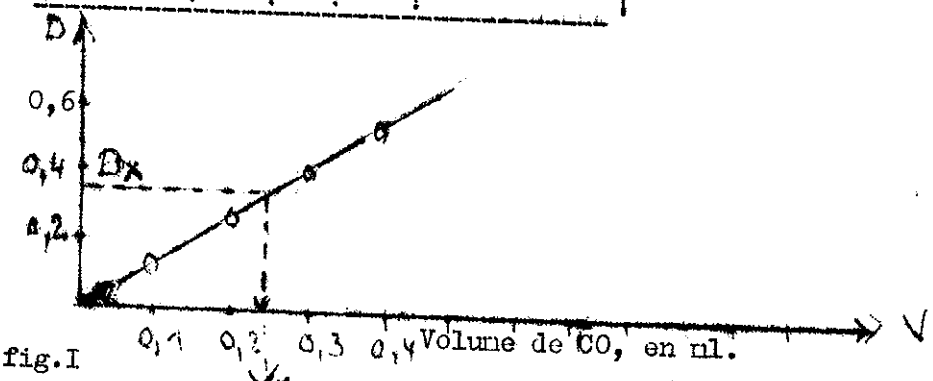


fig.I

3. Dosage. La solution à analyser que le professeur donne, doit être transvasée dans l'ampoule à extraire, y ajouter l'eau distillée jusqu'au volume IO ml, NH_3 jusqu'à pH 4,I et I ml de l'eau oxygénée. Puis répéter toutes les opérations indiquées dans la partie III. 1

Mesurer la densité optique de la solution chloroforme obtenue avec le photofiltre choisi (DX). Trouver le volume inconnu du cobalt (Vx) d'après le courbe d'étalonnage et calculer la masse du cobalt d'après la formule:

$$G_x = Vx. \ T_{CO},$$

en G_x - masse du cobalt, ugr.

V_x - volume inconnu, ml.

T_{CO} - titre de solution standard de CO, mg,/ ml.

* T.P. Dosage photocolorimétrique du cuivre par la méthode d'addition.

* Principe. Le sel du cuivre(II) forme avec l'ammoniac des complexes colorés en bleu :

$$Cu^{+2} \quad m\ NH_4OH = p\ |Cu(NH_3)_4|^{++} + q\ |Cu(NH_3)_6|^{++} + m\ H_2O$$

La coloration se forme instantanement et est stable.

* Réactifs et materiels nécessaires.

1. Solution standard de cuivre (T = 5mg/ml);
2. Ammoniac à 25 %
3. Matras jaugé de 100 ml ,50 ml;
4. Pipette calibrée de 25; 5 ml

* Technique du dosage.

Dans un matras de 100 ml on dilue la solution à analyser par l'eau distillée jusqu'au trait de repère (solution A). On verse 25 ml de solution(A) préparée dans un autre matras jaugé de 50 ml et on y ajoute 6 ml de l'ammoniac à 25 %. , et on dilue cette solution par l'eau distillée jusqu'au trait de repère. (solution B). On mesure les densités optiques de la solution (B) par rapport au solvant (l'eau distillée) en utilisant toute la gamme de spectre des filtres colorés du photocolorimétre FEK-M.

On presente les resultats de mesure sous forme de tableau:

Photofiltre	Densité optique			
	D_I	D_2	D_3	D_{moyen}
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				

On choisit le photofiltre convenable ou la densité optique est la plus grande et l'utiliser dans le dosage.On mesure successivement (3-4 fois) la densité optique de la solution(C_x) par rap-

port au solvant pur incolore . Les résultats obtenus (D_x) sont dans le tableau:

Solution	Concentration	Densité optique D_1	D_2	D_3	D moyen
B	C_x	D_{x_1}	D_{x_2}	D_{x_3}	
E	$C_{x+ét.}$	$D_{x+ét_1}$	$D_{x+ét_2}$	$D_{x+ét_3}$	

On prend 25 ml de solution (A) et on la met dans un autre matras jaugé de 50 ml et on y ajoute 3 ml de solution de cuivre standard, dont le titre est égal à 5mg/ml et en plus on y ajoute 6 ml de l'ammoniac à 25 % , dilue par l'eau distillée jusqu'au trait de repère (solution E). On mesure la densité optique de la solution (E) quelques fois en utilisant le même filtre coloré que pour la solution (B).

