

**MOUGENOT Teddy**  
**CAPES Physique-Chimie 1<sup>ère</sup> année**  
**IUFM Aix-Marseille**  
**@ : [tedlechauve@hotmail.com](mailto:tedlechauve@hotmail.com)**

**MONTAGES de Chimie du CAPES**  
**Programme de session 2007**

## PLAN

- 1 Expériences illustrant les propriétés chimiques des alcools
- 2 Expériences sur le spectrophotométrie. Applications.
- 3 Expériences illustrant les propriétés chimiques des acides carboxyliques et de leurs dérivés.
- 4 Expériences portant sur les diagrammes potentiel-pH.
- 5 Expériences portant sur les réactions d'addition et de substitution en chimie organique.
- 6 Expériences portant sur les réactions d'estérification, d'hydrolyse et sur la saponification des esters.
- 7 Expériences utilisant les techniques de séparation, de purification et de caractérisation courantes en chimie.
- 8 Expériences portant sur la caractérisation d'ions en solution aqueuse et sur leur dosage.
- 9 Expériences illustrant la notion d'équilibre chimique en solution aqueuse.
- 10 Expériences illustrant la notion de vitesse de réaction et permettant la mesure de sa valeur.  
L'aspect énergétique pourra être abordé.
- 11 Expériences illustrant la notion de cacatyleur
- 12 Expériences portant sur la détermination de valeurs de grandeurs thermo caractéristiques de réactions chimiques.
- 13 Expériences illustrant la notion de "force" pour les couples acido-basiques en solution aqueuse.
- 14 Expériences illustrant les propriétés acido-basiques des solutions aqueuses contenant un polyacide, un mélange de bases, une polybase ou un mélange de bases.
- 15 Expériences illustrant les notions de solubilités d'un solide en présence d'un solvant. Influence de différents facteurs sur la précipitation et sur la dissolution de précipités.
- 16 Expériences illustrant la notion d'électrode. Utilisation d'électrodes à des fins analytiques.
- 17 Expériences illustrant la notion de potentiel et de potentiel standard pour un couple redox.
- 18 Expériences sur l'électrolyse en solution aqueuse.
- 19 Expériences portant sur les courbes intensité-potentiel ; applications.
- 20 Expériences illustrant l'influence de différents facteurs sur les valeurs des potentiels des couples redox en solution aqueuse.
- 21 Expériences portant sur les piles électrochimiques et les accumulateurs.
- 22 Expériences illustrant les propriétés d'un même élément à différents degrés d'oxydation.
- 23 Expériences utilisant les solutions "tampon".
- 24 Expériences portant sur la notion d'indicateurs colorés.
- 25 Expériences mettant en jeu des gaz et illustrant leurs propriétés physiques et chimiques.
- 26 Expériences mettant en oeuvre diverses méthodes de dosage.
- 27 Expériences portant sur le dosage de composés intervenant dans des produits d'usage courant (produits ménagers, pharmaceutiques, alimentaires, ...)
- 28 Expériences sur la conductivité des électrolytes et ses applications.

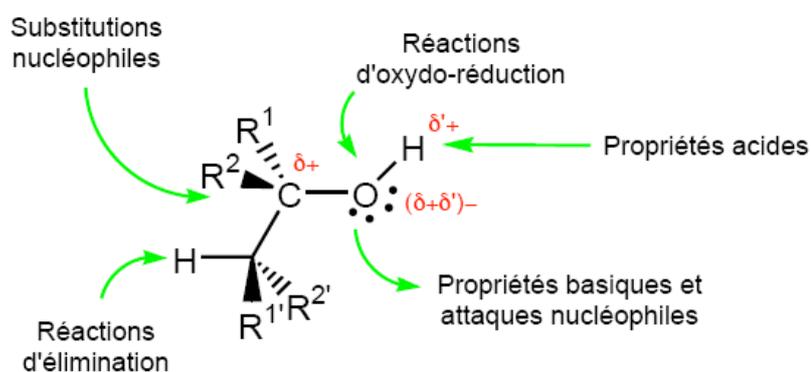
Introduction

La fonction alcool se présente sous la forme chimique R-OH. En nomenclature on lui donne le nom de l'alcane R suivi de la terminaison ol si la fonction est prioritaire sinon on le nomme hydroxy.

Il en existe 3 classes :

- \_ Alcool primaire de formule R-CH<sub>2</sub>-OH
- \_ Alcool secondaire de formule R - CH OH - R'
- \_ Alcool tertiaire de formule R -  $\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}}\text{OH} - \text{R}''$

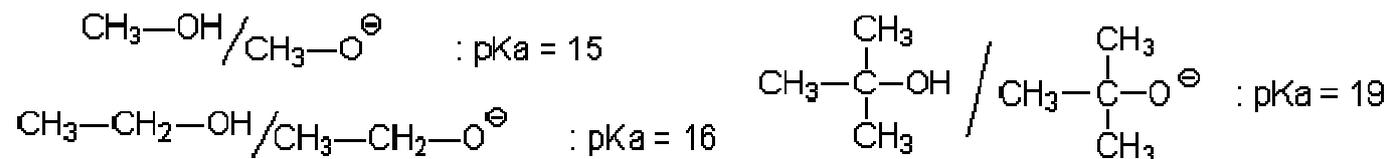
Selon la classe de l'alcool la fonction hydroxyle n'a pas exactement la même réactivité. On étudie pour cela la polarité de la fonction :



Rupture de la liaison O-H : substitution de l'atome d'hydrogène fonctionnel

1. Caractère acide des alcools

Les alcools ne manifestent aucune propriété acide dans l'eau. Dans ce solvant, l'ionisation de la liaison OH d'un alcool comme le méthanol est extrêmement faible :



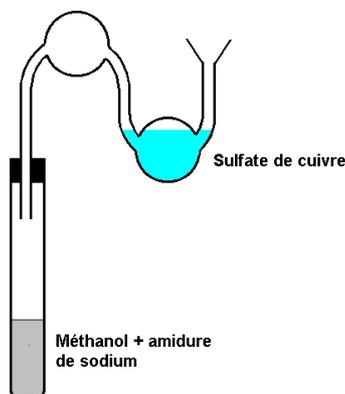
Plusieurs méthodes sont mises en œuvre pour déprotoner quantitativement les alcools.

La première consiste à déplacer l'équilibre de dissociation de l'alcool en utilisant une base plus forte que l'alcoolate : NaH et NaNH<sub>2</sub> sont des réactifs intéressants car les acides conjugués des bases sont gazeux et donc facilement éliminés du milieu réactionnel.

Protocole

Dans un tube à essai surmonté d'un tube à boules contenant une solution très diluée de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) bleue claire introduire 3mL d'éthanol absolu et une pointe de spatule d'amidure de sodium. L'ammoniac dégagé (NH<sub>3</sub>) forme un complexe bleu intense avec le cuivre (II). **L'alcoolate formé dans le tube rosit** à la phénophtaléine (solution basique).

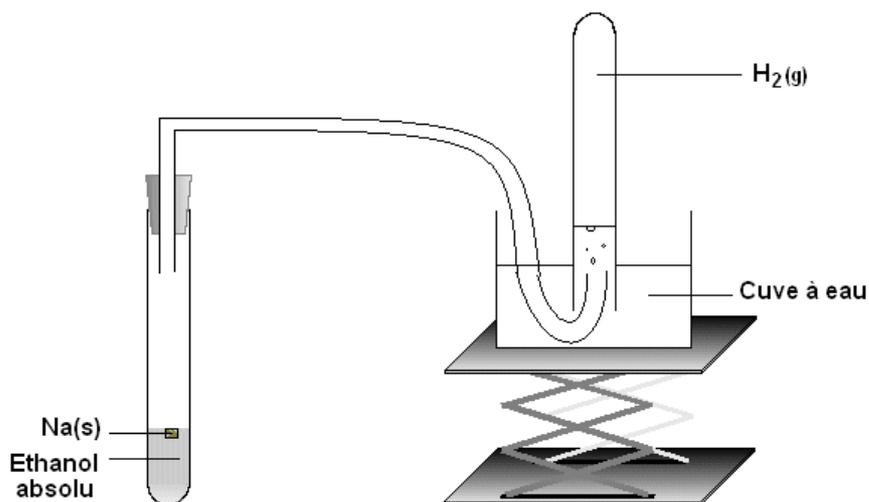




Les alcools sont faiblement acides : leur base conjuguée est déstabilisée par l'effet inductif donneur du groupement méthyle adjacent

### Protocole2

Sur une feuille de papier filtre en utilisant une pince et un couteau sec, découper un petit morceau de sodium solide, l'essuyer pour enlever les traces d'huile de paraffine (son conservateur). Introduire le sodium dans un tube à essai contenant de l'éthanol absolu. Boucher le tube. Recueillir le dihydrogène formé sur cuve à eau et le caractériser (petite allumette). L'alcool, peu dissociant, donne un alcoolate sous forme de paire d'ions :



Couple	$\text{H}_2/\text{H}^-$	$\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$
$\text{p}K_a$	35	38

Un moyen très simple et très efficace pour déprotoner les alcools consiste à déplacer l'équilibre en utilisant comme réaction couplante, la réduction de l'ion  $\text{H}^+$  par un métal alcalin.

**ATTENTION MANIP DANGEREUSE NE PAS PRENDRE 1KG DE SODIUM !!!!**(Il faut mettre tout le matériel dans l'éthanol (voire isopropanol si la quantité de sodium solide est trop importante, vérifier la présence d'extincteur). Ne pas non plus allumer le dihydrogène directement à la sortie du tube pour entendre la détonation caractéristique à cause de des vapeurs d'alcool, elles seront retenues dans l'eau de la cuve.



Avec les alcools primaires, les plus faciles à déprotoner, on utilise le sodium :

$E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,7 \text{ V}$ . Avec les alcools tertiaires comme le tertibutanol qui sont moins réactifs on utilise le potassium.

### Propriétés basiques

L'atome d'oxygène des alcools manifeste des propriétés basiques. Les alcools peuvent être protonés en présence d'un acide fort comme l'acide sulfurique.

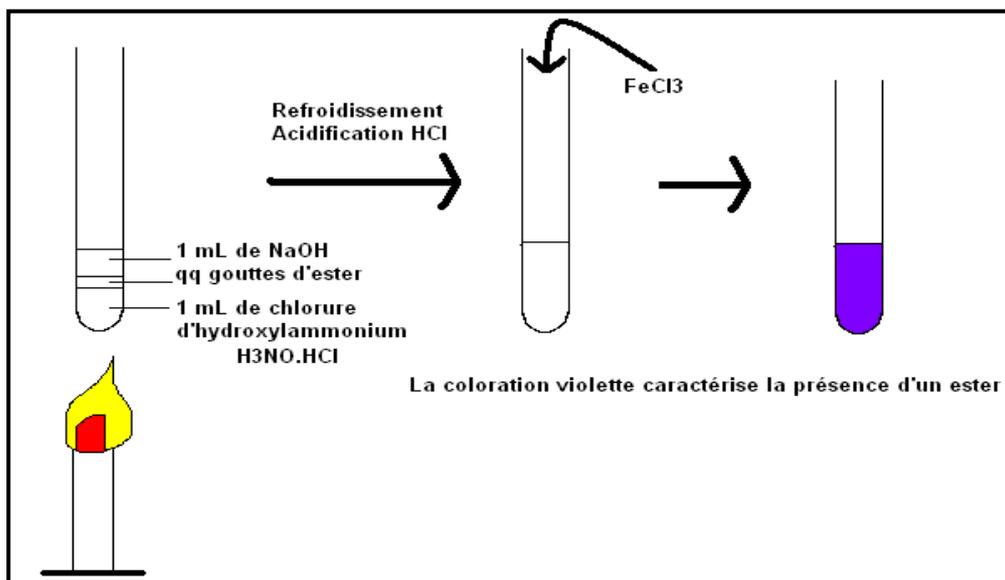
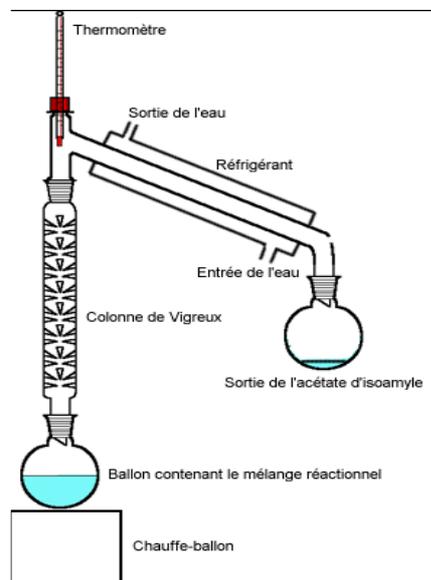
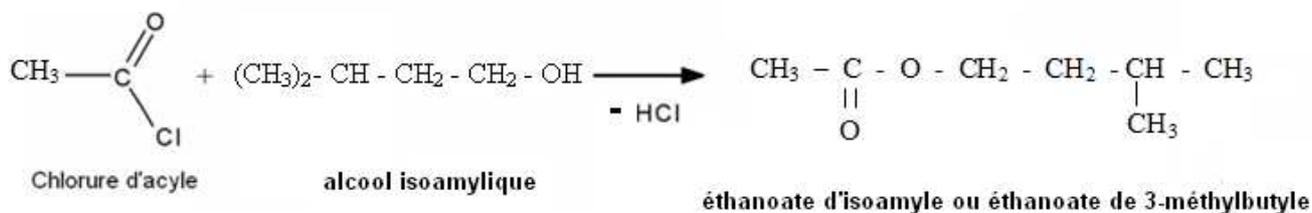
Alcool	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$
$pK_a$	-2,2	-2,4	-3,8

Ces réactions sont surtout importantes lorsqu'elles précèdent le départ d'eau en tant que nucléofuge.

## 2. Caractère nucléophile des alcools

### Estérification avec l'alcool amylique et un chlorure d'acide

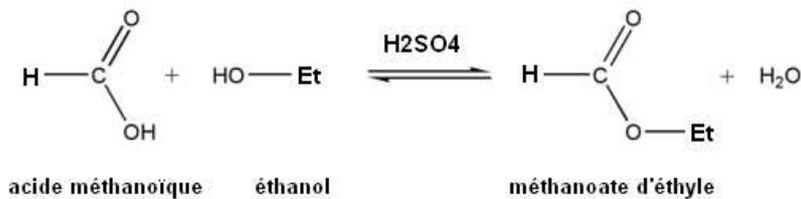
On fait réagir le chlorure d'acide à froid sur l'alcool isoamylique et on obtient la réaction suivante :



L'ester obtenu par distillation (142°C) a un goût caractéristique de **banane** et peut être caractérisé par le **test hydroxyamique**.

La réaction est assez lente, équilibrée et athermique. Les alcools primaires et secondaires réagissent assez bien : respectivement 67 % et 60% de rendement. Les alcools tertiaires donnent un rendement voisin de 5%.

## Estérification avec l'éthanol et un acide carboxylique



On distille également l'ester à  $T=54^\circ\text{C}$  on obtiens le formate d'éthyle (ou méthanoate d'éthyle) qui a un goût caractéristique de **rhum** en ajoutant 20mL d'acide formique (ou méthanoïque), 30mL d'éthanol et 1mL d'acide sulfurique.

$$\text{La quantité d'acide est : } n_{ac} = \frac{m_{ac}}{M_{ac}} = \frac{\rho_{ac} * V_{ac}}{M_{ac}} = \frac{1,22 * 20}{46} \quad \boxed{n_{ac} = 0,530 \text{ mol}}$$

$$\text{La quantité d'alcool est : } n_{al} = \frac{m_{al}}{M_{al}} = \frac{\rho_{al} * V_{al}}{M_{al}} = \frac{0,79 * 30}{46} \quad \boxed{n_{al} = 0,515 \text{ mol}}$$

### Tableau d'avancement

Equation	Acide	+ alcool	= Ester	+ H <sub>2</sub> O(l)
Etat initial	0,530mol	0,515mol	0	0
Etat interm.	0,530 - x	0,515 - x	x	x
Etat final	0,530 - x <sub>f</sub>	0,515 - x <sub>f</sub>	x <sub>f</sub>	x <sub>f</sub>

### Rendement de la réaction.

Ici le réactif limitant est l'alcool.

La masse d'ester attendue est celle qui correspond à une la transformation totale, c'est à dire ici à la disparition totale de l'alcool.

Masse d'ester attendue :  $m_{\text{ester}}^{\text{attendue}} = n_{\text{ester}} * M_{\text{ester}} = x_{\text{max}} * M_{\text{ester}}$

$$m_{\text{ester}}^{\text{attendue}} = 0,515 * 74 \quad \boxed{m_{\text{ester}}^{\text{attendue}} = 38,11 \text{ g}}$$

d'où le rendement qui serait le taux d'avancement maximal s'il n'y avait pas de perte lors de la manipulation :

$$\eta = \frac{m_{\text{ester}}^{\text{formée}}}{m_{\text{ester}}^{\text{attendue}}} * 100 = \frac{31,65}{38,11} * 100 \quad \boxed{\eta = 83\%}$$

On obtient un rendement de **83%** ce qui est un bon rendement pour une estérification catalysée. Pour tester sa pureté on prend l'indice de réfraction de l'ester :

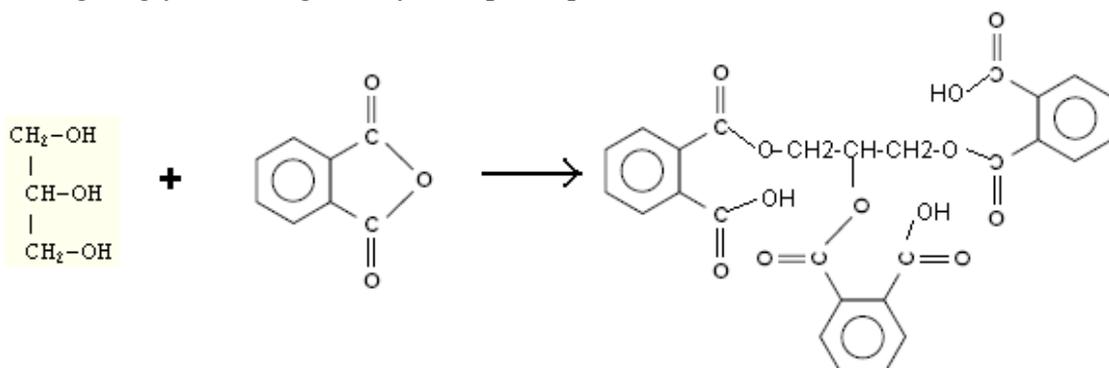
$$n_{\text{exp}} = 1,3587$$

$$n_{\text{th}} = 1,3590$$

Il y a un bon ratio de pureté. On remarque que la température d'ébullition de l'ester est beaucoup plus basse que ses réactifs. Cela est dû à la **perte de liaisons hydrogènes** stabilisantes dans les réactifs de départ.

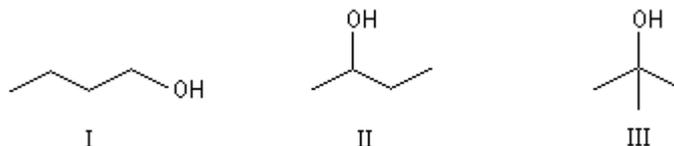
### On peut également faire d'autres réactions notamment des polyestérifications

Pour obtenir de la résine thermodurcissable glyptal (ou résine glycérophtalique → peintures) il suffit de porter à  $250^\circ\text{C}$  un mélange de 2g de glycérol et 3g d'anhydride phtalique.

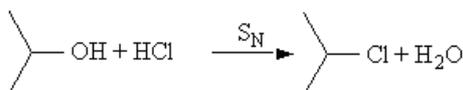


## Rupture de la liaison C-O : substitution du groupement OH : caractère électrophile du C fonctionnel

Pour observer ce caractère on utilise le test de Lucas pour les 3 isomères du butanol :



Une solution de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique (réactif de Lucas), réagit sur les alcools avec formation d'un dérivé chloré (halogénure d'alkyle) insoluble dans l'eau d'où apparition d'opalescence dépendant de la réactivité du groupement OH. La réaction sur un alcool secondaire est :



### Méthode

Préparation du réactif de Lucas:

Dissoudre 14g de  $\text{ZnCl}_2$  dans 10mL de HCl conc. à 37 % en refroidissant.

Dans un tube à essai, introduire successivement: 1ml d'alcool primaire, secondaire, tertiaire et ajouter à chacun d'eux 10 ml de réactif de Lucas. Boucher et agiter énergiquement pendant 30 secondes à 1 minute.

### Observation essentielle

- pour les alcools tertiaires, la réaction est rapide et se traduit par l'apparition immédiate d'une opalescence;
- pour les alcools secondaires, la même réaction ne se produit qu'après 10 minutes environ;
- pour les alcools primaires, elle est nulle ou très lente.

### Difficultés

L'alcool tertiaire à tendance à cristalliser.

### Sécurité

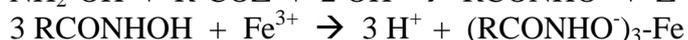
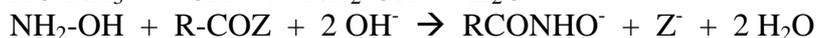
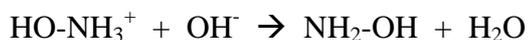
Gants et lunettes de protection. Récupération des solvants dans les récipients prévus.

### Remarques

La réaction ne peut être appliquée:

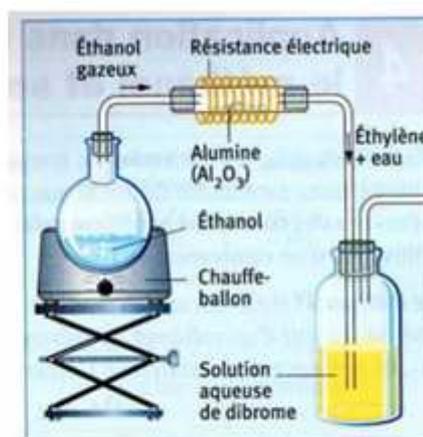
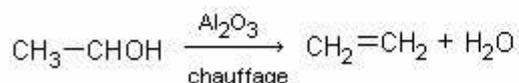
- aux alcools insolubles dans l'eau (longue chaîne carbonée);
- à certains alcools primaires très réactifs qui donnent une réaction faussement positive (ex: alcool allylique).

## Réactions de préparation



## Déshydratation de l'éthanol

### 1. En phase gazeuse catalyse hétérogène



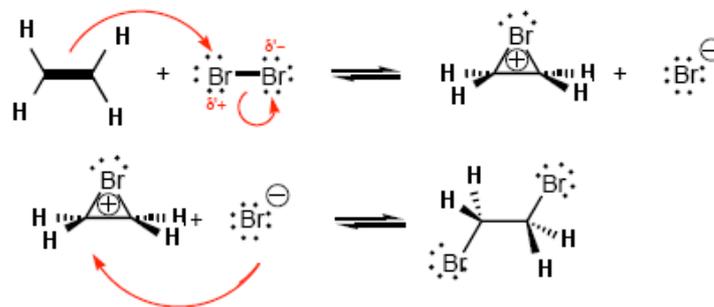
Doc. 21. Le montage expérimental pour la déshydratation d'un alcool.

On réalise le montage donné pour observer la déshydratation d'un alcool.

**NB :** Il faut faire attention avec le dibrome c'est un composant toxique donc il faut en utiliser le moins possible. Et ne pas oublier de faire un témoin pour l'expérience.

On notera que la déshydratation est **intramoléculaire** pour vérifier la présence de dégagement de l'éthylène gazeux on met du dibrome dans la fiole de garde ainsi si un alcène est bien présent **l'eau de brome se décolore**.

Il se forme un intermédiaire ponté appelé **bromonium**.

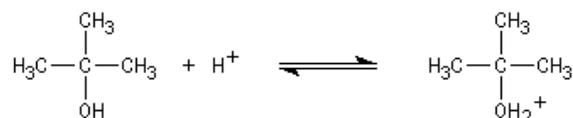


Ainsi à la fin de la réaction 1 molécule de Br<sub>2</sub> a disparue donc plus il y a d'alcènes, plus le dibrome disparaît et la couleur jaune de la solution également. Il y a rupture de la double liaison. Il s'agit d'une trans addition.

## 2. En phase liquide catalyse homogène

Pour cela on cherche à observer la déshydratation d'un alcool tertiaire en milieu acide. Comme précédemment on observera la présence d'un alcène par **le test à l'eau de Brome**. Prenons l'exemple du 2-méthylpropan-2-ol :

En milieu acide l'alcool est protoné.



La déshydratation conduit à la formation d'un carbocation. Cette étape monomoléculaire est l'étape cinétiquement déterminante de la transformation.



La réaction s'accompagne de la formation d'une petite quantité de composés éthyléniques car le carbocation formé peut aussi évoluer par élimination E1.

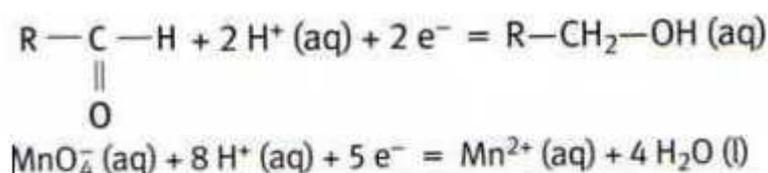


## . Oxydation des alcools

### 1. Par le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) en présence de H<sup>+</sup> concentré

Si l'oxydant (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) est en défaut pour les alcools primaires :

Demi équations redox :

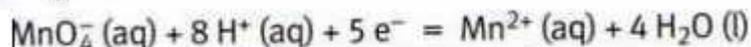
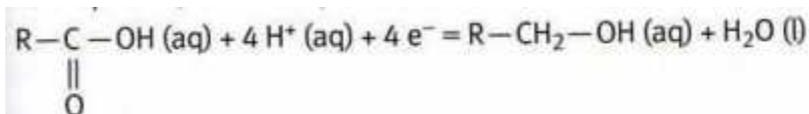


L'équation bilan donne :

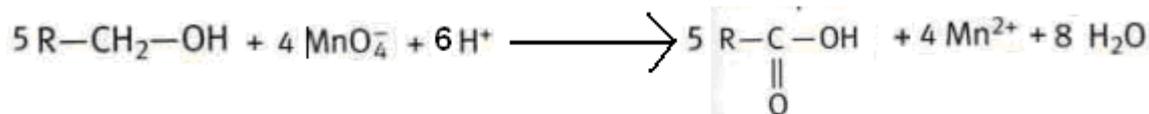


Si l'oxydant ( $\text{MnO}_4^-$ ) est en excès pour les alcools primaires :

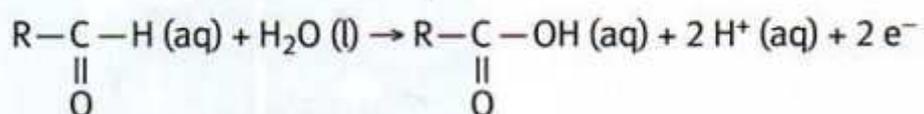
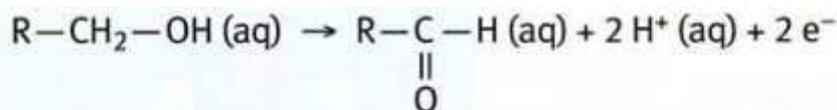
Demi équations redox :



L'équation bilan donne :

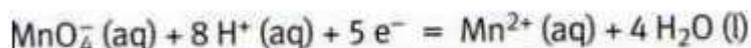
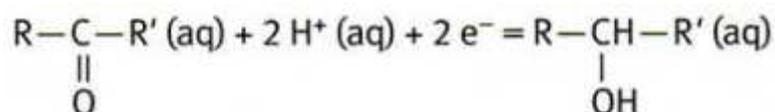


Ainsi on ne s'arrête pas à l'aldéhyde mais on va jusqu'à l'acide carboxylique. En effet il se passe deux réactions successives :

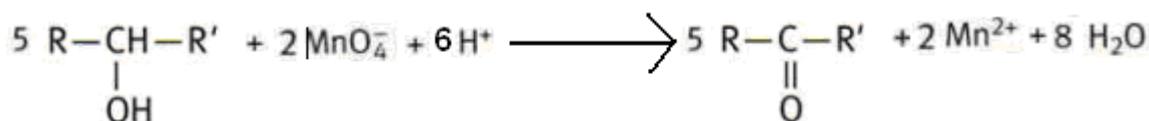


Réaction avec ( $\text{MnO}_4^-$ ) pour les alcools secondaires :

Demi équations redox :



L'équation bilan donne

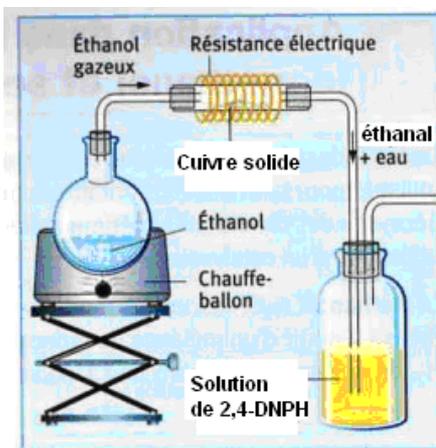


Réaction avec ( $\text{MnO}_4^-$ ) pour les alcools tertiaires :

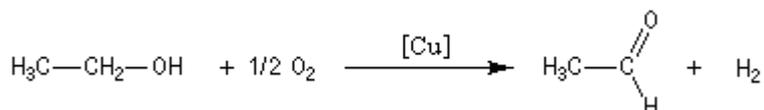
**Il n'y a pas de réaction d'oxydation ménagée avec le permanganate sur les alcools tertiaires**, on obtient plutôt le produit de déshydratation.

## 2. Par le dioxygène de l'air ( $\text{O}_2$ ) catalysée par le cuivre

On réalise le montage suivant : **la déshydrogénation du méthanol**

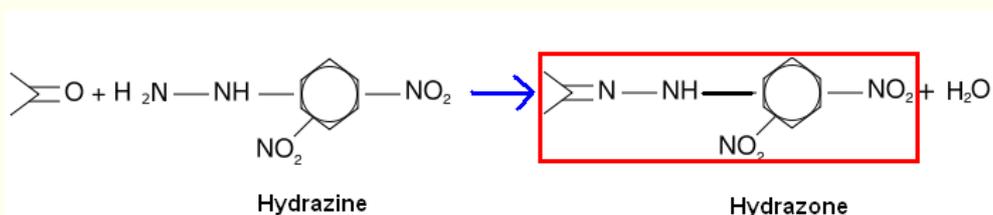


L'oxydation de l'éthanol avec le cuivre comme catalyseur conduit à l'éthanal.



Pour observer la fonction carbonyle formé on utilise la **2,4 DNPH** :

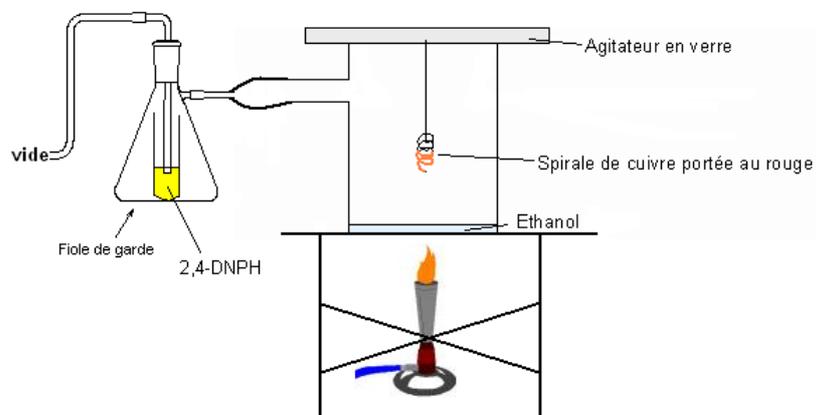
La **2,4-dinitrophénylhydrazine** (ou **2,4-DNPH**) est utilisée comme test caractéristique des aldéhydes et des cétones. Elle est synthétisée par substitution nucléophile aromatique de l'hydrazine sur le 1-chloro (ou 1-bromo) 2,4-dinitrobenzène.



La préparation d'une solution de réactif peut être obtenue ainsi : on dilue doucement 3 g de DNPH dans 15 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 98 %, 20 ml d'eau et 70 ml d'éthanol. Il faut prévoir de refroidir pour éviter tout échauffement.

On mélange le composé organique à tester avec de la 2,4-DNPH. Si un précipité jaune-orangé de **2,4-dinitrophénylhydrazone** apparaît, le test est positif et le composé organique est soit un aldéhyde, soit une cétone.

Pour observer cette réaction on peut aussi faire **l'expérience de la lampe sans flamme** :

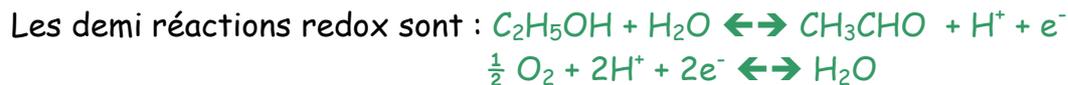


Expérience : Placer un volume  $V = 15\text{mL}$  d'éthanol dans une fiole à vide. Placer le tout sur une plaque chauffante. Amener la sortie de la fiole à un flacon laveur relié à une trompe à vide. On place une solution de 2,4-DNPH dans un tube placé dans le flacon laveur.

Lorsque des vapeurs d'éthanol apparaissent, suspendre le tortillon de cuivre incandescent dans les vapeurs d'alcool : le fil reste incandescent. Faire alors le vide et observer le flacon laveur.

En phase gazeuse et en présence de cuivre (catalyseur), le dioxygène oxyde, suivant une réaction très exothermique, un alcool primaire en aldéhyde et acide carboxylique (et un alcool secondaire en cétone).

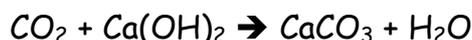
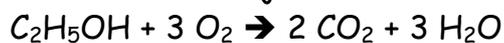
La solution de 2,4-DNPH donne un précipité jaune orangé de 2,4-dinitrophénylhydrazone : le condensat contient donc un composé carbonylé (en l'occurrence de l'éthanal).



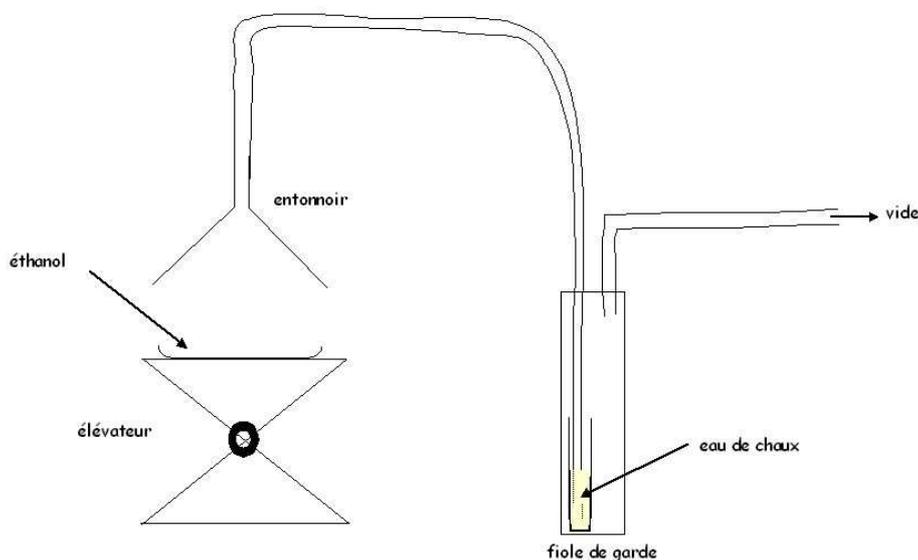
### 3. Oxydation vive

On réalise la réaction d'oxydation de l'éthanol absolu. Pour cela on verse dans une coupelle quelques mL de solution alcoolique, on place au-dessus un entonnoir en verre servant à récupérer les vapeurs issus de la réaction. On place ensuite une fiole de garde, avec de l'eau de chaux, servant à caractériser le gaz formé, le tout relié au vide. Le montage figure ci-dessous.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



On voit donc que dans la fiole de garde l'eau de chaux se trouble : il y a formation de carbonate de calcium.

