

**CHIMIE DES SOLUTIONS****Table des matières**

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1 Généralités sur les solutions et équilibres chimiques (rappels)</b>	<b>2</b>
1.1 Rappels sur la description des systèmes physico-chimiques	2
1.2 Rappels sur l'évolution des systèmes physico-chimiques	3
1.2.1 Notion d'avancement	3
1.2.2 Activité d'un constituant physico-chimique	4
1.2.3 Quotient de réaction, constante d'équilibre, sens d'évolution d'une réaction	5
1.2.4 Outil graphique: règle du gamma	6
<b>2 Réactions acido-basiques</b>	<b>7</b>
2.1 Définitions	7
2.2 Généralités et équilibres acido-basiques	7
2.2.1 Réaction acide-base en solution aqueuse	7
2.3 Autoprotolyse de l'eau	8
2.4 Forces relatives des acides et des bases	8
2.4.1 Constante d'acidité $K_a$ et $pK_a$ associé	8
2.4.2 Constante de basicité $K_b$ et $pK_b$ associé	8
2.4.3 Force des acides et des bases, échelle de $pK_a$	9
2.4.4 Acides forts, acides faibles, bases fortes, bases faibles dans l'eau	9
2.5 Distribution des espèces en fonction du $pH$	10
2.5.1 Définition du $pH$	10
2.6 Mesure du $pH$	10
2.7 Diagramme de prédominance	11
2.8 Calcul de concentration et de $pH$ après réaction acido-basique	12
2.8.1 Prévision du sens d'échange de protons et calcul de la constante d'équilibre associée	12
2.8.2 Calculs de concentration et de $pH$ à l'état final par méthode analytique et méthode de la RP (réaction prépondérante)	14
2.8.3 Etude systématique de différents cas	17
<b>3 Réactions de complexation</b>	<b>18</b>
3.1 Définitions	18
3.2 Généralités et équilibres de complexation	19

3.2.1	Constante globale de formation $\beta_n$ d'un complexe $ML_n$ (à partir de $M$ et $n$ ligands $L$ ) . . . . .	19
3.2.2	Constante de formations successives $Kf_i$ d'un complexe $ML_n$ (à partir de $ML_{n-1}$ et 1 ligand $L$ ) et de dissociations successives $Kd_i$ d'un complexe $ML_n$ (pour former $ML_{n-1}$ et 1 ligand $L$ ) . . . . .	19
3.3	Echelles de $pK_d$ et force des accepteurs/donneurs de ligands . . . . .	21
3.3.1	Diagramme de prédominance . . . . .	21
3.3.2	Accepteurs/donneurs de ligands $L$ . . . . .	22
3.4	Calcul de concentration après réaction de complexation . . . . .	22
3.4.1	Prévision du sens d'échange de protons et calcul de la constante d'équilibre associée . . . . .	23
3.4.2	Calcul de concentrations à l'état final par méthode de la RP (réaction prépondérante) . . . . .	24
3.5	Propriétés acido-basiques du cation métallique et des ligands . . . . .	25
4	Réactions de précipitation et de dissolution de solides . . . . .	27
4.1	Généralités et équilibres de précipitation . . . . .	27
4.1.1	Solubilité . . . . .	27
4.1.2	Produit de solubilité $K_s$ . . . . .	27
4.1.3	Condition d'existence d'un solide . . . . .	28
4.1.4	Calcul de la solubilité à partir de la valeur du produit de solubilité $K_s$ . . . . .	29
4.1.5	Facteurs pouvant influer sur la solubilité . . . . .	29
4.2	Diagramme d'existence d'un précipité . . . . .	29
4.3	Calcul de concentration après réaction de précipitation (par la méthode de la RP) . . . . .	30

#### Références :

- Bruno Bassat, Jean-Bernard Ruaudin, Frédéric Lohiette, Chimie tout-en-un PCSI Ed. 4, Dunod, 2016  
 Thomas Barlier, Mathieu Renucci, Régis Le Roux, Chimie PCSI, Dunod, 2017  
 André Duraphy, Jacques Rétienne, Magali Giacino, Alain Joubert, Claude Monnié, II Prépa tout-en-un Chimie PCSI, Hachette supérieur, 2010  
 Jonathan Piard, Chimie générale expérimentale tout pour réussir les TP aux concours, De Boeck supérieur, 2018  
 Compte des Olympiades de la chimie 2019, centre de préparation de Lyon, Lillian Gaillenney  
 Anne-Sophie Bertrand, Sylvain Côme, Matthieu Fournet, Hélène Monin-Soyer, Techniques expérimentales en chimie - Classes prépas et concours: Travaux pratiques édition 3, Dunod, 2018  
 Compte de chimie des solutions de Jonathan Piard  
 Chimactiv de l'Université Paris-Saclay <http://chimactiv.agroparistech.fr/>

1

## Introduction

Ce cours est destiné aux étudiant(e)s préparant l'Aggrégation de physique-chimie option physique à l'ENS de Lyon. Il vise à apporter les notions clés pour étudier les systèmes physico-chimiques réactifs en solution et leur évolution thermodynamique. Les équilibres acido-basique, de complexation et de dissolution ou précipitation seront étudiés. Seuls les équilibres d'oxydo-réduction seront traités dans un cours ultérieur d'électrochimie. Les aspects théoriques et expérimentaux des titrages seront examinés. Un TD viendra compléter ce cours photocopié.

### 1 Généralités sur les solutions et équilibres chimiques (rappels)

On définit par solution un système physico-chimique en phase condensée composé d'un solvant en quantité très supérieure par rapport aux autres constituants chimiques alors appelés solutés. Il s'agit en pratique d'étudier des solutions aquées (pour lesquelles le solvant est l'eau).

Attention ! La notion de solution est à ne pas confondre avec celle de mélange dans laquelle les différents constituants physico-chimiques ont des rôles symétriques et ont le même statut thermodynamique.

Une solution aqueuse est préparée soit par dissolution d'un solide ou d'un gaz, ou par dilution.

#### 1.1 Rappels sur la description des systèmes physico-chimiques

Constituant physico-chimique : espèce caractérisée par son formule chimique et son état physique  
 Système physico-chimique : donnée des constituants physico-chimiques qui le compose

$$\text{ex: } \text{Al}_3^+(\text{s}), \text{Al}_3(\text{s}), \text{NH}_3(\text{l}), \dots$$

Les systèmes physico-chimiques peuvent être décrits grâce à différents paramètres intensifs :

- La fraction molaire  $x_i$  du constituant  $i$  : rapport entre la quantité de matière de ( $i$  en moles) du constituant  $i$  notée  $n_i$  et la quantité totale de matière ( $i$  en moles) contenue dans la phase considérée  $n_{\text{tot}}$ . On obtient alors une grandeur sans dimension qui s'exprime parfois en pourcentage. La somme des fractions molaires des constituants composant une même phase vaut alors 1.

Dans une phase donnée ( $i$ , soluté,  $\dots$ )  
 Soit  $i$  constituant  $i$  :  $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$  avec  $\sum x_i = 1$

- La fraction massique  $w_i$  du constituant  $i$  : rapport entre la masse du constituant  $i$  notée  $m_i$  et la masse totale contenue dans la phase considérée  $m_{\text{tot}}$ . On obtient alors une grandeur sans dimension qui s'exprime parfois en pourcentage. La somme des fractions massiques des constituants composant une même phase vaut alors 1.

dans une phase, pour  $i$  :  $w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}}$  avec  $\sum w_i = 1$

- La concentration molaire  $C_i$  du constituant  $i$  : rapport entre la quantité de matière du constituant  $i$  notée  $n_i$  et le volume total de la phase considérée  $V_{\text{tot}}$ . On l'exprime alors en mol.L<sup>-1</sup>. Par analogie, on définit aussi une concentration massique  $a_{\text{tot},i}$  du constituant  $i$  par le rapport entre la masse du constituant  $i$  notée  $m_i$  et le volume total de la phase considérée  $V_{\text{tot}}$ .

2

Concentrations molaire et massique	
$C_i = \frac{n_i}{V_{\text{tot}}}$	$C_{m,i} = \frac{m_i}{M_i V_{\text{tot}}}$

## 1.2 Rappels sur l'évolution des systèmes physico-chimiques

Une réaction chimique peut s'écrire sous la forme d'un bilan d'équation de la forme :



avec  $v_i$  les nombres stoechiométriques (qui sont algébriques) et  $A_i$  les constituants physico-chimiques du bilan ( $v_i > 0$  lorsque  $A_i$  est un produit et  $v_i < 0$  lorsque  $A_i$  est un réactif).

$\text{H}_2\text{O}(l) + \text{H}_2(l) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(l)$	Exemple
$v_{\text{H}_2\text{O},i} = 1$	$v_{\text{H}_2,i} = -1$

### 1.2.1 Notion d'avancement

À l'instant initial, on met en présence des réactifs qui vont être amenés à réagir entre eux : on se trouve alors dans un système hors équilibre, qui va évoluer. Au cours de la réaction chimique, les quantités de matière des différents constituants vont varier. On traduit cette évolution par la notion d'avancement noté  $\xi$  qui décrit la progression de la réaction. Cette grandeur est homogène à une quantité de matière et s'exprime en moles. La variation des quantités de matière de chaque des constituants ne sont pas indépendantes les unes des autres mais sont reliées par l'avancement.

$\text{à l'instant } t$	Avancement
-------------------------	------------

avec  $n_i$  la quantité de matière en constituant  $i$  à l'instant  $t$ ,  $n_{i,0}$  la quantité de matière en constituant  $i$  à l'instant initial  $t = 0$  et  $v_i$  le nombre stoechiométrique associé au constituant  $i$ .

On peut alors dresser un tableau d'avancement qui décrit les quantités de matière de chacun des constituants d'un système physico-chimique au cours de son évolution. On fournit généralement les quantités de matière à l'instant initial, à un instant quelconque  $t$  et à l'instant final. En supposant que l'avancement est positif (ce qui le plus souvent rencontra dans lequel les réactifs sont consommés au profit de la formation des produits) l'avancement est borné entre 0 (à l'instant initial) et l'avancement maximal pour lequel on a consommation totale du réactif limitant. Cet avancement maximal noté  $\xi_f$  peut être calculé.

Réactif limitant en fin de réaction :  $n_{\text{reactif},f} = 0$

Définition de l'avancement :  $n_{\text{avancement},f} = n_{\text{reactif},0} + n_{\text{consommé}}$

Donc :  $\xi_{\text{max}} = -\frac{n_{\text{reactif},0}}{n_{\text{reactif},0}} = \text{Propriété stoechiométrique}$   $\frac{n_{v,i}}{2} = \frac{n_{v,i}}{2}$

#### Remarques :

- La définition de l'avancement fait apparaître les nombres stoechiométriques. L'équilibre d'un avancement doit donc toujours être associé à une équation bilan.

3

$$\left| \begin{array}{ccc|c} & C_{\text{O}_2(\text{aq})} & + 2\text{H}_2(\text{aq}) & = \text{C}_2(\text{Cl})_2(\text{s}) \\ \text{EJ} & n_{\text{O}_2,i} & & 0 \\ \text{EF} & n_{\text{O}_2,f} - \xi & & \xi \\ & n_{\text{H}_2,i} - 2\xi & & \xi \end{array} \right|$$

- L'avancement est défini à tout instant de la réaction donc en particulier au cours de la réaction à un instant  $t$  (durant lequel les quantités de matière varient) mais également à l'instant final, lorsque l'équilibre est atteint (les quantités de matière ne varient alors plus).
- Attention à ne pas confondre avancement maximal et avancement final: l'avancement maximal correspond à l'avancement pour lequel le réactif limitant serait totalement consommé (c'est un état qui n'est pas nécessairement atteint par le système) tandis que l'avancement final est celui effectivement atteint à la fin de la réaction lorsque les quantités de matière ne varient plus. L'avancement final correspond à l'avancement maximal si la réaction est totale.
- À volume constant, on utilise aussi souvent l'avancement volumique  $x$  qui permet de travailler avec les concentrations plutôt qu'avec les quantités de matière en moles.

#### Avancement volumique

$x = \frac{\xi}{V_{\text{tot}}}$ en $\text{mol.L}^{-1}$ (ou $\text{M}$ pour la prof des aq)
---

- Un autre outil utile pour mesurer l'avancement de la réaction est le taux de conversion ou d'avancement de la réaction noté  $\gamma$  ou  $\alpha$ . Il peut être plus aisé d'introduire dans un tableau d'avancement pour simplifier les calculs de constante d'équilibre notamment lorsque les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques (soient  $i$  et  $j$  deux réactifs introduits en proportions stoechiométriques, alors  $\frac{n_i}{n_j} = \frac{n_{i,0}}{n_{j,0}}$ ).

#### Taux de conversion

$\gamma = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$
---

L'avancement est donc un outil qui permet de mesurer la progression d'une réaction chimique. On peut de plus chercher à prédir le sens d'évolution d'une réaction thermodynamique et à décrire l'état final résultant. Pour ce faire, la notion d'activité doit être introduite.

## 1.2.2 Activité d'un constituant physico-chimique

L'activité  $a_i$  d'un constituant  $i$  est une grandeur intensive, positive ou nulle, sans dimension qui possède diverses expressions selon la nature et l'état physique du constituant.

Constituant physico-chimique	Activité $a_i$ (sans unité)
Gas $i$ supposé parfait	$\frac{P_i}{P^*} = \frac{n_i P^*}{n_{\text{tot}} P^*}$
Soluté $i$ dans une solution aqueuse infiniment diluée	$\frac{C_i}{C^*}$
Solvant (eau dans une solution aqueuse infiniment diluée)	1
Corps pur en phase condensée (solide pur, liquide pur)	1

$P_i$  est la pression partielle du gaz  $i$  dans un mélange de gaz, on a  $P_i = \frac{n_i P^*}{V} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \cdot \frac{P^* V}{V} = x_i P_{\text{tot}}$  (loi de Dalton).

$P^*$  est la pression standard ( $P^* = 1 \text{ bar}$ ).

$C^*$  est la concentration standard ( $C^* = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

4

### 1.2.3 Quotient de réaction, constante d'équilibre, sens d'évolution d'une réaction

On considère la réaction modélisée par l'équation chimique suivante :  $\sum_{i=0}^n \nu_i A_i = 0$

On définit le **quotient de réaction** associé à cette équation bilan :

$$Q_r = \frac{\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}} \text{ Quotient de réaction}$$

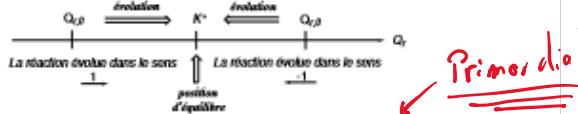
avec  $a_i$  les activités des constituants  $A_i$  et  $\nu_i$  les nombres stoechiométriques associés (toujours algébriques).

Le quotient de réaction  $Q_r$  est adimensionné. Il peut être défini à tout instant de la réaction (hors équilibre et à l'équilibre). Sa valeur n'a pas de sens en elle-même, il faut la comparer à la constante d'équilibre  $K^*(T)$  (valeur tabulée qui ne dépend que de la température  $T$ ) pour en tirer des informations pertinentes sur l'évolution du système. La valeur de  $K^*(T)$ , permet d'obtenir quant à elle des informations sur la position de l'équilibre et du savoir si la réaction est en faveur des produits, des réactifs ou « équilibrée » (aussi nommée « limitée »).

— Si  $Q_r < K^*$ , le système évolue dans le sens direct (ou sens +)

— Si  $Q_r > K^*$ , le système évolue dans le sens indirect (ou sens -)

— Si  $Q_r = K^*$ , le système est à l'équilibre, macroscopiquement, on n'observe pas d'évolution.



À l'équilibre, on peut appliquer la loi d'action des masses (ou loi de Goldber et Waage) qui indique qu'à l'équilibre (si il peut être atteint) donc lorsque le système n'évolue plus, on a égalité de la constante d'équilibre  $K^*$  et du quotient réactionnel  $Q_{r,eq}$  calculé à l'équilibre.

