

UNIVERSITE PARIS-SACLAY

U.F.R DE PHARMACIE

DFGSP2 UE5
Sciences Analytiques

Chimie des Solutions (UE5A)

FASCICULE TRAVAUX PRATIQUES

(Exercices préparatoires et manipulations)

PERSONNEL INTERVENANT DANS LES TRAVAUX PRATIQUES

Enseignant responsable de l'ensemble des enseignements pratiques de DFGSP2 UE5

Jiangyan ZHOU (jiangyan.zhou@universite-paris-saclay.fr)

Enseignants responsables des TP UE5A:

Rime MICHAEL-JUBELI (rime.michael-jubeli@universite-paris-saclay.fr)

Sana Tfaili (sana.tfaili@universite-paris-saclay.fr)

Enseignants intervenant dans les séances TP UE5A:

Joudi BAKAR

Sara KAROLAK

Sana Tfaili

Rime MICHAEL-JUBELI

Pour les contacter : prenom.nom@universite-paris-saclay.fr

Personnels techniques des laboratoires de Travaux Pratiques :

Carole BOUCHARD

Marie-Thérèse BUDIMBU

Batoma COULIBALY

Sarah DELANNAY

Mariama JALLOW

Kérya LOUIS

Patricia QUILICI

Yvette NGUEFEU

SOMMAIRE

Introduction	page	1
Matériel nécessaire		1
Rappels		2
TP dosage d'une solution de base faible par une solution d'acide fort		4
Valeurs des constantes à utiliser		5
Compte rendu – Fiche résultats		6

INTRODUCTION AUX TRAVAUX PRATIQUES de DFGSP2 UE5A

Ils comportent une séance TP, en relation avec une partie du cours de Monsieur E. Caudron.

Les notions abordées sont basées sur la mesure potentiométrique du pH à l'aide d'une électrode sélective d'ions hydronium (électrode de verre) lors de :

- L'utilisation de la méthode potentiométrique dans des exemples de dosages de composés simples (*cf. cours de E. Caudron*).

Un compte rendu (CR) est à rendre à la fin de la séance.

Les TP ont lieu en salle 4314 au bâtiment HM3 (4ème étage).

Gestion des documents à rendre :

- Le document concernant le compte rendu à rédiger et à rendre à la fin de la séance de TP, se trouve à la fin de ce fascicule. Un exemplaire vous sera distribué en début de séance : un seul CR est à rendre par binôme à la fin de la séance.
-
- Si les délais le permettent, vos comptes rendus corrigés seront à votre disposition avant la date de l'examen théorique d'UE5. Vous serez avertis de la date exacte par envoi groupé de mails.

MATERIEL NECESSAIRE

Obligatoirement :

- une blouse en coton
- une paire de lunette de sécurité
- une poire d'aspiration
- une calculatrice
- du papier millimétré

Il est obligatoire pour les étudiants portant des lunettes de vue d'avoir en plus une paire de sur-lunettes de protection, avec protection latérale vis-à-vis d'éventuelles projections.

RAPPELS

UTILISATION DES PRINCIPAUX MATERIELS VOLUMETRIQUES

Trois matériels volumétriques de précision font l'objet de ce rappel :

- deux sont destinés à délivrer un volume exact (pipette et burette)
- le troisième est destiné à contenir un volume précis.

1/ Pipette

Une pipette délivre un volume. Ne jamais souffler dans une pipette pour la vider. Le liquide restant dans la pointe peut être éliminé en vous servant d'un morceau de papier filtre. La pipette est calibrée à 20°C (en général). Eviter de la chauffer en la gardant dans la main. Lors du transfert du volume contenu dans la pipette dans un autre récipient, elle doit être tenue verticalement et c'est le récipient qui doit être incliné (sert d'appui à la pipette).

Ajustement

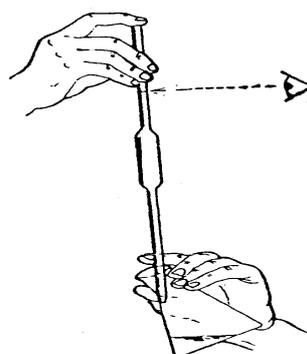


Figure 1

2/ Burette

Une burette délivre un volume.

Rincer la burette en versant 5 à 10mL de la solution et en la vidant complètement. La burette doit rester sur son support.

Remplir ensuite avec la solution jusqu'à dépasser de 3 à 5mL la première graduation de la colonne. Ouvrir le robinet complètement pour chasser les bulles d'air qui seraient (éventuellement) contenues dans la pointe. Remettre, si nécessaire, de la solution jusqu'à dépasser le « 0 » d'un peu plus de 1mL et l'ajuster en agissant sur le robinet de la burette.