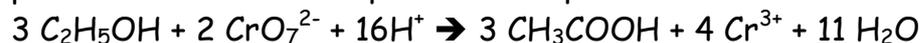


## . Conclusion

Si certaines réactions sont caractéristiques d'un groupement fonctionnel, elles ne lui sont pas spécifiques, d'autres fonctions organiques peuvent donner les mêmes caractéristiques analytiques. Il est donc indispensable de réaliser un test complémentaire.

Les différentes classes d'alcool ne donnent pas forcément des résultats parfaitement identiques, ces différences sont exploitées pour affiner les tests.

Une des utilisations des propriétés chimiques des alcools est l'alcootest. Dans l'embout des alcootests, se trouve des cristaux de dichromate de potassium, de couleur jaune. En cas d'insufflation de vapeurs d'éthanol, il y a formation d'acide acétique et d'ions chromiques : les cristaux deviennent plus ou moins verts. L'équation chimique est :



La couleur verte provient des ions  $\text{Cr}^{3+}$ .

Outre sa consommation dans les boissons alcoolisées (quelques 11L d'éthanol pur par habitant et par an en France), l'éthanol sert de carburant mélangé à l'essence : il s'agit du bioéthanol.

Le bioéthanol est un biocarburant destiné aux moteurs à essence. Les végétaux contenant du saccharose (betterave, canne à sucre...) ou de l'amidon (blé, maïs...) peuvent être transformés pour donner du bioéthanol, obtenu par fermentation du sucre extrait de la plante sucrière ou par distillation de l'amidon du froment ou du maïs. Il peut être mélangé à l'essence en des proportions allant de 5 à 85 %. Au-delà de 20 % des adaptations aux moteurs de voitures sont nécessaires. Par rapport à la filière "huile" permettant de produire de l'huile végétale brute et du biodiesel, la filière "sucre" est de loin la plus développée dans le monde, principalement au Brésil, où le bioéthanol de canne à sucre couvre 22 % des besoins nationaux en carburant.

## Introduction

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

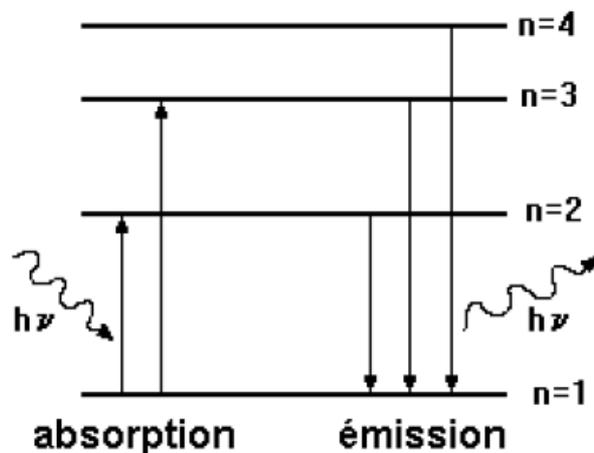
La manipulation suivante a pour but de faire comprendre différents spectres d'absorption et les règles s'y rapportant. On déterminera en outre la concentration en cuivre d'une solution inconnue.

La physique quantique a montré que les électrons d'un atome occupent des niveaux énergétiques non pas continus, mais discrets, dont la différence correspond à un quantum précis d'énergie :

$$\Delta E = E_n - E_{n-1} = h\nu \quad \text{avec } h = \text{cste de Planck} = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

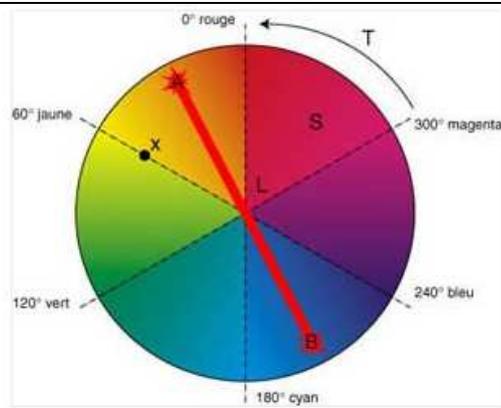
Tout apport d'énergie est susceptible d'être absorbé par un des électrons de l'atome et de lui permettre de sauter à un niveau énergétique plus élevé (orbitale d'énergie plus élevée). Dans cette opération, l'électron n'absorbe que la quantité juste nécessaire (quantum) pour passer à son nouvel état, dit excité. On parle alors du phénomène d'**absorption**.

L'électron ne reste que très peu de temps dans son état excité, et redescend à un niveau énergétique inférieur en réémettant les quanta déterminés. On parle alors du phénomène d'**émission**.

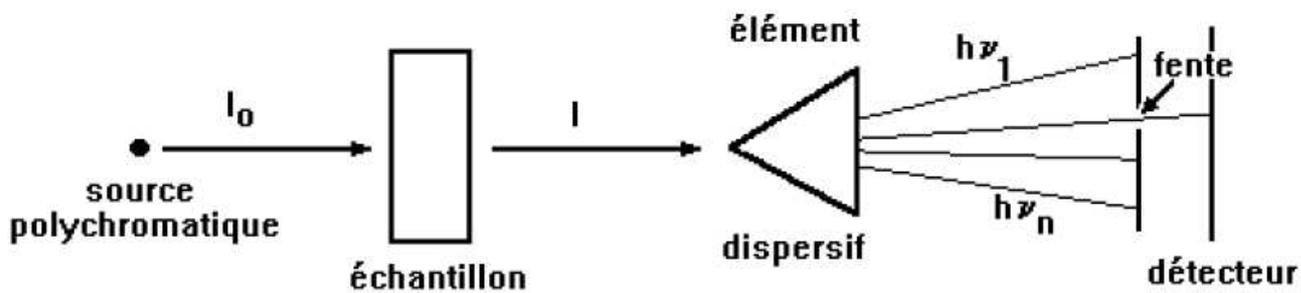


Si la lumière qui frappe l'atome est une lumière polychromatique couvrant de nombreuses longueurs d'onde (c'est le cas de la lumière blanche visible qui couvre le "petit" domaine de longueur d'onde allant de ~340 nm (ultraviolet) à ~760 nm (infrarouge)), on peut établir le spectre d'absorption d'une substance : en effet, toute substance absorbe dans des longueurs d'onde bien précises, et le spectre obtenu, loin d'être continu comme pour la lumière blanche, comporte des bandes noires caractéristiques, signes d'une transition électronique particulière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité  $I_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité  $I$  du faisceau initial; le domaine de longueurs d'onde absorbées préférentiellement s'appelle la couleur complémentaire.



Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité  $I_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité  $I$  du faisceau initial; le domaine de longueurs d'onde absorbées préférentiellement s'appelle la couleur complémentaire.



Par exemple, une solution qui nous apparaît bleue sous-entend qu'elle absorbe principalement dans le jaune ( $\lambda \sim 614 \text{ nm}$ ).

On définit l'absorbance  $A$  d'une solution comme :

$$A = \log I_0/I$$

On parle aussi de transmission  $T = I/I_0$ , et donc,  $A = \log I_0/I = -\log T$

### Loi de Lambert-Beer

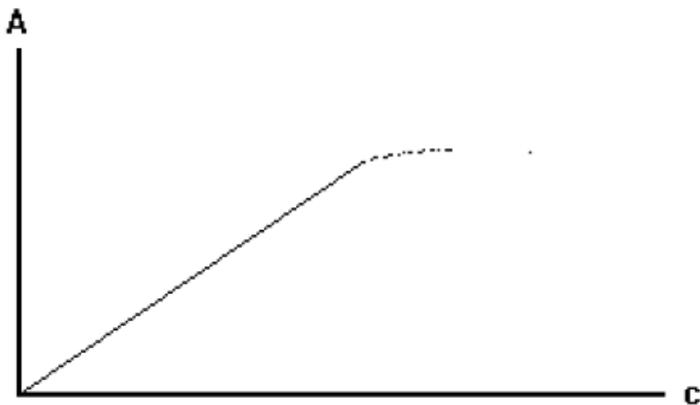
Pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée,

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda * l * c \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \epsilon_\lambda = \text{coefficient d'extinction du chromophore } (\epsilon = f(\lambda)) \\ l = \text{longueur de l'échantillon en cm} \\ c = \text{concentration molaire de la solution} \end{array}$$

### Remarques :

- La loi de Lambert-Beer est additive (mais pas la transmittance) : si la solution contient différentes substances qui absorbent dans une longueur d'onde donnée, l'absorbance totale pour cette longueur d'onde est la somme des absorbances de chaque substance.

- La loi de Lambert-Beer a des limites.  $A = f(c)$  n'est linéaire que dans un intervalle de concentrations réduit :



En effet,  $\varepsilon = \varepsilon_0 * n/(n+2)^2$  avec  $n = f(c)$ .

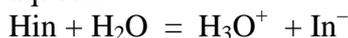
Donc  $\varepsilon$  varie avec la concentration; en pratique,  $n$ , et donc  $\varepsilon$ , est constant si les concentrations ne dépassent pas  $10^{-2}$  M.

## Spectres d'absorption

### 1.Exemple de spectres : détermination du pKa du BBT

Le bleu de bromothymol est un composé organique qui existe sous deux formes :

- sa forme acide HIn est jaune en milieu aqueux
- sa base conjuguée  $In^-$  est bleue en milieu aqueux



Le couple  $HIn / In^-$  est caractérisé par sa constante d'équilibre  $K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$

On déterminera dans une solution aqueuse de pH connu, la valeur du rapport  $\frac{[In^-]}{[HIn]}$  ; ce rapport sera mesuré par spectrophotométrie d'absorption, on en déduira le pKa.

#### I – PRINCIPE DE LA DETERMINATION DU RAPPORT $\frac{[In^-]}{[HIn]}$

La détermination du rapport se fait à partir des valeurs des absorbances des trois solutions suivantes, pour une longueur d'onde donnée.

Solution 1	Solution 2	Solution 3
<p><b>BBT à pH connu (7,2)</b> <b>Solution verte</b></p> <p>Les deux formes colorées présentes le sont à des concentrations molaires du même ordre de grandeur.</p> <p><math>[HIn]_1 + [In^-]_1 = C</math> <b>Absorbance <math>A_1</math></b></p>	<p><b>BBT à pH = 1</b> <b>solution jaune</b></p> <p><math>[In^-] \ll [HIn]</math></p> <p>Forme majoritaire : HIn</p> <p><math>[HIn]_2 \approx C</math> <b>Absorbance <math>A_2</math></b></p>	<p><b>BBT à pH = 14</b> <b>solution verte</b></p> <p><math>[HIn] \ll [In^-]</math></p> <p>Forme majoritaire <math>In^-</math></p> <p><math>[In^-]_3 \approx C</math> <b>Absorbance <math>A_3</math></b></p>

#### II – PROTOCOLE OPÉRATOIRE

La solution mère de bleu de bromothymol est à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .

La solution tampon de pH = 7,2 est obtenue en mélangeant 50 mL d'une solution d'hydrogénophosphate de sodium ( $2Na^+ + HPO_4^{2-}$ ) à  $4 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  avec 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . On a alors pH = pKa du couple  $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ .

On prépare 100 mL de chacune des solutions.

<b>Solution <math>S_1</math></b>	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec le milieu tampon $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ , introduire 5 mL de la solution mère de BBT. Compléter avec la solution tampon, homogénéiser. On obtient une solution verte $S_1$ dont le pH est de 7,2.
<b>Solution <math>S_2</math></b>	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec de l'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , introduire 5 mL de la solution mère de BBT. Compléter avec la solution d'acide

	chlorhydrique et homogénéiser. On obtient la solution jaune S <sub>2</sub> dont le pH ≈ 1.
<b>Solution S<sub>3</sub></b>	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec une solution de soude à 1 mol.L <sup>-1</sup> , introduire 5 mL de la solution mère de BBT. Compléter avec de la soude et homogénéiser. On obtient la solution bleue dont le pH ≈ 14.

Pour chacune des trois solutions, on trace le spectre d'absorption  $A = f(\lambda)$  à l'aide du spectrophotomètre. On superpose les trois spectres: les résultats obtenus se trouvent sur la page suivante.

*Remarque:* Le blanc réactif est fait en prenant pour S<sub>1</sub> la solution tampon pH = 7,2 ; en prenant pour S<sub>2</sub>, l'acide chlorhydrique

0,1 mol.L<sup>-1</sup>; en prenant pour S<sub>3</sub>, la soude 1 mol.L<sup>-1</sup>.

### III – EXPLOITATION DES GRAPHES OBTENUS POUR LE CALCUL DU pK<sub>a</sub> DU BBT

Nous choisissons deux longueurs d'onde  $\lambda$  et  $\lambda'$  de part et d'autre du point I et nous appliquerons la loi de Lambert-Beer à chacune des trois solutions.

• Pour  $\lambda$ :  $A_1 = \epsilon_{\text{HIn}} l [\text{HIn}]_1 + \epsilon_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]_1$        $A_2 = \epsilon_{\text{HIn}} l [\text{HIn}]_2$        $A_3 = \epsilon_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]_3$

d'où  $A_1 = \frac{A_2}{C} [\text{HIn}]_1 + \frac{A_3}{C} [\text{In}^-]_1$

$A_1 = \frac{A_2}{C} [\text{HIn}]_1 + \frac{A_3}{C} (C - [\text{HIn}]_1)$

$A_1 = [\text{HIn}]_1 \left( \frac{A_2}{C} - \frac{A_3}{C} \right) + A_3$  d'où  $\frac{[\text{HIn}]_1}{C} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}$

• Pour  $\lambda'$ :  $A'_1 = \epsilon_{\text{HIn}} l [\text{HIn}]_1 + \epsilon_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]_1$        $A'_2 = \epsilon_{\text{HIn}} l [\text{HIn}]_2$        $A'_3 = \epsilon_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]_3$

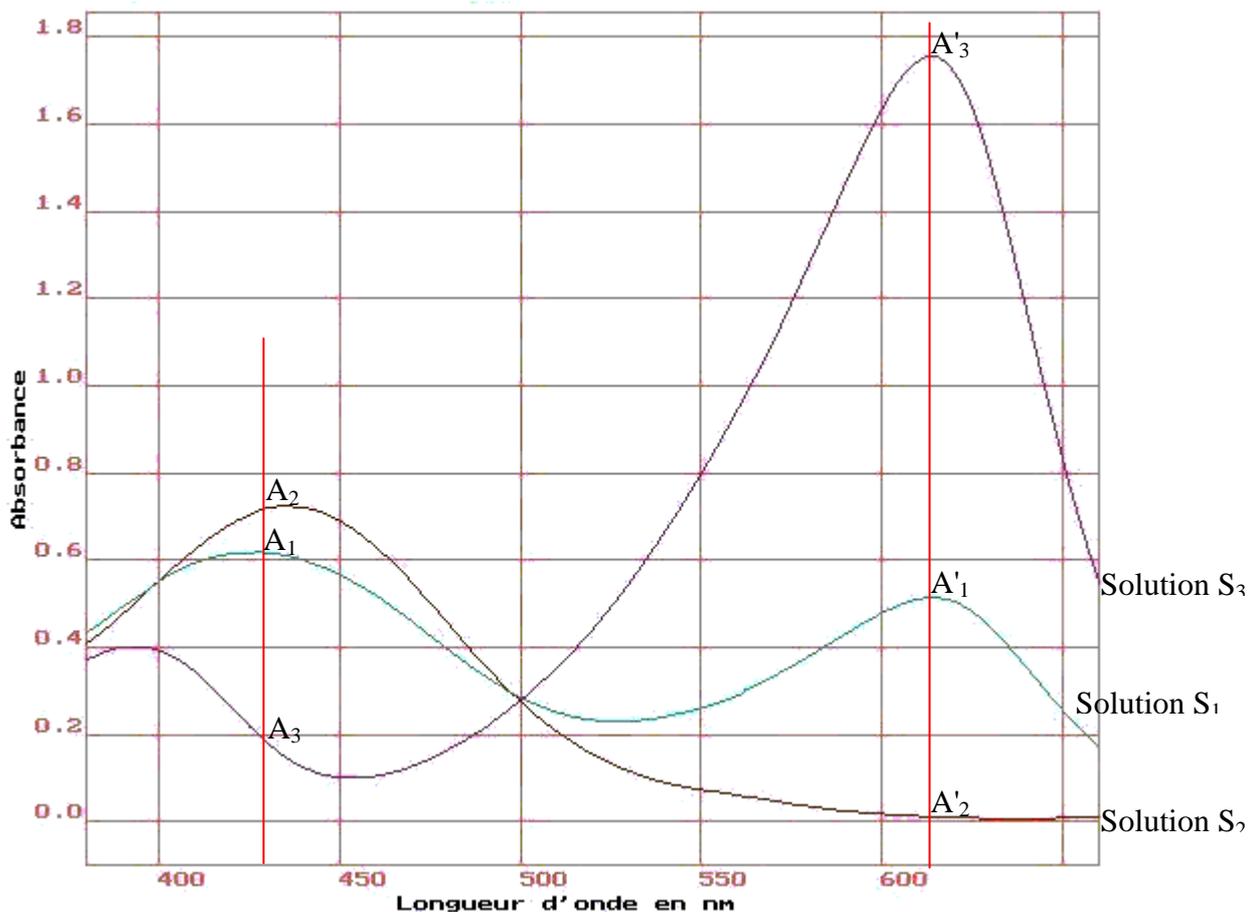
d'où  $A'_1 = \frac{A'_2}{C} [\text{HIn}]_1 + \frac{A'_3}{C} [\text{In}^-]_1$

$A'_1 = \frac{A'_2}{C} (C - [\text{In}^-]_1) + \frac{A'_3}{C} [\text{In}^-]_1$

$A'_1 = [\text{In}^-]_1 \left( \frac{A'_3}{C} - \frac{A'_2}{C} \right) + A'_2$  d'où  $\frac{[\text{In}^-]_1}{C} = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_3 - A'_2}$

donc  $\frac{[\text{In}^-]_1}{[\text{HIn}]_1} = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_3 - A'_2} \times \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3}$

Or  $\text{pH}_1 = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{In}^-]_1}{[\text{HIn}]_1}$  donc  $\text{pK}_a = \text{pH}_1 - \lg \frac{[\text{In}^-]_1}{[\text{HIn}]_1}$  donc  $\text{pK}_a = \text{pH}_1 - \lg \left( \frac{A'_1 - A'_2}{A'_3 - A'_2} \times \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3} \right)$



### Application numérique de la formule trouvée ci-dessus:

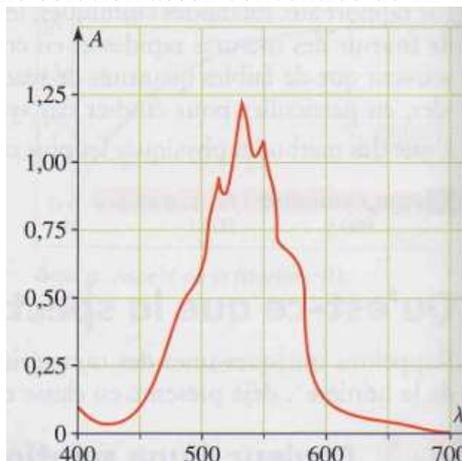
$$pK_a = pH_1 - \log \left( \frac{3,5 - 0,65}{10,1 - 0,65} \times \frac{4,7 - 1,6}{4,1 - 1,6} \right) = 7,2 - 0,4 = 6,8$$

Le pKa du bleu de bromothymol est bien de 6,8.

## 2.Etablissement de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer Lambert a été établit à partir d'une échelle de teintes étalon en mesurant leur absorbance relative suivi du tracé du graphe de celles-ci en fonction de leurs concentrations en espèces colorées. Dans cette manipulation, le but est le même avec des échantillons de permanganate de potassium a des concentrations faibles.

On fait tout d'abord le spectre d'une solution assez concentrée de  $KMnO_4$ , on obtient le graphe suivant :

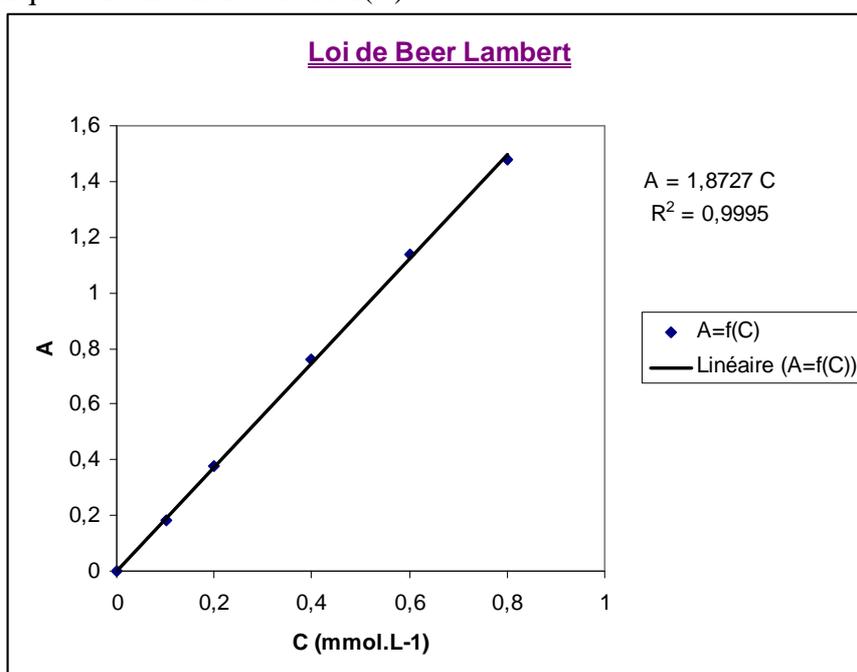


On remarque une absorption maximale à 540nm. On fera donc nos mesures à cette longueur d'onde car c'est à cette valeur que l'incertitude de mesure d'absorbance est la plus faible...

On cherche donc à l'aide d'un spectrophotomètre cadencé à 540nm les différentes absorbances en fonction des concentrations suivantes on prend le point 0 avec de l'eau distillée donc comme la solution n'est pas colorée  $A=0$ :

[MnO4-] (mmol.L-1)	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
A	0	0,18	0,38	0,76	1,14	1,48

On obtiens le graphique suivant en tracent  $A=f(C)$  :



On obtient ainsi une jolie droite dont nous avons établi la fonction de régression linéaire correspondante, nous trouvons :

$$A = k \cdot C \text{ avec } k = 1.8727$$

En changeant l'épaisseur de la cuve (ici on la multiplie par 2) et en recommençant la même expérience on trouve une droite d'équation :

$$A = 2k \cdot C \text{ avec } k = 1.8727$$

On en déduit facilement que A dépend de l'épaisseur de la cuve et d'une autre constante appelée **coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$**  qui dépend de la nature des espèces dissoutes et de la longueur d'onde utilisée.

Ainsi :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

C est la concentration de l'espèce dissoute et l l'épaisseur de la cuve en cm. Le coefficient d'absorption molaire s'exprime en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Ici  $\epsilon = 1.8727 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  car l'épaisseur de la cuve est de 1 cm.

## . Applications

### 1. Dosages

#### ...DOSAGE DU CUIVRE II PAR L'EDTA OU DE L'EDTA PAR UNE SOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE...

**Le dosage complexométrique peut être suivi par spectrophotométrie**

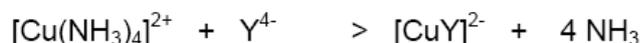
Il ne s'agit pas d'un dosage avec gamme d'étalonnage, mais d'une méthode destructive.

**Dosage spectrophotométrique de l'EDTA par des ions  $Cu^{2+}$**

La solution de sulfate de cuivre (II) est à  $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

La solution d'EDTA est à environ  $0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

A pH = 10 (tampon ammoniacal), l'ion  $Cu^{2+}$  est d'abord complexé en  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  bleu foncé de constante de formation  $K_1 = 1,6 \times 10^{13}$  puis en  $[CuY]^{2-}$  de constante  $K_2 = 6,3 \times 10^{18}$  lorsqu'on ajoute l'EDTA selon la réaction mole à mole



Les mesures d'absorbance sont faites à 745 nm. A cette longueur d'onde le complexe  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  n'absorbe pas, alors que  $[CuY]^{2-}$  bleu turquoise, présente un maximum d'absorption à 725 nm.

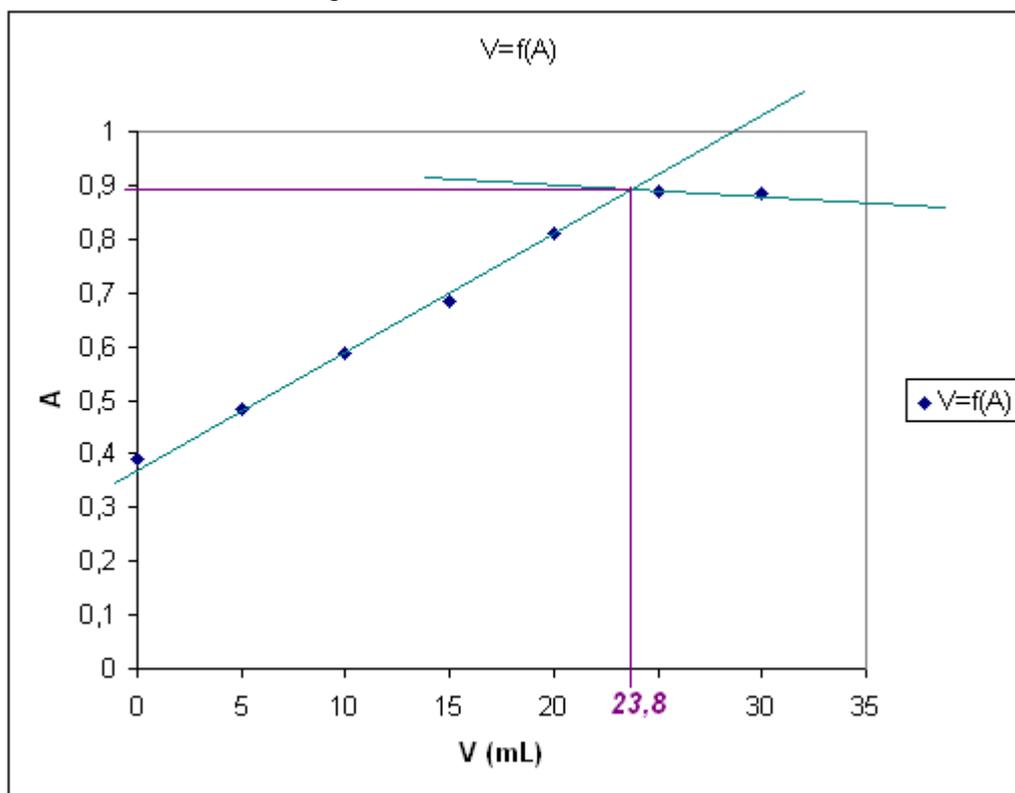
#### Mode opératoire

- Préparer 7 fioles jaugées de 50 mL numérotées de 0 à 6
- Dans chaque fiole, introduire 10 mL de solution de sulfate de cuivre (II) et 5 mL de solution tampon ammoniacal pH = 10
- Verser le volume de solution d'EDTA à doser selon les indications du tableau
- Compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée
- Remplir les cuves. Respecter les précautions usuelles
- Faire les mesures d'absorbance à 745 nm. Le zéro est réglé sur une cuve témoin d'eau déminéralisée

On obtient les résultats suivants :

solution n°	0	1	2	3	4	5	6
V $Cu^{2+}$ en mL	10	10	10	10	10	10	10
V tampon ammoniacal	5	5	5	5	5	5	5
V EDTA en mL	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance A	0,392	0,485	0,588	0,683	0,809	0,889	0,886

On peut donc tracer la courbe de dosage suivant :



On obtient un maximum d'absorbance à 23,8 mL d'EDTA ce maximum correspond à la concentration maximale en complexe d'EDTA-Cuivre(II) régit par la réaction de dosage énoncé plus haut. Ceci s'explique encore par la loi de Beer-Lambert voire introduction.

A l'équivalence on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 n(\text{Cu}^{2+}) &= n(\text{EDTA}) \\
 n(\text{Cu}^{2+}) &= C(\text{EDTA}) \times V_{\text{éq}} \\
 C(\text{EDTA}) &= n(\text{Cu}^{2+}) / V_{\text{éq}} \\
 C(\text{EDTA}) &= [\text{Cu}^{2+}] \cdot V_{\text{Cu}^{2+}} / V_{\text{éq}} \\
 C(\text{EDTA}) &= 0.1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} / 23.8 \cdot 10^{-3} \\
 \mathbf{C(\text{EDTA})} &= \mathbf{4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}
 \end{aligned}$$

On est proche de l'estimation des 0.05M. Ainsi la méthode spectrophotométrique est une bonne méthode de titrage.

### ...DOSAGE DES IONS FER III DU VIN...

Pour cette manipulation se référer [au montage n°27](#).

### ...DOSAGE DU BLEU DE METHYLENE DANS UN COLLYRE...

#### **Objectifs**

➤ Doser par étalonnage à l'aide d'un spectrophotomètre le bleu de méthylène contenu dans une solution pharmaceutique.

#### **Présentation de la démarche**

La solution pharmaceutique étudiée est ici le collyre bleu LAITER®, il contient de l'hydroxyde de méthylthioninium. Le bleu de méthylène est le chlorure de méthylthioninium. Les spectres d'absorption des solutions de collyre bleu LAITER® et de bleu de méthylène sont identiques.

La manipulation consiste à :

- tracer la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance A en fonction de la concentration massique c en bleu de méthylène ;

- mesurer l'absorbance de cette solution, déduire de la courbe d'étalonnage la concentration massique correspondante. Cette concentration massique équivaut à celle d'un collyre qui contiendrait du bleu de méthylène, il devient alors possible de déterminer la concentration massique en hydroxyde de méthylthioninium.

## Protocole

### Matériel et produits

2 burettes graduées de 25 mL  
6 tubes à essai et porte-tubes  
Spectrophotomètre et cuves

Solution de bleu de méthylène de concentration massique  $5,00 \text{ mg.L}^{-1}$  obtenue par dilution d'une solution mère à  $1,00 \text{ g.L}^{-1}$  (les concentrations doivent être précises)

Collyre contenant de l'hydroxyde de méthylthioninium<sup>1</sup>

### Protocole

À partir d'une solution mère de bleu de méthylène de concentration massique  $c_0 = 5,00 \text{ mg.L}^{-1}$ , réaliser une échelle de teintes constituée par 10,0 mL de chaque solution fille suivante :

Numéro de la solution	1	2	3	4	5	6
Concentration massique ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$5,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

Réaliser les dilutions dans des tubes à essais à l'aide de burettes pour prélever les volumes d'eau et de solution mère.

A l'aide du spectrophotomètre, mesurer l'absorbance  $A$  des solutions préparées.

Régler préalablement le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda = 660 \text{ nm}$  et régler le « zéro » avec une cuve contenant de l'eau distillée.

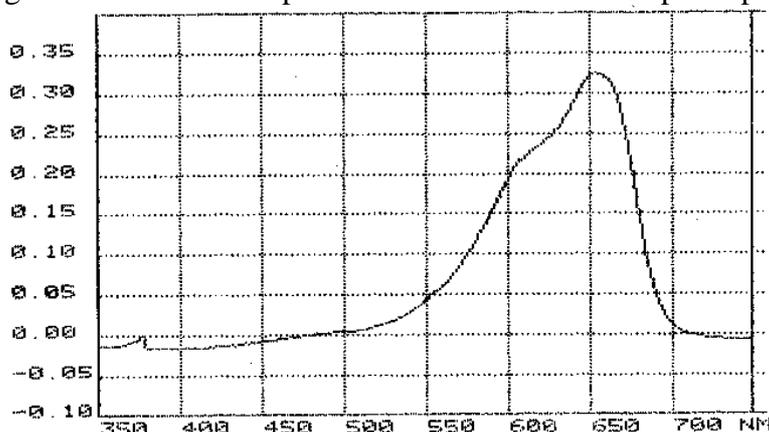
Le collyre a été dilué 100 fois, mesurer l'absorbance de la solution diluée ainsi préparée.

Remarque :

- Compte-tenu du coût du collyre il est proposé aux élèves la solution déjà diluée qui, comme le collyre, est conservée au frais et dans un flacon brun, à l'abri de la lumière.
- Il est alors possible de demander aux élèves comment procéder pour réaliser cette dilution sachant que, par exemple, 200 mL de solution ont été préparés à partir du collyre.

## Exemples de questions (exploitation de la manipulation)

1. À partir du spectre de la solution mère de bleu de méthylène de concentration massique  $c_0 = 2,50 \text{ mg.L}^{-1}$ , ci-dessous, justifier la valeur de la longueur d'onde choisie pour réaliser les mesures au spectrophotomètre.



<sup>1</sup> Dans le collyre bleu LAITER® étudié la concentration massique de l'hydroxyde de méthylthioninium est de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ .

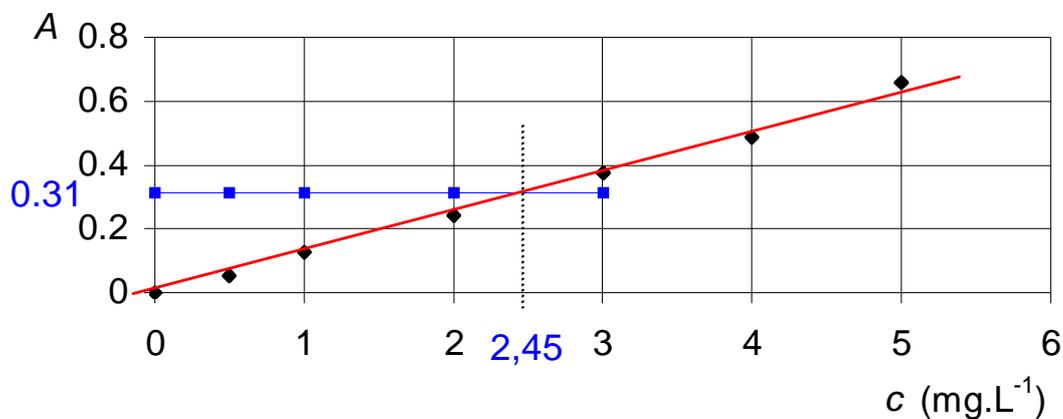
Le pic d'absorption du bleu de méthylène se situe à 660 nm

- De la courbe d'étalonnage déduire la concentration massique d'un collyre qui contiendrait du bleu de méthylène
- Le bleu de méthylène utilisé pour réaliser la solution mère a pour formule  $C_{14}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , c'est un sel trihydraté de masse molaire moléculaire  $373,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sachant que la masse molaire moléculaire de l'hydroxyde de méthylthioninium est  $301,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , en déduire la concentration massique en hydroxyde de méthylthioninium du collyre étudié. Comparer à l'indication portée sur l'emballage.

