

TP/Methode d'analyse électrochimique

Zoulikha.BAKOUR

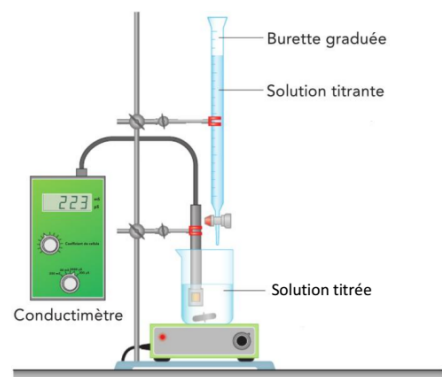


Table des matières



Objectifs	3
I - Manipulation N° I : Titrage pH-métrique	5
1. Les titrages pH-métriques	5
2. Notion de pH	5
3. Neutralisation	5
4. Titrages pH-métrique d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH)	6
4.1. But	6
4.2. Mode Opérateur	6
4.3. Exploitation des résultats	7
II - Manipulation N° II : Titrages conductimétrique et potentiométrique	8
1. Rappel théorique	8
2. Titrages conductimétrique d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH)	9
2.1. But	9
2.2. Mode Opérateur	9
2.3. Détermination expérimentale du point d'équivalence :	10
2.4. Exploitation des résultats	10
III - Manipulation N° III : Vérification expérimentale de la loi de NERNST	11
1. Vérification expérimentale de la loi de NERNST pour les couple Fe^{3+}/Fe^{2+}	12
1.1. But	12
1.2. Mode opératoire	12
1.3. Exploitation des résultats	13
Ressources annexes	14

Objectifs

Les travaux de laboratoire permettent d'acquérir des compétences dans l'organisation du lieu de travail et l'état de la sécurité. Lorsqu'on utilise une méthode semi-micrométrique, on acquiert l'expérience de la frugalité et de la précision.

Pour qu'un étudiant puisse effectuer de manière autonome des travaux de laboratoire et des travaux pratiques, il doit connaître les règles générales de travail dans les laboratoires de chimie, être libre de naviguer dans l'équipement du lieu de travail et pouvoir utiliser du verre chimique et des dispositifs. Avant de faire le travail de laboratoire, l'étudiant doit apprendre le matériel théorique sur le sujet, les manuels et les notes de cours, se familiariser avec le manuel du travail de laboratoire (comprendre: quelles expériences et comment il doit procéder, lesquelles sont dangereuses, quelles substances sont toxiques, explosives, etc. .)

Avant le début de chaque travail de laboratoire, le minimum de matériel théorique nécessaire est donné, ce qui doit être appris par les étudiants et sur la base de la connaissance des expériences de laboratoire et des calculs à effectuer en fonction des données obtenues au cours de la tâche. L'objectif du travail et son plan de mise en œuvre doivent être bien compris et les tableaux nécessaires pour enregistrer les observations et les données expérimentales doivent être préparés à l'avance dans le journal de travail.

III-Objectifs de l'enseignement: Acquérir le savoir faire de base pour l'analyse qualitative et quantitative en chimie analytique et savoir manipuler les instrumentations de base en physico-chimie en relation avec les concepts vus en cours et TD. Travaux Pratiques

Objectifs

-Maitriser les différentes méthodes de dosage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie ,

-Apprendre à identifier les techniques analytique les plus pertinentes suivant le type de réaction.

-Déterminer expérimentalement des grandeurs thermodynamiques et cinétiques : conductivité ionique molaire, potentiel standard, surtension, coefficient de diffusion

-Le matériel utilisé correspond en partie à du matériel présents lors des travaux pratiques de Chimie analytique

-Maîtriser les méthodes de dosage ; par étalonnage externe et pas ajouts dosés, ainsi que les méthodes de calcul des incertidues

Pré-requis

Enseignements de Cycle préparatoire, techniques de titrages (pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie,

Manipulation N° I : Titrage pH-métrique



Les titrages pH-métriques	5
Notion de pH	5
Neutralisation	5
Titrages pH-métrique d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH)	6

Un dosage acido-basique peut-être suivi par :

- Colorimétrie : on utilise un indicateur coloré.
- pH-métrie : on suit l'évolution du pH au cours de la réaction.

1. Les titrages pH-métriques

Ce type de titrage est réalisable uniquement pour des réactions acidobasique et en utilisant un pH-mètre. En représentant graphiquement l'évolution du pH de la solution (acide) avec le volume ajouté de la base, on obtient une bonne caractérisation des propriétés acides/basiques de la solution. On peut ainsi en tirer graphiquement le point d'équivalence : point du graphe où il y a autant de protons pouvant être cédées par l'acide que de protons pouvant être captés par la base, pour déterminer la concentration de la solution inconnue (acide).