Loi d'action des masses

$$\text{LAW: } Q_{r,eq} = K^*(T) \quad \sim 10^0 \text{ total} \quad \sim 10^{-3}$$

Valeurs de la constante  $K^*$

- $K^*(T) = 1$  Pas d'évolution du système
- $K^*(T) > 1$  Réaction favorable/favorisee  $\rightarrow K^* > 10^3$  réaction totale \* Hypothèse est favorable
- $K^*(T) < 1$  Réaction défavorable/défavorisee  $\rightarrow 10^3 < K^* < 1$  réaction systématique \*  $\rightarrow K^* < 10^{-3}$  réaction par avance \*

Important: la valeur de la constante d'équilibre nous permet de faire des hypothèses sur sa position de façon qualitative. Il faudra systématiquement vérifier la légitimité des hypothèses faites a posteriori.

5

Remarque: Rigoureusement, on ne peut pas donner de valeur de  $K^*$  telle qu'on puisse considérer la réaction comme totale ou peu avancée!

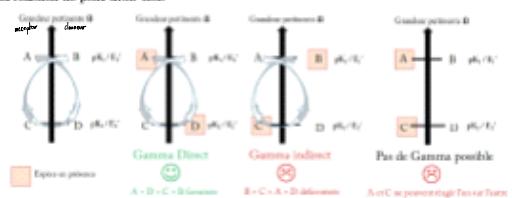
### 1.2.4 Outil graphique: règle du gamma

Pour étudier des réactions en solution de manière rapide, il est parfois utile de pouvoir s'aider d'un outil graphique. Dans le cas des équilibres en solution aqueuse, on peut ainsi tracer sur un graphique les valeurs des constantes caractéristiques des équilibres mis en jeu (on utilise souvent les valeurs de  $-\log(K) = pK^*$ ) en fonction d'une grandeur pertinente suivant la nature des particules échangées (et donc le type de réaction mise en jeu) :

Particule(s) échange(s)	Type de réaction	Constante caractéristique	Grandeur pertinente $\Omega$
Proton H <sup>+</sup> (ou H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	Acide-Bas	pK <sub>a</sub>	pH ou pK <sub>b</sub>
Ligand L	Complexation	pK <sub>l</sub>	pL = -log [L] ou pM = -log [M]
Électron e	Oxydoréduction	E°	E

FIGURE 1 – Tableau récapitulatif des grandeurs pertinentes selon le type de réaction en solution (acido-basique, de complexation, oxydo-réduction)

Pour savoir si une réaction est favorable (voire quantitative), on utilise alors la règle du gamma décrite dans la figure 2. Ainsi, si l'on peut dessiner un gamma "à l'envers" cela signifie que la réaction est favorisée thermodynamiquement. L'écart entre les valeurs des pK<sup>\*</sup> (ou E°) peut alors permettre de savoir si la réaction est quantitative (voie totale) comme nous le verrons dans les paragraphes suivants. Dans l'exemple de la figure 2, A et D sont en présence dans la solution, la réaction A + D → C + B sera favorable thermodynamiquement (le gamma est direct). En revanche, si B et C sont en présence alors la réaction B + C → A + D sera défavorisée (le gamma est "à l'envers" ou indirect). Finalement si B et D (ou A et C) sont en présence, il n'y a pas de gamma possible si bien que la réaction ne peut avoir lieu.



Toujours Accepter à gauche  
Donner à droite

FIGURE 2 – Règle du gamma

Les outils de base nécessaires à la compréhension des systèmes physico-chimiques et à leur évolution ont été décrits. Nous allons désormais exploiter ces différents principes pour l'étude des réactions acido-basiques, de complexation et de précipitation ou de dissolution.

## 2 Réactions acido-basiques

Loi d'une réaction acido-basique a lieu un échange de proton  $\text{H}^+$ . Toutefois, un proton n'est pas une espèce qui existe en solution, on observe en réalité l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Il s'agit dans cette partie d'étudier l'acido-basité au sens de Brønsted (par opposition à l'acido-basité dite de Lewis qui consiste à considérer un acide comme une espèce "pauvre" en électrons (cations, etc.) et une base comme une espèce "riche" en électrons (anions, etc.)).

### 2.1 Définitions

**Acide :** Espèce chimique susceptible de libérer un proton.

**Exemple :** Acide aquique :  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

Acide chlorhydrique :  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Acide ammonium :  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3$  (ammoniaque) +  $\text{H}^+$

**Base :** Espèce chimique susceptible de capter un proton.

**Exemple :** Ion hydroxyde (dissolution de la soude  $\text{NaOH}$ , de la potasse  $\text{KOH}$ )



**Polyacide :** Espèce chimique susceptible de libérer plusieurs protons.

**Exemple :** Dixide :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$

Pour l'acide sulfurique siamois :  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

Triacide : Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$

**Polybase :** Espèce chimique susceptible de capter plusieurs protons.

**Exemple :** Dibase :  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

Tribase :  $\text{PO}_4^{3-}$

**Amphoterre ou ampholyte :** Espèce appartenant à plusieurs couples acido-basiques et jouant le rôle d'acide et de base et qui ressemble donc aux deux caractères, acide et basique.

**Exemple :**  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_3\text{O}^+(\text{l}) \\ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{HO}^-(\text{l}) \end{array} \right.$

**Couple acido/basique :** Donnée d'un acide et de sa base conjuguée de la forme  $\text{AH}/\text{A}^-$  par réaction d'échange de proton avec l'eau.

**Exemple :**  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3$  (ammoniaque) +  $\text{H}_3\text{O}^+$  le couple acido-basique associé est  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

### 2.2 Généralités et équilibres acido-basiques

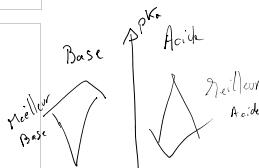
#### 2.2.1 Réaction acido-base en solution aqueuse

Le caractère acide d'une espèce ne peut se manifester que vis-à-vis d'une base, donc dans le cas d'une réaction chimique dite acido-basique, il y a alors transfert d'un proton  $\text{H}^+$  entre un donneur (l'acide) et un accepteur (la base). *Couple donateur/accepteur*

**Exemple :**  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$ , réaction de constante d'équilibre  $K_e = 10^{6,5}$  à  $25^\circ\text{C}$  et correspondant à la somme des demi-équations :



?



Deux couples acido-basiques sont alors impliqués, les couples  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ .

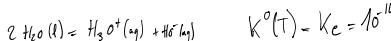
Un équilibre acido-basique est spontané (thermodynamiquement) dans le sens de la consommation de l'acide le plus fort avec la base la plus forte.

Toutes les réactions acido-basiques considérées dans ce cours auront lieu en solution aqueuse et il faudra parfois tenir compte des réactions acido-basiques pouvant avoir lieu entre les espèces acides et/ou basiques considérées et l'eau qui est une espèce amphoterre.

#### 2.3 Autoprotolyse de l'eau

Le caractère amphoterre de l'eau peut justement l'amener à "réagir" avec elle-même :

Autoprotolyse de l'eau



Ce dernier équilibre chimique est appelé équilibre d'autoprotolyse de l'eau de constante d'équilibre  $K_e = 10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$ , appelé aussi produit ionique de l'eau. On définira également le  $pK_e = -\log(K_e)$  à  $25^\circ\text{C}$  et tel que :

$$K_e = \prod_i \alpha_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-]}{c^2} = 10^{-pK_e} \quad pK_e = -\log(K_e)$$

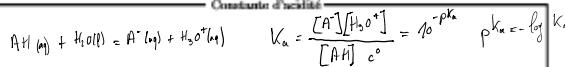
#### 2.4 Forces relatives des acides et des bases

On choisit donc de classer les acides et les bases par rapport à l'eau prise comme référence.

##### 2.4.1 Constante d'acidité $K_a$ et $pK_a$ associé

La constante d'acidité  $K_a$  est la constante thermodynamique associée à la mise en solution dans l'eau d'un acide AH. On parle aussi de dissociation de l'acide dans l'eau selon la réaction suivante :

Constante d'acidité



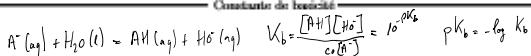
Les  $K_a$  et  $pK_a$  sont tabulés à  $25^\circ\text{C}$ .

Par analogie, on peut définir une constante de basicité qui sera en pratique moins utilisée.

##### 2.4.2 Constante de basicité $K_b$ et $pK_b$ associé

La constante de basicité  $K_b$  est la constante thermodynamique associée à la mise en solution dans l'eau d'une base A-. On parle aussi de dissociation de la base dans l'eau selon la réaction suivante :

Constante de basicité



En sommant les deux équations de dissociation d'un acide dans l'eau et de dissociation d'une base dans l'eau, on retrouve la réaction d'autoprotolyse de l'eau. On a donc les relations suivantes (très utiles) :

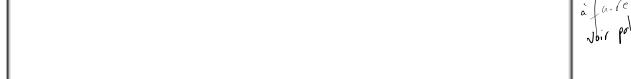
$$K_a K_b = [OH^-][H_3O^+] = K_w = 10^{-14} \quad ; \quad pK_a + pK_b = 14$$

Rappel : sommer les équations chimiques conduit à faire le produit des constantes d'équilibre associées.

#### Remarques:

- Dans certains ouvrages, on trouve parfois la notation  $\delta$  pour qualifier  $[H_3O^+]$  et  $\delta^-$  pour  $[OH^-]$ . Cela permet ainsi de simplifier les écritures.
- Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stable. Une base est d'autant plus forte que son acide conjugué est stable. En effet, cela permet d'expliquer l'acidité plus élevée de l'acide paraformolénique ( $pK_a = 3,4$ ) par rapport à l'acide benzoïque ( $pK_a = 4,2$ ) dont la base conjuguée associée est davantage stabilisée par mésomérie (effet  $M$  exercé par le groupement nitro en para du groupe carbonyle).

#### Illustration



La valeur numérique du  $pK_w$  va nous donner des indications sur la force d'un acide (ou d'une base) afin de pouvoir par la suite envisager les réactions qui peuvent avoir lieu lorsqu'en mélange différentes espèces acido-basiques.

#### 2.4.3 Force des acides et des bases, échelle de $pK_a$

La constante  $K_a$  est d'autant plus élevée que la réaction de dissociation de l'acide dans l'eau est favorable (au sens thermodynamique) et donc que l'acide cède facilement un proton. Ainsi, on comprend que la donnée du  $pK_a$  nous renseigne sur l'acidité d'un acide à céder un proton et donc sur la force de son acidité. En particulier, plus la réaction  $AH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$  est déplacée dans le sens direct (vers 1), plus l'acide est fort et donc dissocié. Ainsi, plus l'acide est fort, plus le  $K_a$  est élevé et plus le  $pK_a$  est faible.

Par analogie, plus une base est forte, plus le  $K_b$  est élevé donc plus le  $K_a$  est faible et plus le  $pK_a$  est élevé. En tracant une échelle en  $pK_a$ , on peut alors comparer et mesurer l'acidité ou la basicité d'une espèce dans un couple acido-basique (voir Fig 3a).

#### 2.4.4 Acides forts, acides faibles, bases fortes, bases faibles dans l'eau

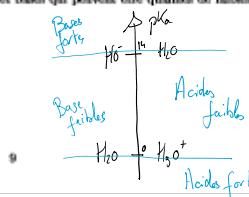
On distingue en deux catégories les acides et bases qui peuvent être qualifiés de faibles ou forts selon la valeur de leur  $pK_a$ .

Acide faible : Acide tel que  $pK_a > 0$ .

Acide fort : Acide tel que  $pK_a < 0$ .

Base faible : Base telle que  $pK_b < 14$ .

Base forte : Base telle que  $pK_b > 14$ .



si A/B fort  $\Rightarrow$  convertit automatiquement tout en  $H_3O^+/H_2O$  dans l'eau

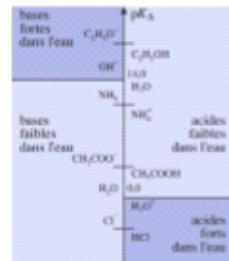
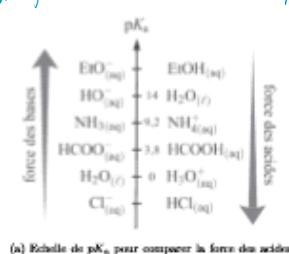


FIGURE 3

Les différences près à 0 et 14 sont relatives aux  $pK_a$  des couples de l'eau (couple  $H_2O^+(aq)/H_2O(l)$  et  $H_2O(l)/HO^- (aq)$  respectivement). En d'autres termes, un acide est fort si il est plus acide que l'on nomme  $H_3O^+$  et faible dans le cas inverse. Une base est dite forte si elle est plus basique que l'hydroxyde  $HO^-$  et faible dans le cas inverse. On peut résumer ceci sur l'échelle en  $pK_a$  ci-contre (voir Fig 3b).

Ainsi, l'acide le plus fort dans l'eau est  $H_3O^+$  et la base la plus forte  $HO^-$ . Les acides forts (de  $pK_a$  inférieure à 0) tels que  $HCl$  ou  $H_2SO_4$  ou les bases fortes (de  $pK_b$  supérieure à 14) telles que  $NaOH$  et  $EtOH$  (voir Fig 3b) ne pourront pas être comparés dans l'eau : on parle d'effet nivellant de l'eau.

#### 2.5 Distribution des espèces en fonction du $pH$

##### 2.5.1 Définition du $pH$

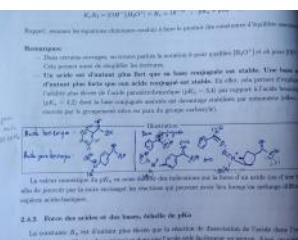
Dans les solutions aquatiques, la valeur de  $[H_3O^+]$  peut varier énormément, d'où la nécessité d'utiliser une échelle logarithmique plus commode : on définit alors une nouvelle grandeur, le  $pH$ , qui est ainsi une mesure de l'acidité libre en solution, résultant de la présence des ions  $H_3O^+$ . En se placant en solution diluée pour assimiler activité et concentration, on a :

$$\begin{aligned} pH &= -\log \left( \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} \right) & pH &= -\log [H_3O^+] \\ p\bar{H} &= -\log \left( \frac{[H_3O^+]}{c^\circ} \right) & p\bar{H} &= -\log [H_3O^+] = 14 - pH \end{aligned}$$

Dans le cas d'une solution aqueuse, si son  $pH$  est tel que  $0 < pH < 7$  elle sera dite acide. Si son  $pH$  est voisinant de 7, elle sera alors dite neutre et si son  $pH$  est tel que  $7 < pH < 14$ , elle sera dite basique.

##### 2.6 Mesure du $pH$

Le  $pH$  est une grandeur mesurée expérimentalement à l'aide d'une électrode indicatrice spécifique aux protons, appelée électrode de verre et associée à une électrode de référence.



La valeur numérique du  $pK_w$  nous donne des indications sur la force d'un acide (ou d'une base) afin de pouvoir par la suite envisager les réactions qui peuvent avoir lieu lorsqu'en mélange différentes espèces acido-basiques.

2.4.3. Règle des séries et des bases faibles de l'eau  
Le caractère  $H_3O^+$  est d'autant plus faible que la réaction de dissociation de l'eau dans l'eau est favorable. La constante  $K_w$  est d'autant plus élevée que la réaction de dissociation de l'eau dans l'eau est favorable (au sens thermodynamique) et donc que l'acide est faible en général. Ainsi, lorsque

Une électrode de verre est (voir Fig 4) constituée d'un bulle de verre qui plonge dans la solution dont on veut connaître le pH. À l'intérieur du bulle se trouve une solution d'acide chlorhydrique de concentration fixe et dans laquelle plonge un fil d'argent recouvert d'un précipité de chlorure d'argent, constituant une électrode de référence interne  $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl}(\text{s})$  permettant de mesurer le potentiel de la solution à l'intérieur du bulle. On utilisez l'électrode de verre conjointement avec une électrode de référence (électrode au calomel saturé par exemple).