## Éléments de réponse

Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène :

Numéro de la solution	1	2	3	4	5	6	solution de collyre
Concentration massique ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$5,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	/
Absorbance	0,053	0,128	0,243	0,374	0,488	0,659	0,314



L'absorbance mesurée pour la solution pharmaceutique diluée vaut 0.314 ; ce qui, sur la courbe d'étalonnage de la solution de bleu de méthylène, situe sa concentration massique à  $2,45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La solution commerciale a donc pour concentration massique en bleu de méthylène :  
 $2,45 \times 100 = 245 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

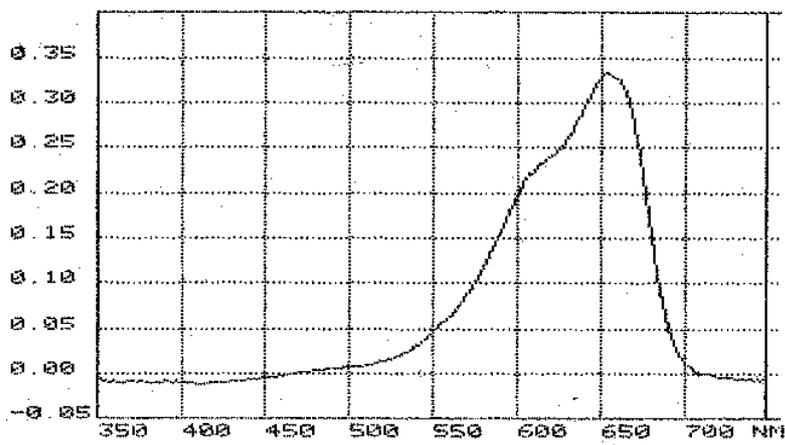
Il s'agit en fait de celle d'un collyre qui contiendrait du bleu de méthylène.

La concentration massique en hydroxyde de méthylthioninium est alors :

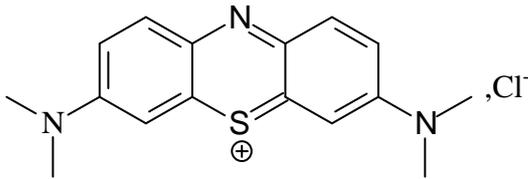
$$c = \frac{245 \cdot 301,35}{373,90} = 197 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

valeur très proche de celle figurant sur l'emballage ( $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

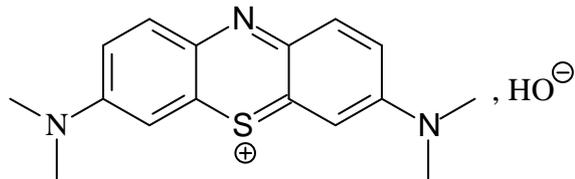
Spectre de la solution diluée de collyre bleu LAITER® :



Formules topologiques du bleu de méthylène et de l'hydroxyde et méthylthionium :



bleu de méthylène : chlorure de méthylthionium

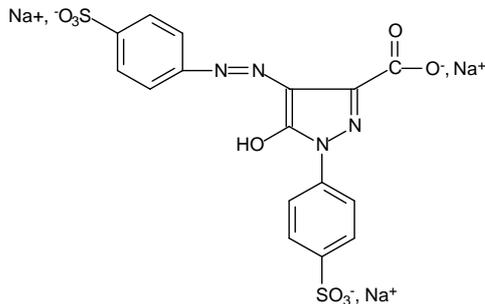


hydroxyde de méthylthionium

### ...DOSAGE DES COLORANTS D'UN SIROP DE MENTHE...

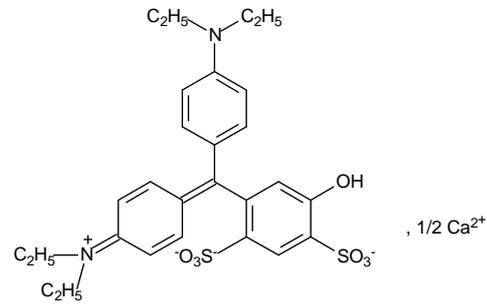
Le sirop de menthe contient du bleu patenté V, E 131, généralement fourni sous la forme de sel calcique et du jaune de tartrazine, E 102, généralement fourni sous forme de sel trisodique.

*Jaune de tartrazine (E102)*



sel trisodique de l'acide (sulfo-4' phénylazo-1')-4 (sulfo-4 phényl)-1 hydroxy-5 pyrazolecarboxylique-3

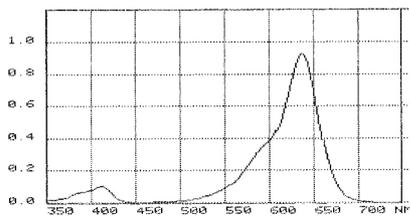
*Bleu patenté V (E131)*



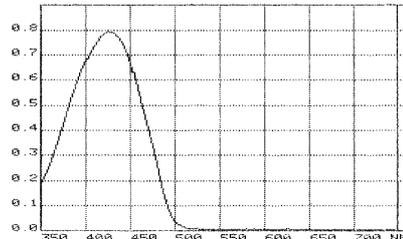
sel calcique ou sodique du sel interne hydroxyde de N-éthyl N-[(diéthylamino-4 phényl) (hydroxy-5 disulfo-2,4 phényl) méthylène]-4 cyclohexadiène-2,5 ylidène-11 éthaneaminium

### Spectres d'absorption des colorants du sirop de menthe

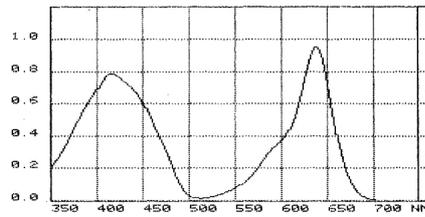
Spectre d'absorption du bleu patenté V  
1 mg pour 100 mL eau



Spectre d'absorption du jaune de tartrazine  
2 mg pour 100 mL eau



Spectre d'absorption du sirop de menthe  
Belle France® dilué 10 fois



### Questions possibles et expériences

1. Peut-on réaliser un dosage par étalonnage d'une solution de bleu patenté V ? De jaune de tartrazine ? Choisir les longueurs d'onde et élaborer un protocole. Le tester éventuellement.
2. Au vu des spectres d'absorption, est-il possible de déterminer les concentrations des deux espèces contenues dans le sirop de menthe ?

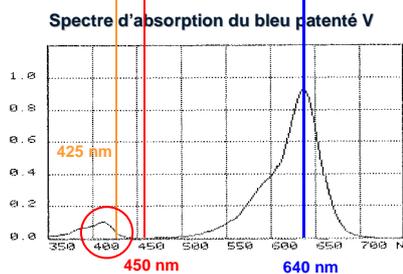
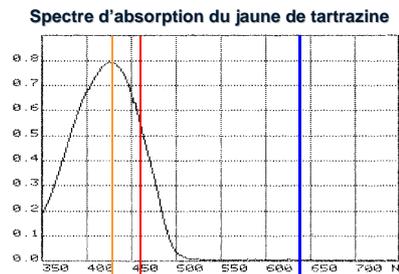
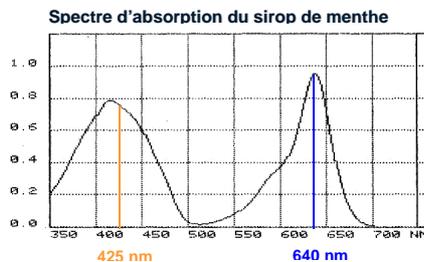
3. Peut-on réaliser un dosage par étalonnage des colorants contenus dans un sirop de menthe ? Elaborer un protocole et le tester éventuellement.

### Eléments de réponse

Pour doser le bleu patenté V, seul, se placer au maximum d'absorption (640 nm).

Pour doser le jaune de tartrazine seul, se placer au maximum d'absorption (425 nm).

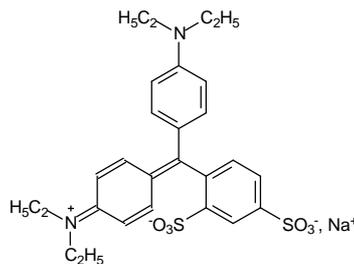
Pour doser les deux colorants contenus dans le sirop de menthe<sup>2</sup>, on peut se placer à 640 nm mais pas à 425 nm car le bleu patenté absorbe également.



### Remarque

Attention, il existe deux bleus patentés (V et VF) qui n'ont pas la même formule chimique.

Bleu patenté VF :



## 2. Détermination du pKa d'un indicateur coloré

Pour cette manipulation il faut se référer au premier paragraphe de la manipulation.

## 3. Suivi d'une cinétique

Un technicien chimiste veut suivre, par spectrophotométrie, la réaction, en milieu acide, entre les ions permanganate MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (qui donnent à la solution une couleur violette) et les molécules incolores d'acide oxalique H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'étude se fait en deux étapes.

### Etape 1 : Etalonnage du spectrophotomètre

• 1- A partir d'une solution S de permanganate de potassium de concentration molaire volumique C<sub>0</sub> = 0,5 mmol / L, le technicien prépare 5 solutions étalons, de concentration molaire volumique C, en introduisant V<sub>0</sub> mL de S dans 5 fioles jaugées de volume V = 50,0 mL et en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Un volume V<sub>0</sub> de solution S apporte une quantité de permanganate de potassium (K<sup>+</sup> + MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) :

$$N_{\text{KMnO}_4} = C_0 \times V_0 \quad (1)$$

Cette quantité de permanganate de potassium se retrouve dans une fiole jaugée de volume V. Dans cette fiole, la concentration du soluté sera donc :

$$C = N_{\text{KMnO}_4} / V = C_0 \times V_0 / V \quad (2)$$

Avec  $C_0 = 0,5 \text{ mmol} / \text{L} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{L}$  et  $V = 50 \text{ mL} = 5 \times 10^{-2} \text{ L}$ , il vient :

$$C = (5 \times 10^{-4} / 5 \times 10^{-2}) \times V_0$$

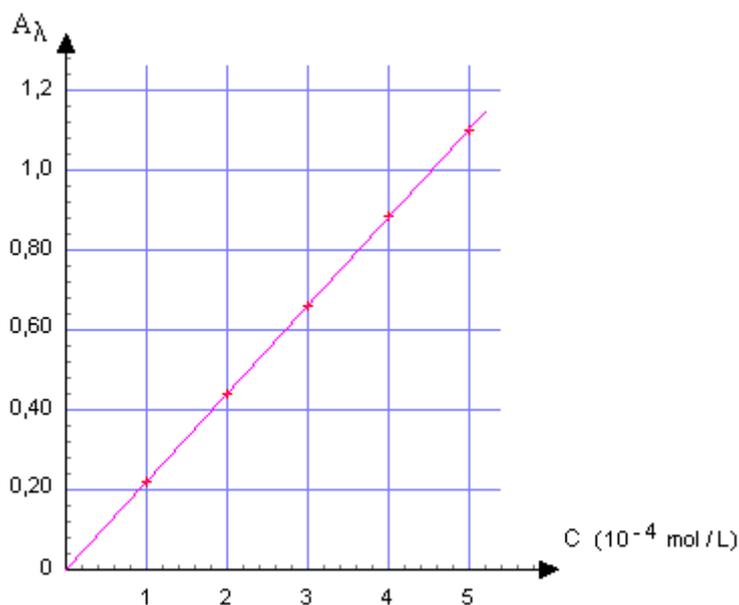
$$C = 10^{-2} \times V_0 \quad (3)$$

La concentration  $C$  sera en  $\text{mol} / \text{L}$  si on exprime  $V_0$  en litre.

• 2- Avec un **spectrophotomètre**, le technicien mesure l'absorbance  $A$  de chacune de ces cinq solutions, en utilisant une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 540 \text{ nm}$ . La cuve contenant successivement les 5 solutions étalons a une épaisseur  $L = 1,0 \text{ cm}$ . Préalablement à ces mesures, le chimiste a réglé, avec une cuve remplie d'eau, le zéro d'absorbance de l'appareil.

$V_0$ en (mL)	10	20	30	40	50
$C = [\text{MnO}_4^-]$ en mol/L	$10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
Absorbance $A$	0,22	0,44	0,66	0,88	1,1

Justifions brièvement le choix de la longueur d'onde  $\lambda = 540 \text{ nm}$ . Le technicien sélectionne cette longueur d'onde car la radiation correspondante appartient à la bande d'absorption de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ .



Ce graphe montre que, dans le domaine des concentrations utilisées, l'absorbance est une fonction linéaire de la concentration.

Ce résultat est conforme à la **loi de Beer-Lambert** dont nous rappelons l'énoncé :

L'absorbance d'une solution contenant une espèce colorée à la concentration  $C$  dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation utilisée. Elle est proportionnelle à l'épaisseur  $L$  de la solution et à la concentration  $C$  de l'espèce colorée. On écrit :

$$A_\lambda = e_\lambda \cdot L \cdot C \quad (4)$$

-  $L$  est l'épaisseur de la solution en m.

- C est la concentration molaire effective de l'espèce absorbante en mol / L.

-  $e_\lambda$  est le coefficient d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}$ . Il dépend de la nature du soluté et du solvant, de la température et de la longueur d'onde.

En utilisant le graphe obtenu, calculons le **coefficient d'absorption molaire**  $e_\lambda$  de l'ion permanganate, pour la longueur d'onde  $\lambda = 540$  nm, dans le solvant eau et pour la température de l'expérience  $\theta = 25$  °C,

Le coefficient directeur de la droite représentant  $A_\lambda$  en fonction de C s'écrit :

$$K = A_\lambda / C = 1,1 / (5 \times 10^{-4})$$

$$K = 2200 \text{ L / mol} \quad (5)$$

La relation (4)  $A_\lambda = e_\lambda \cdot L \cdot C = K \cdot C$  donne :

$$e_\lambda = K / L$$

Soit :

$$e_\lambda = 2200 / 0,01$$

$$e_\lambda = 2,2 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \quad (6)$$

Les résultats de cette première étape vont permettre d'étudier la cinétique de la réaction, en milieu acide, entre les ions permanganate  $MnO_4^-$  et les molécules d'acide oxalique  $H_2C_2O_4$ :

## Etape 2 : Etude spectrophotométrique d'une réaction

La température de l'expérience,  $\theta = 25$  °C, est maintenue constante.

• **3-** Le technicien place maintenant dans la cuve du spectrophotomètre :

- 1 mL de permanganate à  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,

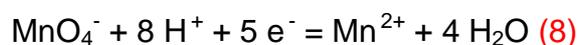
- 0,5 mL d'acide sulfurique à 0,5 mol / L

et, à l'instant 0, il ajoute 1 mL d'acide oxalique à  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

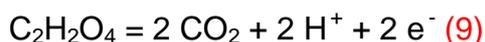
L'appareil trace alors la courbe  $A = f(t)$  représentant la variation de l'absorbance lors de la transformation chimique du système. A cette transformation chimique est associée la réaction d'équation :

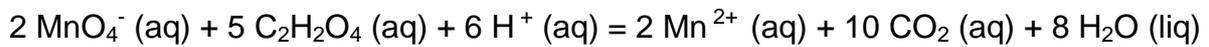
Ecrivons les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples  $MnO_4^- / Mn^{2+}$  et  $CO_2 / C_2H_2O_4$  intervenant dans la réaction :

- réduction de l'oxydant  $MnO_4^-$

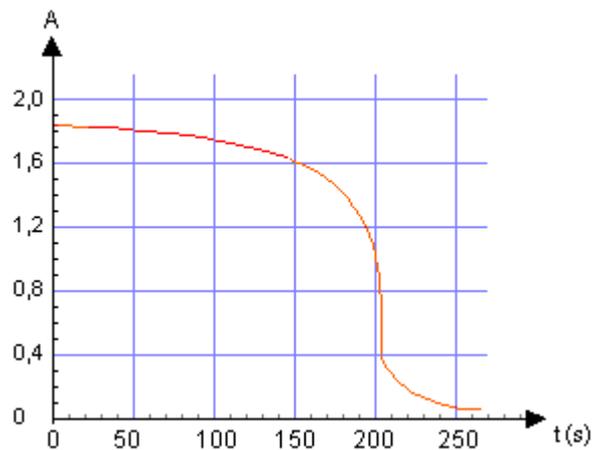


- oxydation du réducteur  $C_2H_2O_4$





On précise que la seule espèce colorée et absorbante pour la longueur d'onde utilisée est l'ion permanganate.



L'absorbance de la solution est due à la présence de l'espèce colorée  $\text{MnO}_4^-$ . Comme l'absorbance diminue on en déduit que la concentration de l'ion permanganate diminue au cours du temps.

• 4- Soit  $x$  l'avancement de la réaction à l'instant  $t$ . - Dans l'état initial, les quantités de réactifs sont :

$$N(\text{MnO}_4^-) = C_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = 2 \times 10^{-3} \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$N(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \times V_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 5 \times 10^{-3} \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$N(\text{H}^+) = 2(C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = 2(0,5 \times 0,5 \times 10^{-3}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Nous avons tenu compte du fait que l'acide sulfurique est un diacide de formule brute  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Equation :		$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{++} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$					
Etat initial (mol)	avancement : 0	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0	0	beaucoup
Etat intermédiaire (mol)	avancement : $x$	$2 \cdot 10^{-6} - 2x$	$5 \cdot 10^{-6} - 5x$	$5 \cdot 10^{-4} - 6x$	$2x$	$10x$	beaucoup
Etat final (mol)	avancement : $x_{\text{max}}$ $x_{\text{max}} = 10^{-6} \text{ mol}$	0	0	$4,94 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	beaucoup

- Dans l'état intermédiaire, il apparaît  $2x$  mole d'ion  $\text{Mn}^{++}$  et  $10x$  mole de dioxyde de carbone. La quantité d'eau est quasi constante car l'eau est, ici, le solvant.

Il reste alors :

$$(2 \times 10^{-6} - 2x) \text{ mol d'ions } \text{MnO}_4^-$$

$$(5 \times 10^{-6} - 5x) \text{ mol de molécules } \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$$

$$(5 \times 10^{-4} - 6x) \text{ mol d'ions } \text{H}^+$$

- Dans l'état final, le réactif limitant a disparu, cela se produit :

soit pour  $2 \times 10^{-6} - 2x = 0$  qui équivaut à  $5 \times 10^{-6} - 5x = 0$

soit pour  $5 \times 10^{-4} - 6x = 0$

La bonne solution est  $x = 10^{-6}$  mol. L'autre solution rendrait négative les quantités de  $\text{MnO}_4^-$  et de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

$$x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = 10^{-6} \text{ mol} \quad (8)$$

• **5-** Montrons que la loi de Beer-Lambert permet d'écrire, à chaque instant :

$$[\text{MnO}_4^-] = 4,5 \times 10^{-4} \times A_\lambda \quad (9)$$

La relation traduisant cette loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A_\lambda = e_\lambda \cdot L \cdot C \quad (4)$$

$$A_\lambda = e_\lambda \cdot L \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

On en déduit :

$$[\text{MnO}_4^-] = A_\lambda / (e_\lambda \cdot L) = A_\lambda / K = A_\lambda / 2200$$

$$[\text{MnO}_4^-] = 4,5 \times 10^{-4} \times A_\lambda \quad (9)$$

• **6-** Etablissons la relation, à l'instant  $t$ , entre l'avancement  $x$  de la réaction et l'absorbance  $A_\lambda$  de la solution.

- Dans l'état intermédiaire, à l'instant  $t$ , Il reste  $(2 \cdot 10^{-6} - 2x)$  mol d'ions  $\text{MnO}_4^-$  (voir le tableau).

La concentration en ions permanganate est donc :

$$[\text{MnO}_4^-] = (2 \cdot 10^{-6} - 2x) / V_m$$

Avec  $V_m = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ , il vient :

$$[\text{MnO}_4^-] = 8 \cdot 10^{-4} - 800 \cdot x \quad (10)$$

Remplaçons  $[\text{MnO}_4^-]$  par sa valeur prise dans la relation (9)  $[\text{MnO}_4^-] = 4,5 \times 10^{-4} \times A_\lambda$ . Il vient :

$$8 \cdot 10^{-4} - 800 \cdot x = 4,5 \times 10^{-4} \times A_\lambda$$

$$x = 10^{-6} - 5,63 \times 10^{-7} A_\lambda \quad (11)$$

• **7-** Vitesse volumique de la réaction

a) Déterminons la vitesse volumique de la réaction à la date  $t_1 = 150 \text{ s}$ .

Par définition : La vitesse volumique  $v(t_1)$ , à la date  $t_1$ , d'une réaction se déroulant à volume  $V$  constant est la valeur, à cette date  $t_1$ , de la dérivée par rapport au temps de l'avancement volumique  $x/V$  de la réaction :

$$v(t_1) = \left[ \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} \right]_{t=t_1} \quad (12)$$

Ici, nous avons un volume  $V = 1 + 0,5 + 1 = 2,5 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ .

Calculons  $x / V$  en utilisant la relation (11)  $x = 10^{-6} - 5,63 \times 10^{-7} A_{\lambda}$  :

$$x / V = 4,0 \cdot 10^{-4} - 2,25 \times 10^{-4} A_{\lambda}$$

On calcule :

$$d(x / V) / dt = -2,25 \times 10^{-4} \times d(A_{\lambda}) / dt$$

Soit :

$$v(t) = -2,25 \times 10^{-4} d(A_{\lambda}) / dt \quad (13)$$

**b** En analysant la courbe  $A = f(t)$  précisons la façon dont évolue la vitesse de la réaction.

Sur cette courbe nous remarquons que le coefficient directeur de la tangente, égal à la dérivée  $d(A_{\lambda}) / dt$ , devient de plus en plus négatif entre les dates 0 et  $t_m = 205$  secondes puis cette évolution s'inverse au delà de cette date  $t_m$ .

La vitesse de la réaction  $v(t) = -2,25 \times 10^{-4} d(A_{\lambda}) / dt$ , proportionnelle à  $d(A_{\lambda}) / dt$ , est donc positive et croissante entre les dates 0 et  $t_m = 205$  secondes puis cette vitesse diminue au delà de la date  $t_m$ .

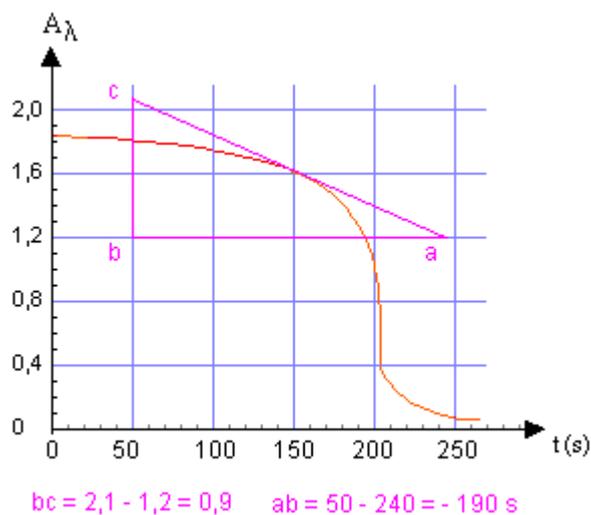
Remarquons qu'une vitesse de réaction est une grandeur toujours positive.

**c** Calculer sa la valeur de la vitesse de la réaction à la date  $t_1 = 150$  s.

- Nous savons que  $v(t) = -2,25 \times 10^{-4} d(A_{\lambda}) / dt$  (13)

- Déterminons graphiquement  $d(A_{\lambda}) / dt$  à la date  $t_1 = 150$  s.

La valeur de la dérivée  $d(A_{\lambda}) / dt$  à la date  $t_1$  s est égale au coefficient directeur  $\frac{bc}{ab}$  de la tangente à la courbe  $A_{\lambda} = f(t)$  au point d'abscisse  $t_1$ .



On trouve  $[d(A_{\lambda}) / dt]_{t_1} = \frac{bc}{ab} = 0,9 / (-190) = -0,0047 \text{ s}^{-1}$  (14)

- Portons dans (13)  $v(t) = -2,25 \times 10^{-4} \times d(A_{\lambda}) / dt$ . On obtient pour  $t_1 = 150$  s :

$$v(t_1) = -2,25 \times 10^{-4} (-0,0047)$$

$$v(t_1) = 0,0000106 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$v(t_1) = 1,06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ou, comme  $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$  :

$$v(t_1) = 6,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (14)$$

### • 8- Rôle d'un catalyseur :

Un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction (ici, la réaction est dite autocatalytique car le catalyseur  $\text{Mn}^{2+}$  est un des produits qui se forme).

Dans certains cas un catalyseur peut orienter une réaction si plusieurs issues sont possibles.

Ici, entre les dates 0 et 230 s, la **vitesse augmente** car la **concentration du catalyseur augmente**.

#### - Concentration des réactifs

Un deuxième facteur cinétique intervient : la concentration de chaque réactif. Après la date  $t = 230 \text{ s}$ , la **vitesse diminue** car la **concentration des réactifs diminue**.

- **Remarque** : Un troisième facteur cinétique est au programme, la température. Son influence n'est pas étudiée ici. La température est maintenue constante.

*On peut faire exactement la même manipulation pour la réaction des ions iodures ( $\text{I}^-$ ) avec l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en présence d'un catalyseur : l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).*

## 4. Etudes de complexes

### ...DETERMINATION DE LA STOECHIOMETRIE D'UNE COMPLEXATION...

La phénantroline donne avec l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  un complexe de couleur rouge utilisé comme indicateur coloré redox. La réaction de formation du complexe est :  $\text{Fe}^{2+} + n \text{ phen} = \text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}$ . **But** : déterminer la valeur de  $n$ .

Une solution contient initialement les concentrations  $[\text{Fe}^{2+}]_0$  en ion fer II et  $[\text{phen}]_0$  en phénantroline. On pose  $c_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 + [\text{phen}]_0$  et  $X = [\text{phen}] / c_0$ . On mesure l'absorbance  $A$  de différents mélanges ayant tous la même concentration initiale. Seuls les ions fer II et le complexe absorbent à la longueur d'onde  $\lambda$  considérée. On note  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  les coefficients d'absorption molaires respectivement de l'ion fer II et de la forme complexe à la longueur d'onde  $\lambda$ . La longueur de la cuve est notée  $L$ .

1. Exprimer l'absorbance  $A$  des mélanges en fonction des concentrations à l'équilibre  $[\text{Fe}^{2+}]$  et  $[\text{phen}]$ .

L'absorbance d'une solution est la somme des absorbances des ions et des molécules de cette solution :  $A = \sum \epsilon_i L c_i$ .

$$A = L(\epsilon_1 [\text{Fe}^{2+}] + \epsilon_2 [\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}])$$

2. Soit  $X_s$  la valeur de  $X$  lorsque les réactifs sont en proportions stoechiométriques. Exprimer  $X_s$  en fonction de  $n$ .

Si les réactifs sont en proportions stoechiométriques alors :  $n [\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{phen}]_0$ .

$$c_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 + [\text{phen}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 + n [\text{Fe}^{2+}]_0 = (n+1)[\text{Fe}^{2+}]_0$$

$$\text{or } X_s = [\text{phen}]_0 / c_0 \text{ d'où : } X_s = n [\text{Fe}^{2+}]_0 / ((n+1)[\text{Fe}^{2+}]_0) = n / (n+1).$$

3. La réaction de formation du complexe est quantitative ; établir l'expression  $Y = A - A_0$  en fonction de  $X$  où  $A_0$  représente l'absorbance du mélange s'il n'y avait pas de réaction. Il faudra distinguer deux cas  $X < X_s$  et  $X > X_s$ .  
- Quelle est l'expression de  $Y$  pour  $X = X_s$  ?

- Comment peut-on obtenir n à partir de la courbe  $Y=f(X)$  ? Les valeurs de Y ont été déterminées expérimentalement à  $\lambda = 500 \text{ nm}$  pour  $c_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . En l'absence de réaction :  $A_0 = L(\epsilon_1 [\text{Fe}^{2+}]_0)$ .

$$Y = A - A_0 = L(\epsilon_1 ([\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_0) + \epsilon_2 [\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}])$$

phénantroline en défaut :  $X < X_s$ .

$$[\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}] = [\text{phen}]_0 / n = c_0 X / n$$

conservation de l'élément fer :  $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_0$ .

soit  $[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_0 = -c_0 X / n$  d'où  $Y = L(-\epsilon_1 c_0 X / n + \epsilon_2 c_0 X / n) = L c_0 X / n (\epsilon_2 - \epsilon_1)$ .

ion fer II en défaut :  $X > X_s$ .

$$[\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_0$$

$$\text{or } c_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 + [\text{phen}]_0 = [\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}] + c_0 X$$

d'où :  $[\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}] = c_0 (1 - X)$  et  $Y = L c_0 (1 - X)(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ .

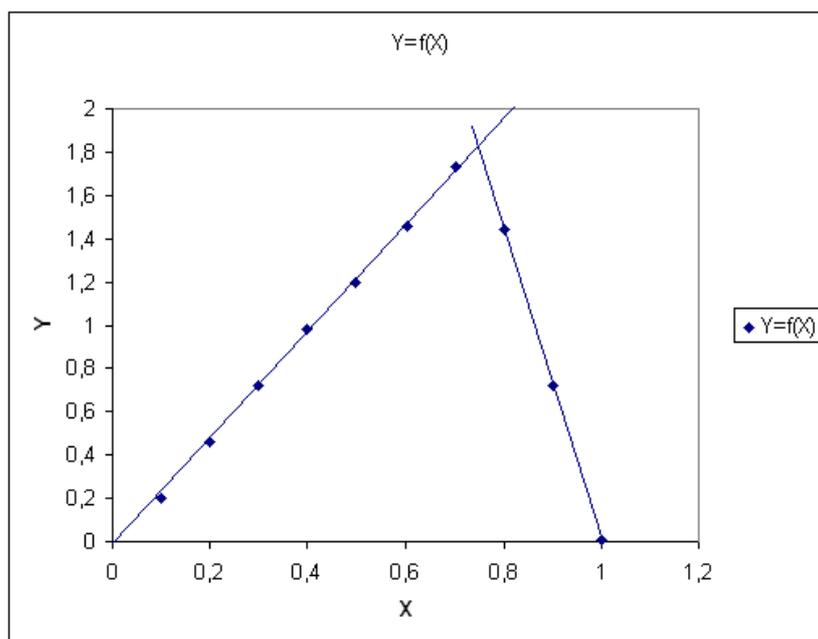
si  $X = X_s$ , il n'y a plus à l'équilibre ni ion fer II ni phénantroline : dans l'une ou l'autre des expressions de Y, remplacer alors X par  $X_s = n/(n+1)$

$$\text{d'où } Y = L c_0 (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (n+1)$$

X	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Y	0,2	0,46	0,72	0,98	1,2	1,46	1,73	1,44	0,72	0,01

4. - Déterminer la valeur de n.

La courbe  $Y=f(X)$  est constituée de deux demi-droites de pentes  $L c_0 / n (\epsilon_2 - \epsilon_1)$  et  $-L c_0 (\epsilon_2 - \epsilon_1)$ .



Le rapport des deux pentes -7,2 et 2,4 donne la valeur de n. les coordonnées du point d'intersections donne également la valeur de n.  $n = 3$ .

### ...DETERMINATION D'UNE CONSTANTE DE FORMATION DE COMPLEXE...

En milieu acide, les ions fer (III) forment avec les ions thiocyanate plusieurs complexes :  $[Fe(SCN)]^{2+}$ ,  $[Fe(SCN)_2]^+$  etc... Lorsque la concentration en ions thiocyanate est très faible par rapport à celle des ions fer (III) on considérera que seul le complexe  $[Fe(SCN)]^{2+}$  se forme.

Pour l'ion thiocyanate  $SCN^-$ , cet ion est un ligand qui possède deux sites de coordination potentiel ; c'est ce que l'on appelle « ligand ambidentate ».

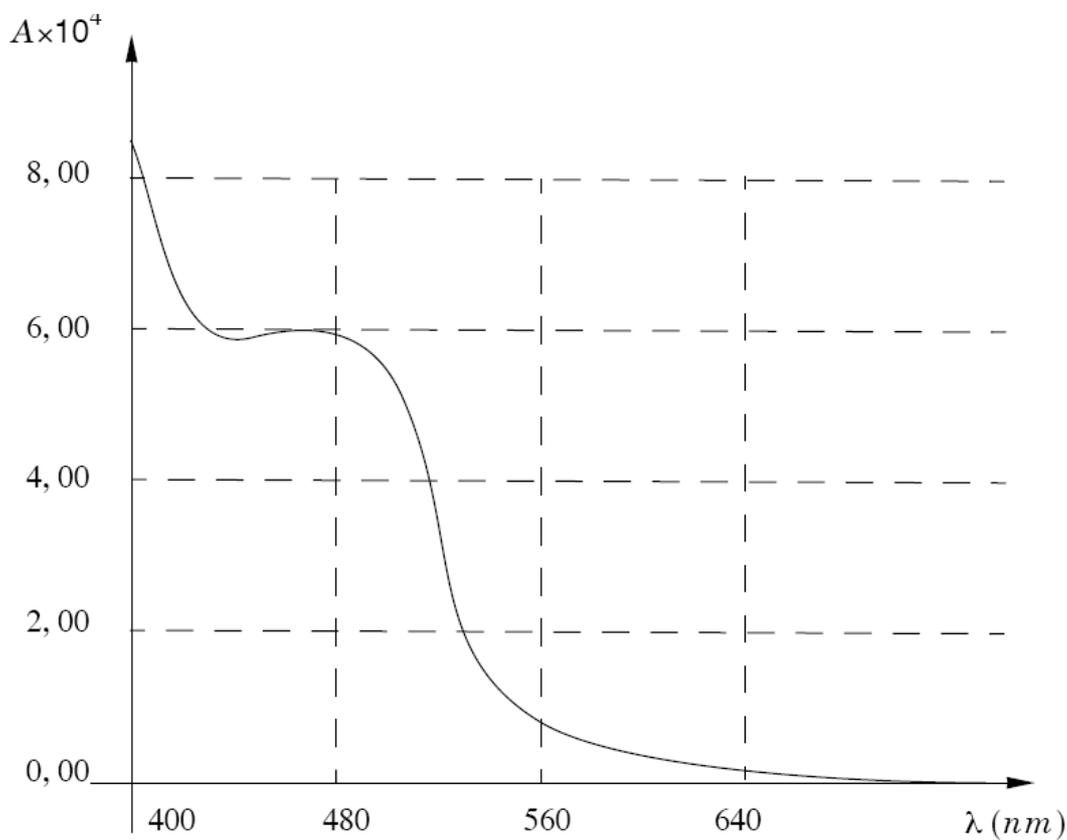
On souhaite déterminer la constante  $K_d$  de dissociation du complexe  $[Fe(SCN)]^{2+}$  par spectrophotométrie (on supposera que seul ce complexe se forme). Pour cela, on prépare différentes solutions filles de volume total égal à 20mL et contenant  $[Fe^{3+}]_i$  mol · L<sup>-1</sup> d'ions fer (III) et  $[SCN^-]_o$  mol · L<sup>-1</sup> d'ions thiocyanate à partir des solutions mères suivantes :

- nitrate de fer (III) de concentration égale à  $5 \cdot 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup> dans l'acide nitrique de concentration  $10^{-1}$  mol · L<sup>-1</sup> : solution A,
- thiocyanate de potassium de concentration égale à  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol · L<sup>-1</sup> : solution B.

On réalise dans des tubes à essais, à l'aide de 3 burettes graduées les solutions suivantes :

Volume de solutions mères à prélever								
tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution A	10	8	6	5	4	3, 2	2, 5	2
Solution B	10	10	10	10	10	10	10	10
eau distillée	0	2	4	5	6	6, 8	7, 5	8

On trace le spectre UV-visible de la solution n°1 entre 400 et 700 nm . Ce spectre se trouve ci-dessous. On pourra considérer que seul le complexe absorbe notablement dans ce domaine de longueur d'onde.



On travaille maintenant à  $\lambda = 460 \text{ nm}$  et on mesure l'absorbance, notée  $A$ , des différentes solutions (1 à 8). Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8
$A$	0,290	0,280	0,270	0,260	0,250	0,235	0,220	0,205

La cuve a un trajet optique  $\ell = 1 \text{ cm}$ , on désigne par  $\varepsilon$  le coefficient d'absorption molaire du complexe à 460 nm.