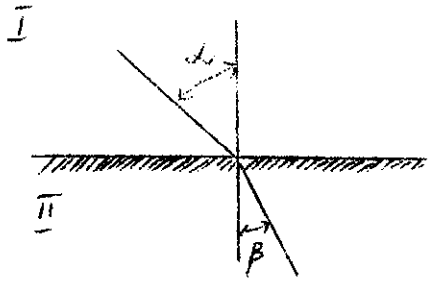
On détermine la teneur en cuivre d'après la formule suivante:

$$G_x = G_{ét} \frac{D_x}{D_{x+ét} - D_x} \quad \text{ou}$$

$$G_{ét} = V \cdot T = 3 \cdot 5 = 15 \text{ mg}$$

TP. Détermination de la cocentration d'un alcool par la méthode réfractomètrique.

1. Théorie L'indice de réfraction (n_D) caracterise la capacité du corps de réfracter le rayon, c'est-à-dire de modifier sa vitesse et sa direction; il répresente le rapport entre le sinus de l'angle d'icidence (Sin) et le sinus de l'angle de réflexion (Sin) comme sur la fig.



$$n_D = \frac{\text{Sin } \alpha}{\text{Sin } \beta}$$

Fig. 37.

L'indice de réfraction est une constante physique des substances individuelles. La valeur de n_D pour chaque substance donnée dépend de la longueur d'onde du rayon de la lumière et de la température . Pour déterminer l'indice de réfraction des liquides on applique des rayons à longueur d'onde bien définie (habituellement $_o$ = 589,6 m ce qui correspond à raie jaune du sodium , n_D) .

Ainsi, l'indice de refraction dans certaine intervalle de concentration est proportionnelle à la teneur en corps à analyser, ce qui est utiliser dans l'analyse quantitative.

$$n_D = KC$$

Technique du dosage

Au debut il est nécessaire de verifier le fonctionnement du réfractomètre. Pour ce la on mesure l'indice de réfraction n_D^{20} de l'eau distillée à 20°C, qui est égal à I,3333. Pour cela on porte à l'aide d'une bagette de verre sur la facette du prisme du réfractomètre quelques gouttes de l'eau distillée et on ferme la tête de mésure avec précau-

tion. Le liquide doit remplir completement l'interstice entre le prisme de mesure et le prisme d'éclairage. De la même façon on mesure l'indice de réfraction des solutions standards. On prépare une série de solutions d'alcool éthylique dans l'eau avec le pourcentage volumique : 0; 20;40;60;100 %. Le volume totale des solutions égal à IO ml.

On mélange soineusement le contenu des ballons, puis on mesure les indices de réfraction pour chaque solution préparée. On mesure ainsi l'indice de réfraction de l'alcool éthylique pur. On mesure trois fois l'indice de réfraction de chaque solution, répresantant les resultats de la mesure comme suit suit :

Concentration de la solution, %	n_D^{20} I	2	3	n_D^{20} moyen
0				
20				
40				
60				
100				

On construit le graphique en coordonnés " n_D^{20} -- % "(fig.)

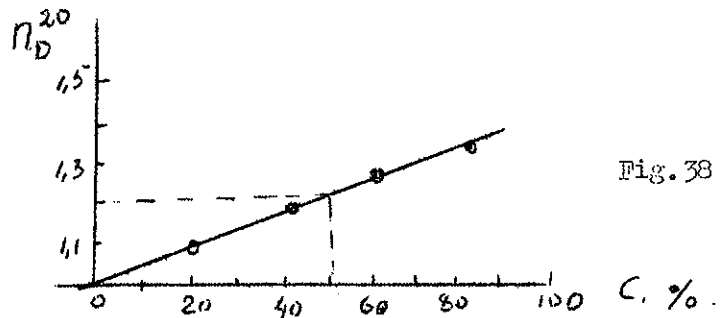


Fig.38

Dans les mêmes conditions on prépare la solution à analyser. Ensuite en mesurant son indice de réfraction graphiquement détermine la concentration qui lui corresponde.