2. Notion de pH

L'échelle de pH (potentiel en hydrogène) donne une mesure de l'acidité en mesurant la concentration en ions hydronium (H_3O^+ ou H^+) d'une solution aqueuse :

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$$

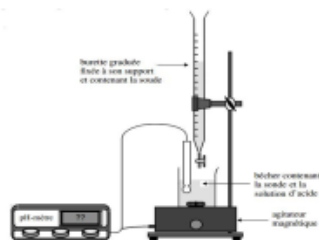
Le pH de l'eau pure : l'eau pure à un pH égal à 7. En effet, l'eau pure est une solution neutre :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L à } 25^\circ\text{C, } pH = -\log_{10}[H_3O^+] = +7.$$

3. Neutralisation



V_B (ml)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	17	17.5	18	18.5	19	19.5	20	21	22	
22pH																				



4.3. Exploitation des résultats

1. Pour quoi ajout-t-ont de l'eau distillée ?
2. Que faut-il faire avec le pH-mètre avant de commencer les mesures ?
3. Compléter le tableau :

Période de titrage	$V_B < V_E$	$V_B = V_E$	$V_B > V_E$
substances			
pH			

4. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ et en déduire les caractéristiques de l'équivalence (pH , V_{BE})
5. En déduire la concentration C_A en acide chlorhydrique de la solution.
6. Déterminer le pH de la solution après l'équivalence.

Manipulation N° II : Titrages conductimétrique et potentiométrique



Rappel théorique

8

Titrages conductimétrique d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH)

9

1. Rappel théorique

Définition d'un électrolyte

On appelle électrolyte toute substance qui, en solution, laisse passer le courant électrique. La présence d'ions rend les solutions conductrices : on nomme « cations » les ions à charges positives et « anions » les ions à charges négatives.

Conductance et conductivité

Si l'on considère deux électrodes parallèles, absolument identiques en forme, nature et surface, plongeant dans une solution électrolytique, et reliées à une source de courant alternatif. La loi d'ohm peut ainsi être appliquée, exprime la proportionnalité de la tension U et de l'intensité du courant I : $U = R \cdot I$ avec

$$R = \rho \cdot l / S$$

R : la résistance de la solution en (Ω : Ohm)

ρ : étant la résistivité spécifique de la solution ($\Omega \cdot \text{Cm}$)

l : la distance entre les deux électrodes (Cm)

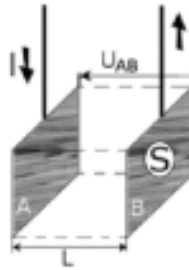
S : la surface des électrodes (Cm^2)

On définit : $K = l/S$ la constante de la cellule de mesure (Cm^{-1})

Donc : $R = \rho \cdot K$

Conductance : $C = 1/R$ en Ω^{-1} Soit siemens (S) : $1\text{S} = 1 \Omega^{-1}$

et conductivité : $\chi = 1/\rho = KC$ en $S.Cm^{-1}$



2. Titrages conductimétrique d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH)

But	9
Mode Opérateur	9
Détermination expérimentale du point d'équivalence :	10
Exploitation des résultats	10

Un tirage conductimétrique utilise la capacité des ions à conduire le courant électrique dans un milieu aqueux, on mesure alors la conductance de la solution grâce à une électrode.

Comme chaque ion conduit le courant différemment, la conductance vraie pendant le dosage. Cette notion est directement liée avec la concentration des ions présents.

Par exemple : L'ion H_3O^+ conduit mieux le courant que l'ion OH^- . Si vous faites réagir les ions H_3O^+ , la conductance de la solution va baisser car ces ions disparaissent (la concentration des ions H_3O^+ diminue). Puis si vous continuez le tirage au-delà du point à l'équivalence, la conductance va monter, car les ions OH^- seront de plus en plus nombreux (la concentration des ions OH^- augmente).

2.1. But

Le but de cette manipulation est.

- Trouver la concentration de l'acide chlorhydrique (HCl) par conductimétrie.

2.2. Mode Opérateur

Etalonner le conductimètre avec la solution de chlorure de potassium.

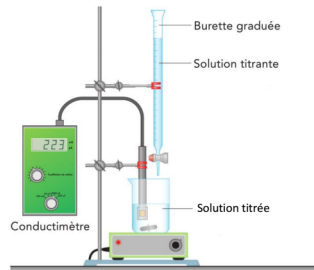
Mettre 50 ml de la solution d'acide, mesurés avec une pipette, dans un bêcher de 100 ml auquel on ajoute un volume d'eau distillée. Ajouter la solution de soude à la burette. Mesurer la conductivité $\chi = 1/\rho$ après chaque addition de soude.

Au départ, ajouter la soude lentement (de 0.5 ml) de façon à observer le changement de pente de la

courbe et ensuite de 1 ml.

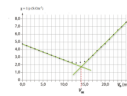
- Noter les valeurs de χ en fonction de V_B dans le tableau ci-dessous : - p.14

V_B (ml)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	17	17.5	18	18	5	19	19.5	20	21	22	
χ (S.Cm ⁻¹)																					



2.3. Détermination expérimentale du point d'équivalence :

En relevant les valeurs indiquées par le conductimètre, on peut tracer la droite de la conductivité χ en fonction du volume versé. Il se dessine alors deux droites adjacentes, en forme de V. Le point adjacent indique le volume à l'équivalence.