Ces deux électrodes sont alors reliées aux deux bornes d'un pH-mètre, qui n'est autre qu'un voltmètre mesurant la différence de potentiel  $\Delta E$  entre l'électrode de verre et l'électrode de référence. On peut ensuite relier  $\Delta E$  au pH de la solution par une relation affine :  $\Delta E = a + b \cdot \text{pH}$  où  $a$  et  $b$  sont des valeurs fonction du dispositif et de la température de l'expérience et que l'on détermine par étalonnage préalable du pH-mètre avec des solutions de pH différents. Il existe aussi des électrodes combinées qui contiennent dans un même dispositif, une électrode de verre et une électrode de référence ( $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl}(\text{s}), \text{KCl}(\text{sat.})$ ). Elles sont en général plus robustes et ne nécessitent d'introduire dans le milieu d'étude qu'une unique sonde au lieu de deux électrodes. Elles sont cependant plus coûteuses que les électrodes simples.

Ces solutions d'échange sont un exemple de ce qu'on appelle des solutions tampon : ce sont des solutions dont le pH est invariant lors d'un ajout modéré d'eau ou d'une base ou d'un acide. Elles permettent alors plus généralement de fixer le pH d'un milieu qui pourrait être modifié par l'évaporation de l'eau, des réactions de précipitation (d'hydroxydes par exemple), de réduction ou d'oxydation de l'eau, etc... Enfin, on les prépare généralement en mélangeant un acide faible avec sa base conjuguée, conduisant à l'équilibre  $\text{AH} + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{AH}$ . A partir de l'expression de  $K_a$ , en prenant le logarithme décimal puis l'opposé, on aboutit aisément à la relation d'Henderson :



FIGURE 4 – Électrode de verre

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) \quad \text{ssi espèce AH/A}^- \text{ majoritaire}$$

Si  $[\text{AH}] \sim [\text{A}^-]$ , alors le pH sera voisin du  $\text{p}K_a$  du couple considéré. On peut également préparer des solutions tampon par un mélange d'un acide fort (respectivement base forte) avec une base faible (respectivement acide faible).

Pour plus d'informations sur le principe de fonctionnement d'un pH-mètre et savoir comment l'utiliser, je vous invite à consulter la page web suivante : <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/utiliser-ph-metre>

## 2.7 Diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance permet de prédire quelle espèce d'un couple acido-basique sera majoritairement présente en fonction du pH de la solution considérée. D'après la relation d'Henderson reliant  $\text{pH}$  et  $\text{p}K_a$ , si  $\text{pH} > \text{p}K_a$  alors  $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$  et l'espèce basique est majoritaire. À l'inverse, si

11

$\text{pH} < \text{p}K_a$ , alors  $[\text{AH}] > [\text{A}^-]$  et c'est l'espèce acide qui est majoritaire. À la frontière, on a égalité des concentrations  $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$ .



FIGURE 5 – Diagramme de prédominance pour un couple acido-basique  $\text{AH}/\text{A}^-$

Plus précisément, une espèce sera dite prédominante sur d'autres si sa concentration est dix fois supérieure à celle des autres espèces alors en quantité négligeables. ( $\text{IndH}$  est prédominante pour sûr dès que  $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ ,  $\text{Ind}$  est prédominante dès que  $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ )

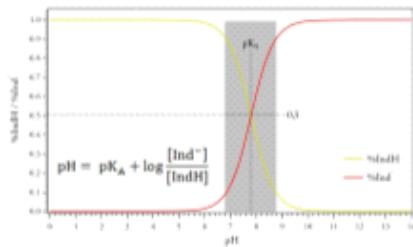


FIGURE 6 – Diagramme de distribution du couple IndH/Ind (rouge de méthyle de  $\text{p}K_a 7,8$ ).

C'est ce qu'on peut observer à l'aide des courbes de distribution qui donnent le pourcentage de chaque espèce du couple acido-basique en fonction du pH. Par exemple, on considère le couple acido-basique IndH/Ind (rouge de méthyle de  $\text{p}K_a 7,8$ ). On observe que dans la zone grisée telle que  $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$ , les espèces acide et basique sont dans des proportions telles qu'aucune des espèces n'est véritablement négligeable par rapport à l'autre. En revanche, dans la zone  $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ , la forme basique Ind est largement majoritaire (plus de 90%) tandis que dans la zone  $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ , c'est la forme basique qui prédomine.

$$\text{p}K_a + 2 (\gg 95\%)$$

Il devient maintenant intéressant de s'intéresser au calcul de concentrations et de pH après une réaction acido-basique entre différentes espèces mises en présence.

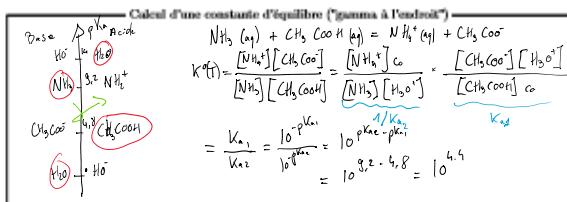
## 2.8 Calcul de concentration et de pH après réaction acido-basique

### 2.8.1 Prévision du sens d'échange de protons et calcul de la constante d'équilibre associée

Cas d'une réaction thermodynamiquement favorable (gamma "à l'endroit")  
On considère un mélange d'ammonium  $\text{NH}_4^+$  et d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . On donne les  $\text{p}K_a$  des couples associés :  $\text{p}K_{a1} (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = \text{p}K_{a1} = 4,8$  et  $\text{p}K_{a2} (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = \text{p}K_{a2} = 9,2$ . On place sur une échelle de  $\text{p}K_a$  les couples acido-basiques faisant intervenir les espèces en présence et entoure les espèces en présence. On peut tracer un gamma "à l'endroit" (en faisant régler la meilleure base, ici  $\text{NH}_3$ , avec le meilleur acide, ici  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) donc la réaction est thermodynamiquement favorable ( $K^* > 1$ ). On écrit la réaction acido-basique mise en jeu:

12

espèce présente

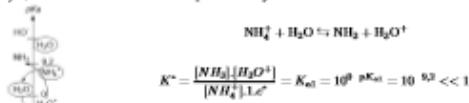


La constante d'équilibre est grande devant 1, la réaction est donc thermodynamiquement favorable (on peut même la considérer totale car  $K^* > 10^4$ ). L'acide éthanoïque va donc donner un proton à la base ammoniaque (ici, avec un avancement élevé).

Lorsque le gamma est dessiné à l'endroit, la réaction est thermodynamiquement favorable c'est-à-dire  $K^* > 1$ .

Cas d'une réaction thermodynamiquement défavorable (gamma "à l'envers" ou "indirect")

On considère un mélange de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (les ions chlorures  $\text{Cl}^-$  sont spectateurs) dans l'eau. On donne les  $pK_a$  des couples associés :  $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = pK_{\text{a}1} = 9.2$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = pK_{\text{a}2} = 14$  et  $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = pK_{\text{a}3} = 0$ . On place sur une échelle de  $pK_a$  les couples acido-basiques faisant intervenir les espèces en présence et entoure les espèces en présence. On ne peut tracer qu'un gamma "à l'envers" (en choisissant nécessairement un acide et une base le meilleur acide est l'ammonium  $\text{NH}_4^+$ , la meilleure base est l'eau) donc la réaction est thermodynamiquement défavorable ( $K^* < 1$ ). On écrit la réaction acido-basique mise en jeu :



La constante d'équilibre est faible devant 1, la réaction est donc thermodynamiquement favorable (on peut même la considérer très peu avancée car  $K^* < 10^{-4}$ ). L'échange de proton envisagé n'aura donc pas lieu.

Lorsque le gamma est dessiné à l'envers, la réaction est thermodynamiquement favorable c'est-à-dire  $K^* < 1$ .

Pour conclure : Pour calculer la valeur d'une constante d'équilibre "rapidement", on utilise la formule  $K^* = 10^{\pm |\Delta pK_a|}$ :

- si le gamma est dessiné à l'endroit, c'est que la réaction est thermodynamiquement favorable donc  $K^* > 1$  donc on garde le signe positif dans la puissance et  $K^* = 10^{|\Delta pK_a|}$ ,
- si le gamma est dessiné à l'envers, c'est que la réaction est thermodynamiquement défavorable donc  $K^* < 1$  donc on garde le signe négatif dans la puissance et  $K^* = 10^{-|\Delta pK_a|}$ .

13

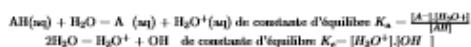
### 2.8.2 Calculs de concentration et de pH à l'état final par méthode analytique et méthode de la RP (réaction prépondérante)

#### Méthode analytique

En connaissant les conditions initiales, une première méthode pour calculer les concentrations des espèces après une réaction acide-base et donc pour un système à l'équilibre consiste à :

1. Ecrire toutes les réactions chimiques
2. Faire un bilan des espèces présentes en solution
3. Ecrire toutes les équations entre les concentrations des différentes espèces en solution : constantes d'équilibre, conservation de la matière et d'électroneutralité de la solution. La connaissance de toutes les concentrations s'effectue ainsi rigoureusement en posant autant d'équations indépendantes qu'il y a d'espèces dans le milieu (soit mathématiquement autant d'équations que d'inconnues).
4. Résoudre le système d'équation obtenu.

Prenons par exemple le cas d'une solution d'acide faible comme  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , de concentration  $C_0$ . Nous noterons le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  de la manière suivante :  $\text{AH}/\text{A}^-$ .



A l'équilibre, l'électroneutralité impose que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$  et la conservation de la matière impose que  $[\text{AH}] + [\text{A}^-] = (C_0 - x) + x = C_0$ . En partant de l'équation d'électroneutralité :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_a[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ , d'où la résolution nécessaire d'un polyôème de degré trois :  $[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_w \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_a C_0 + K_w) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_w = 0$ .

Dans des cas plus complexes, on connaît alors que le traitement mathématique peut devenir bien plus ardu et qu'on aura nécessairement recours à des approximations. Dans notre cas d'étude, une première approximation consisterait à considérer le milieu comme acide, soit  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ . L'équation d'électroneutralité se résumerait alors à  $[\text{H}_3\text{O}^+] \sim [\text{A}^-]$ . Une seconde approximation reposera sur le fait qu'un acide faible est très faiblement dissocié, d'où  $[\text{AH}] \gg [\text{A}^-]$  et donc l'équation de conservation de la matière deviendrait alors  $C_0 \sim [\text{AH}]$ . D'où finalement  $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}$  soit  $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log(C_0))$ . Il restera ensuite à confirmer les résultats aux hypothèses émises pour valider ou non le calcul effectué.

Nous utiliserons donc une seconde méthode, plus simple, qui consistera également à faire des approximations mais en tenant compte dans les calculs des réactions de constantes d'équilibre  $K^*$  élevées et que l'on appellera "réactions prépondérantes".

#### Méthode de la réaction prépondérante ↗ méthod à piéger

Le but de cette méthode est de se ramener à un système simple de même état final que le système complexe étudié. La réaction prépondérante est la réaction qui modifie de façon la plus significative l'état du système. Il s'agit de la réaction la plus avancée en terme d'avancement volumique. En pratique, la réaction prépondérante engage très souvent l'acide le plus fort avec la base la plus forte du milieu (réaction de constante d'équilibre la plus élevée).

14

On distingue les réactions thermodynamiquement favorables (parfois appelées dans certains livres prépondérantes quantitatives) avec  $K^* > 1$  des réactions thermodynamiquement défavorables parfois qualifiées d'équilibres de contrôle pour lesquelles  $K^* \leq 1$ .

Enfin, toute solution conduisant au même état d'équilibre que la solution initiale sera qualifiée de solution équivalente au système initial : il n'aura plus de systèmes fictifs servant d'étapes de raisonnement que d'états intermédiaires observables dans le milieu réactionnel.

- Réaliser un bilan des espèces acido-basiques initialement en solution et les entourer sur une échelle d'acidité où on aura placé les différents couples acido-basiques engagés. Ne pas oublier les couples du Peau!

- Proposer une première réaction prépondérante, entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (celle dont la constante d'équilibre est la plus élevée). S'il s'agit d'une réaction prépondérante quantitative ( $K^*$  élevée,  $K^* > 10^4$  comme critère arbitraire par exemple), on considère qu'il y a dissociation complète du réactif limitant et un nouveau système chimique apparaît, soit une solution équivalente au système initial.

- Prendre cette solution équivalente comme nouveau système initial. Rechercher une nouvelle réaction prépondérante (celle dont la constante d'équilibre est la plus élevée). Tant que celle-ci est quantitative, faire des bilans de matières comme précédemment et étudier les solutions équivalentes successives. On finira par aboutir à une réaction prépondérante ayant une constante d'équilibre  $K^* \leq 1$ , soit à un équilibre de contrôle qui lorsque toutes les réactions thermodynamiquement favorables aient été épuisées (traitées par ordre décroissant de valeur de constante d'équilibre).

- L'équilibre de contrôle est alors le reflet de l'équilibre chimique à l'état final du système. On détermine alors l'état final et les concentrations associées par un simple bilan de matière.

- L'arrêt de la procédure nécessite toutefois une vérification que le choix de la RP était pertinent. Il faut vérifier que la première réaction négligée ne modifie pas significativement la composition du système. Concrètement, on vérifiera que l'avancement de la première réaction négligée est au moins 10 fois inférieur à l'avancement de la réaction prépondérante ou à la quantité initiale du réactif limitant.

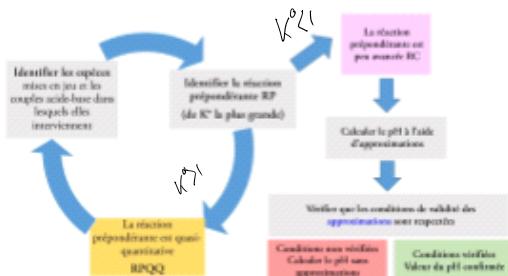


FIGURE 7 – Représentation schématique de résolution par méthode de la RP.

Notations  $M \geq \text{mol.L}^{-1}$

Considérons un mélange d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration initiale  $c_{0,1} = 0,2 \text{ M}$  et d'ammonium  $\text{NH}_3$  de concentration initiale  $c_{0,2} = 0,1 \text{ M}$ . Déterminons la composition de l'état final. On sait que  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = pK_{a,1} = 4,8$  et  $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = pK_{a,2} = 9,2$ .

Etat	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	Résolution	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$K_4^*(T) = 10^{4,8} \rightarrow$ hypothèse réactif total $K > 10^4$
	$c_{0,2} = 0,1 \text{ M}$	$c_{0,1} = 0,2 \text{ M}$	0	0	
EF	$c_{0,2} - x = E$	$c_{0,1} - x \approx 0,1 \text{ M}$	$x \ll 0,1 \text{ M}$	$x \gg 0,1 \text{ M}$	
	$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [E]$				
Là nous avons E3					
				$(2) \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) \quad K_4^*(T) = 1$	
				pas d'évolution	
				$(3) \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \quad K_3^*(T) = 10^{-9,2}$	
				pas d'évolution	
EI	$0,1 \text{ M} = e_0$	0	$0,1 \text{ M} = e_0$	0	$K_4^*(T) = 10^{4,8}$ pas de précision
	$e_0 - x$		$e_0 + x$	$x$	
EF	$0,1 \text{ M} - x$	0	$0,1 \text{ M} + x$	$x$	$\hookrightarrow < 10^{-4}$ hyp n'est pas assez avancée
L'ATR					
	$\frac{[0,1 \text{ M} + x]^2}{0,1 \text{ M} - x} = K_4^*(T)$				
				$\xrightarrow{x \gg 0,1 \text{ M}} \frac{(0,1 \text{ M} + x)^2}{0,1 \text{ M}} \sim \frac{x(0,1 \text{ M} + x)}{0,1 \text{ M}} \sim x \left(1 + \frac{x}{0,1 \text{ M}}\right)$	
				$\sim \frac{x^2}{0,1 \text{ M}} \sim x$	
Calcul numérique de l'ATR					
				$x = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	
				$x = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ vérifié	
				$\text{Hyp n'est pas vérifiée? } 10 \times 1,6 \cdot 10^{-5} \ll 0,1 \Rightarrow \text{hyp vérifiée!}$	
				$\text{Conclusion: } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,8$	

### 2.8.3 Etude systématique de différents cas

Il existe ensuite différents cas classiques aboutissant à des formules que l'on retrouve souvent dans les bouquins mais qui sont toutes facilement démontrables à l'aide des méthodes exposées précédemment.