On calcule maintenant la valeur des concentrations en fer et en ions thiocyanate à l'instant initial :

Concentrations en espèces fer III et thiocyanate en mol.L-1								
Solutions	1	2	3	4	5	6	7	8
$[\text{Fe}^{3+}]_i$	2,50E-02	2,00E-02	1,50E-02	1,25E-02	1,00E-02	8,00E-03	6,25E-03	5,00E-03
$[\text{SCN}^-]_o$	7,50E-05							

La concentration en thiocyanate est la même dans toutes les solutions. Seule celle des ions fer (III) change. On cherche à calculer  $K_d$  constante de dissociation =  $1/\beta$  constante de formation du complexe :

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{éq.}}}{[\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}]_{\text{éq.}}}$$

On peut faire un bilan de matière :

	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SCN}^-$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}]$
$t=0$	$[\text{Fe}^{3+}]_i$	$[\text{SCN}^-]_o$	0
$t_{\text{inf}}$	$[\text{Fe}^{3+}]_i - X_e$	$[\text{SCN}^-]_o - X_e$	$X_e$

De plus d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$$

On en tire deux expressions :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot X_e$$

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{([\text{Fe}^{3+}]_i - X_e) \cdot ([\text{SCN}^-]_o - X_e)}{X_e}$$

$$K_d = \frac{([\text{Fe}^{3+}]_i \cdot [\text{SCN}^-]_o - X_e \cdot [\text{Fe}^{3+}]_i - X_e \cdot [\text{SCN}^-]_o + X_e^2)}{X_e}$$

On néglige les termes de second ordre ainsi que  $X_e \cdot [\text{SCN}^-]_o$  devant les autres car ils sont très faibles donc négligeables :

$$K_d = \frac{([\text{Fe}^{3+}]_i \cdot [\text{SCN}^-]_o)}{X_e} - [\text{Fe}^{3+}]_i$$

$$K_d + [\text{Fe}^{3+}]_i = \frac{([\text{Fe}^{3+}]_i \cdot [\text{SCN}^-]_o)}{X_e}$$

$$X_e = \frac{([\text{Fe}^{3+}]_i \cdot [\text{SCN}^-]_o)}{(K_d + [\text{Fe}^{3+}]_i)}$$

$$A = \epsilon \cdot l \cdot X_e = \epsilon \cdot l \cdot \frac{([\text{Fe}^{3+}]_i \cdot [\text{SCN}^-]_o)}{(K_d + [\text{Fe}^{3+}]_i)}$$

$$\frac{A}{[\text{SCN}^-]_o} = \epsilon \cdot l \cdot \frac{([\text{Fe}^{3+}]_i)}{(K_d + [\text{Fe}^{3+}]_i)}$$

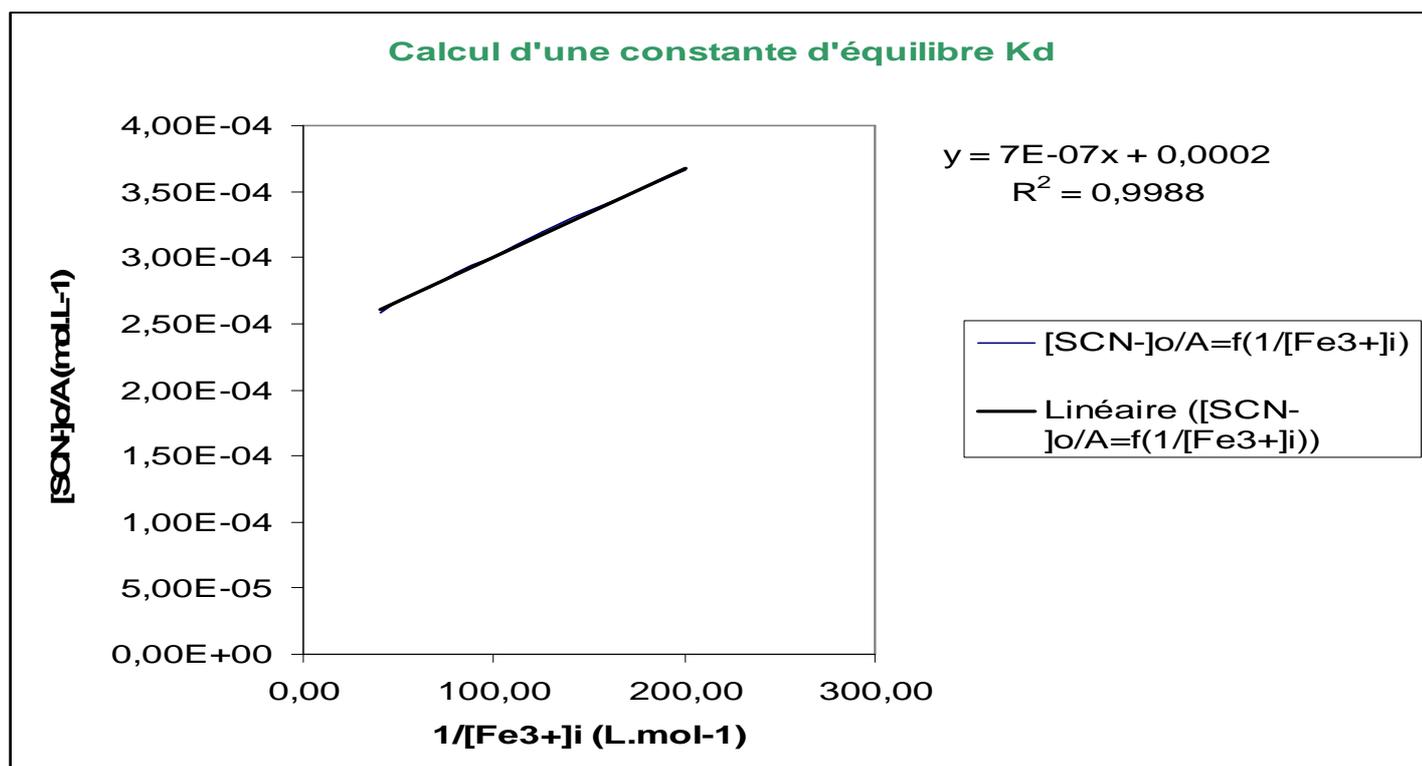
$$\frac{[\text{SCN}^-]_o}{A} = \frac{(K_d + [\text{Fe}^{3+}]_i)}{\epsilon \cdot l \cdot ([\text{Fe}^{3+}]_i)}$$

Et donc:

$$\frac{[\text{SCN}^-]_o}{A} = \frac{K_d}{\epsilon \cdot l \cdot [\text{Fe}^{3+}]_i} + \frac{1}{\epsilon \cdot l}$$

Il suffit de tracer la droite  $[\text{SCN}^-]_o / A = f(1/[\text{Fe}^{3+}]_i)$ , on obtiens le coefficient directeur :  $K_d / \epsilon \cdot l$  et l'ordonnée a l'origine me donne  $1 / \epsilon \cdot l$  :

Solutions	A	$[\text{SCN}]_o / A$	$[\text{Fe}^{3+}]_i$	$1/[\text{Fe}^{3+}]_i$
1	0,29	2,59E-04	2,50E-02	40,00
2	0,28	2,68E-04	2,00E-02	50,00
3	0,27	2,78E-04	1,50E-02	66,67
4	0,26	2,88E-04	1,25E-02	80,00
5	0,25	3,00E-04	1,00E-02	100,00
6	0,235	3,19E-04	8,00E-03	125,00
7	0,22	3,41E-04	6,25E-03	160,00
8	0,205	3,66E-04	5,00E-03	200,00



On obtient que  $Kd / \epsilon.l = 7.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  et que  $1 / \epsilon.l = 2.40.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . On en déduit que :

$$Kd = 7.10^{-7} / 2,40.10^{-4}$$

$$\mathbf{Kd = 2.92.10^{-3}}$$

$$\text{Et } \epsilon = 1 / (2,40.10^{-4} \times 1)$$

$$\mathbf{\epsilon = 24000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}}$$

On peut dire que la constante de formation vaut :

$$\mathbf{Log \beta = 2.53}$$

**Introduction**

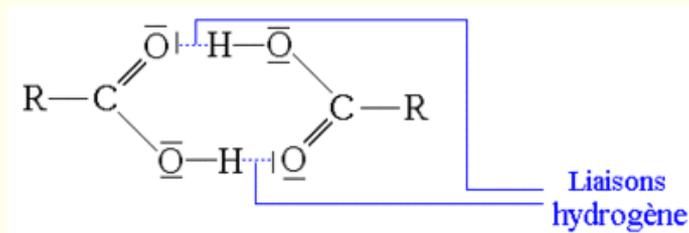
Les acides carboxyliques forment une classe de composés caractérisés par la présence du groupe fonctionnel *carboxyle*  $-\text{CO}_2\text{H}$ . Le nom de ce groupe caractéristique rappelle qu'il est constitué formellement d'un groupe carbonyle  $-\text{CO}-$  et d'un groupe hydroxyle  $-\text{OH}$ . Cependant l'interaction entre ces deux groupes est telle qu'on ne peut pas les considérer individuellement.

Plusieurs composés sont considérés comme des dérivés d'acides. Les groupes caractéristiques de ces fonctions dérivées sont donnés dans le tableau ci-dessous.

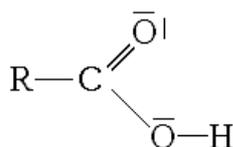
Acide	Ion carboxylate	Halogénure d'acyle	Anhydride d'acide
			$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$
Cétène	Ester	Amide	Nitrile

Même si le lien de parenté avec les acides carboxyliques est patent, leurs propriétés chimiques sont différentes de celles des acides, ce qui justifie une étude séparée.

La fonction acide carboxylique est fortement polaire et est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Ceci permet la création de ponts hydrogène par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, l'alcool, et d'autres acides carboxyliques.



De par cette propriété les acides carboxyliques de petite taille (jusqu'à l'acide butanoïque) sont complètement **solubles dans l'eau**. Les molécules d'acides sont aussi capables de former des dimères stables par pont hydrogène, ce qui permet d'expliquer pourquoi leur **température d'ébullition** est plus **élevée** que celle des alcools correspondants.



Comme le montre, entre autres, les différentes formules mésomères de l'acide carboxylique:

- Les atomes d'oxygènes sont nucléophiles et des bases de Lewis
- Le carbone central est électrophile
- l'atome d'hydrogène électrophile et acide.

## Propriétés des acides carboxyliques et des anion carboxylates

### 1. Acido-basicité

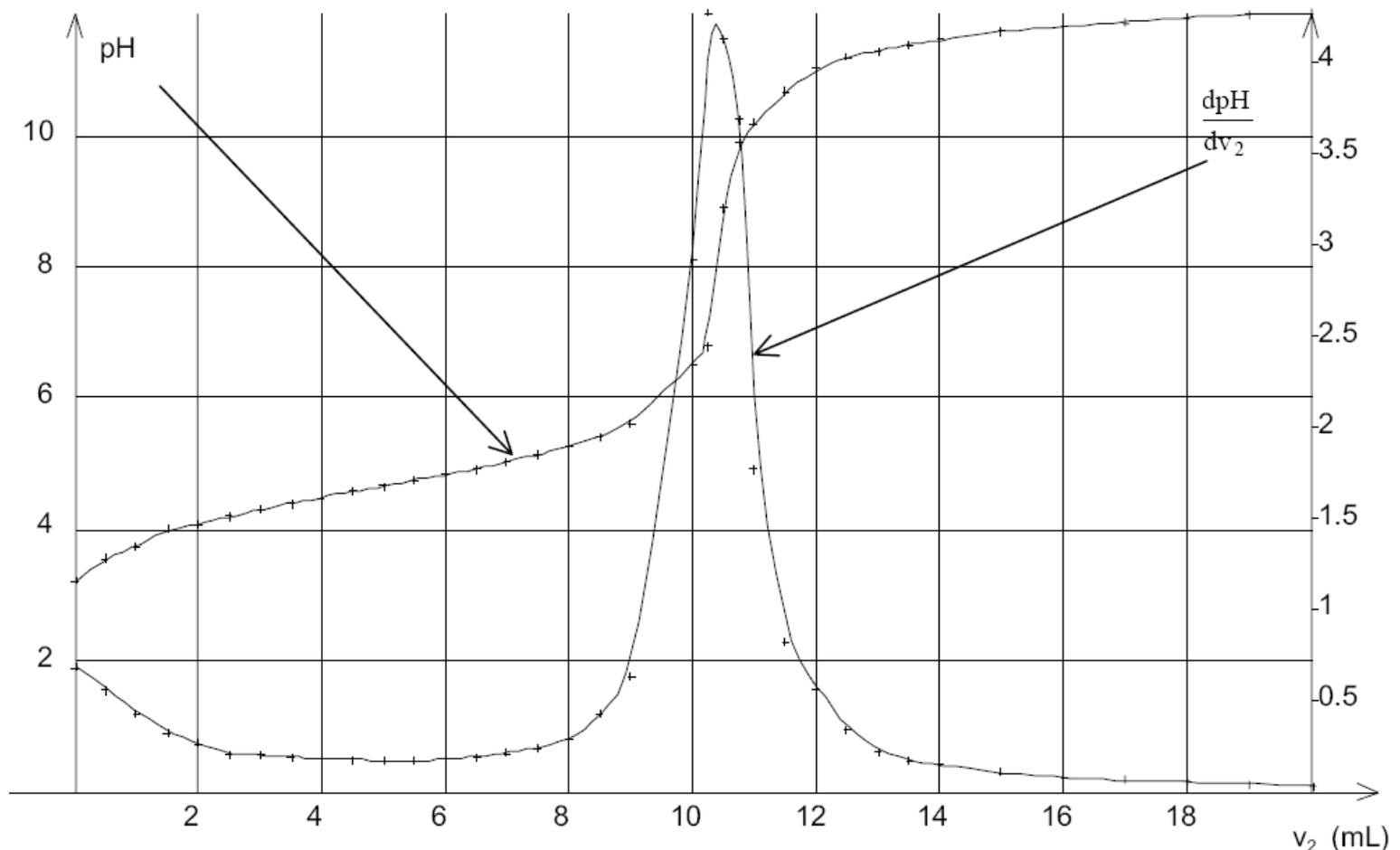
Les acides carboxyliques comme l'indiquent leurs noms sont des composés acides et on peut mettre en évidence leur acidité par différentes méthodes de dosages : pHmétrie, conductimétrie, colorimétrie, titrage...

Par exemple on peut :

- . Doser l'acidité totale du vin blanc (cf. manipulation 27)
- . Doser l'acide éthanoïque par pHmétrie :

L'acide éthanoïque ou plus communément appelé acide acétique est un acide faible. On cherche à le doser par une solution de soude équimolaire environ 0.1M . C'est un dosage acide faible - base forte. On suit ce dosage par pHmétrie on obtient sur synchronie les résultats suivants :

$pK_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  à 25 °C : 4,8



On observe  $V_{\text{éq}} = 10,5$  mL.

Ceci correspond bien à un mélange équimolaire de soude et d'acide avec un saut de pH très grand

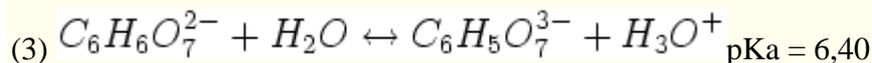
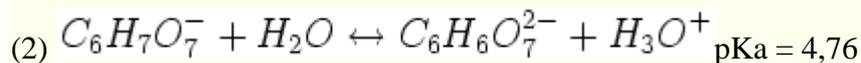
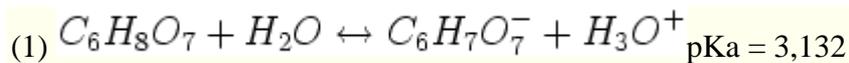


On observe également à la demi équivalence une inflexion caractéristique d'un dosage acide faible base forte et qui correspond à  $\text{pH} = \text{p}K_a$ . En effet ici  $\text{p}K_a = 4,8$ .

- . Doser l'acide citrique contenu dans de la limonade dégazée :

On dégaze tout d'abord 50mL d'une limonade commerciale en chauffant simplement cette solution pendant une dizaine de minutes.

On ne dose ensuite que 20mL de cette solution avec de la soude à 0.05M et quelques gouttes de phénolphtaléine. L'acide citrique est un triacide :



Les pKa étant très proches on va doser les trois acidités en même temps ; la réaction de dosage est donc :



On observe  $V_{\text{éq}} = 8,9 \text{ mL}$ .

A l'équivalence on a  $n(AH_3) = n(OH^-)/3$

$$n(AH_3) = [OH^-] \times V_{\text{éq}}$$

$$n(AH_3) = 5 \cdot 10^{-2} \times 8,9 \cdot 10^{-3}$$

$$n(AH_3) = 4,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$C_{AH_3} = n(AH_3) / V_{\text{limonade}}$$
$$= 4,45 \cdot 10^{-4} / 20 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{AH_3} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

. Doser l'acide lactique dans le lait (cf. manipulation 27)

. Dosage de l'acide acétylsalicylique dans l'aspirine 500 non tamponné (cf. manipulation 27)

## 2.Oxydoréduction

Les acides carboxyliques sont donc acides mais présentent également des propriétés d'oxydoréduction. Ils peuvent être aussi bien réduits qu'oxydés.

. Réduction de  $H_3O^+$  par les métaux :

Les acides carboxyliques sont des acides au sens de Bronsted et libère à ce titre un proton dans le milieu  $H^+$ . Celui-ci est solvaté dans l'eau pour donner l'ion oxonium  $H_3O^+$ . Celui-ci est un oxydant et peut être réduit.

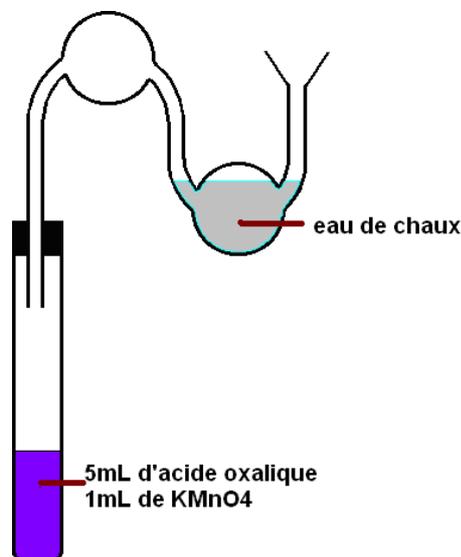
Ici on prendra l'acide carboxylique le plus simple l'acide méthanoïque que l'on appelle également acide formique et on le fait réagir avec du magnésium solide.

Dans un grand tube à essai pyrex on place 1 copeau de magnésium qui sera attaqué par une solution d'acide d'au moins 5M. On bouche le tube pour avoir l'accumulation de gaz et l'identifier par le *test de la détonation* : on ouvre le tube et on approche une allumette un bruit intervient le test est positif c'est du **dihydrogène**.



. Oxydation de l'acide oxalique par  $KMnO_4$  à  $50^\circ C$  :

L'acide oxalique est un diacide et fait partie d'un couple d'oxydoréduction avec son oxydant le dioxyde de carbone. On réalise le test suivant en faisant chauffer le tube à  $50^\circ C$  environ (sèche cheveux) :



- $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} : E^0 = 1,69 \text{ V}$
- $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} : E^0 = 1,51 \text{ V}$
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



Après quelques minutes on observe le trouble de l'eau de chaux, ceci est caractéristique de la présence de  $\text{CO}_2(\text{g})$  :

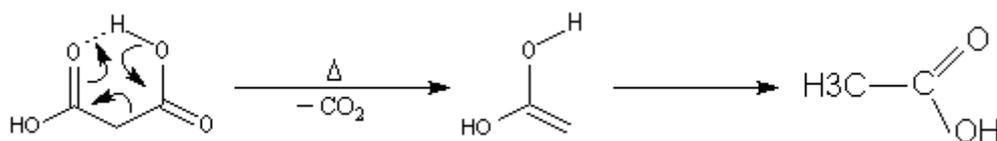


### 3. Réactions de substitution nucléophile

Les acides carboxyliques présentent la fonction hydroxyle qui est susceptible d'être substitué par de meilleur nucléophile  $\text{RO}^-$  par exemple. Ceci est mis en évidence dans les réactions d'estérifications dont la présence est vérifié par le test hydroxamique (cf. manipulation n°6).

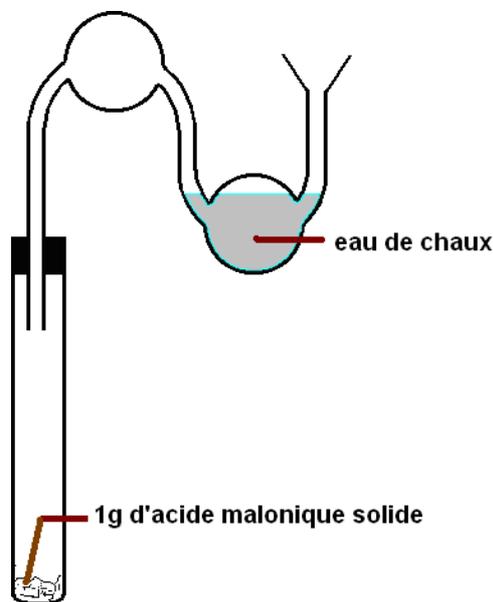
### 4. Réactions de décarboxylation

En présence d'un diacide ou d'une cétone et d'un acide formant un cycle (imaginaire) à 6 centres (stable car l'énergie de tension de cycle d'un tel cycle est nul) il peut se passer une décarboxylation (perte de dioxyde de carbone) en chauffant simplement le milieu. La réaction suivante appelée *réaction de Piria* la caractérise :



L'acide malonique ou acide propanedioïque de formule  $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$  entre dans ce cadre. On chauffe le milieu doucement jusqu'à la fusion du solide avec un décapeur thermique  $T_{\text{fus}}=130^\circ\text{C}$  tout en faisant attention à ne pas sublimer le produit :  $T_{\text{sub}}=140^\circ\text{C}$ . Comme précédemment on fait le test à l'eau de chaux :

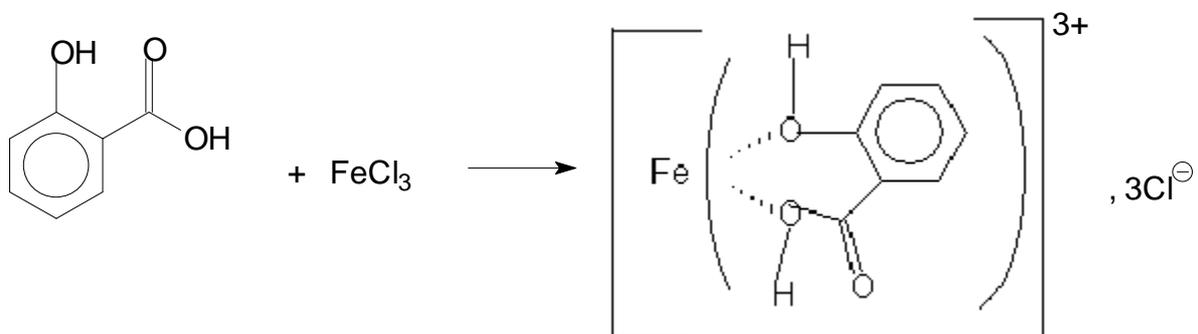




## 5. Réactions de complexation

Les acides ayant 2 oxygènes un donneur d'électrons pour le groupement oxo et un autre accepteur d'électrons pour le groupement hydroxyle. Ainsi des liaisons hydrogènes et des liaisons datives peuvent se former avec des métaux chargés (cations) et former des complexes ou faire des liaisons avec des donneurs et/ou des accepteurs de liaisons hydrogènes. Ici on va mettre en évidence le côté complexe avec le fer (III) et l'acide salicylique :

Dans un tube à essai on met une pointe de spatule d'acide salicylique et quelques gouttes de solution de fer(III). Il se forme un **complexe d'encre violette octaédrique** avec la fonction phénol et la fonction acide :

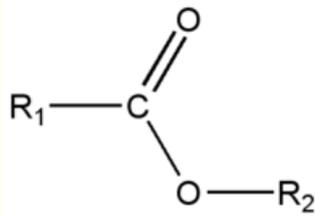


L'acide est un ligand **bidentate**.

## . Propriétés des autres dérivés d'acides

### 1. Les esters

La **fonction ester** correspond à la séquence :



C'est en fait un carbone portant simultanément un groupement carbonyle et un groupement OR. Les esters sont des dérivés des acides carboxyliques. Les fonctions esters se retrouvent dans de nombreuses molécules biologiques, notamment les triglycérides.

Plusieurs esters ont une odeur agréable et ils sont souvent à l'origine de l'arôme des fruits. Ils sont aussi beaucoup utilisés pour les arômes et dans la parfumerie.

La **transestérification** transforme un ester et un alcool en un autre ester et autre alcool. Un acide ou une base est souvent utilisé comme catalyseur.

## Réaction



La transestérification est utilisée dans la fabrication du polyester et du biodiesel.

## Synthèse de biodiesel

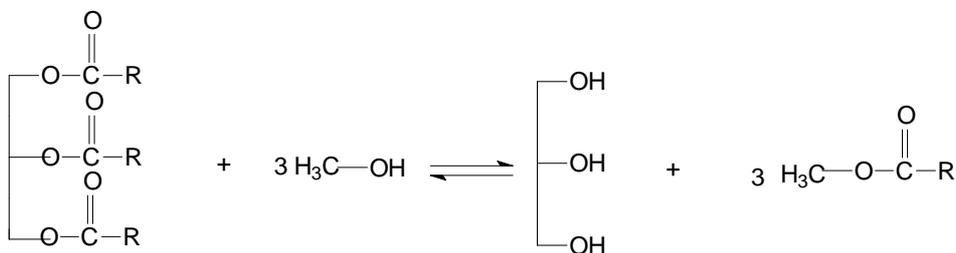
**Cet article indique un protocole expérimental permettant de réaliser au laboratoire la synthèse d'un biocarburant : le biodiesel fabriqué à partir d'huile de colza. Il indique les caractéristiques de la réaction réalisée ainsi que celles des réactifs et des produits de la synthèse.**

### Biodiesel produit par transestérification :

La transestérification est la technique classique de production de biodiesel.

Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de microalgues sont mélangées à froid à un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium).

Equation chimique de la réaction de transestérification :



La transformation des huiles ou des graisses en esters éthyliques ou méthyliques permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, de réduire la viscosité d'un facteur huit, de réduire la densité et d'augmenter la volatilité.

Les propriétés physiques des esters éthyliques et méthyliques obtenus lors de la réaction de transestérification sont alors proches de celles du diesel (voir tableau ci-dessous).

	Point de fusion (°C)	Densité	Viscosité (cSt)	Indice de cétane
Diesel	-12	0,83	4,2	48/52
Huile de colza	<2	0,91	98	32/36
Ester méthylique	#	0,88	7	49/50

### Protocole de synthèse de biodiesel au laboratoire :

- 250g d'huile de colza
- 2,5g (1% du poids de l'huile) d'hydroxyde de potassium (catalyseur)
- 72g d'éthanol

Dissoudre le catalyseur dans l'éthanol ce qui demande d'agiter le mélange et de le chauffer très légèrement.

Ajouter la solution obtenue à l'huile et agiter vigoureusement.

Après 120mn d'agitation laisser reposer le mélange pour que la séparation s'effectue (la décantation est très longue, il faut attendre au moins une demi-journée).

Vider le biodiesel par le dessus du récipient.

Le biodiesel obtenu doit être lavé pour éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur.

Placer le biodiesel dans une ampoule à décanter et verser lentement l'eau pour le rinçage (environ 100ml).

Cette opération est délicate, elle doit être réalisée très doucement avec le moins d'agitation possible car l'agitation provoque la formation d'une émulsion qui diminue le rendement de la synthèse.

Laisser à nouveau décanter environ 24h puis récupérer le biodiesel.

### Détermination des caractéristiques physiques du biodiesel synthétisé :

- mesure de la densité du biodiesel et comparaison avec la densité de l'huile de colza :

#### Expérimentalement on obtient :

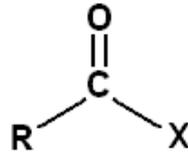
$$d_{\text{biodiesel}} = 0,897$$

$$d_{\text{huile de colza}} = 0,915$$

On vérifie donc bien que la densité du biodiesel est inférieure à celle de l'huile de colza.

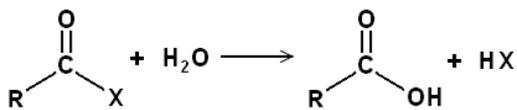
## 2. Les chlorures d'acides et les amines

Les **halogénures d'acyle**, parfois nommés **halogénures d'acides**, sont des dérivés des acides carboxyliques.

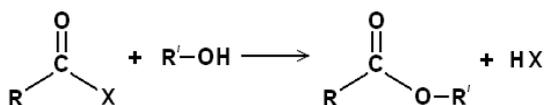


Ils sont très réactifs, beaucoup plus que les acides :

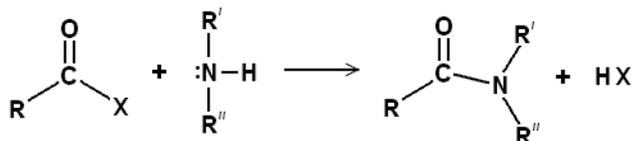
- la réaction avec l'eau donne un acide carboxylique



- avec un alcool donne un ester



- avec l'ammoniac (et les amines) donne un amide



- avec un ion carboxylate donne un ester
- avec un organomagnésien donne un alcool tertiaire

Une **amine** est un composé organique dérivé de l'ammoniac dont certains hydrogènes ont été remplacés par un groupement carboné. Si l'un des carbones liés à l'atome d'azote fait partie d'un groupement carbonyle, la molécule appartient à la famille des amides.

On parle d'amine primaire, secondaire ou tertiaire selon que l'on a un, deux ou trois hydrogènes substitués.

Amine primaire	Amine secondaire	Amine tertiaire

## Synthèses

Typiquement, les amines sont obtenues par alkylation d'amines de rang inférieur. En alkylant l'ammoniac, on obtient des amines primaires, qui peuvent être alkylées en amine secondaire, qui donnent des amines tertiaires. L'alkylation de ces derniers permet d'obtenir des sels d'ammonium quaternaire.

D'autres méthodes existent :

- Les amines primaires peuvent être obtenus par réduction d'un groupement azoture.
- Les amines peuvent aussi être obtenues par la réduction à l'aide d'hydrure d'un amide.
- L'amination réductrice permet l'obtention d'amine à partir de composés carbonyles.

## Propriétés

La présence de l'atome d'azote est la cause des propriétés des amines. Cet atome présente un doublet non liant, ce qui donne aux amines un caractère basique et nucléophile. dans la cas d'amine primaire et secondaire, la liaison N-H peut se rompre, ce qui leur donne un ( faible) caractère acide.

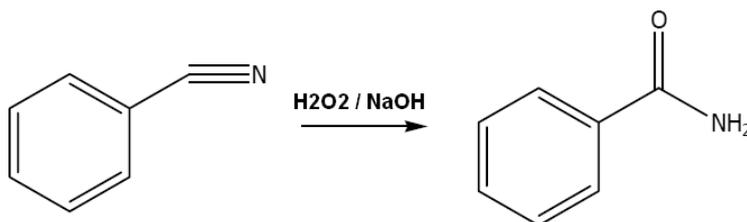
## Synthèse de la benzamide

La benzamide est un intermédiaire de la chimie organique utilisé dans la pharmacétique. On peut la synthétiser à partir du benzonitrile, d'eau oxygénée à 20 volumes et de la soude à 10% (2,5M) : il faudra donc utiliser des gants pour cette manipulation car les produits sont corrosifs.

Dans un ballon de 50mL on insère 20mL d'eau oxygénée, 1,6mL de benzonitrile et 5 gouttes de soude. On adapte sur le ballon un réfrigérant. On porte à la température d'ébullition du milieu et on laisse à reflux pendant 1h30. On garde sous le coude un bain d'eau glacé pour refroidir le milieu après réaction. On filtre après sur verre fritté pour

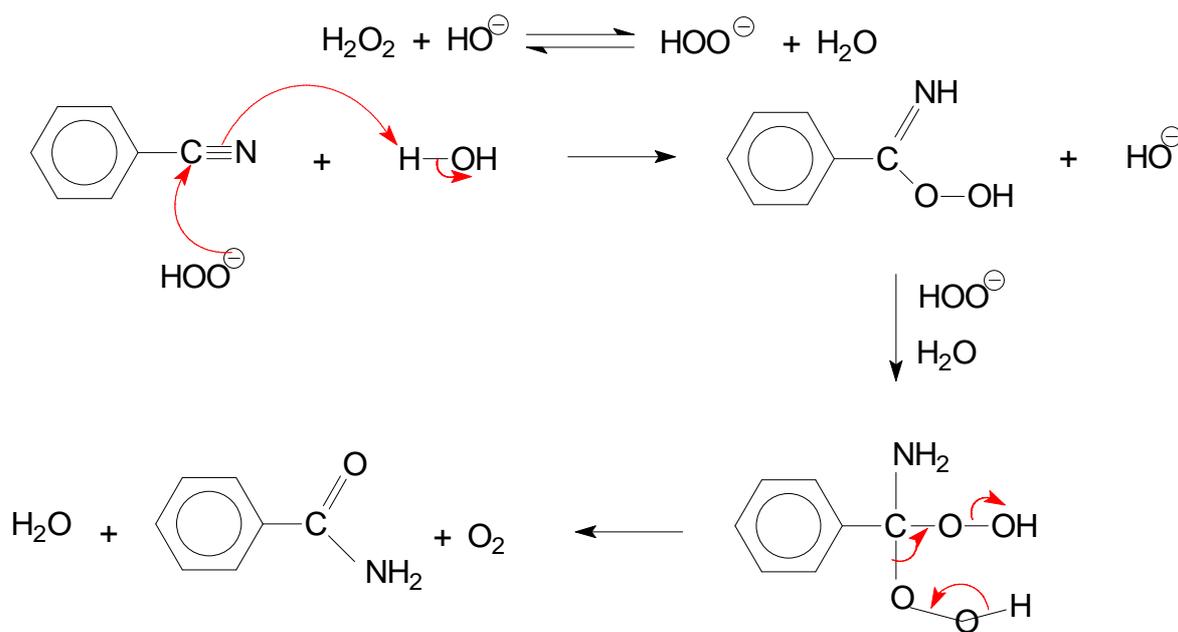
obtenir la benzamide que l'on recristallise dans l'eau glacée, on sèche sur papier filtre et on la caractérisera par son point de fusion.

Schéma de la réaction :



Composés	Quantité	M (g/mol)	n(initial) (mmol)	d	Téb (°C)	Tfus (°C)
Benzonitrile	1,6g (1,6mL)	103,13	15,5	1,01	190,7	-13
$\text{H}_2\text{O}_2$ 20 vol.	20 mL	-	33	-	-	-
NaOH 10%	5 gouttes	-	peu	-	-	-
Benzamide	-	121,14	-	1,079	290	133

Mécanisme :



L'utilisation du peroxyde d'hydrogène en milieu basique permet d'arrêter l'hydrolyse du nitrile au stade de l'amide contrairement à une hydrolyse classique en milieu basique qui conduit à l'anion carboxylate puis à l'acide duquel est issu le nitrile.