2.4. Exploitation des résultats

1. Donner résultats sous forme de tableau $\chi = f(V_B)$.
2. Tracer la courbe de variation de $1/\rho$ en fonction du volume de la solution ajoutée.
3. Déterminer la concentration de la solution de titre inconnue, en expliquant les calculs.
4. Faire le bilan des espèces à présents à : $V_B = 0$, pour $V_E < V_B$ à $V_B = V_E$, et pour $V_B > V_E$

(V_E : Le volume de la base à l'équivalence).

Période de titrage	$V_B = 0$	$V_B < V_E$	$V_B = V_E$	$V_B > V_E$
substances				
χ (S.Cm ⁻¹)				

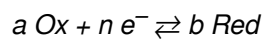
Manipulation N° III : Vérification expérimentale de la loi de NERNST



Vérification expérimentale de la loi de NERNST pour le couple Fe³⁺/Fe²⁺

12

à un couple Ox/Red est associé un potentiel standard E^0 (fixe) qui définit le pouvoir réducteur et oxydant. Mais on constate que la valeur réelle du potentiel E qui détermine la réaction d'oxydoréduction dépend de la concentration des ions en présence, de la pression des gaz présents et éventuellement du pH (c'est à dire de la concentration $[H^+_{aq}]$)



A ce couple est associé un potentiel d'oxydoréduction E qui est donné par la formule de *NERNST* :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [H^+_{aq}]$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

E = potentiel d'oxydoréduction en volts

E^0 = potentiel d'électrode normal en volts

T = Température exprimée en Kelvin

F = 1 Faraday = 96 500 C

R = Constante des gaz parfaits : $R = 8,31$ unités SI

Si on se trouve dans les conditions dites standard : $T = 298$ K (25°C). Et en utilisant les logarithmes décimaux (\log) à la place des logarithmes népériens (\ln) .

On peut écrire que : $\frac{2,3 RT}{F} = 0,059 = 0,06$

Ce qui donne alors pour la formule de NERNST :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^p}{[\text{Red}]^q}$$

1. Vérification expérimentale de la loi de NERNST pour les couple Fe³⁺/Fe²⁺

But

12

Mode opératoire

12

Exploitation des résultats

13

1.1. But

On se propose dans cette manipulation de vérifier expérimentalement la loi de NERNST pour le couple Fe³⁺/Fe²⁺:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

Pour cela, on ajoutera à une solution de nitrate de fer(III) Fe(NO₃)₃ des quantités croissantes d'une solution de sel de Mohr FeSO₄(NH₄)₂SO₄ · 6 H₂O (contenant des ions fer(II)) et on mesurera à chaque fois le potentiel d'une électrode de platine (électrode de mesure) par rapport à une électrode au calomel saturé (électrode de référence).

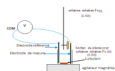
On ajoutera une solution d'acide sulfurique pour stabiliser les ions Fe²⁺

1.2. Mode opératoire

- Dans un bécher de 150 mL, verser 10 mL (prélevés à la pipette) de la solution de Fe³⁺ à 0,1 mol.L⁻¹ et 40 mL de la solution H₂SO₄ à 1 mol.L⁻¹ (prélevés au moyen d'une éprouvette). Brancher avec précaution les deux électrodes plongées dans cette solution aux bornes du millivoltmètre. Homogénéiser la solution à l'aide d'un agitateur magnétique. Remplir la burette de 25 mL avec la solution de Fe²⁺ de concentration 0,1 mol.L⁻¹.
- Ajouter la solution de Fe²⁺ à 0,1 mol.L⁻¹ par incréments à la solution de Fe³⁺ à l'aide de la burette. Après chaque addition, mesurer le potentiel de l'électrode de platine par rapport au potentiel de l'électrode de référence (le voltmètre affiche: $U = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{ECS}}$).

La valeur des incréments sera choisie de sorte que le volume total de la solution de Fe²⁺ versé soit successivement égal à:

Volume Versé (mL)	0.5	1	2	5	8	9	10	11	12.5	20
-------------------	-----	---	---	---	---	---	----	----	------	----



1.3. Exploitation des résultats

- Exprimer le rapport $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ en fonction de V_0 , volume initial de la solution de Fe^{3+} et de V , volume de la solution de Fe^{2+} ajouté.
- Présenter les résultats sous la forme d'un tableau indiquant la valeur de la force électromotrice mesurée

et les valeurs du potentiel d'électrode de platine pour chaque valeur du volume de solution Fe^{2+} ajouté.

- Tracer la droite représentant au mieux la variation du potentiel d'électrode de platine en fonction de:

$$\log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] : E_{Pt} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = f \left(\log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] \right)$$

- Déterminer à partir du graphe la valeur du coefficient $\ln 10 \cdot (RT)/F$ et la valeur du potentiel standard apparent $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ (en milieu H_2SO_4). On donne $E_{ECS} = 0,252 \text{ V} - p \cdot 14$

Ressources annexes



>

>

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{n} \right)$$