**Monocarboxy fort de concentration  $c_0$  dans l'eau :** L'acide totalement dissocié,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0$  et  $\text{pH} = -\log(c_0)$

**Monobases fortes de concentration  $c_0$  dans l'eau :** La base étant totalement dissociée,  $[\text{OH}^-] = c_0$  et  $\text{pH} = 14 + \log(c_0)$

**Monocarboxy faible de concentration  $c_0$  dans l'eau :** On peut montrer que  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log(c_0))$ .

Résolution

17

### Base faible de concentration initiale $c_0$ dans l'eau :

On pourra réaliser un traitement de la même manière que celui effectué pour un acide faible. Prenons l'exemple d'une solution d'éthanate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  de concentration  $c_0 = 10^{-2} \text{ M}$  et qui est un électrolyte fort. On rappelle que  $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ .

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$  de constante  $K_b$

En réalisant un tableau d'équilibre, à t=0 :  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_0 - x$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = x$ ,  $[\text{OH}^-] = x$ . Si l'on considère un déplacement faible de l'équilibre vers la droite, (soit que  $\text{pH} > \text{pKa} + 1$ ),  $c_0 - x \sim c_0$  et  $x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \sqrt{K_b c_0} = \sqrt{K_b/c_a c_0}$ . En injectant l'expression de  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  dans celle de  $K_b$ , on obtient que  $K_b = \sqrt{K_a/(K_a c_0)} \times [\text{H}_3\text{O}^+]$  d'où  $\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pKa} + \log c_0)$ .

### Solution d'un acide et de sa base conjuguée :

La réaction prépondérante correspond à la réaction d'échange de proton entre l'acide et sa base conjuguée de constante d'équilibre  $K^* = 1$ . Le pH est déduit directement de la formule d'Henderson :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left( \frac{[\text{A}^-]_0}{[\text{AH}]_0} \right)$$

### Solution d'un acide faible et d'une base faible non conjuguée :

La méthode de la réaction prépondérante permet alors de traiter des cas de mélange quelconque d'acide et de base.

Dans le cas précis de ce paragraphe, on considérera les couples  $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$  et  $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$  tel que  $\text{pKa}_2 > \text{pKa}_1$ . Un mélange de  $\text{A}_2\text{H}$  de concentration initiale  $c_{0,2}$  avec  $\text{A}_1^-$  de concentration initiale  $c_{0,1}$  peut conduire à une évolution spontanée du système :

$\text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^-$  de constante  $K = \text{Ka}_2/\text{Ka}_1 < 1$ .

En notant  $x$  l'augmentation volumique de la réaction, un bilan de matière conduit à considérer  $K = x^2 / [(c_{0,1}-x)(c_{0,2}+x)]$ . En considérant  $x \ll c_{0,1}, c_{0,2}$  du fait de la faible valeur de  $K$ , il vient  $x = [\text{A}_1\text{H}] = [\text{A}_2^-] = \sqrt{\text{Ka}_2/\text{Ka}_1 c_{0,1} c_{0,2}}$ . En utilisant l'expression d'une des constantes d'acidité, on remonte ainsi à  $\text{pH} = 1/2(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 + \log(c_{0,1}/c_{0,2}))$ .

## 3 Réactions de complexation

### 3.1 Définitions

**Complexé :** Édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un ion métallique central (généralement chargé positivement donc cationique) entouré d'un ou de plusieurs ligands qui sont des molécules ou des anions.

Jugé de l'an rédigé

**Exemples :** hexaquafer(III)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $\Rightarrow$  centre métallique :  $\text{Fe}^{3+}$  ligands : 6 molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  hexacyanoferrate(III)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   $\Rightarrow$  centre métallique :  $\text{Fe}^{3+}$  ligands : 6 anions CN

penta aqua ferro(II)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H})]^{2+}$   $\Rightarrow$  centre métallique :  $\text{Fe}^{2+}$  ligands : 5 molécules d'eau H<sub>2</sub>O et un anion hydroxyde  $\text{HO}^-$

**Remarque :**

- la formule d'un complexe se note entre crochets, la charge éventuelle se note à l'extérieur
- les ligands sont des molécules possédant au moins un doublet non lié

**Ligand monodenté :** Si la liaison qui lie le ligand au centre métallique ne fait intervenir qu'un seul atome du ligand, alors ce ligand est dit monodenté.



18

Exemples :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  ...

**Ligand polydenté :** Si la liaison qui lie le ligand au centre métallique fait intervenir plusieurs atomes du ligand, alors ce ligand est dit polydenté (en il crée deux liaisons, il est dit bidenté).  
Exemples : bidentes : éthyldiamine, ion oxalate; hexidentes : éthyldiaminetétracarboxylate ...



Remarques:

- Les centres métalliques peuvent être entourés de 6 ligands (monodentés) au plus.
- Les complexes dont les ligands sont polydentés sont plus stables que leur homologue monodenté : c'est ce qu'on appelle l'**effet chelatique**. C'est un effet d'origine entropique : un ligand polydenté est conformationnellement moins libre que plusieurs ligands monodentés.

### 3.2 Généralités et équilibres de complexation

Les complexes sont formés par l'association d'un ou plusieurs ligand(s) noté  $L$  à un centre métallique noté  $M$ . Mesurer la facilité d'association d'un ligand sur un centre métallique ou un complexe pouvant accueillir des ligands revient à mesurer la stabilité des complexes ainsi formés. Nous allons dans ce paragraphe introduire les différentes constantes d'équilibre qui nous renseignent sur la stabilité, la formation et la dissociation des complexes.

#### 3.2.1 Constante globale de formation $\beta_n$ d'un complexe $ML_n$ (à partir de $M$ et $n$ ligands $L$ )

On considère la réaction de formation d'un complexe à partir de ses éléments constitutifs suivante :  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

On appelle sa constante d'équilibre la constante globale de formation du complexe  $ML_n$  notée  $\beta_n$  avec :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Les  $\log(\beta_n)$  sont tabulés à 25°C.

Plus la valeur numérique de cette constante est élevée, plus la réaction de formation du complexe est favorable thermodynamiquement et plus le complexe est stable et donc peu susceptible de se dissocier en ses éléments constitutifs.

#### 3.2.2 Constante de formations successives $K_{f_i}$ d'un complexe $ML_i$ (à partir de $ML_{i-1}$ et 1 ligand $L$ ) et de dissociations successives $K_{d_i}$ d'un complexe $ML_i$ (pour former $ML_{i-1}$ et 1 ligand $L$ )

On considère la réaction de formation d'un complexe à partir d'un complexe contenant 1 ligand de moins suivante :  $ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$

On appelle sa constante d'équilibre la constante de formation successive du complexe  $ML_i$

19

notée  $K_{f_i}$  avec :

Constante de formation successive du complexe

$$K_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$$

On peut déduire facilement une relation entre  $\beta_n$  et les  $K_{f_i}$  successifs en effet, on peut décomposer la réaction  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$  comme la somme des réactions suivantes :



Dès lors, la constante de formation globale du complexe est égale au produit des constantes de formations successives des complexes intermédiairement formés, soit :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i}$$

Par analogie, on peut aussi définir une constante de dissociation successive du complexe  $ML_i$  en lui retirant 1 ligand selon la réaction suivante :  $ML_i \rightleftharpoons ML_{i-1} + L$

On appelle sa constante d'équilibre la constante de dissociation successive du complexe  $ML_i$  notée  $K_{d_i}$  avec :

Constante de dissociation successive du complexe

$$K_{d_i} = \frac{1}{K_{f_i}} \quad pK_{d_i} = -\log(K_{d_i})$$

Dès lors, on a une relation entre le  $\log(\beta_n)$  et les  $pK_{d_i}$  :

$$\log(\beta_n) = \log \left( \prod_{i=1}^n K_{f_i} \right) = \log \left( \prod_{i=1}^n \frac{1}{K_{d_i}} \right) = - \sum_{i=0}^n -\log(K_{d_i}) = \sum_{i=0}^n pK_{d_i}$$

while en exo

Analogie importante avec les réactions acido/basiques : Ici, on peut voir les espèces  $ML_{i-1}$  et  $ML_i$  comme participant à un couple de type donneur/accepteur ( $ML_i/ML_{i-1}$ ) où l'espèce échangée est un ligand  $L$ . Dès lors, on peut faire une analogie avec les réactions acido-basiques (le couple donneur/accepteur est un couple  $\text{A}/\text{A}'$  où l'espèce échangée est un proton  $H^+$ ) : plus le  $pK_{d_i}$  est faible, plus l'acide (donneur) est fort et offre un proton facilement. Ici, plus le  $pK_{d_i}$  est faible, plus le complexe  $ML_i$  (donneur) offre un ligand  $L$  facilement. Pour comparer la force des acides et des bases, on placera les différents couples sur un axe en  $pK_{d_i}$ . Ici, on pourra comparer la force des différents complexes et évaluer leur aptitude à donner ou accepter un ligand  $L$  en trouvant un axe en  $pK_{d_i}$ . Une solution acido-basique est caractérisée par son  $pH$ , une solution contenue des complexes est caractérisée par son  $pL = -\log([L])$ . On peut donc évaluer la distribution et les espèces majoritaires dans le milieu en fonction du  $pL$  de la solution (qui ne se mesure pas directement contrairement au  $pH$  à l'aide d'un pH-mètre).

20

Analogie entre réactions acido-basiques et de complexation					
	Donneur	Accepteur	espèce échange	Constante caractéristique	Grandeur mesurée
A/B	Acide	Base	$\text{H}^+$	$pK_a$	$\text{pH}$
Complexation	$ML_i$	$ML_{i-1}$	L	$pK_d$	$pL$

### 3.3 Echelles de $pK_d$ et force des accepteurs/donneurs de ligands

#### 3.3.1 Diagramme de prédominance

De façon analogue au diagramme de prédominance établi pour les réactions acido-basiques, ce diagramme va nous permettre de prévoir quelle espèce sera majoritaire en fonction du  $pL$  de la solution considérée. En appliquant le log à la relation entre  $K_d$  et les concentrations dans les différentes espèces, on a une relation analogue à la relation d'Henderson en acido-basique :

$$pL = pK_d + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right)$$

D'après la relation ci-dessus, si  $pL > pK_d$  alors  $[ML_{i-1}] > [ML_i]$  et l'espèce  $ML_{i-1}$  est majoritaire. A l'inverse, si  $pL < pK_d$  alors  $[ML_i] > [ML_{i-1}]$  et l'espèce  $ML_i$  est majoritaire.

Plus précisément, une espèce sera dite prédominante sur d'autres si sa concentration est dix fois supérieure à celle des autres espèces alors en quantités négligeables ( $ML_i$  est prédominante pour sûr dès que  $pL \leq pK_d - 1$ ,  $ML_{i-1}$  est prédominante dès que  $pL \geq pK_d + 1$ ). A la frontière, on a l'égalité des concentrations  $[ML_{i-1}] = [ML_i]$ .



FIGURE 8 – Diagramme de prédominance pour un couple donneur/accepteur  $ML_i/ML_{i-1}$

Attention! Bien prendre garde que la frontière est marquée par le  $pK_d$  relatif à une constante successive lorsque les deux espèces ne diffèrent que par un ligand L échangé (et non pas par lui seul:  $\beta_n$ ).

On pourra retenir que plus le  $pL$  est élevé, plus la concentration en ligand L est faible et moins l'ion métallique est complexé; ainsi, le domaine de prédominance de l'ion métallique isolé correspond aux domaines de  $pL$  les plus élevés.

Exemple 1 : on donne le diagramme de prédominance suivant :



FIGURE 9 – Diagramme de prédominance des complexes  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^{2-}$  en fonction de  $\text{pSCN}$  (avec i compris entre 0 et 3).

21

Déterminer les constantes de formation successives des différents complexes et la constante globale de formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^{2-}$ .

Résolution :

$$K_{f,1} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^{2-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^3} \rightarrow K_{f,1} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^{2-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^3} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^3}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^3} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^{2-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^3} = K_{f,1}$$

$$K_{f,2} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^2} \quad \text{et} \quad K_{f,3} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{4-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

$$K_{f,1} \cdot K_{f,2} \cdot K_{f,3} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^{2-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^3} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^{2-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^3} \quad \text{à valoir du coup}$$

Calculons graphiquement

$pK_{d,1} = 3.0 \rightarrow K_{d,1} = 10^{-3} \rightarrow K_{f,1} = 10^3$

$K_{f,2} = 10^{13}$

$K_{f,3} = 10^{0.3}$

$\beta_3 = \frac{K_{f,3}}{K_{f,1} \cdot K_{f,2}} = 10^{4.6}$

Exemple 2 : on donne les courbes de distribution suivantes :

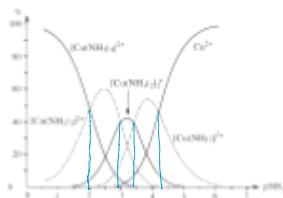


FIGURE 10 – Courbes de distribution des complexes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  en fonction de  $\text{pNH}_3$  (avec n compris entre 0 et 4).

Déterminer les  $pK_d$  relativi à chacune des complexations successives.

Résolution :

Yettez graphique à l'intérieur des courbes pour le  $ML_i/ML_{i-1}$  car  $pL = pK_d + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right)$

$pK_d = 4.4 \quad pK_d = 2.3$

$pK_d = 3.4 \quad pK_d = 1.3$

#### 3.3.2 Accepteurs/donneurs de ligands L

Sur une échelle de  $pK_d$ , on peut désormais placer différents couples accepteur/donneur. Par exemple, on peut considérer les couples  $[\text{CaY}]^2-/[\text{Ca}^{2+}]$ ;  $[\text{FeY}]^2-/[\text{Fe}^{2+}]$ ;  $[\text{ZnY}]^2-/[\text{Zn}^{2+}]$  et  $[\text{NiY}]^2-/[\text{Ni}^{2+}]$  et les placer sur une échelle en  $pK_d$  et les trier selon leur capacité à échanger le ligand L, ici Y<sup>2-</sup>.

Il devient maintenant intéressant de s'intéresser au calcul de concentrations à la fin d'une réaction d'échange de ligands entre différentes espèces mises en présence.

#### 3.4 Calcul de concentration après réaction de complexation

Dans cette partie, on ne s'intéressera pas, contrairement à l'étude des réactions acido-basiques, à déterminer le  $pL$  en fin de réaction car cette grandeur n'est pas mesurable et n'est pas réellement

22



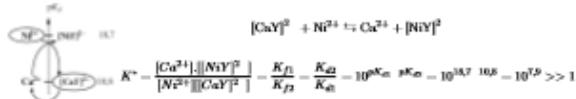
FIGURE 11 – Échelle de  $pK_d$  pour comparer la force des accepteurs et donneurs de  $\text{Y}^4+$

pertinent. Dans les réactions d'échanges de ligands, il peut être en revanche plus intéressant d'étudier la compétition dans la complexation entre différents ligands et/ou centres métalliques. Aussi, les ligands peuvent posséder des propriétés acido-basiques qui peuvent alors influer sur leur capacité à former un complexe ou être libéré en solution ce que nous allons étudier progressivement dans cette partie.