B I B L I O G R A P H I E

I. Z.MARCHZENKO Spectrophotometric determination of Elements, New-York P. 224, 1976

2. CH. KLIXBULL JØRGENSEN Electron transfer Spectra.Progress of Inogg. Chem., V 22, P.IOI

3. Yu.S.LIALIKOV Physico - khimicheskie metodi issledovania, Moscou, 1976

4.V.P.VASSILIEV Bases théoriques pour les méthodes physico-chimiques d'analyse; MOSCOU, 1979.

5. G.CHARLOT Chimie analytique, PARIS, 1970

6. E.A.PEREGOUD, D.O.GHORELIK Méthodes instrumentales du contrôle; LENINGRAD, 1981

7. La physique et la téchnique de la spectroscopie A.ZAIDELI et else; MOSCOU, 1976

8. Travaux pratiques sur la chimie physique. "Edition CHIMIE", LENINGRAD, 1961

9.P.BOUSQUET Spectroscopie instrumentale, DUNOD, PARIS, 1969

IO. SPECTROPHOTOMETRE SF-I6. Description technique et instruction de service.Edition "Association optique-mécanique de LENINGRAD, 1972

II.A.GOULIA et A KOZLENKO "Travaux pratiques d'analyse spectrale"; ALGERIE, INHC; ALGER-BOUMERDES, 1981

I2.A.GOULIA "Spectroscopie atomique et moléculaire" GHIDE.,Algérie; INHC, ALGER-BOUMERDES, 198I

13. GHIDE DE CHIMIE, volume 1V, Edition "CHIMIE", LENINGRADE, 1967

14. A.GOULIA "ANALYSE SPECTRALE.Spectroscopie atomique. Algérie INHC; ALGER-BOUMERDES, 1981

I

TABLE DES MATIERES

AVANT - PROPOS ./..... 3

CHAPITRE I. METHODES OPTIQUES 4

§ I.I Spectrophotométrie par absorption de la lumière..... 5

§ I.2 Analyse d'une solution colorée contenant un ingrédient 7

§ I.3 Méthode d' addition 8

§ I.4 Méthode différentielle 19

§ I.5 Analyse d'un mélange de deux substances 10

§ I.6 Détermination spectrophotométrique des constantes de dissociation d'un acide faible 13

§ I.7 Détermination spectrophotométrique des constantes globales de stabilité et du degré de la formation des complexes par la méthode de JATSIMIRSKI 15

§ I.8 Etude de l'influence de l'intéraction intermoléculaire dans une solution sur le spectre électronique 18

§I.9 Appareil à un faisceau lumineux.Spectrophotomètre "SPECTRONIC 70 ".. 19

§I.10 Appareil à un faisceaux lumineux.Spectrophotomètre SF - I6 20

§I/II Appareil à deux faisceaux lumineux "FEK - 56 " 30

§II?2 TRAVAUX PRATIQUES 35

Travail pratique N°I.Dosage du Fe(III) par le thiocyanate 36

Travail pratique N)2.Dosage du Cobalt avec le nitrososel R (NSR)... 38

Travail pratique N°3.Dosage du cuivre par l'ammoniaque..... 4I

Travail pratique N°4 Dosage du manganèse par la méthode différentielle..... 43

Travail pratique N°5.Dosage du manganèse et du chrome en présence simultanément..... 45

Travail pratique N°6.Détermination de la constante de dissociation du nitroso-sel R (N S R) 49

Travail pratique N°7.Déterminatin des constantes globales de stabilité et du degré de formation des complexes acétiques du cuivre..... 51

Travail pratique N°8.Etude des spectres d'absorption de la solution de l'iode dans le benzène et dans le solvant indéfférent CCI_4..... 55

Travail pratique N°9.Détermination photométrique de la constante de dissociation du phénol rouge..... 58

Travail pratique N°10 Dosage photométrique du Cobalt par le B - nitrosox - -naphtol..... 62