Lecture du volume : voir fig. 2a

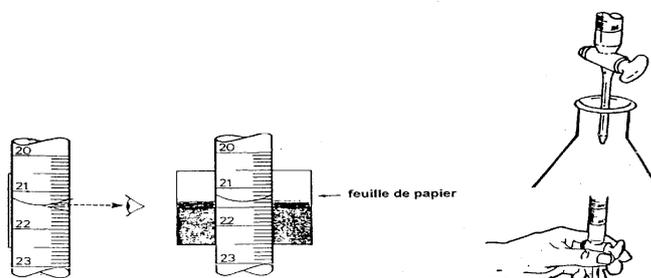


Figure 2a

Figure 2b

3/ Fiole jaugée

Une fiole jaugée contient un volume.

L'ajustement au trait de jauge se fait, comme pour la burette ou la fiole jaugée, sur le niveau du ménisque inférieur.

4/ Calibrage du potentiomètre/ pH mètre :

Avant d'utiliser le système (voltmètre (potentiomètre) + électrodes) pour une mesure de pH, une étape de calibrage est indispensable.

Le plus souvent, le calibrage du système se fait sur 2 points, c'est-à-dire qu'il faut utiliser 2 solutions tampons de référence dont les valeurs de pH sont parfaitement connues et qui encadrent au mieux les valeurs inconnues de pH que l'on veut mesurer. Ce calibrage est basé sur la relation linéaire entre la différence de potentiel mesuré et la valeur de pH de la solution de référence¹.

Les appareils Radiometer Analytical utilisés en TP sont programmés pour effectuer le calibrage avec des solutions tampons certifiées pH 4,00, pH 7,00 et pH 10,00. Après le calibrage l'appareil renvoie 2 valeurs permettant de juger du bon fonctionnement de l'ensemble potentiomètre/électrodes.

Il s'agit du % de pente ($=100 \times \text{pente expérimentale} / \text{pente théorique}^1$) qui doit être compris entre 95 et 102% et de pH_0 (pH pour une ddp = 0 V) qui doit être comprise entre 6,5 et 7,5 pour les électrodes utilisées.

Le calculateur du potentiomètre calcule la pente théorique à la température indiquée² et donc le % de pente, à la condition que la température de travail lui ait été correctement indiquée. Ces 2 valeurs sont à noter dans les résultats.

5/ Conditions d'entretien d'une électrode de verre

Il est nécessaire de veiller au bon fonctionnement de la membrane et de l'électrode de référence externe. Pour la membrane la présence d'eau est indispensable pour maintenir l'état d'hydratation adéquat.

Pour les 2 électrodes de référence externe : (électrode au calomel saturé (ECS) ou argent/ chlorure d'argent (Ag/AgCl) la présence d'eau est également indispensable, afin d'éviter l'obstruction de la pastille poreuse.

Il faut également maintenir la concentration de la solution de remplissage (solution aqueuse saturée en KCl pour l'ECS ou solution aqueuse saturée en KCl et AgCl pour l'électrode Ag/AgCl).

¹ Vu dans le cours de E. Caudron et le fascicule « Compléments théoriques et pratiques »

² Ou mesurée si une électrode de verre est couplée à une sonde de température

DOSAGE D'UNE SOLUTION DE BASE FAIBLE PAR UNE SOLUTION D'ACIDE FORT

Vous avez étudié les systèmes acide/base de l'acide carbonique (H_2CO_3) dans le cadre de l'étude des équilibres acides-bases du sang. Il peut se dissocier successivement en ion hydrogencarbonate (HCO_3^-) puis en ion carbonate (CO_3^{2-}). A côté de leur importance en biologie, ils ont également une place de choix en analyse du médicament, particulièrement en tant que substances de référence.

A/ Objectif du TP

Illustrer les informations données dans le cours de E. Caudron, les « Compléments Théoriques et Pratiques » (fascicule 2), et la séance d'exercices préparatoires aux TP en ce qui concerne :

- Le dosage d'une solution d'hydrogencarbonate de potassium et
- La détermination du pK_A' de l'ion hydrogencarbonate (base faible, amphotère).

B/ Matériel et réactifs (vérifier leur présence sur votre paillasse)

Burette	Papier joseph
Pissette	Agitateur magnétique
Béchers	Barreau magnétique
Pipette jaugée de 50,0 mL	Solutions tampons certifiées pH= 4,00 et 10,00
Potentiomètre	Solution aqueuse d'hydrogencarbonate de potassium (S_{base})
Electrode de verre	à environ 2g/L
Electrode de référence au calomel	Solution aqueuse d'acide chlorhydrique (S_{acide}) environ 0,1 M

La concentration exacte de la solution Sacide vous sera indiquée au début de la séance.