#### 3.4.1 Prévision du sens d'échange de protons et calcul de la constante d'équilibre associée

Cas d'une réaction thermodynamiquement favorable (gamma "à l'endroit")

On considère l'ajout d'ion  $\text{Ni}^{2+}$  dans une solution de complexe  $[\text{CaY}]^2-$ . On donne les  $pK_d$  des couples associés :  $pK_d([\text{NiY}]^2-/\text{Ni}^{2+}) = pK_{d1} = 10.7$  et  $pK_d([\text{CaY}]^2-/\text{Ca}^{2+}) = pK_{d2} = 10.8$ . On place sur une échelle de  $pK_d$  les couples accepteurs/donneurs de  $L$  faisant intervenir les espèces en présence et entoure les espèces en présence. On peut tracer un gamma "à l'endroit". On écrit la réaction d'échange de ligands mise en jeu :



La constante d'équilibre est grande devant 1, la réaction est donc thermodynamiquement favorable (on peut même la considérer totale ici car  $K^* > 10^4$ ). Le complexe  $[\text{CaY}]^2-$  (incolore) va céder l'ion  $\text{Y}^4-$  au centre métallique  $\text{Ni}^{2+}$  de sorte à former un nouveau complexe  $[\text{NiY}]^2-$  de couleur bleue. La solution passe de incolore à bleue.

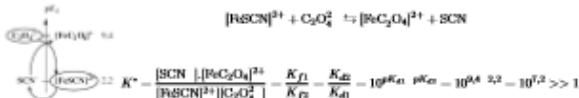
Lorsque le gamma est dessiné à l'envers, la réaction est thermodynamiquement favorable c'est-à-dire  $K^* > 1$ .

Remarque : ici, on a étudié la compétition d'un ligand donné  $\text{Y}^4-$  vis-à-vis de deux autres centres métalliques  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  en considérant des couples accepteurs/donneurs de ligands  $\text{Y}^4-$ . On peut aussi vouloir comparer la compétition d'un centre métallique vis-à-vis de deux ligands. Il faut alors cette fois-ci placer les espèces sur l'échelle de  $pK_d$  en fonction de couple accepteur/donneur de centres métalliques.

Par exemple, on peut comparer des couples accepteurs/donneurs de  $\text{Fe}^{2+}$ .

On considère l'ajout d'ion oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  dans une solution de complexe  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ . On donne les  $pK_d$  des couples associés :  $pK_d([\text{FeC}_2\text{O}_4]^{2-}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = pK_{d1} = 9.4$  et  $pK_d([\text{FeSCN}]^{2-}/\text{SCN}^-) = pK_{d2} = 2.2$ . On place sur une échelle de  $pK_d$  les couples accepteur/donneur de  $M$  faisant intervenir les espèces en présence et entoure les espèces en présence. On peut tracer un gamma "à l'envers". On écrit la réaction d'échange de ligands mise en jeu :

23



La constante d'équilibre est grande devant 1, la réaction est donc thermodynamiquement favorable (on peut même la considérer totale ici car  $K^* > 10^4$ ). Le complexe  $[\text{FeSCN}]^{2+}$  va céder l'ion SCN<sup>-</sup> et se lier plutôt avec l'ion oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  avec lequel il a une affinité plus élevée.

Remarque: cette compétition entre deux ligands se retrouve dans le cas de l'étude des complexes formés avec l'hémoglobine lors de l'intoxication par du monoxyde de carbone CO qui a alors remplacé le dioxygène O<sub>2</sub> (car la compétition entre ces deux ligands est en faveur du CO). On place alors les patients dans des caissons avec de fortes pressions en dioxygène O<sub>2</sub> pour déplacer l'équilibre dans le sens de formation de complexe entre l'hémoglobine et le dioxygène O<sub>2</sub>.

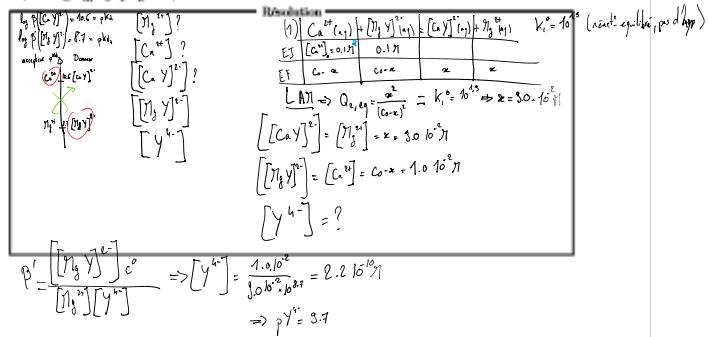
On n'étudiera pas ici le cas d'une réaction thermodynamiquement défavorable (gamma "à l'envers" ou "indirect"), se reporter au paragraphe associé 2.8.1.

#### 3.4.2 Calculs de concentrations à l'état final par méthode de la RP (réaction prépondérante)

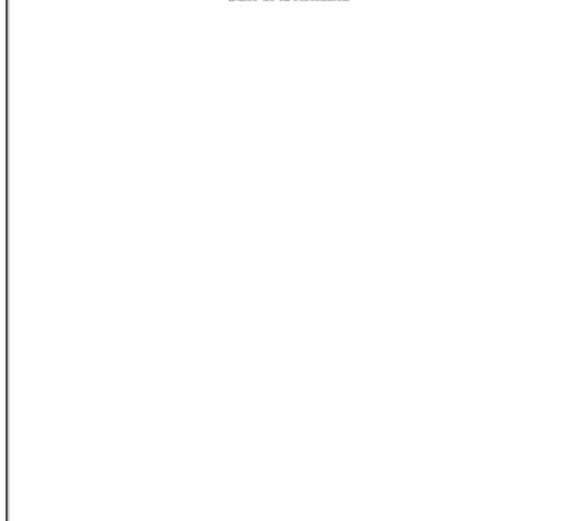
Se reporter au paragraphe 2.8.2 pour voir la mise en œuvre de la méthode.

**Exemple 1:**

L'ion EDTA Y<sup>4-</sup> donne des complexes avec l'ion calcium et avec l'ion magnésium. À 10,0 mL de solution contenant le complexe  $[\text{MgY}]^2- \approx 0.20 \text{ mM L}^{-1}$ , on ajoute 10,0 mL de solution de chlorure de calcium à 0,30 mM L<sup>-1</sup>. Déterminons la composition de l'état final. On sait que  $\log 10[\text{[CaY}]^2-] = 10.6$  et  $\log 10[\text{[MgY}]^2-] = 8.7$ .



— Suite de la résolution —



### 3.5 Propriétés acido-basiques du cation métallique et des ligands

Certains cations métalliques possèdent des propriétés acido-basiques : ils peuvent réagir sur l'eau, capturer un ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  ou libérer un proton  $\text{H}^+$ . Citons l'exemple des cations  $\text{Re}^{3+}$  qui réagissent sur l'eau selon la réaction :



Le couple  $\text{Re}^{3+}/[\text{Re}(\text{OH})]^{\pm\pm}$  est un couple acido-basique caractérisé par un  $pK_a = 3,7$ . Le rôle acide au sens de BRÖNSTED est le résultat de la forte charge positive du cation : celui-ci attire les électrons des liaisons O-H présentes dans les ligands  $\text{H}_2\text{O}$  et polarise ( $+\delta$ ) très fortement les atomes d'hydrogène terminaux, conférant un important état acide au complexe. Cette interprétation permet d'expliquer que les cations les plus acides sont aussi les plus chargés et les plus petits.

Les ligands tels que  $\text{NH}_3$  ou les halogénures possèdent des propriétés basiques, un ajout d'acide sur un complexe qui contient ces ligands peut donc déplacer l'équilibre dans le sens de dissociation du complexe.

25

**Exemple 2:** On étudie la dissociation du complexe  $[\text{CeF}]^{2+}$  en milieu acide. A 10,0 mL de solution de fluorure de sodium  $\text{NaF}$  à 0,20 mol.L<sup>-1</sup>, on ajoute 10,0 mL de solution de sulfat de cétrium (III)  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. A la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité  $n$  d'acide jusqu'à ce que 50% du cétrium soit complexé. Déterminer  $n$  et le pH de la solution ainsi obtenue. On donne  $\log\theta([\text{CeF}]^{2+}) = 4,1$  et  $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$ .

Résolution



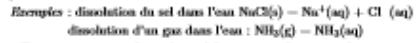
On peut combiner les réactions de complexation avec des réactions acido-basiques. Parfois, les complexes formés peuvent être solides et précipiter en solution si leur concentration devient supérieure à la solubilité du solide considéré. L'étude des précipités constitue l'objectif de la prochaine partie.

26

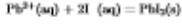
## 4 Réactions de précipitation et de dissolution de solides

Certaines espèces neutres peuvent se révéler peu solubles en solution aqueuse car difficilement solvatées. Un solide (précipité) peut alors apparaître dans le milieu et il s'établit un équilibre hétérogène (entre deux phases de nature différente) entre le solide et des espèces en solution.

- Une solution aqueuse peut se préparer par dissolution d'un solide ou d'un gaz dans l'eau, qui joue le rôle de solvant :



- Il y a précipitation lorsqu'un solide apparaît dans un milieu réactionnel. Une poussière se forme. Si l'apparition du solide est lente, on peut observer la formation de microcrystaux :



### 4.1 Généralités et équilibres de précipitation

#### 4.1.1 Solubilité

Chaque espèce chimique a une limite de solubilité dans l'eau. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, le solide ou le gaz ajouté ne peut plus se dissoudre. La solution est saturée.

Solubilité  $s$  d'une espèce chimique dans l'eau : concentration maximale que l'on peut atteindre par dissolution de cette espèce chimique dans l'eau, à une température donnée, s'exprime en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-3}$  ou en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour bien comprendre la notion, peut imaginer une piscine d'eau: si on y ajoute un peu de sel, il s'y solubilise, on ne voit pas de solide. Par contre, si un camion vient y verser une grande quantité de sel, on constat que tout le sel ne sera pas solubile dans la piscine, il en restera sous forme solide, la concentration maximale qu'on puisse y dissoudre s'appelle la solubilité.

Exemples : Le chlorure d'argent est très peu soluble dans l'eau :  $s = 1,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à 25°C

La solubilité du diiode dans l'eau est faible :  $s = 330 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à 25°C

Le chlorure de sodium est très soluble dans l'eau :  $s = 360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à 25°C

Le chlorure d'hydrogène est très soluble dans l'eau :  $s = 700 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à 25°C

L'ammoniac est très soluble dans l'eau :  $s = 500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à 25°C

très soluble > 100 g·L<sup>-1</sup>  
assez soluble > 1 g·L<sup>-1</sup>

#### 4.1.2 Produit de solubilité $K_s$

On considère la réaction de dissolution d'un solide ou d'un gaz dans l'eau :

On appelle sa constante d'équilibre le produit de solubilité noté  $K_s$  à laquelle on associe son  $pK_s$ . Les valeurs des  $pK_s$  tabulées à 25°C. Un équilibre de précipitation a pour constante thermodynamique d'équilibre l'inverse de  $K_s$ .

27

Exemples de calculs de  $K_s$

$$\textcircled{1} \quad \text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad K_s = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{c^2} = 10^{-3,7}$$

$$\textcircled{2} \quad \text{Fe}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{S}^{2-}(\text{aq}) \quad K_s = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3}{c^5} = 10^{-2,5}$$

$$\textcircled{3} \quad \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq}) \quad K_s = \frac{[\text{I}_2]}{c} = 10^{-0,5}$$

Généralisation dans le cas de l'étude d'un solide ionique: On considère la réaction de dissolution du solide ionique suivante:  $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s}) \rightleftharpoons x\text{C}^{2+}(\text{aq}) + y\text{A}^{\pm}(\text{aq})$

La constante d'équilibre caractérisant cette réaction est appelée produit de solubilité  $K_s$  et vaut :

$$K_s = \frac{[\text{C}^{2+}]^x [\text{A}^{\pm}]^y}{c^x c^y} ; \quad pK_s = -\log(K_s)$$

#### 4.1.3 Condition d'existence d'un solide

Pour savoir si le solide est présent dans le milieu réactionnel à l'état final, on peut calculer le quotient de réaction  $Q_r$ :

- Si  $Q_r < K_s$ , le système évolue dans le sens direct (ou sens 1): le solide n'existe pas. La solution contient des solutés dans l'état final mais elle n'est pas saturée.
- Si  $Q_r > K_s$ , le système évolue dans le sens indirect (ou sens -1): il y a évolution, réaction de précipitation. Le solide se forme, les solutés sont consommés.  $Q_r$  diminue jusqu'à l'équilibre  $Q_r = K_s$  (si les quantités introduites le permettent). La solution est saturée à l'équilibre, le solide existe,  $Q_r = K_s$  est vérifié.
- Si  $Q_r = K_s$ , le système est à l'équilibre, macroscopiquement, on n'observe plus d'évolution: la solution est saturée. Si le solide est présent dans le milieu réactionnel alors  $K_s$  est vérifié. S'il n'est pas présent, alors  $K_s$  n'est pas vérifié, la solution est à la limite de précipitation.

Or  $K_s$  si le solide est formé

Exemple:

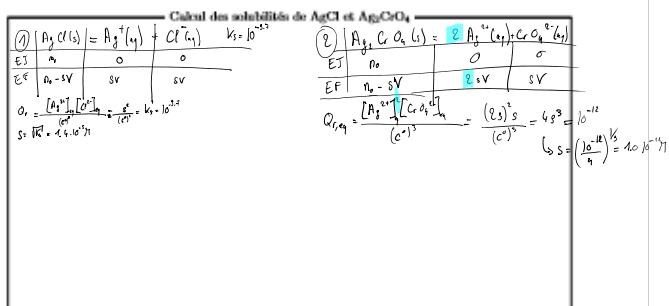
On prépare une solution saturée d'iode de plomb ( $K_s = 8,5 \cdot 10^{-9}$ , M( $\text{PbI}_2$ ) = 461 g·mol<sup>-1</sup>) par dissolution d'1 g de  $\text{PbI}_2(\text{s})$  dans un litre d'eau :  $Q_r = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}{c^2} = (2\text{C}_0)^2 \cdot \text{C}_0 = 4\text{C}_0^3 = 4,1 \cdot 10^{-9} > K_s$ .

À l'équilibre,  $[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})] = [\text{I}^-(\text{aq})]/2 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $a(\text{PbI}_2(\text{s})) = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . Le solide est présent dans l'état final,  $K_s$  est vérifié. Si on filtre cette solution, on a toujours  $Q_r = 8,5 \cdot 10^{-9}$ , mais  $K_s$  n'est pas vérifié. La solution est saturée, à la limite de précipitation.

28

#### 4.1.4 Calcul de la solubilité à partir de la valeur du produit de solubilité $K_s$

Etudions les solubilités du chlorure d'argent  $\text{AgCl}$  ( $K_s = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $K_s' = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ ).



On observe que  $s < s'$  bien que  $K_s > K_s'$  : de deux composés, le plus soluble est celui dont la solubilité  $s$  est la plus élevée, ce n'est pas nécessairement celui dont le produit de solubilité est le plus élevé, cela dépend de l'atomie/ de la stoechiométrie des composés à solubiliser.

#### 4.1.5 Facteurs pouvant influer sur la solubilité

Influence de la température et de la pression : La variation de la température influe sur la valeur numérique d'une solubilité. Dans le cas des solides, on observe souvent une augmentation de la solubilité par élévation de température (sauf que ce résultat soit gênante). Dans le cas des espèces gazeuses, on observe une diminution de la solubilité du gaz lorsque la température augmente. La variation de la pression influe sur la valeur numérique de la solubilité d'un gaz. Une augmentation de pression est corrélée à une augmentation de la solubilité du gaz en solution (puisque la concentration en forme dissoute augmente avec la pression).

**Effet d'un cation commun :** La solubilité d'un solide ionique est diminuée quand un ion commun est présent dans la solution. C'est l'effet d'un cation commun. Par exemple, l'iodure de plomb est moins soluble dans une solution d'iodure de potassium que dans l'eau.