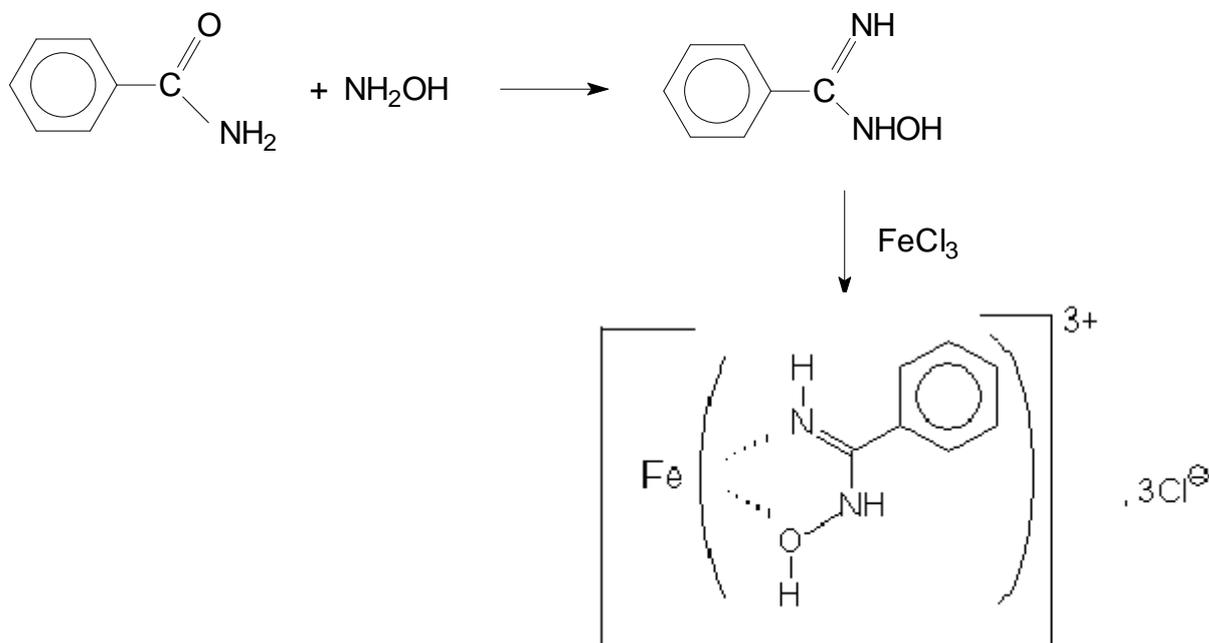
Pour caractériser le produit on relève la température de fusion sur un banc koffner :

On relève  $T_{\text{Fus}}=132^\circ\text{C}$  ce qui est très proche de la théorie. On peut aussi caractériser ce produit par un spectre IR sous forme de pastille de KBr en dispersion dans de la vaseline ou du nujol on peut mettre en évidence les bandes :

$\nu_{\text{CO}}=1690\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{NH}}=3400-3500\text{cm}^{-1}$  (2 bandes)

Une amide réagit sur une hydroxylamine donnant un complexe coloré avec le chlorure de fer III. Pour cela on prépare une solution de  $\text{NH}_2\text{HCl}$  1M dans le propylène glycol en dissolvant 0,7g de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  ajouter 0,4g de soude en pastille.

Dans un tube à essai verser 2mL de cette solution et 0,5g de benzamide, chauffer doucement jusqu'à ébullition pendant 2 minutes. Refroidir à température ambiante puis ajouter 1 mL de solution aqueuse à 5% de  $\text{FeCl}_3$  une coloration rouge violacée apparaît :



## Synthèse de l'acétanilide

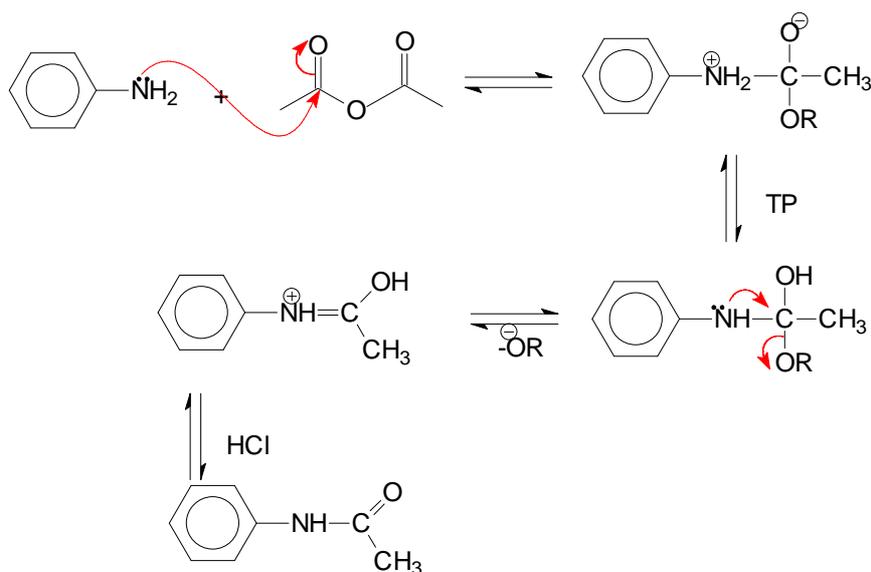
La N-phényléthanamide ou acétanilide est un intermédiaire de la chimie organique utilisé dans la pharmaceutique. On peut la synthétiser à partir de l'aniline et d'un chlorure d'acide ou d'un anhydride acétique et d'un catalyseur l'acide chlorhydrique concentré.

Dans un erlenmeyer de 50mL on met 1mL d'aniline, 5mL d'eau, 1,2mL d'acide chlorhydrique et 100mg de charbon si la solution est colorée. On filtre sur Buchner, le filtrat est ajouté goutte à goutte dans un ballon, à travers une ampoule à addition, qui contient 1,5mL d'anhydride acétique sur un agitateur magnétique et d'un réfrigérant monté sur le ballon. Une fois tout le filtrat ajouté lentement on additionne rapidement 1,5g d'acétate de sodium dissous dans 5mL d'eau. On attend 5 minutes et on refroidit quelques minutes à température ambiante puis 10 minutes dans un bain d'eau glacée. On filtre sous vide et on rince à l'eau. On peut finalement sécher le produit et prendre son point de fusion.

Composés	Quantité	M (g/mol)	n(initial) (mmol)	d	Téb (°C)	Tfus (°C)
Aniline	1,0 mL	93,13	10,9	1,01	184	-
Anhydride acétique	1,5 mL	102,09	15,9	1,08	140	-
Acétanilide	-	135,17	-	-	-	114
HCl cc.	1,2 mL	-	Cat.	-	-	-
AcONa,3H <sub>2</sub> O	1,5 g	136,08	11	-	58	-

On peut remarquer que le charbon animal permet d'éliminer les impuretés colorées éventuellement présentes dans la solution (généralement des oxydes d'amine). On notera toutefois que l'aniline pure est incolore.

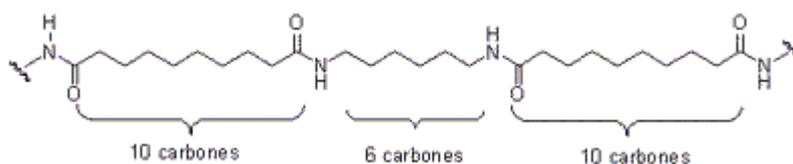
### Mécanisme :



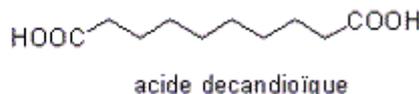
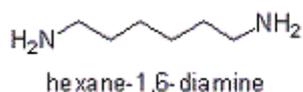
Pour purifier l'acétanilide formé on le recristallise dans l'eau glacée. On relève  $T_{Fus}=113^{\circ}\text{C}$  ce qui est très proche de la théorie.

### Synthèse du nylon 6-10

Les polyamides (ou nylon) sont des polymères très fréquemment rencontrés notamment dans l'industrie textile. Celui que nous allons synthétiser ici à la structure suivante :



Dans le nom Nylon 6-10, "6" représente le nombre d'atome de carbone de la diamine monomère et "10" le nombre de carbone du diacide monomère.



### **Préparation**

**Solution 1 :** diluer 1mL du chlorure de l'acide decanoïque (sebacoyl chloride) dans 30mL de dichlorométhane (on préférera ce solvant aux plus classiques hexane et tétra chlorure de carbone pour des raisons de toxicité, de plus, le dichlorométhane va être recouvert d'eau, ce qui limite la diffusion de vapeur)

**Solution 2 :** dissoudre 1,2g (10 mmol) d'hexane-1,6-diamine et 0,4g de NaOH dans 30mL d'eau distillée (on peut ajouter quelques gouttes de phénolphtaleine pour mieux distinguer la phase aqueuse de la phase organique).

# Protocole

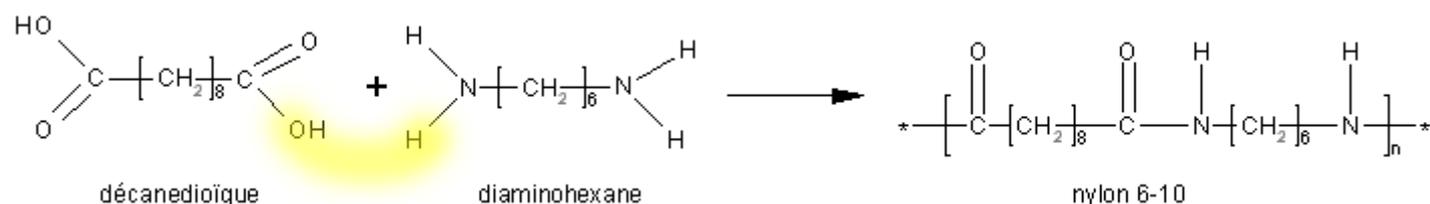
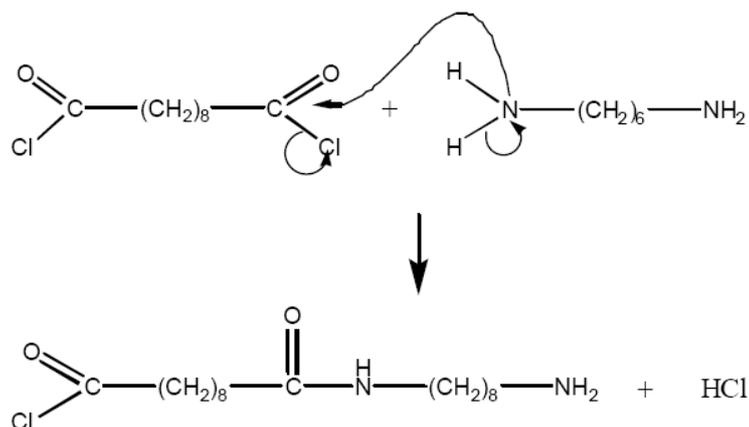
Dans un becher de 250mL, verser la solution organique (solution 1) et ajouter très délicatement la solution d'hexane-1,6-diamine (solution 2). Il est nécessaire d'éviter toute agitation. Avec une pince, prélever le film de polymère qui se forme à l'interface des deux phases. Le tirer délicatement. Il est alors possible de l'enrouler sur une bobine et de tirer ainsi un fil de nylon jusqu'à épuisement des réactifs ; cela peut durer une minute environ.

## Sécurité

Les réactifs utilisés ici méritent d'être précautionneux : la diamine comme le chlorure d'acide sont irritant pour les yeux, la peau et le système respiratoire. La soude peut provoquer de graves brûlures. Le dichlorométhane est nocif. Il est donc nécessaire de manipuler avec des gants, des lunettes dans une pièce bien aérée (ou mieux sous hotte). Après manipulation, le solide doit être lavé à l'eau avant d'être jeté à la poubelle. La phase organique doit être récupérée et la phase aqueuse neutralisée.

## Compréhension

La méthode de polymérisation est ici intéressante : la réaction se produit à température ambiante et ne nécessite pas l'introduction des réactifs dans des proportions rigoureusement stoechiométriques. La diamine est soluble dans l'eau, et le chlorure d'acide dans le dichlorométhane, mais le polymère n'est soluble dans aucune de ces phases. La densité de ce polymère est telle qu'on le récupère à l'interface des phases aqueuse et organique. Chaque formation de liaison entraîne le dégagement d'une molécule de HCl qui est piégée par la soude ; il faut en effet éviter la protonation de l'amine qui conduirait la perte de sa nucléophilie.

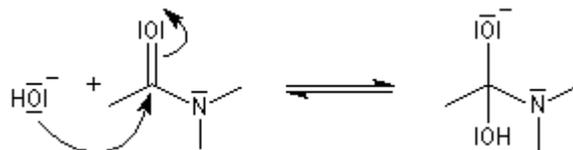


## Hydrolyse basique des amides

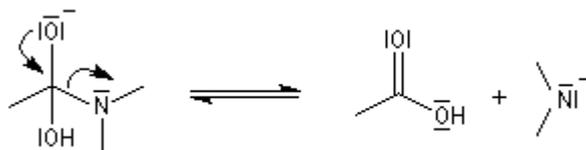
Les amides sont divisés en trois classes selon le nombre de groupes acyles portés par l'atome d'azote.

Formule	$\text{RCONH}_2$	$(\text{RCO})_2\text{NH}$	$(\text{RCO})_3\text{N}$
Classe	primaire	secondaire	tertiaire

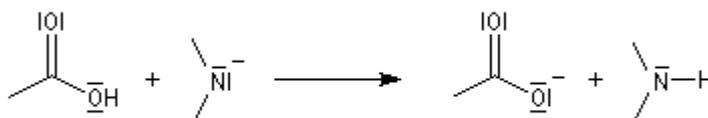
La réaction débute par l'attaque du carbonyle de l'amide par l'ion hydroxyde.



La réaction est lente car les amidures sont de mauvais nucléofuges à corrélérer avec une basicité élevée.



Les ions amidures étant des bases très fortes, la dernière étape est irréversible.



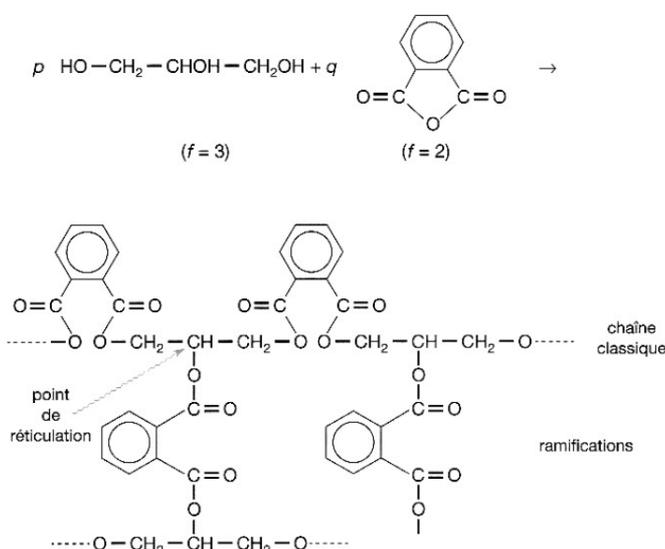
### 3. Les anhydrides d'acides

## Synthèse de la résine glyptal

Dans un erlenmeyer de 250mL mettre 1g d'anhydride phtalique. Recouvrir ces cristaux par peu de glycérol (il faut juste « mouiller » le solide). Recouvrir d'un verre de montre pour éviter de perdre de l'anhydride par sublimation puis l'enlever pour que l'eau formée s'évapore. Chauffer pour dissoudre mais pas trop pour éviter une dégradation thermique.

Ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré pour catalyser la réaction. Quand le mélange est devenu un liquide homogène on peut :

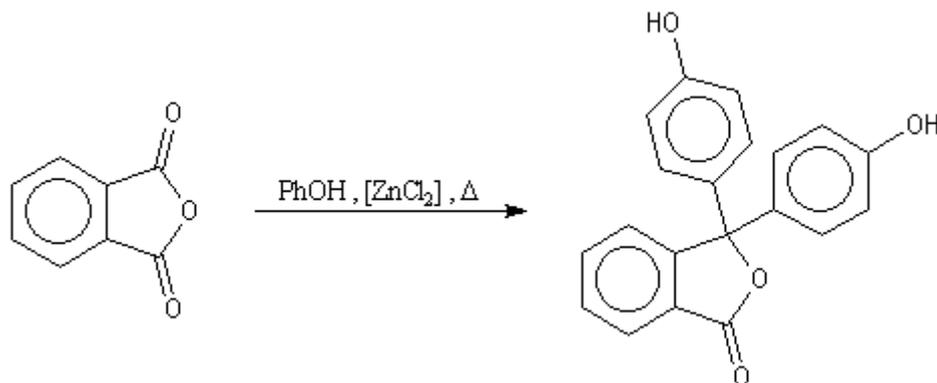
- \_ Soit verser le contenu de l'erlenmeyer dans un béccher contenant de l'eau : la résine surnage.
- \_ Soit laisser refroidir on obtient selon le degré de polymérisation une résine ou une colle transparente.



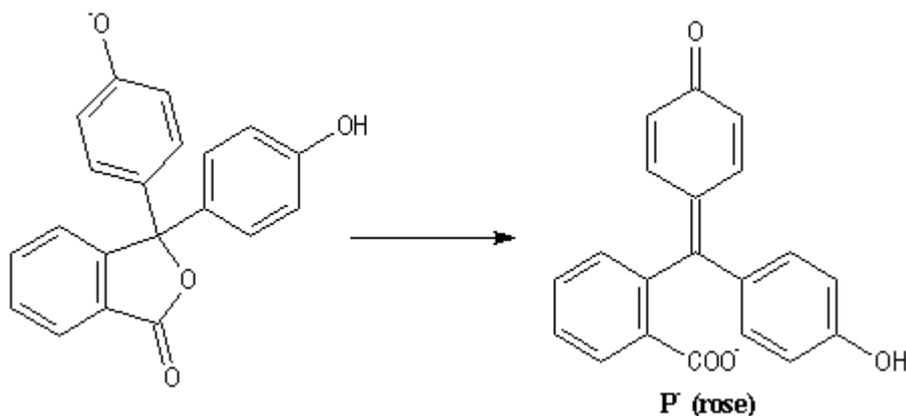
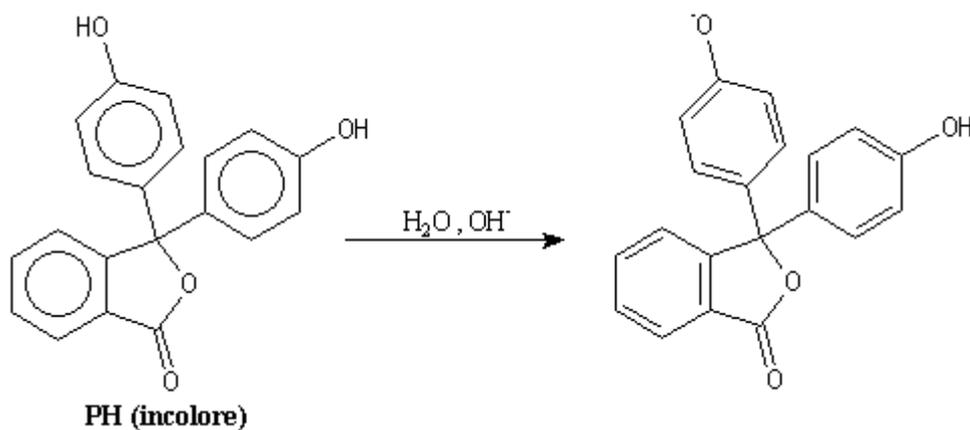
On pourra noter que si on a mis trop de glycérol le milieu réactionnel devient noir au lieu de polymériser : en fait il y a formation d'acroléine).

## Synthèse de la phénolphtaléine

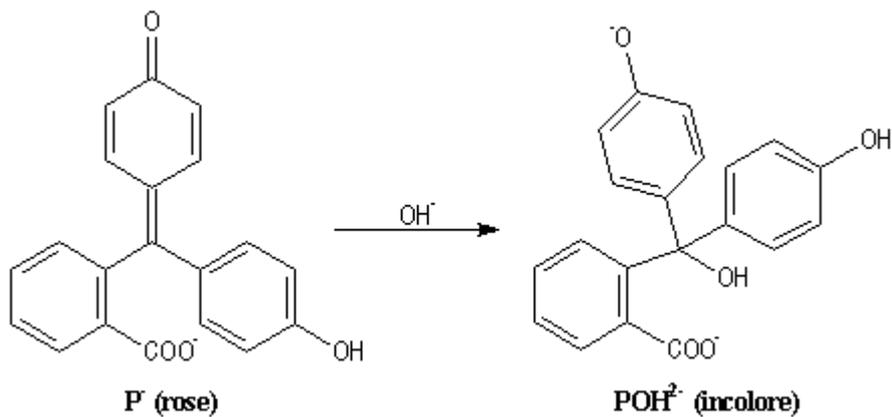
La réaction entre le phénol et l'anhydride phtalique en présence de  $\text{ZnCl}_2$  comme catalyseur permet la synthèse d'un colorant utilisé comme indicateur acido-basique : la phénolphtaléine.



Pour  $\text{pH} < 7$ , la phénolphtaléine est un composé moléculaire noté PH qui, comme le phénol, absorbe dans l'U.V et qui est incolore. Pour  $\text{pH} > 10$ , une fonction phénol est déprotonée. L'intermédiaire initialement formé est instable et conduit à l'ion  $\text{P}^-$  dans lequel l'atome de carbone joignant les cycles est dans un environnement localement plan ce qui permet une délocalisation des électrons  $\pi$  sur un système assez vaste pour que le maximum de la bande d'absorption soit située dans le visible ( $\lambda_m = 554 \text{ nm}$ ). La solution est fortement colorée en rose.



Si le mélange est très basique, la solution se décolore lentement.  $\text{OH}^-$  s'additionne sur l'atome de carbone électrophile insaturé de la structure quinonique pour donner l'ion  $\text{POH}^{2-}$  que sa structure non conjuguée rend incolore.

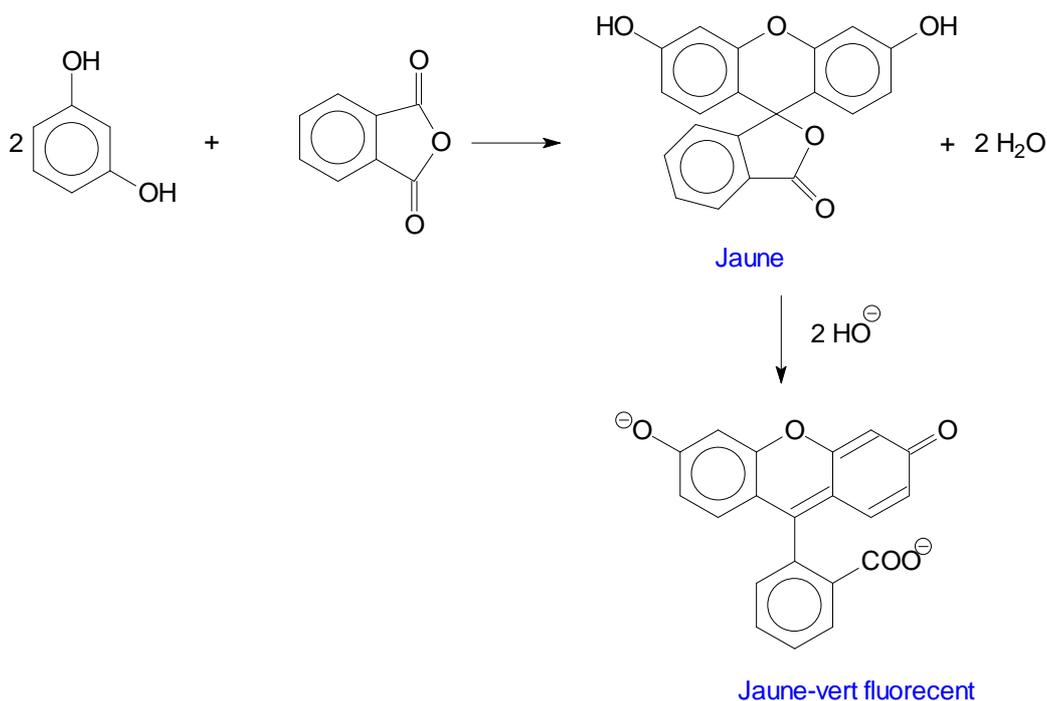


La phénolphthaléine est un indicateur coloré très largement utilisé dans les dosages acido-basiques. Sa zone de virage (de l'incolor au rose) étant comprise entre 8,2 et 10 on l'utilise lorsque le pH à l'équivalence est voisin de 9. A titre d'exemple, le repérage de l'équivalence du dosage de l'acide éthanóique pKa (AcOH/AcO<sup>-</sup>) = 4,7 de concentration 0,1 mol.L<sup>-1</sup> par une solution de soude de concentration 0,1 mol.L<sup>-1</sup> peut être détecté par le changement de couleur de cet indicateur.

## Synthèse de la fluorescéine

Il s'agit d'un composé purement organique qui ne doit son nom qu'à une ressemblance. Bien qu'acide, la fluorescéine ne présenterait pas un caractère spécifique de toxicité. Elle est parfois utilisée comme colorant de l'eau pour détecter les fuites, chez le dermatologue et l'ophtalmologue.

Dans un tube à essai placer 1,5g d'anhydride phtalique (0.01mol), 2,4g de résorcinol (métadiphénol broyé 0.022mol) et 1g de ZnCl<sub>2</sub> sec et broyé (0.007mol). On chauffe le tube avec précaution à la flamme d'un bec bunsen 2 à 4 minutes. On laisse refroidir quelques minutes. On ajoute à un prélèvement de cette solution quelques gouttes de soude le milieu devient **jaune-vert fluorescent**. On dépose une goutte sur un papier filtre (pH=4,7). On laisse sécher. On y porte des vapeurs de dibrome il apparaît une **coloration rose éosine**.

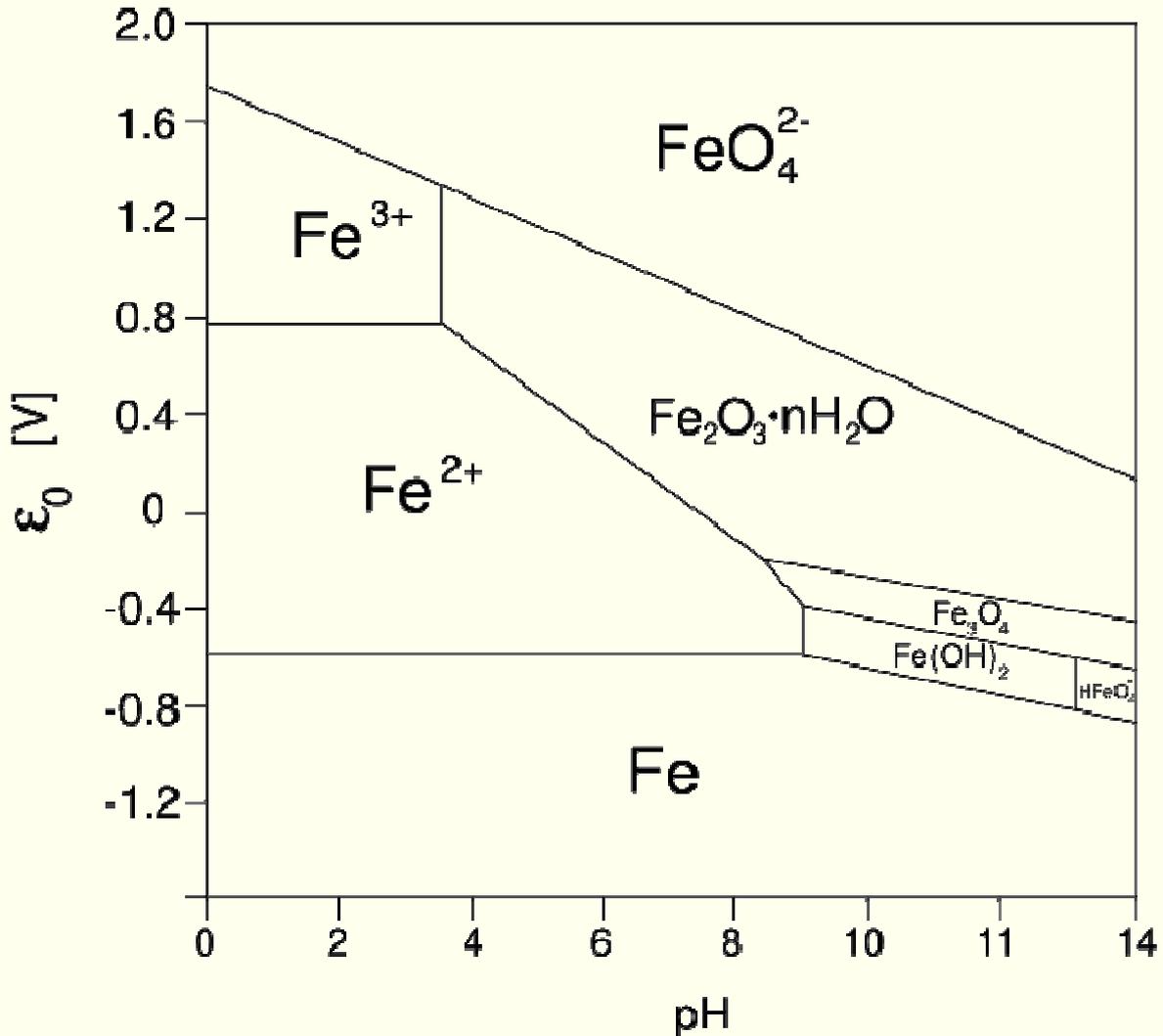


Introduction

Les **diagrammes de Pourbaix**, aussi appelés diagrammes potentiel-[pH] (ou E,pH), furent initialement développés par Marcel Pourbaix en 1938. Ils indiquent sur un plan E-pH les domaines d'existence ou de prédominance d'un élément. Le diagramme s'appuie sur les relations de Nernst.

**A quoi ressemble un diagramme de Pourbaix ?**

**Conventions des diagrammes**



*Diagramme de Pourbaix du fer*

Pour tracer les courbes présentes sur les diagrammes, on considère que :

- Activité et concentration sont égales pour les espèces en solution.
- la température est prise égale à 25°C

Au niveau de la courbe, on a alors les propriétés suivantes.

- Sur la courbe, la concentration totale dissoute pour un élément donné est fixée. On peut donc trouver sur un diagramme un réseau de courbes, chaque courbe correspondant à une concentration donnée. Dans le domaine de

la corrosion, on considère généralement par convention qu'un métal M se corrode si  $[M^{n+}] > 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . On ne trouve alors qu'une série de courbes correspondant à une concentration dissoute égale à  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Toujours au niveau de la courbe, il y a égalité des concentrations des espèces oxydée et réduite.

## Précautions autour de leurs utilisations

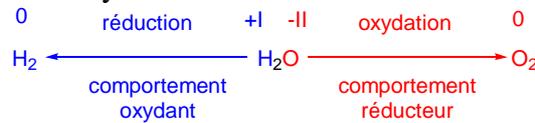
- **Les diagrammes de Pourbaix sont construits à partir de données thermodynamiques : ils n'apportent donc aucune donnée quant à la vitesse des réactions de transformations qu'ils peuvent indiquer.** Par exemple, lorsqu'on utilise le diagramme de Pourbaix d'un métal pour prévoir sa stabilité dans différents milieux, même si on se situe dans un domaine où le métal est censé se corroder, cela ne nous indique rien sur la vitesse de cette corrosion. Elle peut en fait être très lente.
- **Les diagrammes de Pourbaix dépendent de la température.**
- **La grande majorité des diagrammes de Pourbaix disponibles dans la littérature technique ne tiennent compte que de la formation d'ions simples ou d'oxydes.** On se rappellera donc lorsqu'on souhaite les utiliser pour prévoir la durabilité d'un métal qu'ils ne tiennent donc pas compte de l'éventuelle présence de complexants dans le milieu environnant.

## Tracé expérimental d'un diagramme potentiel-pH

### 1. Condition thermodynamique

On peut présenter le diagramme de Pourbaix de l'eau :

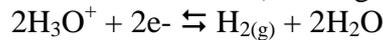
L'eau peut se comporter à la fois comme un oxydant et un réducteur:



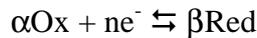
Les couples traduisant les comportements rédox peuvent être écrits soit à partir de  $\text{H}_2\text{O}$ , soit à partir des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

#### (i) Comportement oxydant: couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$

Le comportement oxydant de l'eau correspond à la réduction de l'élément hydrogène. L'eau est réduite en hydrogène qui, peu soluble ( $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$  à 298K sous 1 bar soit  $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), se dégage.



La relation de Nernst s'écrit pour l'équation suivante:



$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

A 298K et en faisant la conversion  $\ln \rightarrow \log$  (facteur 2,3):

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + 2,3 \cdot \frac{8,314 \cdot 298}{n \cdot 96500} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} \approx E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta}$$

Pour les composés solides:  $a = 1$

Pour les solutions diluées idéales:  $a = C/C^0$  avec  $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  (soluté) et pour le solvant  $a = 1$ .

Pour les gaz:  $a = P/P^0$  avec  $P^0 = 1 \text{ bar}$

L'expression du potentiel rédox correspondant au couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  est donc:

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

En admettant que  $p_{\text{H}_2} = 1\text{bar}$  (les bulles de  $\text{H}_2$  se trouvent pratiquement à la pression atmosphérique) et sachant que

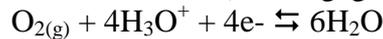
$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^0 = 0\text{V}$  (/ESH) alors l'expression devient:

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = \frac{0,06}{2} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 0,06 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -0,06\text{pH}$$

### (ii) Comportement réducteur: couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Le comportement réducteur de l'eau correspond à l'oxydation de l'élément oxygène. L'eau est oxydée en oxygène qui, peu soluble ( $32 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$  à 298K sous 1 bar soit  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), se dégage.



L'expression du potentiel rédox correspondant au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est donc:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,06}{4} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^4 p_{\text{O}_2}$$

En admettant que  $p_{\text{O}_2} = 1\text{bar}$  (les bulles de  $\text{O}_2$  se trouvent pratiquement à la pression atmosphérique) et sachant que

$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{V}$  (/ESH) alors l'expression devient:

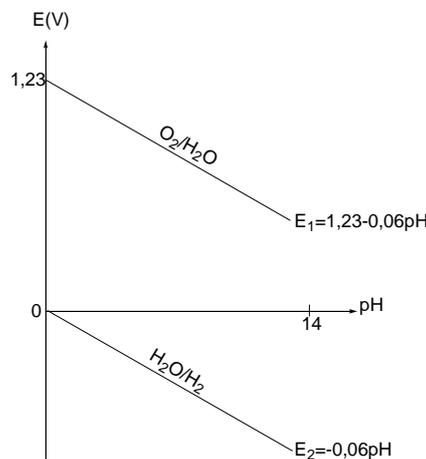
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^4 = 1,23 + 0,06 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

### (iii) Diagramme potentiel-pH de l'eau (diagramme de Pourbaix)

Dans ces diagrammes, on représente les variations de potentiel  $E$  en fonction du pH. En utilisant la relation de Nernst, on peut déterminer et représenter sur le diagramme  $E = f(\text{pH})$  les zones de prédominance des diverses espèces d'un élément, à une température donnée et dans des conditions de concentrations fixées. Ces zones sont séparées par des frontières avec un équilibre sur ces frontières entre les deux espèces présentes de part et d'autre.