C/ Protocole

- a. Calibrer le système potentiomètre/ électrodes (électrode de verre + électrode au calomel) avec les solutions tampons certifiées pH 4,00 et 10,00, en respectant le protocole présent dans la salle de TP. Noter les résultats de calibrage. S'ils ne correspondent pas aux limites autorisées (pH_0 compris entre 6,5 et 7,5 et % de pente compris entre 95 et 102%), prévenir l'enseignant.
- b. Remplir la burette à l'aide de la solution Sacide
- c. Introduire 50,0 mL de la solution d'hydrogencarbonate de potassium (S_{base}) dans un bécher de 100 mL.
- d. Positionner la burette, les électrodes et le barreau magnétique en position optimale selon les consignes données par l'enseignant.
- e. Calcul préliminaire : à partir des concentrations des solutions Sacide (exacte) et S_{base} (prévue, environ 2g/L), prévoir la valeur estimée du volume équivalent ($V_{\text{eq(est)}}$).
- f. Ajouter la solution Sacide
 - par fractions de 1,0 mL jusqu'à $0,8 V_{\text{eq(est)}}$
 - puis par fractions de 0,2 mL de $0,8 V_{\text{eq(est)}}$ à $1,2 V_{\text{eq(est)}}$
 - puis par fraction de 1 mL jusqu'à 15 mL.
- g. Noter chaque valeur de volume d'acide ajouté (V_A) et la valeur de pH correspondante dans le tableau prévu à cet effet dans la fiche résultats TP.

D/ Analyse des résultats :

A rendre à la fin de la séance de TP.

VALEURS DES CONSTANTES À UTILISER

Masses molaires (MM)

Nom	Formule	MM (g mol ⁻¹)
Potassium chlorure	KCl	74,5
Potassium hydrogénocarbonate	KHCO ₃	100,1
Potassium dihydrogénophosphate	KH ₂ PO ₄	136,1
Sodium dihydrogénophosphate	NaH ₂ PO ₄ , 2 H ₂ O	156,0
Disodium hydrogénophosphate	Na ₂ HPO ₄ , 2 H ₂ O	178,1
	Na ₂ HPO ₄ , 12 H ₂ O	358,1

pK_A

acide	Couple acide / base	pK _A (I = 0 M, 25°C)
Carbonique	H ₂ CO ₃ / HCO ₃ ⁻	6,35
	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	10,32
Phosphorique	H ₃ PO ₄ / H ₂ PO ₄ ⁻	2,12
	H ₂ PO ₄ ⁻ / HPO ₄ ²⁻	7,21
	HPO ₄ ²⁻ / PO ₄ ³⁻	12,67

Rayon de l'ion solvaté (nm)

a (nm)	Charge =± ou - 1	Charge =± ou - 2
0,9	H ₃ O ⁺	
0,45	HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	
0,4	CH ₃ COO ⁻	HPO ₄ ²⁻

DFGSP2 UE5A
FICHE DE RESULTATS

**DOSAGE D'UNE SOLUTION DE BASE FAIBLE PAR UNE SOLUTION
D'ACIDE FORT**

NOM	Prénom	N° groupe
-	-	
-	-	
Date :	<u>N° de l'échantillon :</u>	

Consignes : Document à rendre à la fin de la séance de TP (1CR/binôme)

Ecrire l'équation du dosage

Calculer la constante d'équilibre et vérifier que la réaction est quantitative

Calculer le volume équivalent estimé ($V_{eq\ est}$)

Concentration de la solution d'hydrogénocarbonate de potassium : très proche de 2 g/L
Concentration de la solution d'acide chlorhydrique indiquée en début de séance

Calcul du $V_{eq\ estimé}$ =

Résultats du calibrage du système potentiomètre / électrodes

Température : ; pH₀ : ; % pente :

Conforme

Non conforme

Tableaux de résultats

1- résultats du 1^{er} dosage

V _A (mL)	pH	V _A (mL)	pH	V _A (mL)	pH
0					
1					

2- résultats du 2nd dosage

V _A (mL)	pH	V _A (mL)	pH	V _A (mL)	pH
0					
1					

Tracés graphiques des résultats

- Tracer les deux courbes $\text{pH} = f(V_A)$ sur deux papiers millimétrés (à rendre avec le CR)

Déterminer la valeur de V_{eq} par

1- La méthode des tangentes

1^{er} dosage

2nd dosage

2- La méthode de la dérivée (sur Excel)

1^{er} dosage

2nd dosage

Déterminer graphiquement la valeur de la constante d'acidité apparente K_A'

1^{er} dosage

2nd dosage

- Indiquer les formules de calcul du pH pour les points V_0 , entre V_0 et V_{eq} , V_{eq} et après V_{eq} tels que définis dans le cours.

$V_0 \Rightarrow$

entre V_0 et $V_{\text{eq}} \Rightarrow$

$V_{\text{eq}} \Rightarrow$

après $V_{\text{eq}} \Rightarrow$

- Les résultats

Déterminer la valeur de la concentration (en mol/L) de la solution d'hydrogénocarbonate à partir des valeurs de V_{eq} obtenues par la méthode de dérivée (**4 CS**)

1^{er} dosage

2nd dosage