Le Châtelier

#### 4.2 Diagramme d'existence d'un précipité

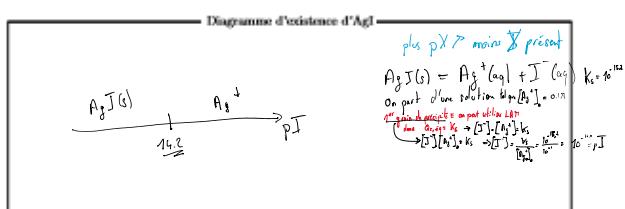
Considérons désormais des solides ioniques. En précipitation, parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens car solide et espèce en solution n'appartiennent pas à une seule et même phase. Des diagrammes d'existence ou d'absence sont rencontrés : ils témoignent, en fonction d'une grandeur  $pX = -\log(X)$  (avec  $X$  ion du précipité), de l'existence ou de l'absence du précipité. Tracer de tels diagrammes requiert un raisonnement toujours identique : se placer à la limite de précipitation, c'est-à-dire imaginer un ajout de substance  $X$  et calculer la valeur de  $pX$  pour laquelle la

29

première partie de précipité apparaît (et donc pour laquelle le produit de solubilité  $K_s$  est vérifié pour la première fois).

**Exemple:** Diagramme d'existence du iodure d'argent  $\text{AgI}$

Tracer le diagramme d'existence du précipité  $\text{AgI}(s)$  gradué en  $pI = -\log(I)$  à partir d'une solution de nitrate d'argent (à la concentration  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le  $pK_s$  de  $\text{AgI}(s)$  est égal à 15,2 à 298 K.



#### 4.3 Calcul de concentration après réaction de précipitation (par la méthode de la RP)

On introduit, à l'aide d'une barrette graduée, 5,0 mL d'une solution d'ions  $\text{Ag}^+(aq)$  à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , dans 10,0 mL d'une solution contenant des ions  $\text{Cl}^-(aq)$  à  $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et des ions  $\text{CrO}_4^{2-}(aq)$  à  $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Quelle est la composition du système à l'équilibre ? On donne  $pK_s(\text{AgCl}(s)) = 9,8$ ;  $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)) = 12,0$ .

Réolution

30

Suite de la résolution

31



Cours\_chim  
ie\_des\_so...

## 5 Dosages par titrage

On distingue la notion de dosage du celle de titrage: doser une espèce chimique dans une solution consiste à déterminer sa quantité de matière. Il existe deux façons de doser une solution : soit de façon non-destructive (la solution à doser reste intacte au cours de l'analyse) comme lors d'un dosage par étalement par exemple ou de façon destructive (où la solution ne peut plus être utilisée après analyse car on l'a transformée par réaction avec d'autres espèces) ce qui est notamment le cas d'un dosage par titrage. Un titrage est une opération qui consiste à verser un volume (ou une masse déterminée) de réactif titrant dans un volume connu de solution à doser jusqu'à l'achèvement d'une réaction caractéristique. En résumé, l'objectif d'un dosage est de déterminer précisément la concentration d'une espèce en solution.

### 5.1 Principe général de mise en œuvre d'un titrage

Conditions pour une réaction de titrage	
1. réactif total (ex)	
2. réactif régul	
3. réactif unique	

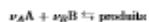
Les réactions de titrage peuvent être des réactions redox, acido-basiques, de complexation ou de précipitation. La nature et la concentration des espèces présentes en solution évoluent lors du dosage. La détermination de  $C_{\text{réactif}}$  s'effectue en suivant la variation du signal  $S$  issue de l'appareil de mesure en fonction du volume d'une espèce réagissant avec le composé d'intérêt ajouté. Une variation significative du signal est observée au moment où les dernières traces de composé d'intérêt sont consommées. On peut utiliser divers appareils de mesure (spectrophotomètre, pH-mètre, potentiomètre, conductimètre, etc.) et déterminer les grandeurs correspondantes (absorbance, pH, potentiel, conductivité, etc.). Dans certains cas, il est possible de déterminer  $C_{\text{réactif}}$  sans l'utilisation d'appareils mais grâce aux différences de couleur entre l'espèce d'intérêt et l'un des produits formés ou par l'ajout dans la solution d'un indicateur coloré capable de changer de couleur lors de la variation importante du signal (pH, potentiel...). On parle de titrage colorimétrique.

### 5.2 Définitions relatives aux titrages

#### 5.2.1 Titrages direct, indirect et indirect en retour

##### Titrage direct

On réalise le titrage direct du réactif A en ajoutant progressivement le réactif titrant B qui le consomme. La réaction de titrage s'écrit ( $\nu_1$  désigne un coefficient stochiométrique) :



Exemple: Titrage de l'acide chlorhydrique par la soude :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

##### Titrage indirect

Le réactif A, que l'on veut titrer, est préalablement transformé quantitativement en A'. On ajoute pour cela un réactif C en excès non contrôlé. Se produit alors la réaction :



32

On considère qu'à la suite de cette réaction tout le réactif A à titrer est converti en A' car C a été introduit en excès. La quantité de matière de A' formé est telle que l'enrouement soit maximal (car la première réaction est totale). On réalise ensuite le titrage du réactif A' par B. La réaction de titrage s'écrit :



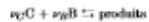
Exemple: Titrage de l'eau de Javel indirect par iodométrie : les ions hypochlorite  $\text{ClO}_-$  réagissent avec un excès d'ions iodure  $\text{I}^-$  ; les ions triiodure  $\text{I}_3^-$  ainsi formés sont ensuite dosés par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  en présence d'amidon (iodométrie).

##### Titrage indirect en retour

Le réactif A, que l'on veut titrer, est préalablement transformé quantitativement. On ajoute pour cela un réactif C en excès contrôlé.



L'excès de C permet de s'assurer qu'il n'y a plus de A présent en solution. On réalise ensuite le titrage du réactif C restant en solution. On ajoute progressivement le réactif titrant B. La réaction de titrage s'écrit :



Exemple: Titrage de l'éthanol : l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$  réagit avec une quantité connue d'ions permanaganate  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ ; l'excès d'ions  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$  est ensuite titré par les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ . On peut ensuite renoncer à la quantité d'éthanol initialement présent dans la solution.

#### 5.2.2 Équivalence d'un titrage et volume équivalent

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsque les réactifs de la réaction de titrage ont été introduits dans les proportions stochiométriques. Si on considère que la réaction de titrage s'écrit  $\nu_1 R + \nu_2 T \rightleftharpoons \text{produits}$  avec  $\nu_i$  les coefficients stochiométriques et R est le réactif à titrer, T le réactif titrant, on a :

Équivalence d'un titrage			
$\frac{\nu_1}{\nu_R} \frac{\text{dosé}}{V_R}$	$\underset{\text{inconnu}}{\sim}$	$\frac{\nu_2}{\nu_T} \frac{\text{introduit}}{V_T}$	$\Rightarrow \frac{[\text{R dosé}]}{V_R} \underset{\text{inconnu}}{\sim} \frac{[\text{T}] V_T}{V_R} = \frac{[\text{T}] V_T}{V_R} \underset{\text{inconnu}}{\sim} \frac{[\text{T}] V_T}{V_T}$

Commonément, on appelle le volume  $V_T^{\text{équivalent}}$  le volume équivalent ou point équivalent. Il est souvent noté  $V_{eq}$ . En général, l'échantillon à titrer (R ici) est pesé ou prélevé avec une pipette jauge (verre de précision) puis introduit dans un emulsioneer ou un bâcher. On appelle ce volume de réactif prélevé pris d'essai. On utilise une burette graduée pour mesurer le volume de solution titrante versé dans la prise d'essai, burette sur laquelle nous lisons le volume équivalent.

L'objectif d'un titrage étant de déterminer la concentration précédemment appelée  $C_{\text{réactif}}$  qui correspond sur notre exemple à  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . On déduit de la relation suivante dont on connaît toutes les grandeurs :

$$C_R = \frac{C_{\text{titrant}} V_{eq} \rho_{T_P}}{V_R^{\text{équivalent}} V_T}$$

33

dosage = mesure d'une concentration = méthode générale  
titrage = implique une réaction chimique qui détruit l'échantillon.

### 5.3 Aspects pratiques de mise en œuvre d'un titrage

#### 5.3.1 Montage expérimental et verrerie à utiliser



FIGURE 15 – Montage d'un dosage.

Le titrant T est placé dans une burette graduée surmontant un bêcher contenant un volume précis du soluté à doser R (volume prélevé à la pipette jauge de précision) dont on souhaite déterminer la concentration. Dans le cas d'un titrage colorimétrique, un orlénmeyer peut également être utilisé à la place d'un bêcher pour éviter les projections. En revanche, dès lors que ce titrage colorimétrique est accompagné d'un suivi pH-métrique, conductimétrique ou potentiométrique, il est nécessaire de prendre un bêcher afin que les électrodes et/ou la cellule conductimétrique puissent être utilisées et tremper dans la solution.

#### 5.3.2 Mise en œuvre pratique

##### Préparation avant de lancer le dosage:

- Laver la burette graduée avec de l'eau distillée puis faire passer une fois l'espèce titrante T dans la burette.
- Placer ensuite l'espèce titrante T dans la burette.
- Prélever un volume  $V_{\text{tit}}$  de solution d'intérêt à l'aide d'une pipette jauge et le placer dans un bêcher/orlénmeyer. Ce prélèvement est parfois appelé prise d'échantillon.
- Ajouter un bâtonnet aimanté et placer ce bêcher sur un agitateur magnétique.
- Réaliser le titrage.

##### Remarques:

- Dans la mesure du possible, il est préférable de faire en sorte que le volume équivalent  $V_{\text{eq}}$  se situe au milieu de la burette graduée afin que la lecture en soit facilitée et soit plus précise et juste (éviter les erreurs de parallaxe) et ne nécessite pas de remplir à nouveau la burette graduée (car cela augmente les incertitudes sur la mesure). Un volume équivalent de 12 - 15 mL pour une burette de 25 mL est optimal.
- Le volume prélevé est choisi de manière à ce qu'il soit possible d'utiliser une pipette jauge (ex : on ne préleve pas 22 mL, ou 33 mL, mais 20, 25 ou 50 mL) et au droit, dans l'idéal, pas être trop grand afin de ne nécessiter qu'un seul prélèvement. Si le volume maximal que l'on peut prélever est de 25 mL (parce que l'on ne dispose pas de pipette de 50 mL), on adapte alors la concentration de l'espèce titrante Caissau pour que le volume de la prise d'échantillon soit au maximum de 25 mL.

34

### 5.4 Méthodes de suivi d'un titrage

La difficulté lors des titrages est de repérer expérimentalement l'équivalence avec précision. Dans la pratique, le volume de réactif titrant versé à l'équivalence est évalué par l'expérimentateur en observant la modification d'une propriété physico-chimique de la solution :

- par une méthode colorimétrique : un des réactifs ou produits est coloré ou bien un indicateur coloré ou un indicateur de fin de réaction est ajouté à la solution.
- par le suivi d'une grandeur physique qui varie au cours du titrage et qui est fortement modifiée à l'équivalence : pH, potentiel, conductivité, absorption, etc.

Concernant le suivi d'une grandeur physique, il faut choisir une observable pour repérer l'équivalence d'un titrage. Un titrage peut être suivi, par exemple, par :

- potentiométrie à courant nul (mesure d'une différence de potentiel)
- pH-métrie (mesure du pH)
- conductimétrie (mesure de conductance)
- spectrophotométrie (mesure d'absorbance)

Nous allons revenir en détail sur la théorie et les détails pratiques concernant ces différentes méthodes de suivi.

Ne pas hésiter à consulter la page de Chimactiv pour vous entraîner et observer des exemples concrets de titrages en vidéo : <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/titrage>

#### 5.4.1 Titrage colorimétrique

Un titrage colorimétrique est une méthode rapide de détermination de la concentration d'espèces chimiques en solution. La détection du point de fin de titrage est visuelle : l'expérimentateur apprécie un changement de couleur de la solution. Il estime ainsi la valeur du volume équivalent.

Un titrage colorimétrique peut être envisagé dans les cas suivants :

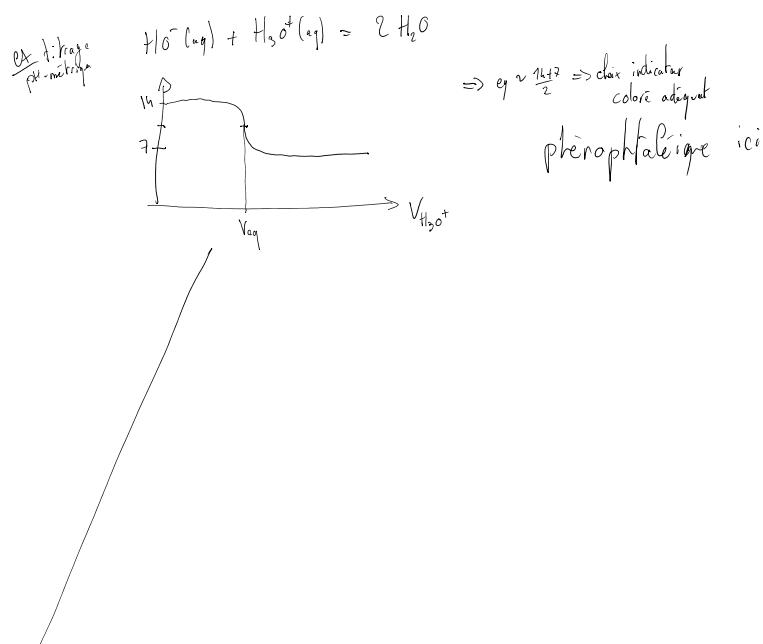
- La solution du réactif titrant et/ou du réactif titré (de concentration inconnue) est colorée. Par exemple, une solution aqueuse contenant des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq) est de couleur violette.
- Un indicateur coloré est ajouté à la solution à titrer. C'est une espèce chimique qui change de couleur selon le pH du milieu (indicateurs colorés acido-basiques comme l'hélianthine) ou selon le potentiel de la solution (indicateurs colorés rédox comme le bleu de méthylène).
- Un indicateur de fin de réaction est ajouté à la solution à titrer. C'est une espèce chimique qui interagit spécifiquement avec le réactif à titrer ou avec un produit de la réaction de titrage en formant une espèce colorée par complexation (le noir ériochrome T complexe les ions  $\text{Cr}^{3+}$  (aq) ou  $\text{Mg}^{2+}$  (aq)) ou par précipitation (les ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  (aq) précipitent avec les ions  $\text{Ag}^+$  (aq) sous forme du solide orange  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (s)).

On va se concentrer plus spécifiquement sur les indicateurs colorés et sur savoir comment choisir un indicateur coloré pour le titrage à réaliser.

##### Choix d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré peut être utilisé pour une réaction acido-basique ou une réaction rédox.

Un indicateur coloré acido-basique est une molécule dont les solutions aqueuses des formes acide et basique ont des couleurs différentes. Chaque indicateur est caractérisé par son  $pK_a$  et par une zone de pH autour du  $pK_a$ , appelée tente sensible ou zone de virage. Celle-ci correspond à une zone de pH



35

dans laquelle l'on perçoit un mélange des deux couleurs, donc un mélange des deux formes. L'zone de cette zone correspond approximativement à la zone  $[pK_a - 1; pK_a + 1]$ . Un indicateur coloré acide-basique est adapté à un titrage si le pH à l'équivalence est compris dans sa zone de virage. L'expérience montre que lors d'un titrage acide-basique, la méthode colorimétrique avec indicateur coloré n'est adaptée que si le taux de pH à l'équivalence est supérieur à 2 unités du pH.

Indicateur	$pK_a$ à 25 °C	Couleurs des solutions		Zone de virage
		acide	basique	
Hélicidine	3,7	rouge	jaune	3,1 - 4,4
Rouge de méthyle	5,0	rouge	jaune	4,2 - 6,2
Bleu de bromophénol	7,0	jaune	bleu	6,0 - 7,6
Phénolphthaleine	9,5	incolore	rouge	8,8 - 9,8

FIGURE 16 – Exemple d'indicateurs colorés acide-basiques.