Si nous traçons la variation de  $E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E_2$  et  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_1$  en fonction du pH, nous obtenons deux droites parallèles:



### \*Détermination des zones de prédominance des différentes espèces

Si à un pH donné on impose un potentiel  $E_{\text{imp}}$  différent du potentiel d'équilibre  $E_{\text{eq}}$ , comment évolue le système? ( $E_{\text{imp}}$  peut être obtenu en utilisant soit un dispositif électrique approprié soit un oxydant ou un réducteur dont le potentiel est différent de  $E_{\text{eq}}$ )

Considérons le cas général:  $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Si on impose un potentiel  $E_{\text{imp}}$  différent du potentiel d'équilibre  $E_{\text{eq}}$ , le système va évoluer de telle sorte que  $E_{\text{eq}} \rightarrow E_{\text{imp}}$ :

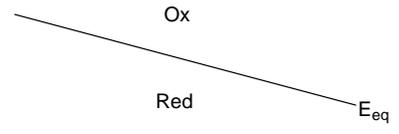
- si  $E_{\text{imp}} > E_{\text{eq}}$  alors  $E_{\text{eq}}$  augmente: une élévation de  $E_{\text{eq}}$  s'accompagne d'une augmentation de  $\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$  soit d'une évolution

de l'équilibre dans le sens de la formation de Ox:  $\text{Ox} + ne^- \leftarrow \text{Red}$ .

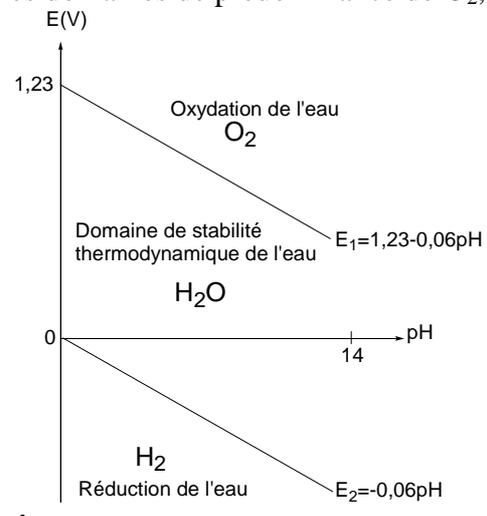
- si  $E_{imp} < E_{eq}$  alors  $E_{eq}$  diminue: une diminution de  $E_{eq}$  s'accompagne d'une diminution de  $\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$  soit d'une évolution de

l'équilibre dans le sens de la formation de Red:  $Ox + ne^- \rightarrow Red$ .

On peut donc définir les domaines de prédominance de chaque espèce par rapport à la droite d'équilibre: Ox au dessus et Red en dessous:



Dans le cas de l'eau on peut donc définir les domaines de prédominance de  $O_2$ ,  $H_2O$  et  $H_2$ :



**\* Prédiction des réactions d'oxydoréduction**

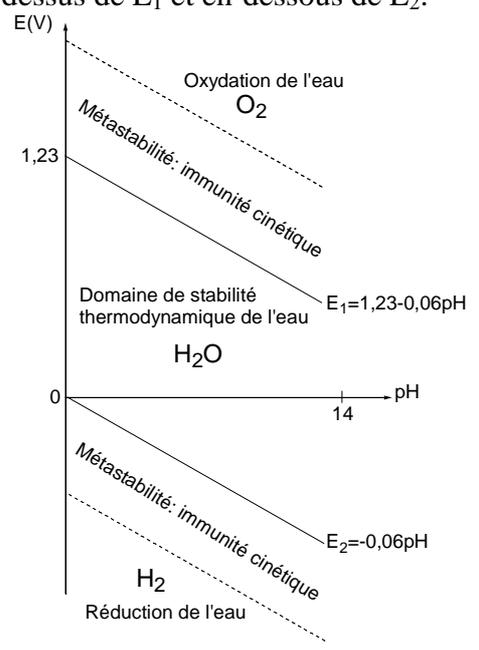
Soit un couple rédox:  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  de potentiel  $E_a$ .

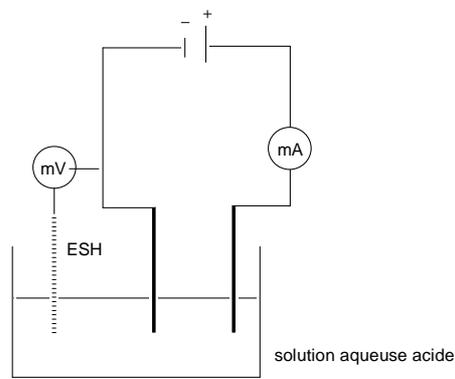
- si  $E_a > E_1$ : le couple réagit avec l'eau avec dégagement de dioxygène,
- si  $E_a < E_2$ : le couple réagit avec l'eau avec dégagement de dihydrogène,
- si  $E_1 < E_a < E_2$ : le couple ne réagit pas avec l'eau.

Ainsi, tout oxydant ou réducteur dont le potentiel est compris entre les droites  $E_1$  et  $E_2$  peut être placé en solution aqueuse sans qu'il y ait réaction avec l'eau.

L'expérience montre qu'il est également possible de conserver en solution aqueuse des oxydants ou des réducteurs dont les potentiels sont extérieurs à l'intervalle  $E_1$ - $E_2$ . C'est le cas par exemple des solutions aqueuses de permanganate  $MnO_4^-$  dont le couple rédox  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  est caractérisé par le potentiel standard  $E^0 = 1,51V$ .

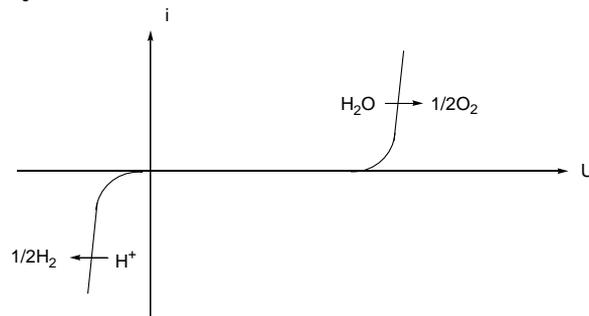
En fait, la relation de Nernst est une relation thermodynamique qui ne fait pas intervenir les considérations cinétiques. Or une réaction possible thermodynamiquement peut s'effectuer avec une vitesse très faible. Dans ce cas, on parle d'immunité cinétique et les états correspondants sont dits métastables. Dans le cas de l'eau, il y a immunité cinétique dans les régions comprises entre 0,5V au-dessus de  $E_1$  et en-dessous de  $E_2$ .





On augmente progressivement la tension  $U$  aux bornes de la cellule et on enregistre les valeurs des potentiels de chaque électrode, notées  $e_a$  et  $e_c$ , et du courant  $I$ . On constate que l'électrolyse débute lorsque la tension de  $e_a$  est égale à 1,23V et celle de  $e_c$  à 0V. On retrouve donc bien  $U_{\min} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 1,23\text{V}$ .

Il s'agit en fait d'une valeur minimale théorique car les résultats expérimentaux obtenus sont différents. Le tracé des courbes  $I = f(U)$  est représenté ci dessous. Par convention, on note positivement le courant d'oxydation  $i_a > 0$  et négativement le courant de réduction  $i_c < 0$ .



En fonctionnement anodique, on observe un courant donc l'oxydation de l'eau à partir du potentiel  $U_a = 1,75\text{V/ESH}$ . On appelle  $\eta_a = U_a - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,5\text{V}$  la surtension anodique de  $\text{O}_2$  sur Pt.

En fonctionnement cathodique, on observe un courant donc la réduction de l'eau pour un potentiel  $U_c = -0,05\text{V/ESH}$ . On appelle  $\eta_c = U_c - E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -0,05\text{V}$  la surtension cathodique de  $\text{H}_2$  sur Pt.

L'existence de surtensions au niveau des électrodes est la traduction électrochimique d'un problème cinétique. La surtension dépend de la nature du couple rédox et de la nature de l'électrode. Lorsque la surtension est faible, on parle de système rapide. Lorsque la surtension est importante, on parle de système lent.

Les résultats expérimentaux montrent donc que pour réaliser l'électrolyse de l'eau en présence d'électrodes de platine, il faut imposer un potentiel de 1,8V à la cellule électrolytique pour que l'hydrogène et l'oxygène se dégagent à une vitesse appréciable.

## 2.Tracé expérimental

**On peut tracer le diagramme potentiel-pH du fer** comme dans la *manipulation n° 16*.

Il faut adopter les conventions de frontières suivantes :

- sur la frontière, deux espèces seulement sont prépondérantes : les concentrations des autres espèces seront négligées,
- sur la frontière, ces deux espèces ont même concentration.

**On peut également tracer le diagramme de Pourbaix du couple quinone, hydroquinone :**

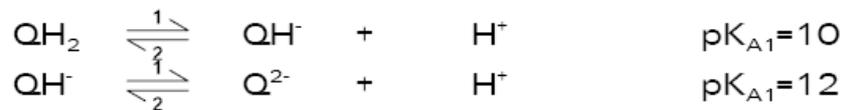
Les interactions entre oxydo-réduction et acidité peuvent se compliquer si le système considéré met en jeu des espèces présentant des acidités faibles et/ou multiples. Etudions à titre d'exemple le couple rédox quinone/hydroquinone.

Soit la quinone (O=C1C=CC(=O)C=C1) notée Q dans la suite de cette partie et l'hydroquinone (Oc1ccc(O)cc1) notée QH<sub>2</sub> dans sa forme totalement protonée.

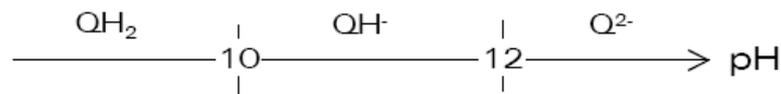
Ces deux espèces forment un couple redox Q/QH<sub>2</sub> de potentiel standard égal à 0.7 volt et de demi-réaction :



Par ailleurs, l'hydroquinone est un di-acide faible dont les équations acido-basiques s'écrivent :

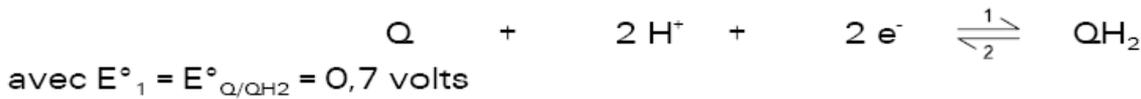


On distingue ainsi trois domaines définis par les zones de prédominance des différentes espèces entrant en jeu dans les équilibres acido-basiques.



- Pour des pH inférieurs à 10 :

La forme réduite est sous forme QH<sub>2</sub>. On a donc l'équation redox suivante :



Il vient

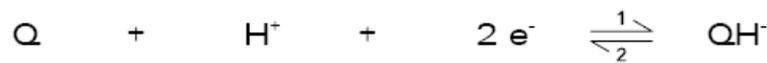
$$\begin{aligned} E &= E_1^{\circ} + \frac{0.06}{2} \cdot \log \frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]} \Leftrightarrow \\ E &= E_1^{\circ} - 0.06 \cdot \text{pH} + 0.03 \cdot \log \frac{[Q]}{[QH_2]} \end{aligned}$$

et donc

$$E_1^{\circ'} = E_1^{\circ} - 0.06 \cdot \text{pH}$$

- Pour des pH compris entre 10 et 12:

La forme réduite est sous forme  $QH^-$ . Il vient :



avec  $E^{\circ}_2 = E^{\circ}_{Q/QH^-}$

On a :

$$E = E^{\circ}_2 + \frac{0.06}{2} \cdot \log \frac{[Q][H^+]}{[QH^-]} \Leftrightarrow$$

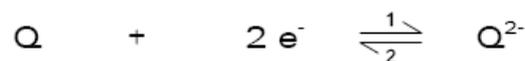
$$E = E^{\circ}_2 - 0.03 \cdot \text{pH} + 0.03 \cdot \log \frac{[Q]}{[QH^-]}$$

et donc

$$E^{\circ}_2' = E^{\circ}_2 - 0.03 \cdot \text{pH}$$

- Pour des pH supérieurs à 12:

La forme réduite est sous forme  $Q^{2-}$ . Il vient :

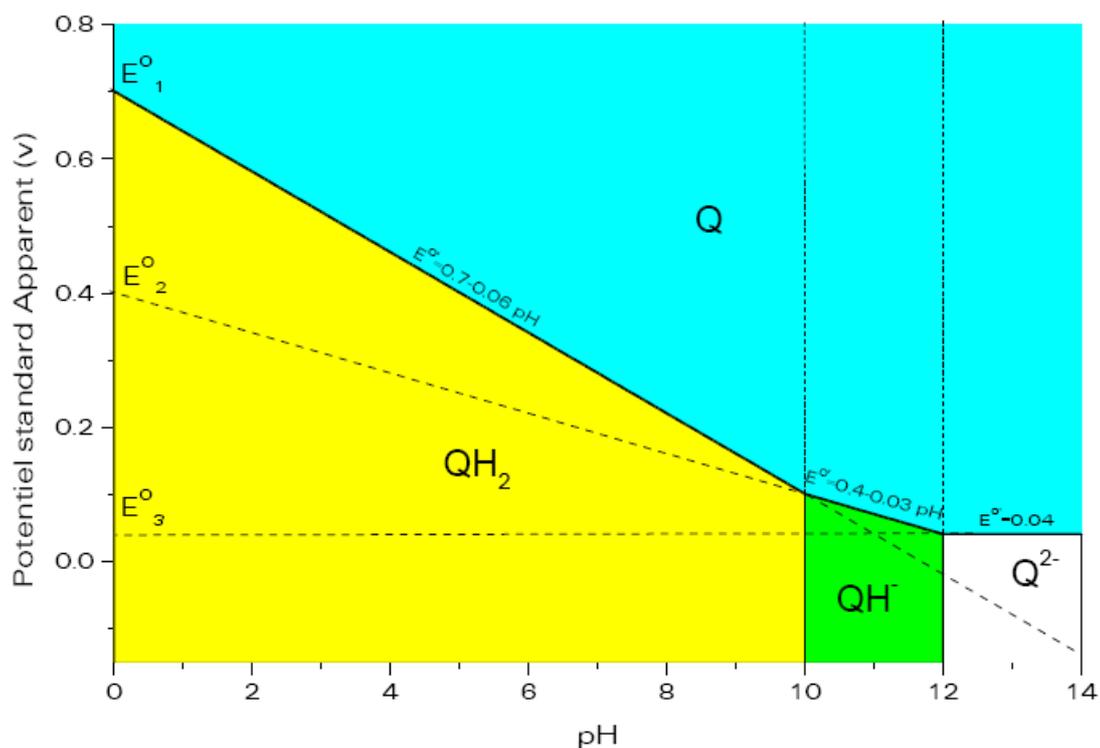


La réaction d'oxydo-réduction devient indépendante du pH, on ne définit plus de potentiel standard apparent et on a :

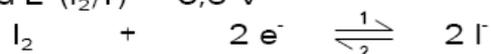
$$E = E^{\circ}_3 + \frac{0.06}{2} \cdot \log \frac{[Q]}{[Q^{2-}]}$$

et donc

$$E^{\circ}_3 = E^{\circ}_3'$$



Si on compare le système Quinone/Hydroquinone à celui du couple  $I_2/I^-$ . On a la demi-réaction suivante de potentiel standard  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,6 \text{ V}$



On notera que ce couple est indépendant du pH. On exprime le potentiel de demi-réaction par :

$$E = E^\circ_{I_2/I^-} + \frac{0.06}{2} \cdot \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

Du fait de la variation du potentiel standard apparent du couple Quinone/Hydroquinone, il existe un domaine de pH dans lequel on a  $E^\circ(Q/QH_2) > E^\circ(I_2/I^-)$  et un domaine où au contraire on a  $E^\circ(Q/QH_2) < E^\circ(I_2/I^-)$  (voir figure 4.7).

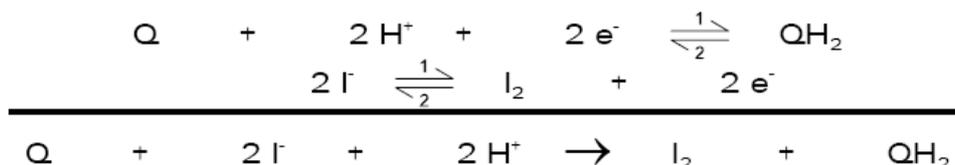
La limite entre ces deux domaines est donnée par le point d'intersection entre les courbes de potentiels standard et standard apparent.

En égalisant les potentiels standard apparent on détermine facilement que le point d'intersection se situe à pH égal à 1.66 (voir figure 4.7).

En ce point et dans l'état standard (activités unité) il y a inversion des propriétés oxydantes.

- Pour des pH inférieurs à 1.66

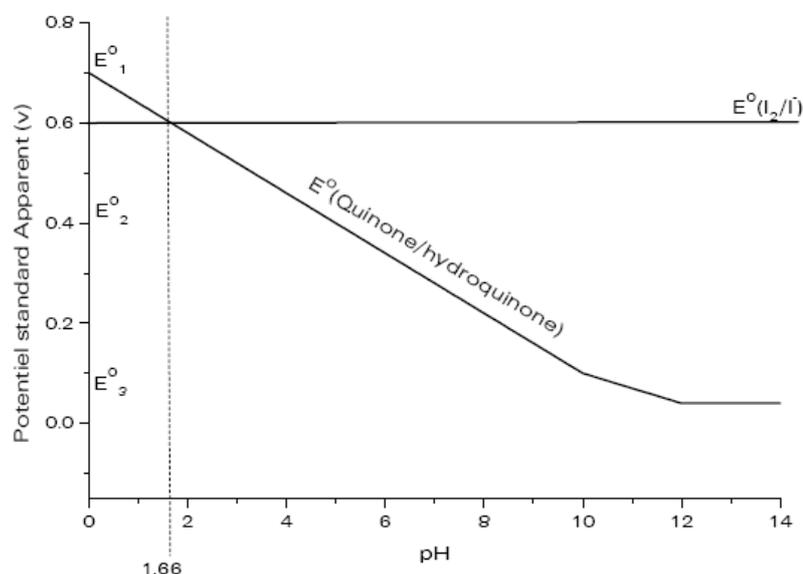
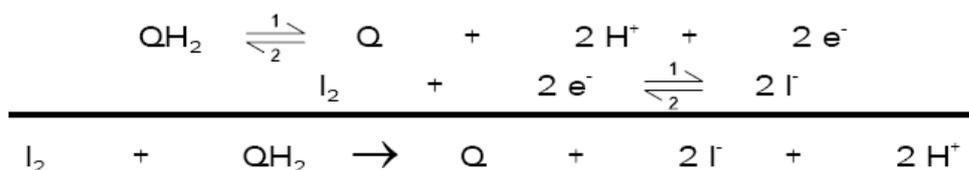
Q peut oxyder  $I^-$  en  $I_2$  (à condition que les concentrations des espèces dans chacun des systèmes redox ne modifient pas l'ordre des potentiels). On a alors :



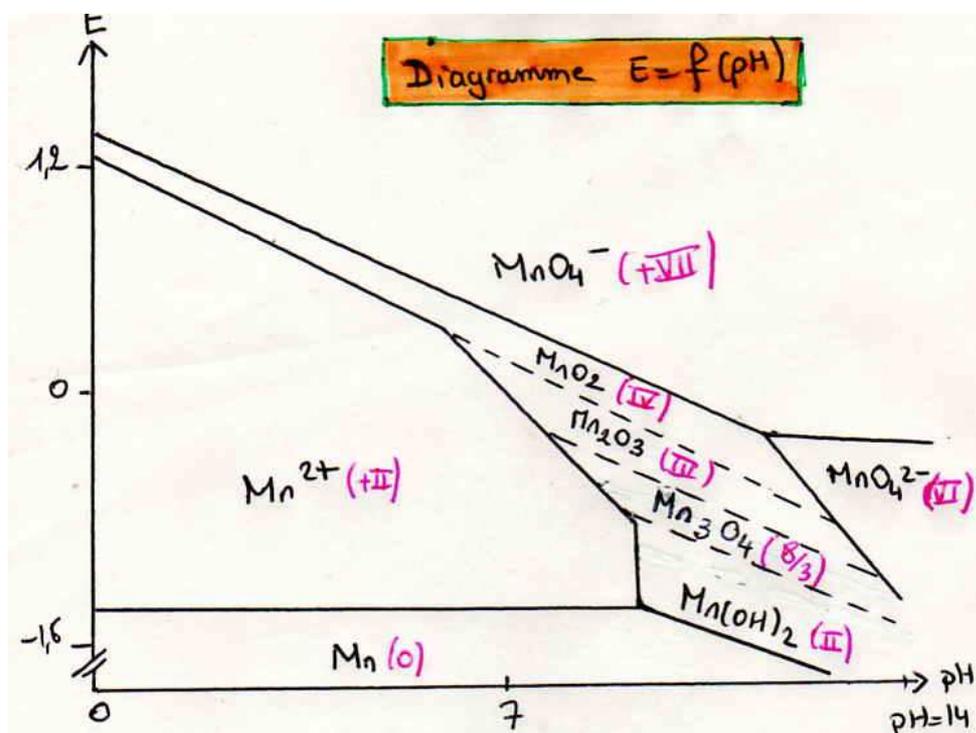
La réaction est donc spontanée dans le sens indiqué.

- Pour des pH supérieurs à 1.66

C'est  $I_2$  qui devient oxydant la réaction devient spontanée dans le sens opposé au cas précédent :

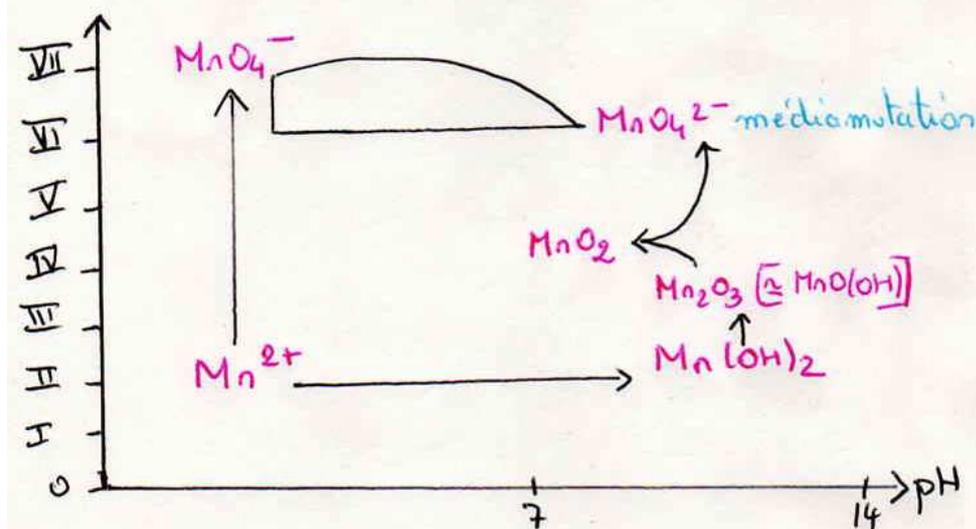


Voie au cœur d'un diagramme E-pH : domaine de prédominance, dismutation, médiamutation



Voici les degrés d'oxydations du Manganèse et de ses oxydes

Prédominance médiamutation/dismutation



Voici les réactions possibles pour passer d'un état d'oxydation à un autre

\_On part de l'élément Manganèse à l'état d'oxydation II, et on le passe en milieu basique selon la réaction :



Ceci est obtenu en faisant réagir du  $\text{MnCl}_2$  avec de la soude dans un tube à essai et on obtient un précipité blanc

\_On agite le tube, le précipité devient brun, il se passe la réaction suivante :



Le manganèse est passé au degré d'oxydation III sous un nouveau précipité

\_Maintenant on ajoute dans le tube un oxydant  $\text{NaClO}$ , ainsi le manganèse passe au degré d'oxydation IV :



La solution devient très foncée.

\_On souhaite maintenant passer au degré d'oxydation V du manganèse pour cela on rajoute de la soude :



## . Applications

### 1. Corrosion et protection contre la corrosion

La **corrosion** désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. Il faut en exclure les effets purement mécaniques (cela ne concerne pas, par exemple, la rupture sous l'effet de chocs) mais la corrosion intervient dans certaines formes d'usure des surfaces dont les causes sont à la fois physicochimiques et mécaniques.

Les phénomènes de corrosion des métaux sont surtout de nature électrochimique. En présence d'une solution de type électrolyte, le potentiel métal-solution varie selon les points de la surface et de ce fait, des courants électriques apparaissent et provoquent l'endommagement du métal.

La résistance à la corrosion dépend de la valeur de ces potentiels et surtout de leur répartition sur les surfaces. Toutes les hétérogénéités donnent naissance à des couples électriques, à commencer par celles qui résultent des différences de structure et de composition des microcristaux qui constituent le matériau lui-même. D'autres hétérogénéités sont dues à la présence de soudures, de rivets, de façonnages locaux entraînant un écrouissage (dans les tôles pliées par exemple), mais aussi au frottement contre des pièces antagonistes ou même à de simples rayures.

A chaud, la diffusion des agents corrosifs dans l'épaisseur du métal peut compliquer encore le problème.

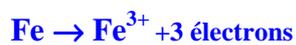
La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante dans beaucoup de domaines industriels. Une solution relativement simple consiste à recouvrir la surface à protéger par un matériau insensible au milieu agressif, matériau qui peut être métallique ou non. Les peintures, les vernis, certains traitements de surface, les revêtements métalliques de plomb, de zinc, de nickel, de chrome, etc. peuvent être souvent utilisés avec succès. Il est possible également de remplacer les métaux par d'autres matériaux de plus grande inertie chimique comme le graphite, la céramique, le verre, les matières plastiques, etc.

#### . Passivation du fer : étude de l'acide nitrique sur le fer:

Passivation du fer :

a) Action de l'acide nitrique dilué sur le fer :

Dans un petit becher introduire de l'acide nitrique à 50 %. A l'aide d'une pince en bois y plonger la moitié inférieure d'un clou pendant quelques secondes. On observe l'attaque rapide du fer, la solution prend une teinte rouille ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et d'abondantes vapeurs rousses ( $\text{NO}_2$ ) se forment.



équation bilan



Or  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  instantanément dans l'air

b) Action de l'acide nitrique fumant sur le fer :

Procéder exactement de la même manière que précédemment. Quand le clou entre en contact avec l'acide fumant l'attaque à lieu mais elle s'arrête presque immédiatement. Retirer le clou et comparer son aspect avec le précédant. On constate qu'il prend un aspect très brillant (presque argenté). L'oxydation à produit ici

une pellicule d'oxyde magnétique de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui protège le fer et la réaction s'arrête, c'est le phénomène de passivation. Montrer cette protection en replongeant le clou dans l'acide dilué, l'attaque n'a plus lieu. On peut montrer la fragilité de cette protection, il suffit de percer la pellicule d'oxyde en touchant le clou avec une baguette de verre ou un fil métallique pour que l'attaque reprenne immédiatement. (Il se produit un phénomène de micro-pile). Cette passivation permet le transport de l'acide nitrique fumant dans des fûts de fer.

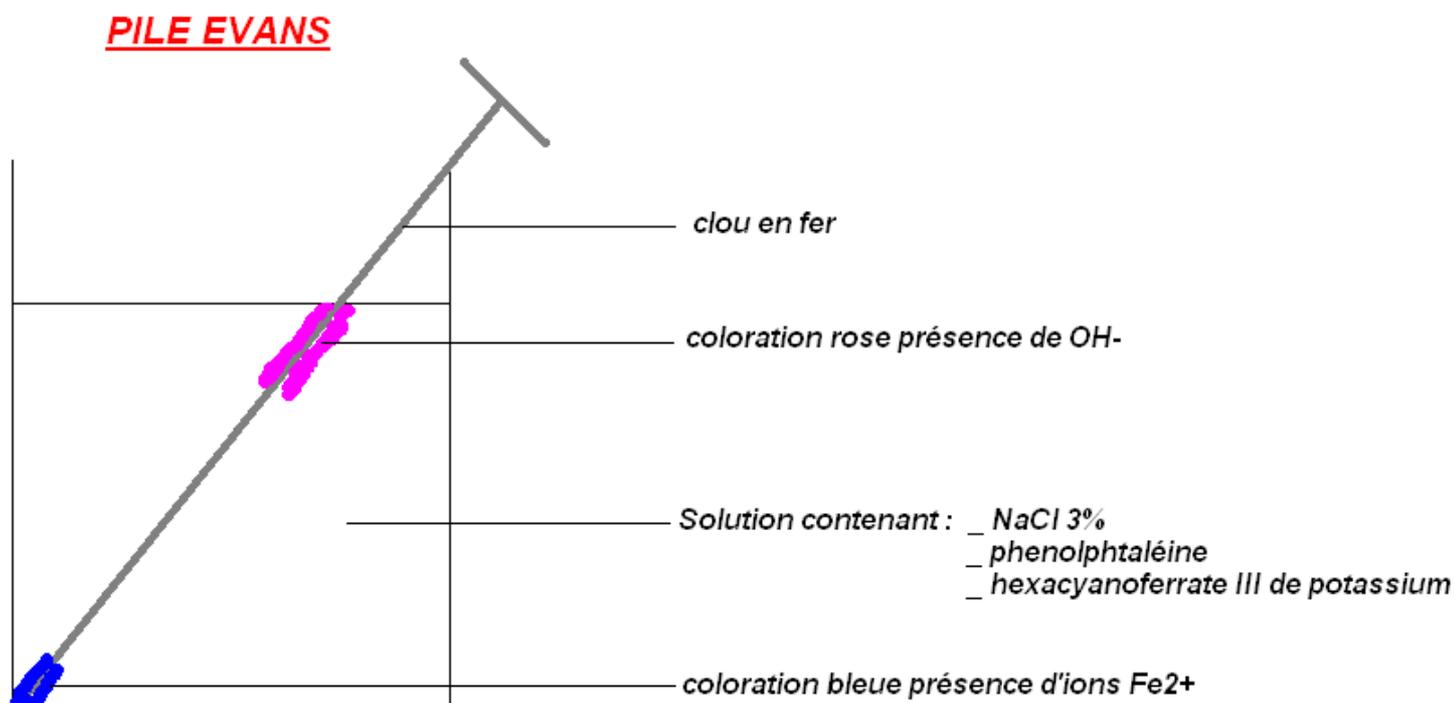
### Remarques :

Cette expérience est délicate à réaliser. Il suffit d'un peu d'humidité pour que la passivation n'ai pas lieu, surtout si l'acide utilisé n'est pas vraiment "fumant". S'exercer plusieurs fois pour bien la réussir. Utiliser des clous neufs et propres et bien les essuyer avec un papier filtre juste avant de les plonger dans l'acide. De même ne verser l'acide dans le becher qu'au dernier moment pour éviter qu'il ne prenne l'humidité. Enfin ne pas hésiter à changer le bain d'acide si on désire refaire l'expérience car au bout d'une ou deux fois l'acide ne sera plus assez pur pour que la passivation soit possible. Si l'acide utilisé est vraiment fumant et pas trop "éventé" l'expérience est plus facile.

### . Corrosion : Pile EVANS:

On fabrique une pile Evans avec un clou, un grand bécher contenant de la phénolphtaléine, du sel à 3% et de l'hexacyanoferrate de potassium.

Après plusieurs secondes on observe ceci :



On peut écrire à la surface de la solution et du clou que :



Equation bilan :

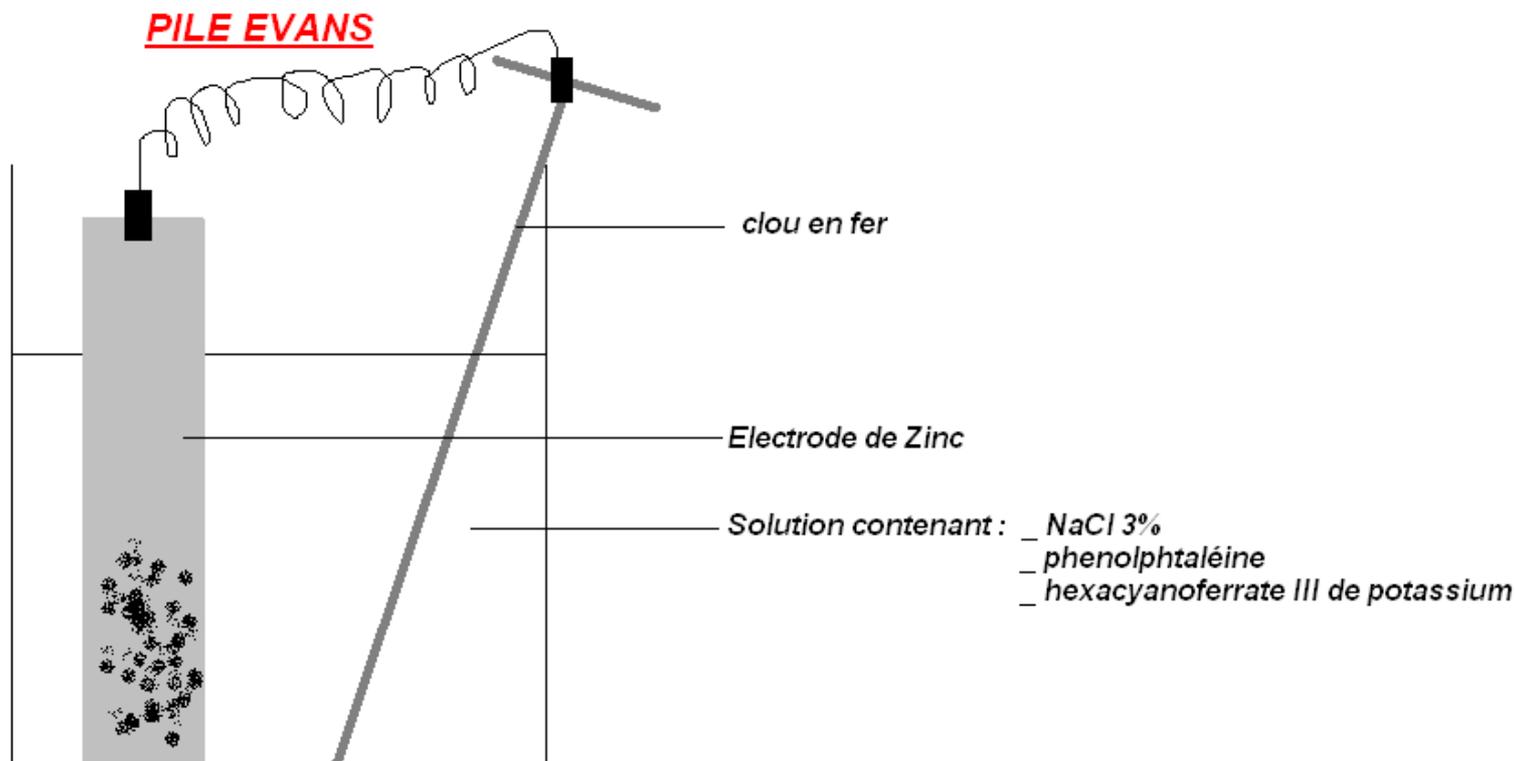


Ceci explique la coloration rose de la phénolphtaléine près du clou.

La coloration bleue de Prusse est due au complexe entre l'hexacyanoferrate de potassium et les ions fer II.

### . Prévention contre la corrosion :

En mettant dans la pile Evans étudiée juste avant une cathode en zinc, on protège le clou ferrique car le zinc est un métal plus réducteur que le fer (son potentiel standard est plus faible), on parle alors d'*électrode sacrificielle*.