Un indicateur coloré rédox (à refaire après le cours d'électrochimie) est une molécule dont les solutions aqueuses des formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes. Chaque indicateur est caractérisé par son potentiel standard  $E^\circ$ . Un indicateur coloré rédox est adapté à un titrage si le potentiel à l'équivalence est proche de son potentiel standard. Pour les indicateurs colorés rédox, les zones de virage ne sont pas précises, car ce sont des plages de potentiel étroites déduites de la formule de Nernst.

Indicateur	$E_{\text{Nernst}}^{\circ}/V$ à 25 °C en $\text{pH} = 0$	Couleurs des solutions		Zone de virage
		milieu oxydant	milieu réducteur	
Ferrine	1,00	bleu	rouge	
2,6-Dichlorostyphénol	0,67	bleu	incolore	
Bleu de méthylène	0,25	bleu	incolore	

FIGURE 17 – Exemple d'indicateurs colorés rédox.

L'indicateur coloré doit être choisi de sorte à estimer le plus précisément possible l'équivalence et donc à minimiser l'erreur de titrage  $\Delta V_{\text{titrage}}$ .

Considérons le titrage de 10,0 mL d'une solution ammoniaque de concentration  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. La figure suivante montre une simulation de la variation du pH en fonction du volume de solution d'acide versé et les zones de virage de trois indicateurs colorés. Le volume équivalent ( $V_{\text{eq}}$ ) est égal à 10,00 mL. Soient  $V_{\text{min}}$  et  $V_{\text{max}}$  les valeurs du volume de solution titrante versé correspondant au début et à la fin de la zone de virage. L'indicateur coloré utilisé est adapté au titrage si le volume équivalent est compris dans l'intervalle  $[V_{\text{min}} ; V_{\text{max}}]$ .

Sur notre exemple, si pour repérer l'équivalence de ce titrage on utilise :

- la phénolphthaleine :  $V_{\text{eq}}$  n'est pas inclus dans l'intervalle [1,50 mL ; 9,50 mL] indiqué sur la figure. Cet indicateur coloré n'est donc pas adapté au titrage car le volume équivalent est sous-estimé.
- le bleu de bromophénol :  $V_{\text{eq}}$  est inclus dans [9,75 mL ; 10,00 mL]. Cet indicateur coloré est adapté mais l'estimation du volume équivalent se fait avec une erreur de titrage  $\Delta V_{\text{titrage}}$  de 0,25 mL, supérieure à celle liée à l'utilisation de la verrerie. Dans ce cas, l'incertitude sur la concentration est donc principalement due à la détermination trop approximative du point de fin de titrage.
- le rouge de méthyle :  $V_{\text{eq}}$  est inclus dans [10,00 mL ; 10,05 mL]. Le volume d'une goutte est estimé à 0,05 mL. Le passage de la teinte basique à la teinte acide se fait donc à la goutte près. Le rouge de méthyle est donc adapté à ce titrage.

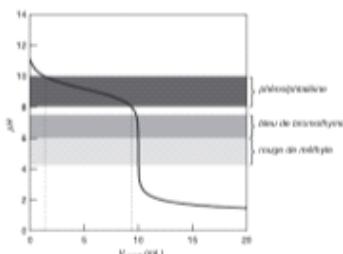


FIGURE 18 – Titrage de 10,0 mL de solution ammoniacale ( $\text{à } 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{à } 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et zones de virage de différents indicateurs colorés acido-basiques.

Si l'on n'a pas accès à la courbe de titrage théorique, le choix d'un indicateur coloré nécessite de savoir quelles sont les espèces présentes en solution à l'équivalence et de faire un rapide calcul pour estimer la valeur du pH à l'équivalence. On choisit ensuite un indicateur coloré dont la zone de virage le contient.

Sur notre exemple, à l'équivalence, toutes les molécules d'ammonium ont été consommées et seuls les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (aq) sont présents en solution. Leur concentration est :

Calcul du pH à l'équivalence

#### Mise en œuvre pratique d'un titrage colorimétrique

Un titrage colorimétrique s'effectue comme suit :

- Effectuer un premier titrage pour estimer grossièrement le volume équivalent (titrage rapide).
- Effectuer un deuxième titrage précis. Pour cela, verser rapidement, en agitant, le réactif titrant jusqu'à un volume inférieur d'environ 2 mL au volume équivalent estimé lors du titrage rapide. Ensuite, ajouter goutte à goutte le réactif titrant en maintenant une agitation douce. Le changement de couleur doit se faire à la goutte près. La fin de titrage correspond à un changement persistant de la coloration de la solution. Pour s'en assurer, on peut dépasser le volume équivalent mesuré de quelques gouttes.

Certaines pratiques expérimentales simples aident à repérer le point de fin de titrage et à estimer le plus précisément possible le volume équivalent :

- préparation de tubes témoins (un tube contenant les espèces chimiques colorées présentes avant l'équivalence, un autre avec celles présentes après l'équivalence).

37

- placer une feuille de papier blanc placée sous le bûcher contenant la solution à titrer pour mieux visualiser le changement de couleur.

#### 5.4.2 Titrage potentiométrique pH-métrique

La potentiométrie est une technique analytique couramment utilisée pour effectuer des titrages. Un potentiomètre (voltmètre) mesure la différence de potentiel entre une électrode indicatrice (ou de travail) et une électrode de référence, plongées dans la solution à étudier. L'étude détaillée de la potentiométrie en général sera étudiée dans le cours d'électrochimie. Dans le cadre de ce cours, nous allons nous concentrer sur la pH-métrie déjà décrite dans la partie 2.6.

#### Mise en œuvre pratique d'un titrage pH-métrique

Du fait de la relation affine entre la différence de potentiel mesurée par le pH-mètre et le pH de la solution, deux solutions témoin à pH différents sont nécessaires pour effectuer l'étalonnage. Leur pH doit être adapté à la gamme de pH étudiée. Par exemple, pour une mesure en milieu acide, on choisit en général des solutions témoin à pH 4 et 7. Au contraire, en milieu basique, on utilise plutôt des solutions témoin à pH 7 et 10.

Une fois l'étalonnage du pH-mètre terminé, procéder comme suit :

- Nettoyer les électrodes avec de l'eau distillée, les éponger délicatement à l'aide de papier absorbant et les plonger dans la solution à analyser.
- Attendre la stabilisation puis relever la valeur du pH de la solution.
- Retirer les électrodes, les rincer et les conserver dans de l'eau distillée. L'électrode de verre doit être gardée dans l'eau pour assurer son bon fonctionnement jusqu'à la prochaine mesure.
- Une fois toutes les mesures effectuées, replacer les électrodes délicatement dans leurs manches en plastique respectifs (remplis d'eau distillée pour l'électrode de verre et d'une solution de KCl saturée pour l'E.C.S.).

#### Détermination graphique du volume équivalent

Plusieurs méthodes sont envisageables pour déterminer le volume équivalent  $V_{eq}$ :

- la méthode des tangentes : une première droite tangente à la courbe est tracée juste après l'équivalence. Puis, une seconde tangente à la courbe, parallèle à la première, est tracée juste avant l'équivalence. La valeur de  $V_{eq}$  est estimée par l'intersection entre la médiatrice d'un segment orthogonal aux deux droites parallèles et la courbe de titrage.
- la méthode de la dérivée : la dérivée de la courbe de dosage est déterminée à l'aide d'un logiciel de traitement des données. La valeur de  $V_{eq}$  est estimée en relevant l'abscisse de l'extrémité de la dérivée. Dans tous les cas, il faut veiller, lors de l'expérience, à recueillir les points au voisinage de l'équivalence afin d'améliorer la précision sur le volume équivalent  $V_{eq}$ .
- la méthode de la dérivée seconde : la dérivée seconde de la courbe de dosage est déterminée par un logiciel, on repère l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses. De même que précédemment, il faut veiller, lors de l'expérience, à recueillir les points au voisinage de l'équivalence afin d'améliorer la précision sur le volume équivalent.

#### Etude de titrages de différentes solutions acido-basiques

Dans cette partie, on va s'intéresser à l'allure des courbes de titrage du façon qualitatif. Vous trouverez si vous le souhaitez les calculs de pH pour chaque plage de volumes (avant équivalence, à l'équivalence et après l'équivalence) dans le Chimie tout-en-un de Dunod.

38

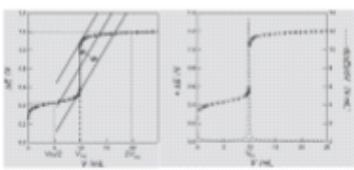


FIGURE 19 – Détermination du volume équivalent sur une courbe de titrage par la méthode des tangentes (à gauche) ou par la méthode de la dérivée première (à droite)

#### Dosage Acide fort/Base forte

On considère le dosage de l'acide chlorhydrique par de la soude. La réaction de titrage s'écrit  $\text{H}_2\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  et  $K' = 10^{14}$

De façon qualitative, on peut considérer les différentes plages de volumes de soude ajoutées pour examiner l'allure de la courbe de dosage :

- A  $V_{\text{OH}^-} = 0$ :  $\text{pH}$  d'un acide fort,  $\text{pH} = -\log(c_0)$
- Avant l'équivalence: la solution dans le bûcher contient de l'eau et des ions oxonium  $\text{H}_2\text{O}^+$  dont la quantité diminue en solution, le  $\text{pH}$  augmente faiblement (on peut montrer que  $\text{pH} = -\log\left(\frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} [\text{OH}^-] V_{\text{base}}}{V_{\text{base}} + V_{\text{acid}}}\right) = -\log\left(\frac{[\text{OH}^-] V_{\text{base}}}{V_{\text{base}} + V_{\text{acid}}}\right)$ ). La valeur du  $\text{pH}$  est faible,  $\text{H}_2\text{O}^+$  étant majoritaire.
- A l'équivalence: la solution ne contient que de l'eau, et  $\text{pH} = 7$ .
- Après l'équivalence: la solution dans le bûcher contient de l'eau et des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ , le  $\text{pH}$  augmente faiblement: (on peut montrer que  $\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} [\text{OH}^-] V_{\text{base}}}{V_{\text{base}} + V_{\text{acid}}}\right)$ ), la valeur du  $\text{pH}$  est élevée,  $\text{HO}^-$  étant majoritaire.

On observe donc une courbe de titrage de cette allure:

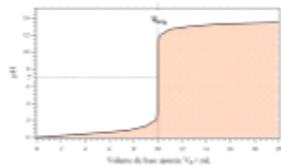


FIGURE 20 – Dosage d'un acide fort par une base forte

#### Dosage Acide faible/Base forte

On s'attend à observer le même type d'allure de courbe (courbe croissante du  $\text{pH}$  en fonction du volume ajouté de base forte mais dont la "hauteur" du sunt de  $\text{pH}$  sera plus faible (car la constante de réaction  $K'$  associée est plus faible que dans le cas d'un dosage d'un acide fort par une base forte)). On observe aussi un "décrochement" caractéristique de l'acide faible au début de la courbe de titrage. (En effet, quand on dissout l'acide dans l'eau, une très faible quantité de sa base conjuguée est formée, selon l'équation  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}^+$ , les premières gouttes de base ajoutées permettent de doser

les quelques ions  $\text{H}_2\text{O}^+$  alors formés d'où l'observation d'un petit sunt de  $\text{pH}$ ). On observe une courbe de titrage avec cette allure:

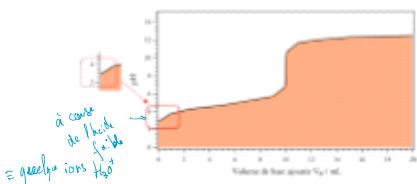
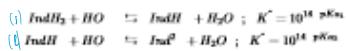


FIGURE 21 – Dosage d'un acide faible par une base forte

**Dosage Base forte ou faible/Acide fort** On retrouve le même type de courbes mais cette fois-ci décroisantes.

**Dosage de polyacides** On considère le dosage d'un diacide diacide  $\text{IndH}_2$  par de la soude. On considère alors les deux équations de dosage suivantes :



Intéressons-nous à observer les courbes de distribution des espèces acido-basiques en présence dans le milieu et à faire le lien avec les zones de virage observées expérimentalement:

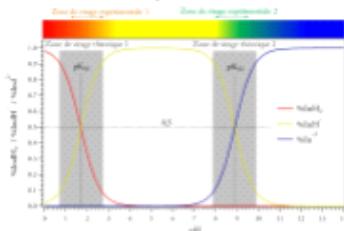


FIGURE 22 – Courbes de distribution en  $\text{IndH}_2^-$ ,  $\text{IndH}^-$  et  $\text{Ind}^{2-}$  avec  $\text{pK}_{\text{a}1} = 1,8$  et  $\text{pK}_{\text{a}2} = 8,9$

Les valeurs de  $\text{pK}_{\text{a}}$  sont "assez éloignées" l'une de l'autre pour observer dans un premier temps le dosage de  $\text{IndH}_2^-$  (avec le changement de couleur associé de rouge vers jaune) puis dans un second temps le dosage de  $\text{IndH}^-$  (avec le changement de couleur associé jaune vers bleu). Maintenant, supposons que les  $\text{pK}_{\text{a}}$  des couples en présence soient "plus proches": on peut le quantifier par la valeur de  $\Delta\text{pK}_{\text{a}}$ . On peut alors simuler les courbes de distributions des 3 espèces acido-basiques.

Differentes situations se présentent :

$$\begin{aligned} & \text{(1) } \text{pK}_{\text{a}1} > 14 - \text{pK}_{\text{a}2} \quad \text{à l'équivalence: } \frac{[\text{IndH}_2^-] V_0}{2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}^-] V_0}{2} \\ & \text{(2) } \text{pK}_{\text{a}1} < 14 - \text{pK}_{\text{a}2} \quad \text{à l'équivalence: } \frac{[\text{IndH}_2^-] V_0}{2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}^-] V_0}{2} \end{aligned}$$

$$\text{cas } \Delta\text{pK}_{\text{a}} < 4 \quad \text{IndH}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}^-(\text{aq}) = \text{Ind}^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

à l'équivalence

$$[\text{IndH}_2^-] V_0 = \frac{[\text{H}_2\text{O}^-] V_0}{2}$$

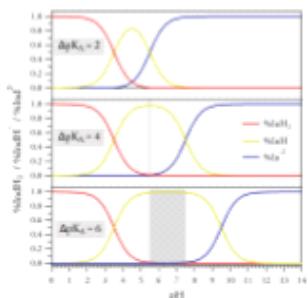


FIGURE 23 – Courbes de distribution des espèces  $\text{IndH}_2$ ,  $\text{IndH}$  et  $\text{Ind}^{2+}$  avec  $\text{p}K_{\text{a}1} = 3,5$  et  $\text{p}K_{\text{a}2} = 5,5$  ou 7,5 ou 9,5 respectivement (soit  $\Delta \text{p}K_{\text{a}} = 2$  ou 4 ou 6) de haut en bas

- Lorsque  $\Delta \text{p}K_{\text{a}} = 2$ , l'espèce jaune  $\text{IndH}^-$  ne prédomine jamais en solution, on ne verra pas sa formation, et on n'observera pas sa couleur jaune lors du titrage. En effet, il s'agit d'un cas où les deux espèces  $\text{IndH}_2$  et  $\text{IndH}^-$  sont dosées simultanément.
- Lorsque  $\Delta \text{p}K_{\text{a}} = 4$ , l'espèce jaune  $\text{IndH}^-$  prédomine sur une courte plage de pH. Les deux dosages sont observés l'un après l'autre (on est à la limite où on peut l'observer). Il s'agit d'un cas où les deux espèces  $\text{IndH}_2$  et  $\text{IndH}^-$  sont dosées successivement.
- Enfin, lorsque  $\Delta \text{p}K_{\text{a}} = 6$ , l'espèce jaune  $\text{IndH}^-$  prédomine sur une plage de pH telle que l'on peut observer sa couleur lors du dosage. Les deux dosages sont observés l'un après l'autre. Il s'agit d'un cas où les deux espèces  $\text{IndH}_2$  et  $\text{IndH}^-$  sont dosées successivement.