On ne remarque aucune coloration sur le clou cela explique que le clou n'a subi aucune oxydation ou réduction mais on remarque cependant que l'électrode de zinc s'oxyde, c'est elle qui protège le clou, et d'ailleurs c'est le principe utilisé sur les bateaux : on place des blocs de zinc sur la coque et on les remplace quand ceux-ci sont trop oxydés. La réaction qui se passe est :



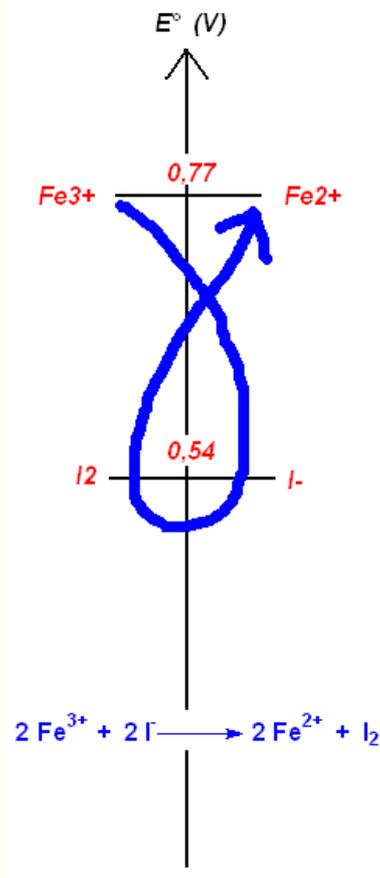
## 2.Prévisions de réactions

### . Production d'eau de Javel et de dichlore ; électrolyse de NaCl :

Pour cela se référer à la *manipulation n° 22*.

### . Réaction entre les couples du fer et de l'iode :

On cherche à prévoir la réaction entre le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et le couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . Pour cela on utilise le GAMMA :



$2 Fe^{3+} + 2 I^- \longrightarrow 2 Fe^{2+} + I_2$

Solution de:  
\_  $FeCl_3$  0,1M  
\_ KI 0,01M

prérence de diiode

extraction par cyclohexane

Orthophénantroline

Complexe rouge: présence de fer II

Diiode et cyclohexane

Solution contenant:  
\_ tampon acétique  
\_ diiode  $I_2$   
\_ Sel de Mohr (fer II)

décoloration

Thiocyanate de potassium

complexe  $(FeSCN)_2^+$  de coloration rouge sang intense présence de fer III

$2 Fe^{2+} + I_2 \longrightarrow 2 Fe^{3+} + 2 I^-$

. Dosage d'une eau de Javel :

Pour cela se référer à la **manipulation n°27**.

Introduction

Les réactions d'**addition** se passent lorsque deux réactifs sont mis en présence pour former un nouveau produit sans perte d'atomes lors de la réaction. Elle peut être schématisée comme ce qui suit :

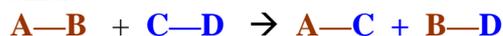


Les additions ont des mécanismes différents selon la réactivité des réactifs : il existe :

- \_ Les additions nucléophiles que l'on note AN
- \_ Les réactions d'oxydation
- \_ Les additions de polymérisation
- \_ Les additions électrophiles (AE)
- \_ Les additions radicalaires

Par exemple on notera les réactions d'**hydrohalogénéation** (addition de HX sur alcènes en appliquant la règle de Markovnikov), **l'hydratation**...

Les réactions de **substitution** se passent lorsqu'un réactif réagit avec un autre pour donner deux nouveaux produits. Ce processus peut être schématisé ainsi :



Les substitutions comme les additions ont des mécanismes différents selon la réactivité des réactifs : il existe :

- \_ Les substitutions nucléophiles que l'on note SN il existe de type 1 et 2
- \_ Les substitutions électrophiles (SE)
- \_ Les substitutions radicalaires

Les SN présentent un mécanisme différent selon les composés utilisés le solvant dépendant de la cinétique

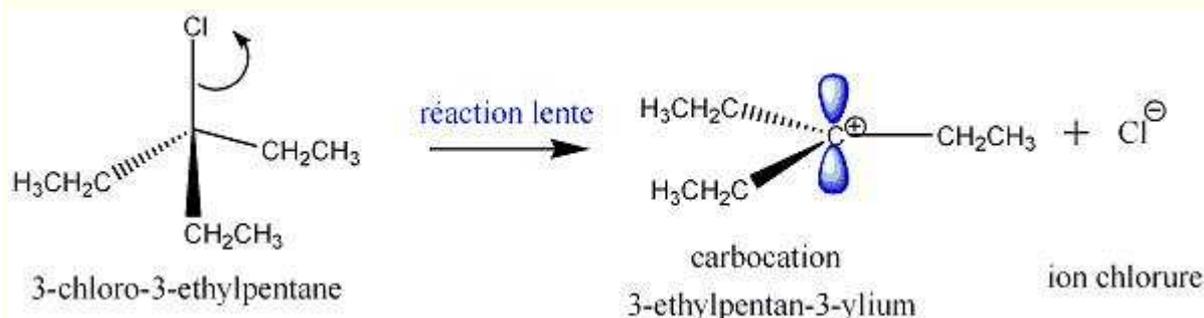
**Mécanisme de la S<sub>N</sub>1**

La réaction se fait en deux étapes.

**1<sup>ère</sup> étape**

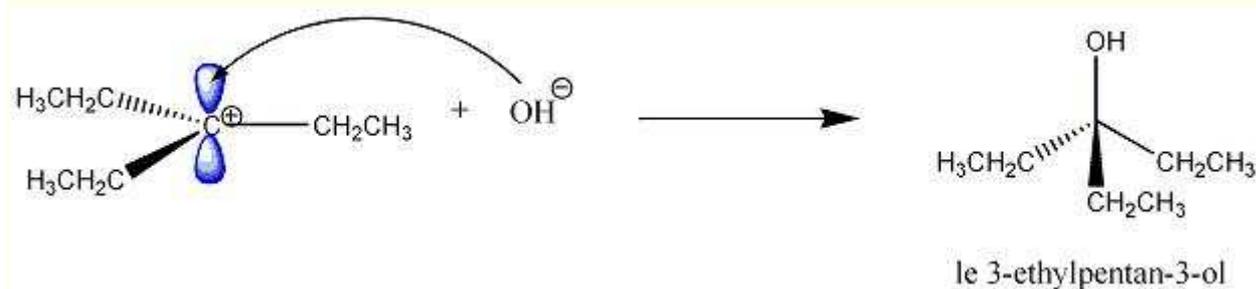
Le groupe partant GP réagit sur lui-même. La liaison R-GP se rompt pour donner un carbocation R<sup>+</sup> et un ion GP<sup>-</sup>. C'est une réaction très lente et déterminante pour la cinétique de la réaction.

Exemple avec 3-chloro-3-éthylpentane: ici c'est le groupe Cl qui joue le rôle de groupe partant. Les lobes en bleu représentent l'orbitale p vacante.



## 2<sup>ème</sup> étape

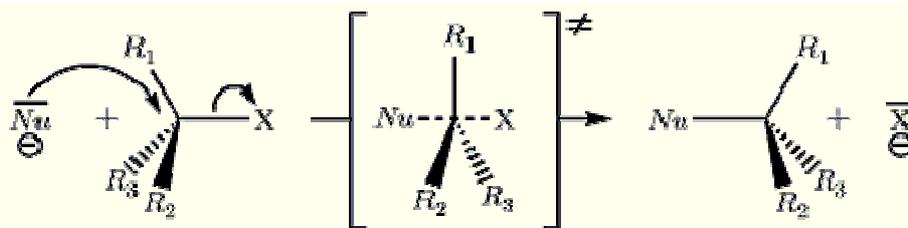
Le nucléophile  $Nu^-$  réagit immédiatement avec le carbocation juste après sa formation. Le nucléophile peut attaquer le carbocation, qui est de géométrie trigonale plane, en dessous ou au dessus du plan.



Avec l'exemple précédent, le produit est le même quel que soit le côté attaqué. Le 3-chloro-3-éthylpentane est une molécule achirale.

## Mécanisme de la $S_N2$

La réaction se fait en une seule étape.



**Figure :** les trois liaisons autour du carbone central sont coplanaires dans l' $ET^\ddagger$ .

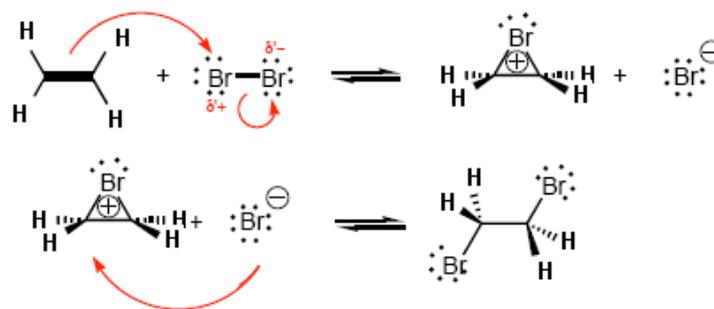
La substitution nucléophile bimoléculaire, ou  $S_N2$  est une réaction se faisant en une seule étape, sans intermédiaire réactionnel. L'atome X est plus électronégatif que le carbone auquel il est lié. Il capte les électrons de la liaison et dans un même temps, un groupe nucléophile — noté  $Nu$  — se lie au carbone, de l'autre côté du carbone central. On peut alors observer une inversion de la stéréochimie relative du carbone central, mais une conservation de la configuration absolue. C'est cette particularité qui fait de la réaction  $S_N2$  une réaction stéréospécifique. L'inversion citée précédemment est nommée « Inversion de Walden ». Le Postulat de Hammond permet de définir un état de transition —  $ET^\ddagger$ .

## . Additions

### 1. Addition électrophile sur des liaisons C—C insaturées

On peut faire l'expérience d'addition de dibrome sur une liaison C—C insaturée soit un alcène soit un alcyne. Pour ces deux composés le mécanisme est identique. Mais l'alcyne peut accueillir non pas 1 molécule de dibrome mais deux : on passe de l'alcyne à l'alcène E puis on rejoint le mécanisme suivant :

Il se forme un intermédiaire ponté appelé **bromonium**.

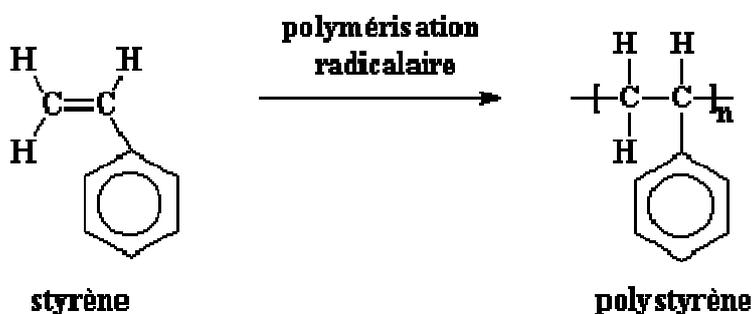


Il s'agit d'une trans addition.

## 2. Addition radicalaire sur des liaisons C—C insaturées

### Synthèse du (poly)styrène

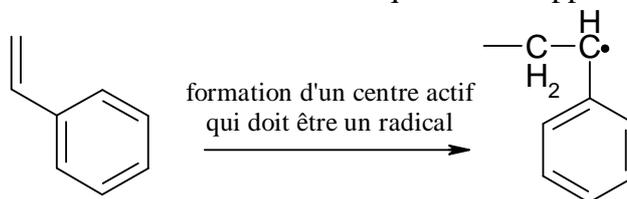
On souhaite polymériser le styrène pour obtenir un produit courant utilisé dans le textile et dans la conservation. On passe par un mécanisme radicalaire :



Dans un tube à essai mettre 1g de peroxyde de benzoyle et 2mL de styrène (le monomère) que l'on coiffe d'un bouchon muni d'un tube réfrigérant et mettre au bain-marie pendant 10 minutes. Le milieu s'épaissit la viscosité augmente : un produit sirupeux se forme le polystyrène

### 1) Formation du centre actif : AMORCAGE

Pour former les centres actifs, nous avons besoin d'un amorceur qui va faire apparaître le radical.

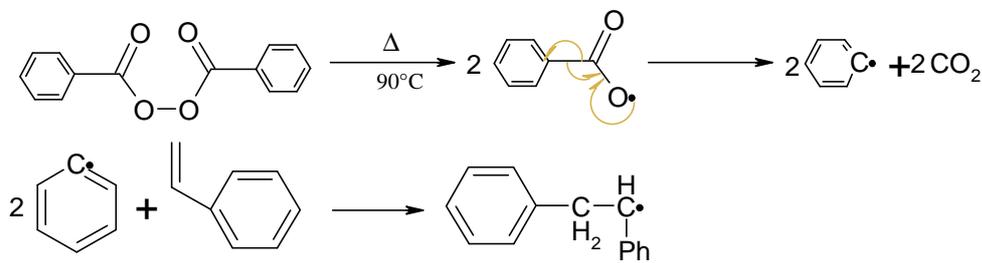


Il existe plusieurs types d'amorceur.

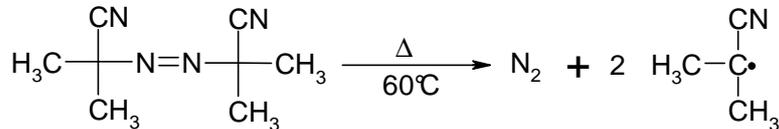
#### Amorceur thermique.

C'est une molécule qui, quand on la chauffe, se décompose en radicaux. Les radicaux sont alors capables de transférer leurs électrons au monomère.

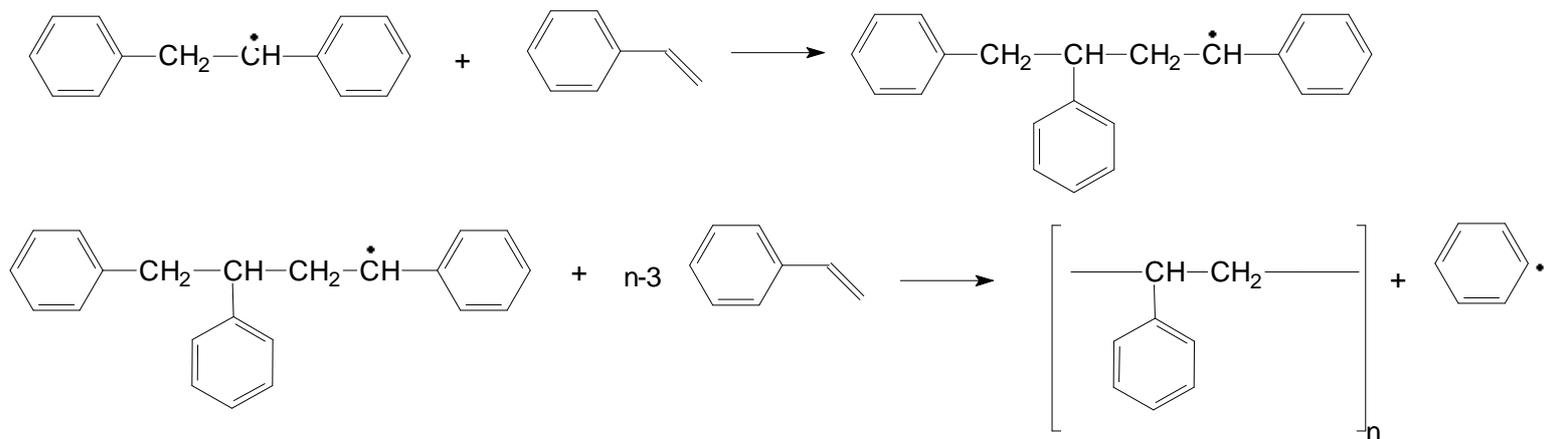
Exemple avec la peroxyde de benzoyle :



Un autre amorceur couramment utilisé est l'azobisisobutyronitrile AIBN :



## 2) Polymérisation du styrène: PROPAGATION



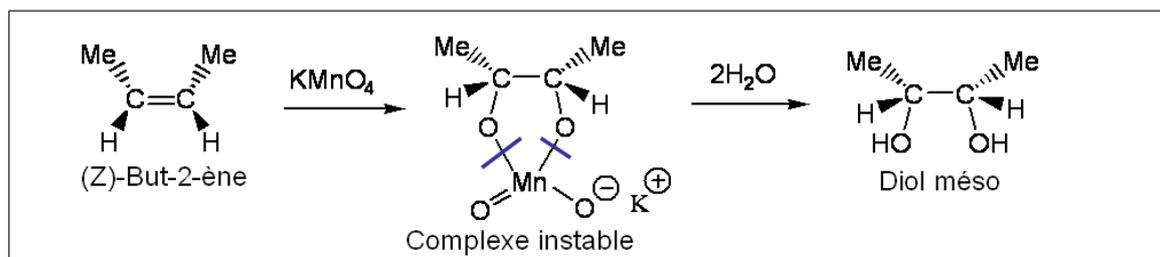
La terminaison de cette réaction radicalaire ne forme que des produits parasites avec la reformation du radical propageant, une recombinaison de radicaux quelconques dans le milieu...

## 3. Oxydation d'un alcène par $\text{KMnO}_4$

Un alcène est insaturé et par conséquent est réactif surtout aux réactions d'additions, les oxydations rentrant dans ce cas de figure in est possible d'oxyder un alcène par le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  :

➤ On utilise le permanganate de potassium  $\text{K}^+\text{MnO}_4^-$  dilué dans l'eau

➤ Exemple :

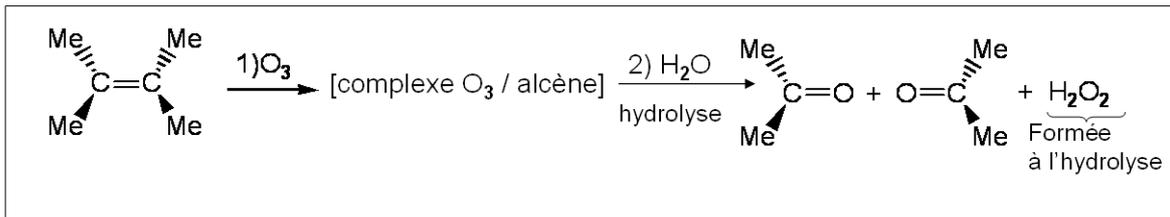


Addition syn

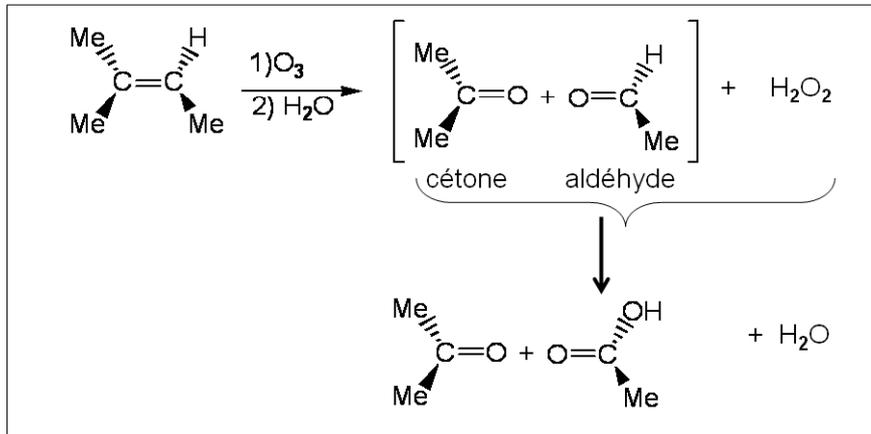
La réaction est stéréospécifique

Si l'on utilise le permanganate concentré on a coupure de la liaison  $\pi$  et de la liaison  $\sigma$ . C'est la même équation bilan qu'avec l'ozone :

➤ **O<sub>3</sub> oxydant fort** → ozonolyse = coupure oxydative de la double liaison



Dans le cas où l'on obtient un aldéhyde : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> l'oxyde rapidement en acide



Pour isoler l'aldéhyde et éviter l'obtention de l'acide :

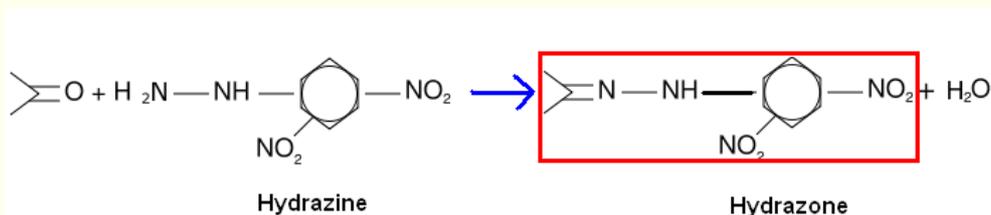
On ajoute au moment de l'hydrolyse un réducteur d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Zn

#### 4. Addition nucléophile des liaisons C=O

### Addition de la DNPH sur un composé carbonylé

Pour observer la fonction carbonyle on utilise la **2,4 DNPH** :

La **2,4-dinitrophénylhydrazine** (ou **2,4-DNPH**) est utilisée comme test caractéristique des aldéhydes et des cétones. Elle est synthétisée par substitution nucléophile aromatique de l'hydrazine sur le 1-chloro (ou 1-bromo) 2,4-dinitrobenzène.



La préparation d'une solution de réactif peut être obtenue ainsi : on dilue doucement 3 g de DNPH dans 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 98 %, 20 ml d'eau et 70 ml d'éthanol. Il faut prévoir de refroidir pour éviter tout échauffement.

On mélange le composé organique à tester avec de la 2,4-DNPH. Si un précipité jaune-orangé de **2,4-dinitrophénylhydrazone** apparaît, le test est positif et le composé organique est soit un aldéhyde, soit une cétone.

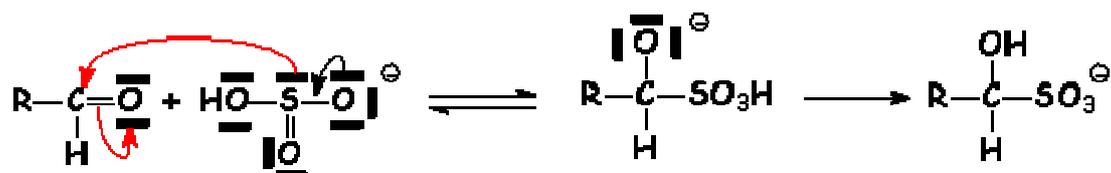
### Combinaison bisulfite (addition de composés sulfurés)

Pour additionner des composés soufrés sur des composés carbonylés on utilise la combinaison bisulfite : le principe est d'utiliser une solution saturée fraîchement préparée de métabisulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ).



On verse 5mL de cette solution dans 2 tubes à essais l'un contenant 1mL d'aldéhyde ( $\text{RCOH}$ ) et dans l'autre l'acétone. Agiter vigoureusement après les avoir bouchés. Dans le tube contenant l'aldéhyde, le mélange prend en masse : on obtient un solide blanc. Dans l'autre tube on a des cristaux blancs en refroidissant.

L'ion hydrogénosulfite, possédant un doublet sur le carbone, s'additionne aux aldéhydes, plus réactifs et moins encombrés, pour donner un ion  $\alpha$ -hydroxysulfonate :

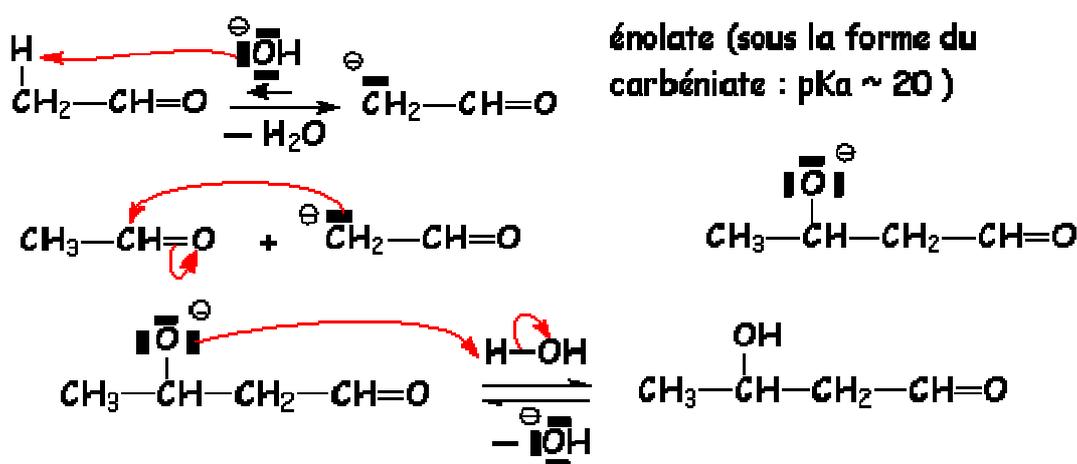


Cet  $\alpha$ -hydroxysulfonate est soluble dans l'eau, ce qui n'est généralement pas le cas de l'aldéhyde de départ. On pourra donc se servir de cette méthode pour séparer l'aldéhyde d'autres composés insolubles dans l'eau gênants. La solution aqueuse purifiée est alors traitée en milieu acide, ce qui régénère l'aldéhyde de départ, insoluble à nouveau dans l'eau.

Ces combinaisons bisulfitiques sont très souvent utilisées pour purifier les composés carbonylés. L'addition d'une solution acide ou basique régénère les composés carbonylés en détruisant la combinaison bisulfitique.

## Aldolisation ou cétoalisation avec ou sans crotonisation

### 1. Catalyse basique

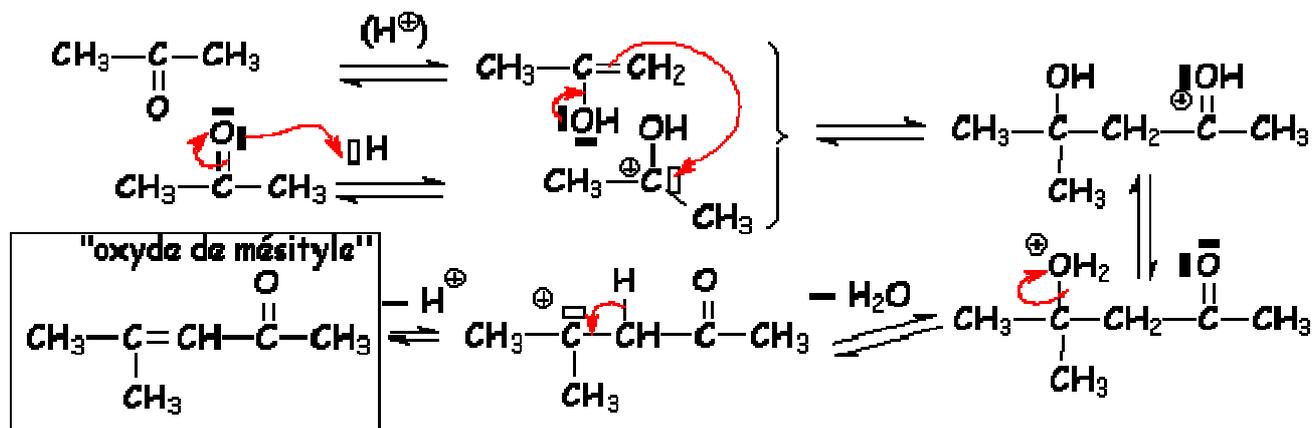


(À température ordinaire)

Le premier équilibre a une constante de  $10^{-6}$ . Cependant l'équilibre global a une constante supérieure à 1, dans le cas des aldéhydes (6 à 10) ; par contre, dans le cas des cétones, cette constante est de



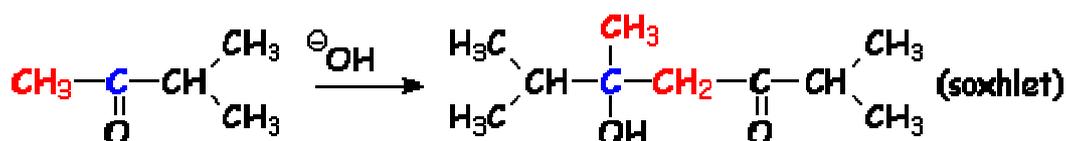
La crotonisation a toujours lieu en milieu acide, aussi bien avec les aldéhydes et les cétones :



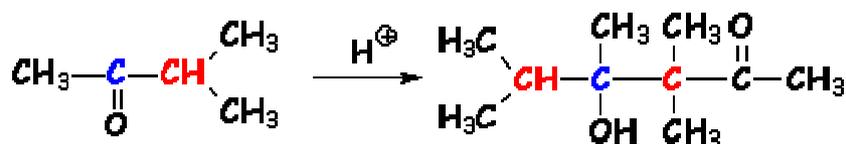
À partir de L'éthanal, on obtient le but-2-ène ou " crotonaldéhyde ", d'ou le nom de crotonisation : 2  
 $\text{CH}_3 - \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$

### 3. Régiosélectivité de la réaction d'aldolisation

En milieu basique, c 'est le carbéniate le plus stable (voir 4.1.1.) qui se forme. L'aldolisation se fera en fonction de ce résultat :



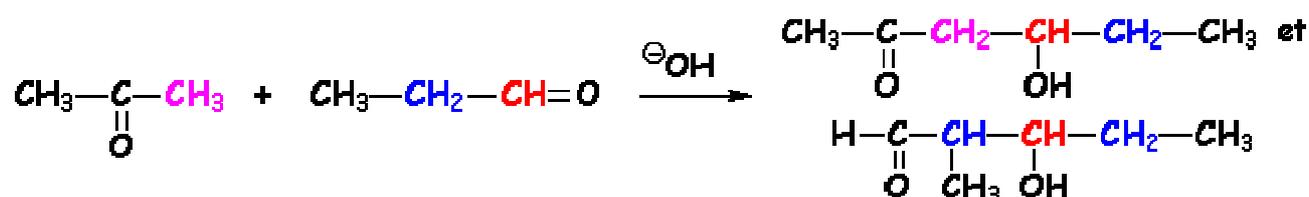
En milieu acide, c 'est la stabilité de L'énol qui régit L'orientation de la réaction. Dans le cas précédent (on va jusqu 'à la crotonisation), on obtient :



Ici la crotonisation n 'est pas possible, car il ne reste plus d'H en α du carbonyle.

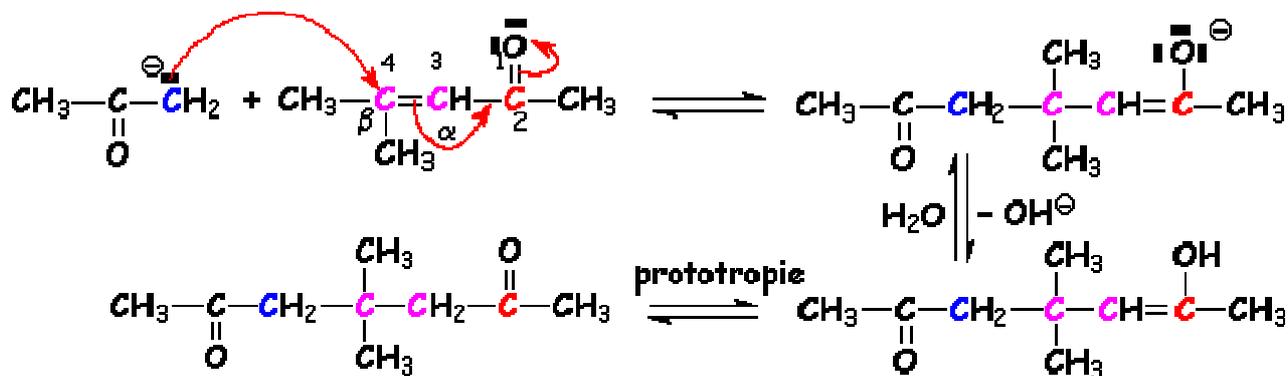
### 4. Compétition aldéhyde - cétone.

La cétone et L'aldéhyde fourniront le " carbéniate - énolate ", et L'aldéhyde qui sera sujet de L'attaque nucléophile sur le carbone du carbonyle (voir la [synthèse des cyanhydrines](#) pour comprendre la différence de réactivité des aldéhydes et cétones). On obtient donc deux composés majoritaires :

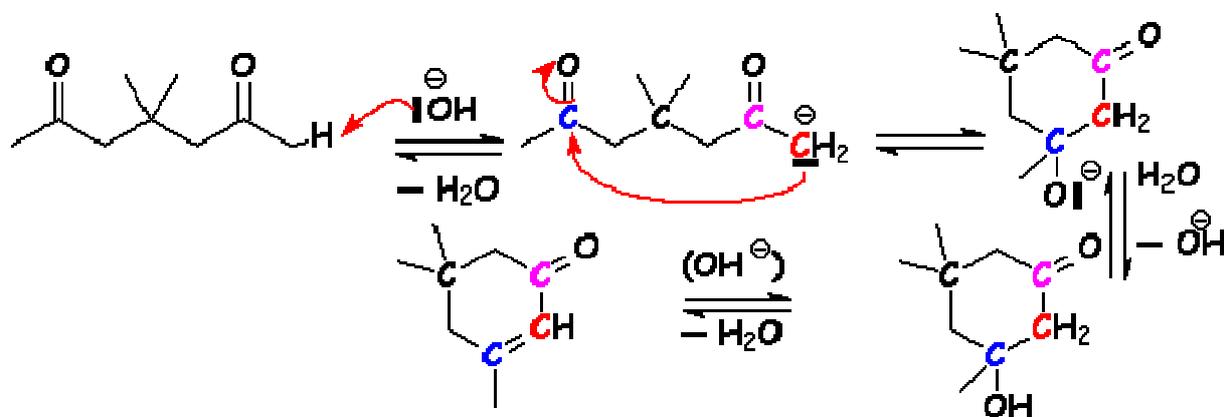


### 5. Réaction des α-étones

Les  $\alpha$ - $\beta$ -cétone subissent l'attaque nucléophile des énolates en position 4 (ou  $\beta$ ) par rapport au carbonyle :



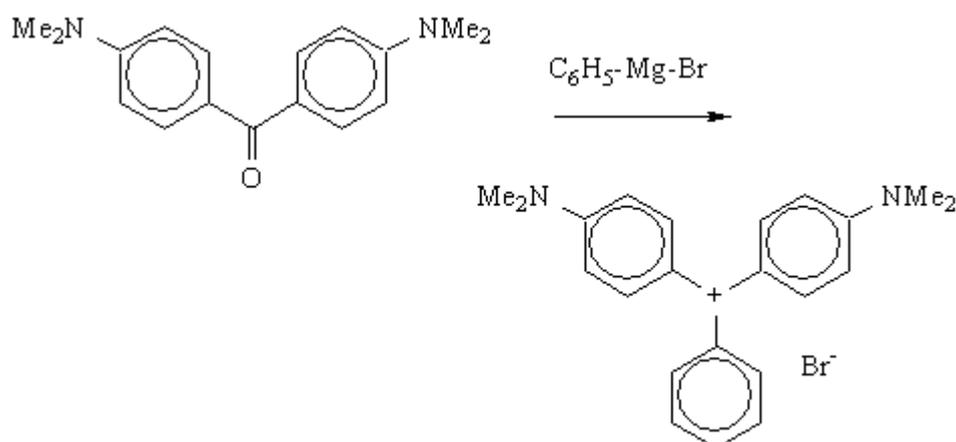
Lorsque, dans le même milieu, le composé dicétonique peut subir une nouvelle aldolisation cyclique, celle-ci se poursuit par une crotonisation, car l'alcène cyclique est stable : c'est l'**annellation de Robinson**.



On obtient ici une nouvelle  $\alpha$ - $\beta$ -cétone.

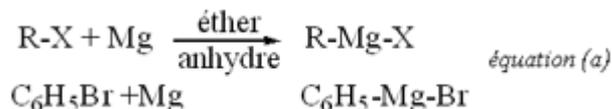
## Réaction d'un organomagnésien sur la cétone de Michler

### • Réaction



La cétone de Michler (tétraméthyl-4,4'-diaminobenzophénone) donne par condensation sur un organomagnésien un dérivé doué d'une coloration intense, le vert malachite.