On peut alors le vérifier par le calcul: pour que l'un des deux acides séparément, de façon successive, il faut que 99% du  $\text{IndH}_2$  et moins de  $\text{IndH}^-$  nient réagi à la première équivalence. Il reste moins de 1% de  $\text{IndH}_2$  par rapport à  $\text{IndH}^-$  et donc:

$$\frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{IndH}^-]} < 0,01 \text{ or } \frac{[\text{IndH}_2]}{[\text{IndH}^-]} = \frac{[H_2O^+]}{[K_{\text{a}1}]} \text{ donc } \text{pH} > \text{p}K_{\text{a}1} + 2$$

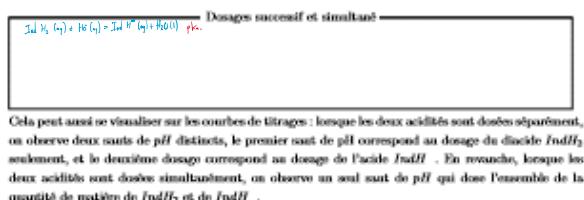
Par ailleurs, pour le couple entre  $\text{IndH}^-$  et  $\text{Ind}^{2+}$ , il faut que moins de 1% de  $\text{IndH}^-$  nait réagi soit:

$$\frac{[\text{Ind}^{2+}]}{[\text{IndH}^-]} < 0,01 \text{ or } \frac{[\text{IndH}^-]}{[\text{Ind}^{2+}]} = \frac{[H_2O^+]}{[K_{\text{a}2}]} \text{ donc } \text{pH} < \text{p}K_{\text{a}2} - 2$$

Donc en réunissant les deux conditions on aboutit à l'inégalité suivante:

$$\text{p}K_{\text{a}2} > \text{pH} + 2 \text{ ou } \text{pH} > \text{p}K_{\text{a}1} + 2 \text{ donc } \text{p}K_{\text{a}2} > \text{p}K_{\text{a}1} + 4 \text{ soit } \text{p}K_{\text{a}2} - \text{p}K_{\text{a}1} = \Delta \text{p}K_{\text{a}} > 4$$

41



Cela peut aussi se visualiser sur les courbes de titrages : lorsque les deux acides sont dosés séparément, on observe deux sujets de pH distincts, le premier sujet de pH correspond au dosage du diacide  $\text{IndH}_2$  seulement, et le deuxième dosage correspond au dosage de l'acide  $\text{IndH}^-$ . En revanche, lorsque les deux acides sont dosés simultanément, on observe un seul sujet de pH qui dose l'ensemble de la quantité de matière de  $\text{IndH}_2$  et de  $\text{IndH}^-$ .

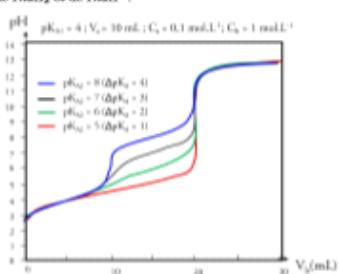


FIGURE 24 – Simulations d'un dosage pH-métrique d'un polyacide avec différentes valeurs de  $\Delta \text{p}K_{\text{a}}$

#### 5.4.3 Titrage conductimétrique

La conductimétrie est une technique d'analyse quantitative, permettant d'accéder aux concentrations des ions en solution. Cette technique est fondée sur la détermination de la conductivité  $\sigma$  (en  $\text{S.m}^{-1}$ ) de la solution, grandeur directement liée à la conductance  $G$  (mesurée en siemens  $\text{S}$  ou  $\Omega^{-1}$ ) (l'inverse de la résistance  $R$ ) de la solution, mesurée avec un appareil appelé conductimètre. En solution électrolytique (qui contient des ions), la conductivité est la grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle les porteurs de charges se déplacent sous l'effet d'une différence de potentiel. La conductivité est égale à la somme des conductivités molaire ioniques limites  $\lambda_i$  pondérées par leurs concentrations comme l'énonce la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{i=0}^n \lambda_i C_i$$

avec  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'ion  $i$  (exprimée en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) et  $C_i$  la concentration de l'ion  $i$  (exprimée en  $\text{mol.m}^{-3}$ ).

Attention :  $\text{Cl}^-$  en  $\text{mol.m}^{-3} = 10^3 \text{ Cl}^-$  en  $\text{mol.L}^{-1}$

La conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  rend compte de la capacité qu'a l'ion  $i$  en particulier à se déplacer lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel.  $\lambda_i$  dépend de la température et du solvant mais varie

42

aussi avec la concentration de l'espèce  $i$ , ce qui rend difficile l'exploitation des résultats. Cependant, en solution diluée, la conductivité molaire ionic est généralement considérée comme peu différente de sa valeur extrapolée à dilution infinie. On note ainsi  $\lambda_i^*$  la conductivité molaire ionic à dilution infinie de l'ion  $i$ .

Loi de Kohlrausch

Remarques :

- On retiendra que  $\lambda_{H_2O^{+}}^* > \lambda_{HO^{-}}^* > \lambda_{\text{autres ions}}^*$
- On n'oubliera pas de noter et de considérer tous les ions présents dans la solution et/ou ajoutés au cours du dosage en particulier les ions spectateurs (contre-ions généralement) (exemple : dosage de l'acide nitrique (acide fort) par la soude : on écrit la réaction de dosage comme suit :  $\text{OH}^{-} + \text{H}_3\text{O}^{+} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  mais la soude étant une solution  $\text{NaOH}(s)$  dissoute et l'acide nitrique étant  $\text{HNO}_3$ , on peut écrire la réaction de la forme  $\text{Na}^{+}\text{HO}^{-} + \text{H}_3\text{O}^{+}\text{NO}_3^{-} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^{+} + \text{NO}_3^{-}$ . Les ions  $\text{Na}^{+}$  et  $\text{NO}_3^{-}$  participent à la conductivité de la solution.

#### 5.4.4 Montage expérimental et principe de fonctionnement de la mesure

La mesure de conductivité est réalisée à l'aide d'un conductimètre (un ohmètre) relié à une cellule de conductivité (ou conductimétrique) plongeant dans la solution d'analyte (voir figure 25).

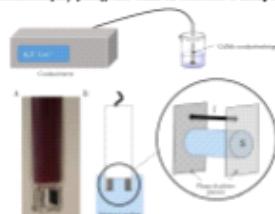


FIGURE 25 – Montage expérimental pour une mesure conductimétrique (haut) et image (A) et schéma explicatif (B) d'une cellule conductimétrique (bas).

Cette cellule est constituée de deux plaques de platine plaqué (platine recouvert de noir de platine sous forme de particules de platine finement divisées pour augmenter la surface active des plaques) de surface S d'environ  $1 \text{ cm}^2$  en regard l'une de l'autre et distantes d'une longueur l (environ 1 cm (voir figure 25)). Un conductimètre est un ohmmètre modifié qui détermine la résistance R du volume de solution contenue entre les deux plaques. Pour cela, il impose une différence de potentiel U entre les plaques. Cette tension imposée est alternative (d'une fréquence de quelques centaines de Hz) pour éviter la polarisation des plaques. Elle doit, par ailleurs, être faible pour ne pas électrolyser les espèces contenues dans la solution.

43

La conductivité est reliée à la conductance par les paramètres géométriques définissant le volume de solution contenu entre les plaques :

$$\sigma = \frac{l}{S} G$$

Il est possible a priori de connaître de manière absolue la conversion entre conductance et conductivité via le rapport  $\frac{l}{S}$ . Cependant, la surface exacte des plaques est difficile à évaluer puisque le noir de platine ne constitue pas un dépôt homogène. De plus la valeur de S peut varier suite à une altération de l'état de surface des plaques (rayure, adsorption de molécules). On relâche donc  $\sigma$  à G par une constante K appellée constante de cellule (exprimée en  $\text{m}^{-1}$ ) et dont on peut déterminer expérimentalement la valeur (utile dans certaines expériences) :

$$\sigma = KG$$

Cependant, dans le cas d'un titrage conductimétrique, on s'intéresse aux ruptures de pentes de la conductivité, donc mesurer la valeur expérimentale de K n'est pas nécessaire!

#### 5.4.5 Mise en oeuvre d'un titrage conductimétrique

Allure de la courbe de dosage

Ou dose un volume  $V_0 = 10,00 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration  $C_0$  inconnue par de la soude commerciale de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On souhaite préliminarily l'allure des courbes de conductimétrie obtenues lors du titrage.

Équation de dosage :  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (on se souvient que les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  interviennent également).

On peut alors évaluer de façon qualitative la variation des quantités de matière en chacun des ions au cours du titrage.

Prévision des variations de la conductivité au cours du dosage

Ou s'attend donc à ce que la courbe de dosage conductimétrique ait l'allure suivante :

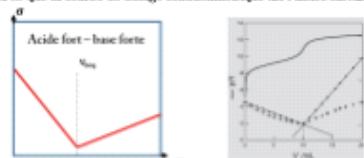


FIGURE 26 – Allure de la courbe de dosage conductimétrique attendue (à gauche) et courbes de titrages obtenus expérimentalement (à droite) (en trait plein, courbe de dosage pH-métrique, en +, tracé de la conductivité  $\sigma$ , en points, tracé de la conductivité corrigée  $\sigma'$  et des asymptotes associées à chaque segment)

44

On observe que le saut de pH en pH-métrie a lieu au même volume que l'intersection des asymptotes, qui correspond au volume équivalent. Cependant, le saut de pH étant relativement peu marqué, l'incertitude sur la détermination du volume équivalent est élevée en exploitant seulement le dosage pH-métrique. Le tirage conductimétrique mené en parallèle ici permet de limiter les incertitudes.

#### Détermination du volume équivalent

On observe que tracer directement la conductivité  $\sigma$  en fonction du volume ne nous permet pas d'obtenir des segments de droites. Cette "déformation" est due à la dilution : en effet, au cours du titrage, on ajoute un volume de titrant très négligeable par rapport au volume initialement introduit  $V_0$ . Dès lors, il convient de calculer une autre grandeur, la conductivité corrigée  $\sigma'$ , qui permet de s'épargner de ces effets de dilution.

$$\sigma' = \sigma \frac{V + V_0}{V_0}$$

Pour déterminer le volume équivalent graphiquement, il suffit de tracer les asymptotes de chacun des segments de droites de la conductance corrigée  $\sigma'$  et de repérer le volume équivalent à leur intersection (ici  $V_{eq} = 10,0 \text{ mL}$ ). On remarque que, contrairement à un dosage pH-métrique (ou potentiométrique plus généralement), il n'est pas utile de reculer les points au niveau de l'équivalence ! On pourra tracer les asymptotes en ayant des points loin de l'équivalence et repérer le volume équivalent à l'intersection.

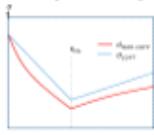


FIGURE 27 – Effet de la dilution sur les courbes de conductivité

#### 5.4.6 Dosage spectrophotométrique

Les méthodes spectroscopiques recourent de manière générale les interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière. Le domaine ultraviolet (UV) s'étend de 10 à 400 nm, cependant les appareils courants ne permettent des mesures qu'à partir de 190 – 200 nm. Ainsi la spectroscopie d'absorption UV-Visible fait généralement appel à des longueurs d'onde variant entre 200 et 800 nm. Un dosage spectrophotométrique est un dosage par étalonnage : à partir du tracé d'une droite d'étalonnage à partir de différentes solutions étalons préparées dont on connaît précisément les concentrations, on peut déduire la concentration à partir d'une unique mesure de l'absorbance d'une solution de concentration inconnue.

##### Principe de base

Lorsqu'une substance吸erce une radiation, elle吸tenuie effectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident pour certaines longueurs d'onde. L'absorbance peut être évaluée grâce à la transmittance ( $T\tau$ ) ou à l'absorbance ( $A$ ). La transmittance est la fraction du rayonnement incident qui est transmise par l'échantillon, on peut écrire :  $T\tau = \frac{\Phi_1}{\Phi_0}$  avec  $\Phi_0$  le flux lumineux incident et  $\Phi_1$  le flux après traversée de la substance absorbante.

L'absorbance A s'écrit comme :

45



On peut alors, grâc   un spectrophotomètre, tracer un spectre d'absorption de la molécule en balayant différentes longueurs d'ondes incidentes et mesurant l'intensité en sortie de la solution (capté par un photodteur).

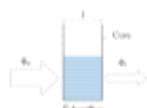


FIGURE 28 – Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité  $\Phi_0$ . Un faisceau d'intensité  $\Phi_1$  en émerge.

**Spectre d'absorption UV-visible** Le graphique donnant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde  $A = f(\lambda)$  est appellé spectre d'absorption. A titre d'exemple, on peut observer figure 29 le spectre d'absorption du bleu de bromothymol.

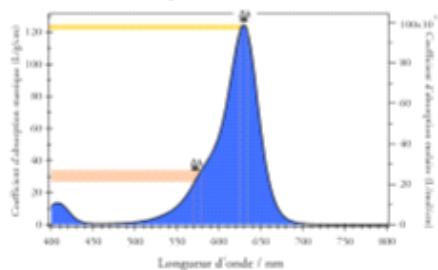


FIGURE 29 – Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité  $\Phi_0$ . Un faisceau d'intensité  $\Phi_1$  en émerge.

##### Loi de Beer-Lambert

On utilise la spectroscopie d'absorption UV-visible en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. Cette loi est une relation empirique établie en 1913 permettant de relier l'absorption du rayonnement aux propriétés des milieux qu'il traverse :

Loi de Beer-Lambert

46

où  $A(\lambda)$  est l'absorbance (sans unité),  $l$  la longueur de substance traversée (souvent 1cm),  $C$  la concentration en espèce qui吸光 (en mol.L<sup>-1</sup>, et  $\epsilon(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). C'est une grandeur qui dépend de l'espèce chimique considérée, de la longueur d'onde d'analyse, du solvant et de la température.

La loi de Beer-Lambert est additive donc si plusieurs espèces chimiques  $i$  de concentration  $C_i$  possédant des coefficients d'absorption molaire  $\epsilon_i$  qui absorbent à la longueur d'onde  $\lambda$  considérée sont présentes dans la solution, on a :

$$A(\lambda) = \sum_{i=0}^n \epsilon_i(\lambda) i C_i$$

La loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des solutions diluées. En pratique, on travaillera avec des solutions assez diluées pour que l'absorbance ne dépasse pas 2 autrement on observe la saturation du spectrophotomètre. On choisit la longueur d'onde de travail telle que l'absorption du composé soit maximale; on se place au maximum d'absorption ( $\lambda_{\text{max}} = \lambda_{\text{max}}$ ) car le faisceau à la sortie du monochromateur n'est pas rigoureusement monochromatique. La bande passante correspond à la largeur  $\Delta\lambda$  de faisceau autour de la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  et vaut par exemple 1 nm pour les spectrophotomètres de puissance utilisés en cours. Plus l'appareil est bon marché, plus la bande passante est large. C'est pourquoi, quelle que soit la qualité de l'appareil, on travaille toujours, quand c'est possible, sur un sommet et non sur un flanc de bande car, pour une même bande passante  $\Delta\lambda$  autour d'une valeur de  $\lambda_{\text{max}}$ , les variations d'absorbances  $\Delta A$  sont plus faibles (voir figure 29).

#### Dosage par étalonnage

Pour effectuer un dosage par étalonnage, on réalise une droite d'étalonnage à la longueur d'onde du maximum d'absorption  $A(\lambda_{\text{max}}) = f(C)$  à partir de solutions de différentes concentrations de l'espèce X que l'on souhaite doser. Connaissons la valeur de l'absorbance  $A(\text{échantillon})$  à cette même longueur d'onde de notre échantillon, il est possible de déterminer la concentration de l'espèce d'intérêt X dans celui-ci (voir figure 30). On verra à ce qu' $A(\text{échantillon})$  appartienne au domaine de linéarité.



FIGURE 30 – Principe d'un dosage par étalonnage par spectroscopie UV-visible.