L'organomagnésien aura été préparé au préalable selon la voie classique



### • *Protocole*

Ajouter 0,5mL de la solution étherée de l'organomagnésien avec 1mL d'eau distillée et quelques gouttes de solution d'iode dans l'acide acétique avec 0,5mL de cétone de Michler dissoute à 1% dans le toluène (tube à essais). Une coloration bleu-vert intense se développe instantanément. Le carbocation obtenu est utilisé comme colorant. Celui-ci est appelé vert malachite en raison de la ressemblance de sa couleur avec celle de la malachite  $CuCO_3(OH)_2$  : un minéral de cuivre (composé avec lequel il n'a bien entendu aucune parenté chimique). *Porter des gants* pour manipuler ce composé.

### • *Précautions - Sécurité*

Remarque : la cétone de Michler est préparée industriellement par réaction du phosgène sur la diméthylaniline.

Un colorant voisin - le cristal-violet - est obtenu par une réaction de Friedel-Crafts.

### • *Réactifs et Matériel*

#### Réactifs

- organomagnésien
- cétone de Michler
- 

#### Matériel

- tubes à essais



## . Substitutions

### 1.Radicalaire

Ce qu'il faut retenir avant tout c'est que les réactions radicalaires sont des réactions anarchiques. Sur les alcanes, on substitue l'hydrogène par un halogène.

Remarque sur le choix du solvant : on choisira un solvant apolaire pour réaliser les expériences de substitution sur les alcanes : on a en effet moins de chance de faire apparaître des espèces chargées dans l'état de transition.

La réaction se fait selon un processus en chaîne, un processus radicalaire.



La réaction se fait en trois étapes : initiation, propagation et terminaison.

---

## Initiation

La première étape est une étape d'initiation. Cette étape permet de former les premiers radicaux libres qui vont amorcer la réaction. Cette étape décisive est facilitée par la présence d'amorceur de réaction :

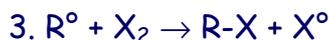
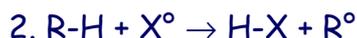
un rayonnement lumineux (UV) d'énergie nécessaire à briser la molécule d'un dihalogène  
un amorceur radicalaire comme le peroxyde de benzoyle

Amorceur



## Propagation

Une fois généré, le radical  $X^\circ$  va réagir sur l'alcane (réaction 2), produisant ainsi un radical alkyl  $R^\circ$ . Ce radical réagit à nouveau sur le dihalogène (réaction 3) pour former le dérivé halogéné et régénère le radical halogène  $X^\circ$ .



Le radical brome  $X^\circ$  est régénéré et peut alors réagir à nouveau sur  $R-H$  : c'est un mécanisme cyclique, un mécanisme en chaîne.

---

## Terminaison

L'étape de terminaison correspond à la recombinaison des radicaux. Cette recombinaison se fait lors de chocs sur les parois ou lors de chocs entre les molécules.



Cette réaction n'est pas la seule possible. Toute recombinaison de radicaux est une étape de terminaison.

## 2. Electrophile

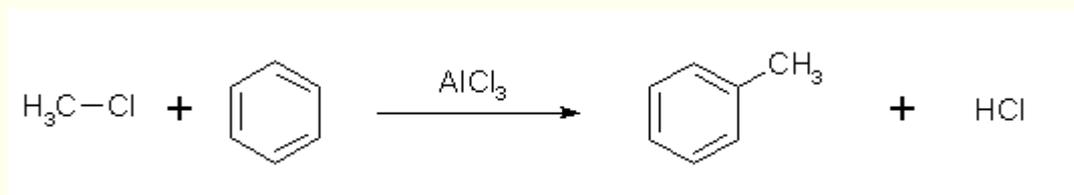
Pour étudier la substitution électrophile on peut faire la réaction de Friedel & Craft. Elle peut soit être une acylation ou une alkylation :

Les **réactions de Friedel-Crafts** sont des réactions chimiques de type substitution électrophile aromatique au cours desquelles un cycle benzénique est alkylé (substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement alkyle) ou acylé

(substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement acyle). Celles-ci ont été développées en 1877 par le chimiste français Charles Friedel et de son partenaire américain James Crafts.

## Alkylation de Friedel-Crafts

La réaction catalysée par un acide de Lewis, d'un halogénure d'alkyle R-X, et d'un système aromatique est appelée **Alkylation de Friedel-Crafts**.

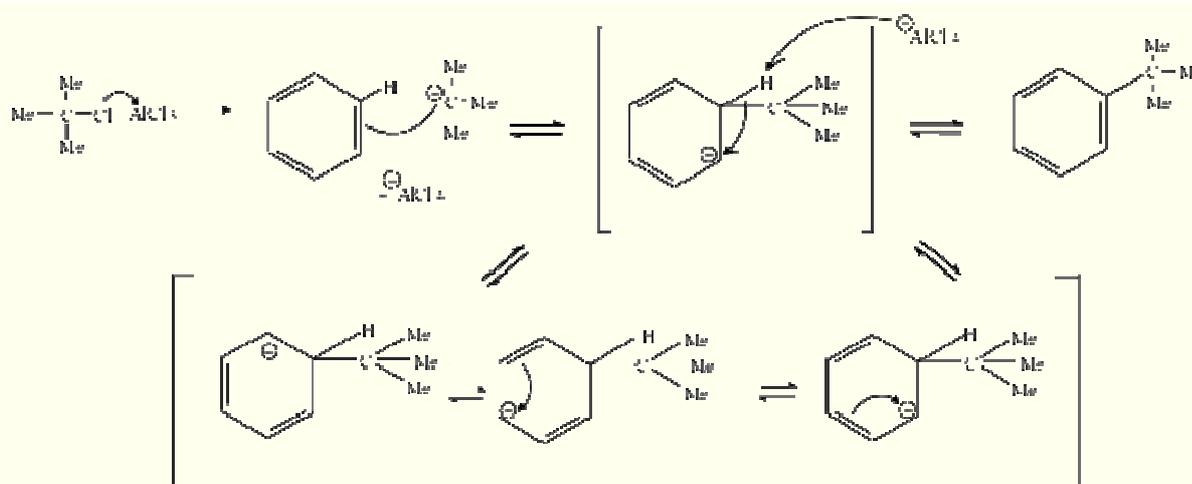


Cette réaction présente un certain nombre d'inconvénients:

- Le produit est plus nucléophile que le réactif. Il s'ensuit qu'il est très difficile de limiter cette réaction à la substitution d'un seul atome d'hydrogène (H). Pour obtenir une bonne sélectivité, il faut conduire cette réaction pendant de longues heures à basse température. Ou alors passer d'abord par l'acylation suivie de la réduction du produit en alkyle.
- La réaction avec un **halogénure d'aryle** Ar-X (ex: chlorobenzène) ne se prête pas à cette réaction et ne permet pas d'utiliser cette méthode pour coupler deux cycles aromatiques.
- Les solvants et le catalyseur doivent être séparés du mélange réactionnel, pour être détruits ou recyclés.

Les acides de Lewis les plus utilisés sont:  $AlX_3$  (X = Br, Cl, I),  $SbF_5$ ,  $ZnCl_2$

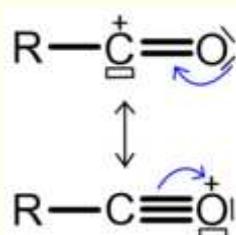
## Mécanisme



## Utilisations

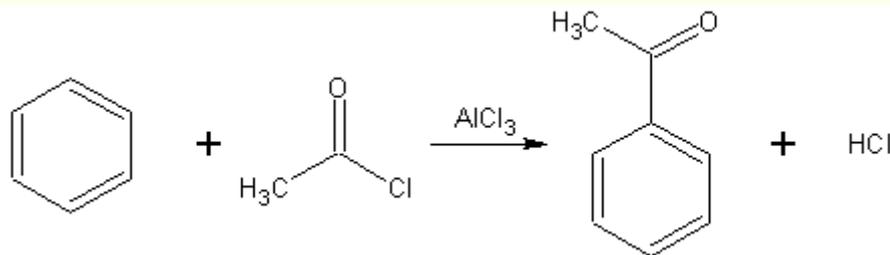
Cette réaction est utilisée tant au laboratoire que dans l'industrie comme par exemple dans la synthèse de l'éthylbenzène

## Alkylation de Friedel-Crafts



## Représentation de Lewis des formes mésomères de l'ion acylium

La réaction catalysée par un acide de Lewis, d'un halogénure d'acyle RCOX ou d'un anhydride d'acyle, et d'un système aromatique est appelée **Acylation de Friedel-Crafts**.

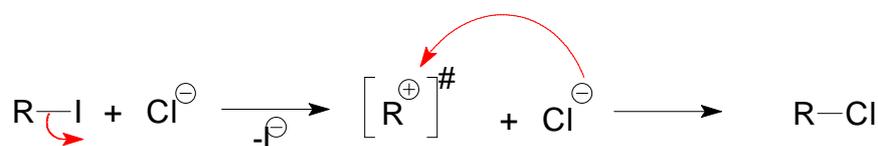


Les conditions de la réaction sont similaires à celles de l'alkylation présentée ci-dessus. Contrairement au cas de l'alkylation, il ne peut pas y avoir d'acylations multiples. En effet, le groupement carbonyle, attracteur d'électrons, désactive le noyau aromatique si bien que le produit de la réaction est moins réactifs que le produit initial. De plus, il ne peut pas y avoir de réarrangement du carbocation (ion acylium) dans le cas de l'acylation. En revanche, le catalyseur forme un complexe avec le produit final et il en faut une quantité légèrement supérieure au nombre de moles de groupements carbonyle présents dans l'agent acylant.

### 3.Nucléophile

#### Substitution d'halogène

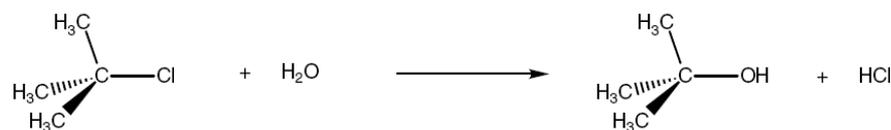
Pour substituer un atome d'halogène il faut que le substitué soit moins réactif que le substituant. Par exemple l'iode est un gros atome donc est un bon groupement libérable il est facilement substituable par un atome de brome ou de chlore :



#### Hydrolyse du chlorure de tert-butyle

##### INTRODUCTION

La réaction globale d'hydrolyse peut s'écrire ainsi:



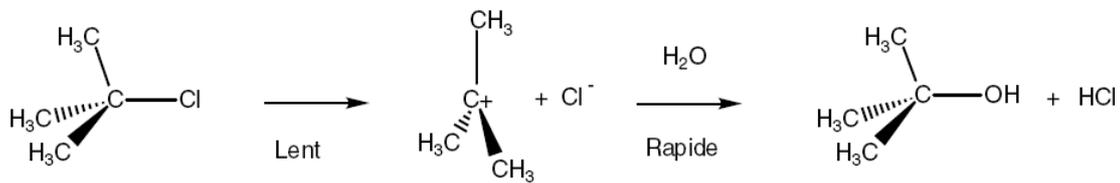
ou, pour simplifier



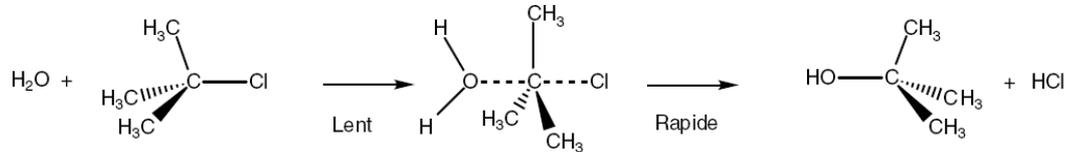
Dans les conditions de la présente expérience, la vitesse de la réaction d'hydrolyse est déterminée en mesurant la vitesse d'apparition du HCl au moyen d'un titrage acide-base avec une solution aqueuse de NaOH.

Deux mécanismes sont plausibles:

Un premier mécanisme appelé  $S_N1$ , pour **S**ubstitution **N**ucléophile du **1**<sup>er</sup> ordre, implique lors de l'étape lente, la formation d'un cation intermédiaire où la charge positive est portée par un atome de carbone. On appelle carbocation un tel intermédiaire. On peut schématiser la réaction comme suit:



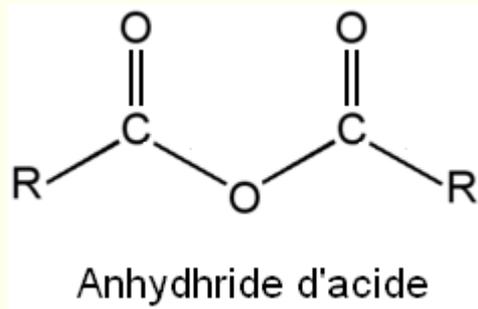
Un second mécanisme appelé  $\text{S}_{\text{N}}2$ , pour **S**ubstitution **N**ucléophile du **2**<sup>e</sup> ordre, implique lors de l'étape lente, un mécanisme concerté où une liaison C-O se forme au même moment où se brise la liaison C-Cl. On peut schématiser la réaction comme suit:



## Formation d'anhydride

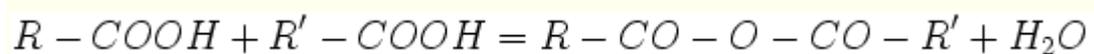
Les anhydrides appelés aussi les anhydrides d'acides. Un **Anhydride** est un composé qui a perdu une ou plusieurs molécules d'eau d'où son nom.

Le type de composé organique anhydride d'acide a comme structure :



Sa formule générale est :  $\text{R} - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}'$

Les anhydrides d'acide sont issus de la réunion de deux acides carboxyliques identiques ou non, suivant la réaction de déshydratation:

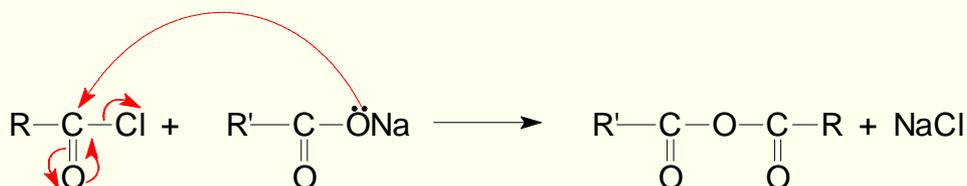


Cette réaction est réversible : les anhydrides formés peuvent subir une hydrolyse très facilement. Ils réagissent par exemple avec de la vapeur d'eau atmosphérique, ce qui leur confère une odeur piquante.

Ils sont utilisés entre autres pour augmenter le rendement des réactions d'estérification (production d'un ester). On utilise par exemple un anhydride pour synthétiser de l'aspirine à partir de l'acide salicylique, ou encore pour synthétiser de l'héroïne à partir de la morphine.

Remarque : un anhydride formé par deux acides différents est dit mixte.

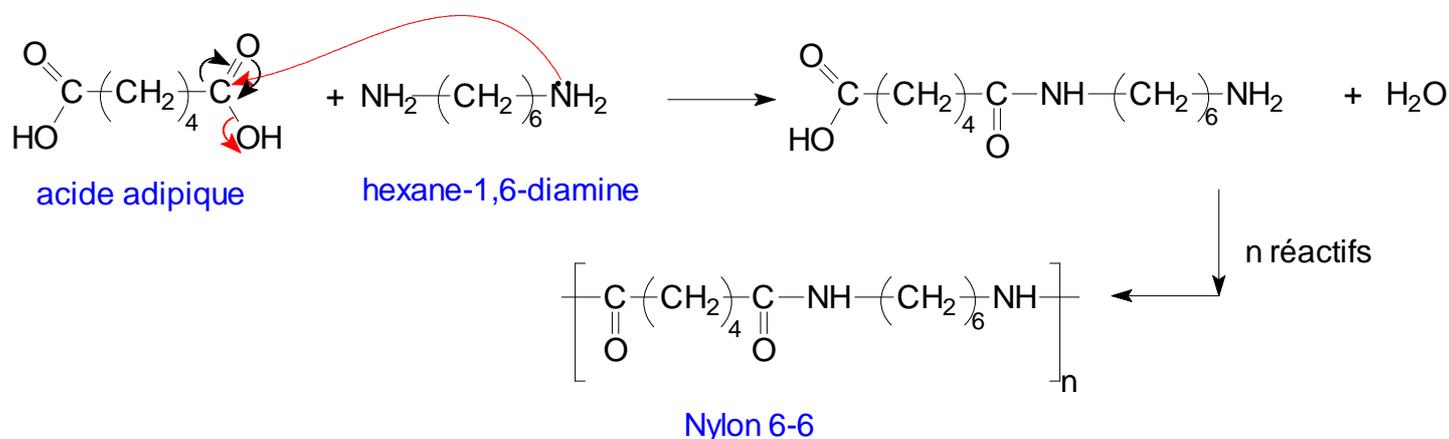
On peut aussi synthétiser les anhydrides par substitution nucléophile :



## Synthèse d'un polyamide : le nylon

L'appellation **polyamide** regroupe tous les polymères contenant des groupements « amide » N-H-C-O. Ce groupement amide résulte de la réaction d'un acide et d'une amine. Le Nylon 6.6 fut découvert en 1938. A la même époque en Allemagne on découvrit le Nylon 6. Au départ le Nylon s'appela NO RUN, ce qui signifie « ne file pas » en anglais (en rapport avec les bas en soie qui filaient), puis il s'appela Nolen, Nolon et enfin Nylon. Le nom NYLON viendrait des initiales de : Nancy Yvonne Louella Olivia Nina les épouses des chimistes de Du Pont de Nemours, qui collaborèrent à la découverte. Pendant la deuxième guerre mondiale, la signification du mot a été déformée pour faire une boutade en : Now You Lousy Old Nipon : « maintenant vous avez perdu vieux japonais ». Le polyamide (PA) a été très rapidement utilisé dans l'industrie textile, en particulier pour la fabrication des toiles de parachute. Il faut aujourd'hui parler de polyamides au pluriel tant la famille est importante.

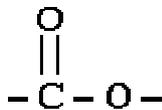
On fabrique le nylon en faisant réagir du dichlorure d'hexanedioyle  $\text{ClOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl}$  avec de l'hexane-1,6-diamine  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ .



**Introduction**

**I) Famille des esters :**

**a) 1) Molécule :**



Le groupe caractéristique ester est :

La formule d'un ester est : R-CO-O-R' où R est un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée et R' est une chaîne carbonée.

Un ester est le produit de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool .

On retrouve donc dans la formule d'un ester un groupe d'atomes venant de l'acide carboxylique (groupe carboxylate: R-COO-) et un groupe alkyle R'- venant de l'alcool R'-OH.

Un ester se présente donc comme un carboxylate d'alkyle, la nomenclature s'en déduit.

Nomenclature :

Le nom de l'ester est issu des noms de l'acide carboxylique et de l'alcool formant l'ester.

Ester	Acide	Alcool	Famille
propanoate de méthyle	acide propanoïque	méthanol	Nom
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-OH	CH <sub>3</sub> -OH	Formule

Le 1<sup>er</sup> terme est obtenu avec le nom de l'acide en changeant oïque en oate.

Le 2<sup>eme</sup> terme est obtenu avec le nom de l'alcool en changeant anol en yle.

**2) Propriétés des esters :**

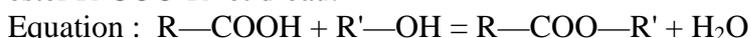
Les esters sont souvent liquides (à pression et température usuelles), assez volatils, à odeur fruitée et très peu solubles dans l'eau (contrairement aux acides et aux alcools dont ils dérivent).

A l'état naturel, on les trouve dans les essences d'origine végétale utilisées dans les parfums.

**II ) Estérification et hydrolyse de l'ester :**

**1) Equation de la réaction :**

L'estérification est la réaction entre un acide carboxylique R-COOH et un alcool R'-OH conduisant à la formation d'un ester R-COO-R' et d'eau.



L'hydrolyse de l'ester entre l'ester et l'eau conduit à un alcool et à un acide carboxylique.

C'est la réaction inverse de l'estérification. Elle se produit simultanément à l'estérification.



**2) Propriétés des réactions d'estérification et d'hydrolyse de l'ester :**

Ces deux réactions sont lentes, limitées par l'hydrolyse de l'ester formé et athermiques (elles ne nécessitent pas d'énergie et ne dégagent pas d'énergie ).

Elles conduisent à la même composition finale que l'on utilise un mélange équimolaire d'acide et d'alcool (estérification) ou un mélange équimolaire d'eau et d'ester (hydrolyse).

**3) Etude expérimentale :**

a) Estérification :

On mélange l'acide carboxylique et l'alcool et on chauffe à reflux en présence d'un catalyseur contenant des ions H<sup>+</sup> . Attention, le mélange initial ne contient pas d'eau qui n'est pas ici un solvant.

On dose régulièrement l'acide restant afin de déterminer l'avancement x .

Equation chimique		R—COOH + R'—OH = R—COO—R' + H <sub>2</sub> O			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière		En mol	
Etat initial	0	n <sub>acide</sub>	n <sub>alcool</sub>	0	0
En cours de transformation	x	n <sub>acide</sub> - x	n <sub>alcool</sub> - x	x	x
Etat final	x <sub>f</sub>	n <sub>acide</sub> - x <sub>f</sub>	n <sub>alcool</sub> - x <sub>f</sub>	x <sub>f</sub>	x <sub>f</sub>

D'après l'équation, le réactif limitant est celle dont la quantité initiale n<sub>0</sub> est la plus faible.

$$x_{\max} = n_0. \text{ Taux d'avancement : } \tau = x / x_{\max}$$

Au bout d'un certain temps, x est constant, on a atteint l'état d'équilibre :  $\tau_{\text{éq}} \approx 67\%$  (par ex)

A l'équilibre, les 2 réactions se compensent, leurs vitesses sont les mêmes.

Quotient de réaction :  $Q_r = [\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}])$

$$Q_r = (n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}}) / (n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}})$$

Attention, ici l'eau n'est pas le solvant, on le considère donc comme un produit quelconque et on doit le faire intervenir dans le quotient de réaction.

La constante d'équilibre :  $K = Q_r \text{éq} = [\text{RCOOR}']_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} / ([\text{RCOOH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{R}'\text{OH}]_{\text{éq}})$

$$K = (n_{\text{ester éq}} \cdot n_{\text{eau éq}}) / (n_{\text{acide éq}} \cdot n_{\text{alcool éq}})$$

b) Hydrolyse d'un ester :

$$Q_r = [\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}] / ([\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]) = (n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}) / (n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}})$$

### III. Influence de facteurs sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse des esters :

1) Influence de la température :

Une modification de la température du milieu réactionnel est sans influence sur le taux d'avancement final. Cela est dû au fait que ces réactions sont athermiques.

La constante d'équilibre est indépendante de la température, contrairement à beaucoup d'autres transformations.

Pour l'estérification et l'hydrolyse d'un ester, une élévation de la température du milieu réactionnel augmente la vitesse de réaction. L'équilibre est atteint plus rapidement, sans que la composition du mélange à l'équilibre soit modifiée.

La température est un facteur cinétique.

On peut aussi abaisser la température pour ralentir ou stopper la réaction.

2) Influence d'un catalyseur :

Un catalyseur est une espèce chimique, ajouté au milieu réactionnel, qui augmente la vitesse de réaction sans la modifier.

Les ions oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ou H<sup>+</sup>) catalysent aussi bien l'estérification que l'hydrolyse de l'ester.

Un catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre sans changer la composition du milieu réactionnel à l'équilibre puisque qu'il catalyse les 2 réactions.

3) Influence du mélange réactionnel initial :

Le taux d'avancement final et la composition du système à l'équilibre dépendent de la composition initiale du système.

Par rapport au réactif limitant, plus la quantité de matière de l'autre réactif (en excès) est importante, plus le taux d'avancement final est grand, donc plus il y a d'ester formé.

Ceci est aussi valable pour l'hydrolyse de l'ester

Le rendement de l'estérification est le rapport entre la quantité de matière d'ester obtenue n<sub>ester</sub> et celle n<sub>max</sub> que l'on obtiendrait si la réaction était totale .  $\eta = n_{\text{ester}} / n_{\max}$

Rappel : taux d'avancement :  $\tau = x_f / x_{\max}$

Pour améliorer le rendement par rapport au réactif limitant d'une estérification on utilisera un large excès de l'autre réactif.

Pour améliorer le rendement de l'hydrolyse d'un ester on utilisera un large excès d'eau.

Pour améliorer le rendement d'une réaction limitée, on peut aussi éliminer au fur et à mesure un des produits formés, ainsi Q<sub>r</sub> n'atteint jamais la constante d'équilibre K et l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

### 5) Influence de la nature des réactifs

Le rendement de l'estérification dépend peu du choix de l'acide carboxylique utilisé. Par contre la classe de l'alcool est déterminante .

Dans le cas d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, le rendement est de 67 % pour un alcool primaire, 60% pour un alcool secondaire et 5% pour un alcool tertiaire.

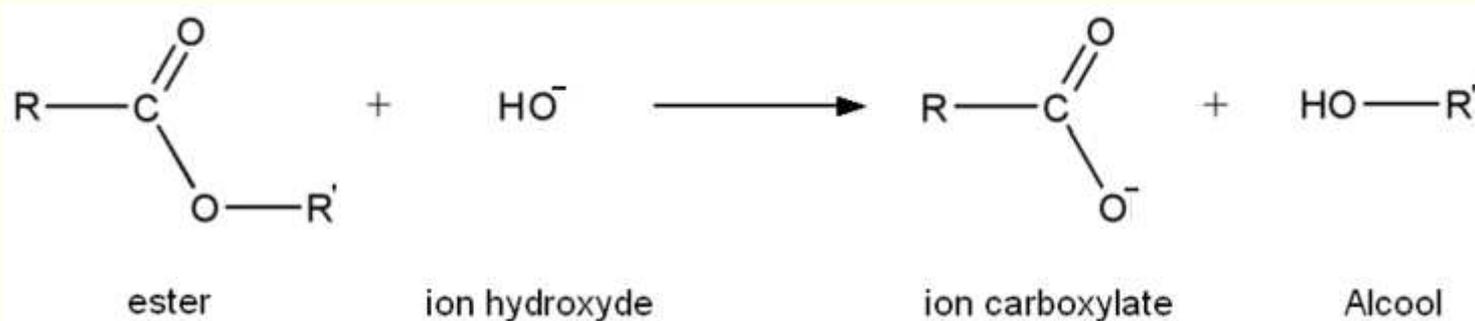
## IV. Saponification des esters :

**La saponification** est, dans le cadre général, une réaction chimique transformant un ester en un ion carboxylate et un alcool. Il s'agit en fait de l'hydrolyse en milieu basique d'un ester.

### Histoire

Cette réaction est à la base connue pour transformer le mélange d'un ester (acide gras) et d'une base forte en savon et glycérol, d'où son nom. Elle a été expliquée en 1823 par le chimiste français Eugène Chevreul qui a démontré que les corps gras sont formés d'une combinaison entre le glycérol et des acides gras.

### Réaction



### Propriétés

La saponification est une réaction lente mais totale. C'est une réaction exothermique.

Il existe plusieurs procédés de saponification :

- le procédé discontinu ou marseillais est ancien mais toujours utilisé (article détaillé : savon de Marseille).
- les procédés continus

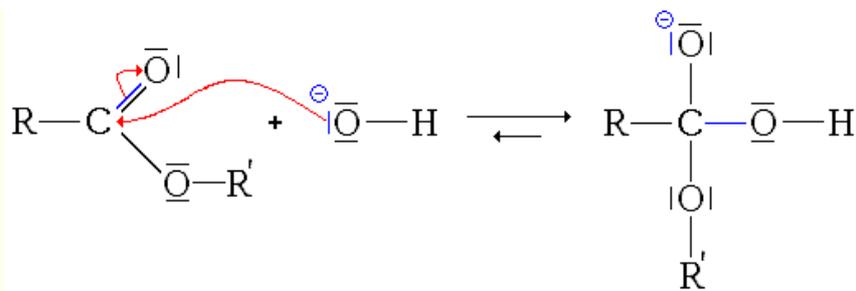
Pour accélérer la réaction, on peut jouer sur plusieurs facteurs :

- maintenir une température élevée
- agiter le mélange soude - ester pour permettre aux réactifs de se rencontrer plus facilement et maintenir une émulsion.

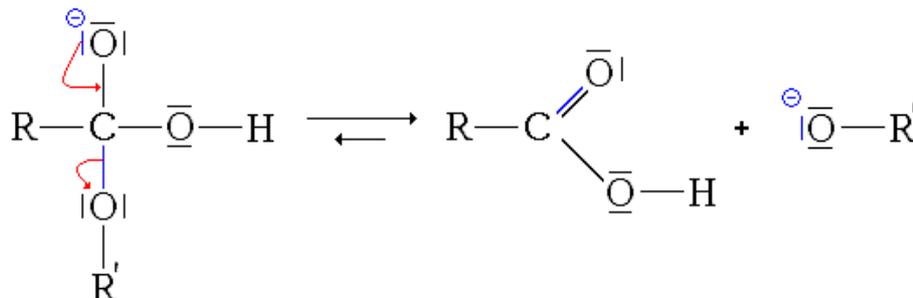
### Mécanisme

Il se décompose en 3 étapes (plus une acidification du milieu si on veut ré-obtenir un acide carboxylique, et non plus un ion carboxylate.)

- Première étape: addition de  $\text{HO}^-$  sur l'ester.

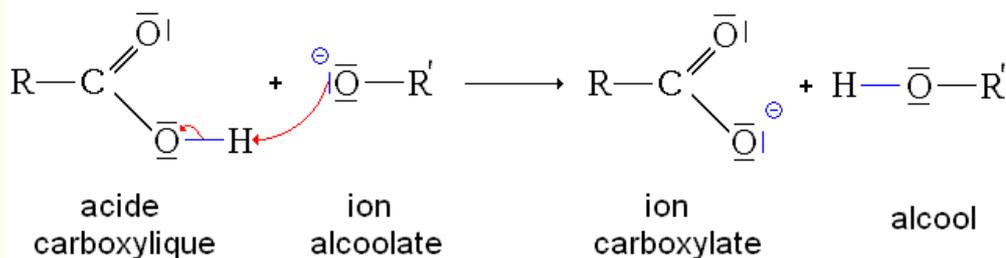


- Seconde étape: élimination du groupe alcoolate.



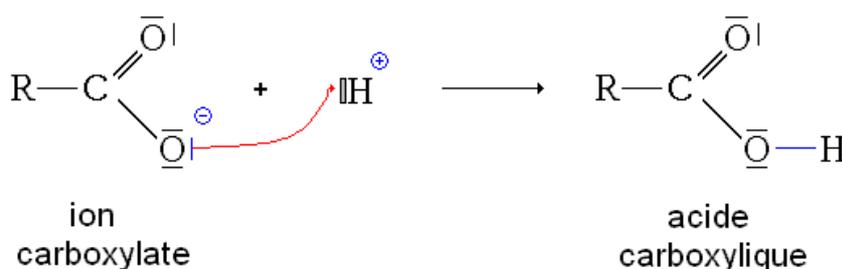
À ce stade, la réaction pourrait être terminée (ce qui serait très pratique, pour hydrolyser un ester, il suffirait de rajouter de la soude ou de la potasse...). Il n'en est hélas rien car on forme dans cette étape, certes un acide carboxylique, acide faible (pKa compris en général entre 3 et 4, mais relativement le plus fort dans le milieu, l'autre étant l'eau) mais aussi une base très forte, l'ion alcoolate (pKa compris entre 18 et 20). Il y a donc forcément réaction acide-base entre l'acide le plus fort et la base la plus faible, donc transformation de l'acide carboxylique en ion carboxylate.

- Troisième étape: réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate.



Comme on peut le remarquer, cette réaction est la seule du mécanisme qui soit irréversible, et (quasiment) totale ( $10^{14} < K < 10^{17}$ ). Ainsi elle déplace les équilibres des réactions précédentes (en consommant entièrement leurs produits), les rendant elles aussi totales (ou presque).

Dans le cadre de la synthèse d'un savon, on peut s'arrêter à cette dernière étape. Par contre, si l'on veut obtenir un acide carboxylique, il faut réacidifier le milieu:



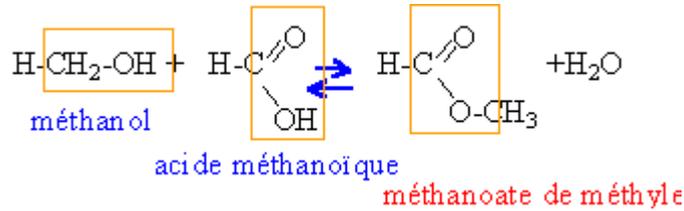
## [. Estérification, hydrolyse](#)

### [1. Estérification à partir d'un acide et hydrolyse retour](#)

## .Préparation du méthanoate de méthyle :

On étudie la réaction entre l'acide méthanoïque et le méthanol. Dans plusieurs récipients on mélange une masse  $m_1 = 2,3$  g d'acide et une masse  $m_2 = 1,6$  g d'alcools. Les récipients sont scellés et placés dans une étuve à  $50^\circ\text{C}$ . Au bout de 24 heures on constate que la masse restante  $m = 0,76$  g d'acide est constante.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction en écrivant les formules semi-développées.



2. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction?

*estérification*: lente, athermique limitée par l'hydrolyse de l'ester

3. Définir et calculer le rendement  $\eta$  en ester.

rendement = masse réelle de l'ester\*100 / masse théorique (réaction supposée totale)

*quantité de matière initiale*

alcool (masse molaire 32 g/mol):  $1,6 / 32 = 0,05$  mol

acide (masse molaire 46 g/mol) :  $2,3 / 46 = 0,05$  mol

mélange équimolaire, la quantité théorique d'ester est 0,05 mol

*quantité de matière finale*

acide :  $0,76 / 46 = 0,0165$  mol

acide ayant réagi :  $0,05 - 0,0165 = 0,0335$  mol

quantité d'ester formé : 0,0335 mol

**rendement  $0,0335 * 100 / 0,05 = 67\%$**

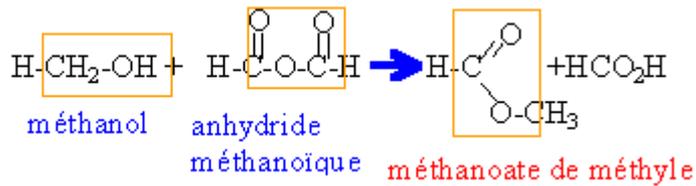
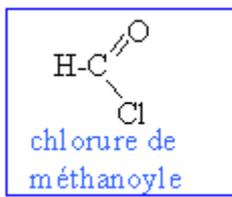
l'équilibre est atteint (mélange équimolaire et alcool primaire)

4. Comment à partir des mêmes réactifs augmenter le rendement

En ajoutant l'un des réactifs de départ en excès, on déplace l'équilibre vers la formation de l'ester.

5. On réalise la synthèse du même ester en remplaçant l'acide méthanoïque par un dérivé d'acide (chlorure ou anhydride). On utilise la même masse de méthanol.

- Donner le nom et la formule chimique semi-développée des nouveaux réactifs utilisés
- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'alcool et l'anhydride méthanoïque.
- Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
- Calculer la masse maximale d'ester que l'on peut former et la masse d'anhydride qu'il faut utiliser.



rapide, totale, exothermique.

à partir de 0,5 mol d'alcool on obtient 0,05 mol d'ester soit  $60 \times 0,05 = 3\text{g}$ .

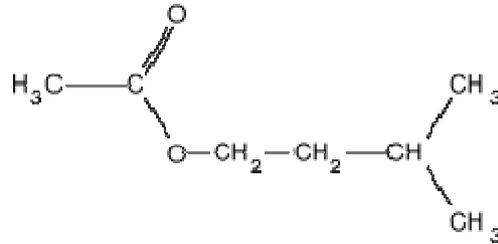
0,05 mol d'anhydride méthanoïque est nécessaire soit  $0,05 \times 74 = 3,7\text{g}$ .

### Remarque :

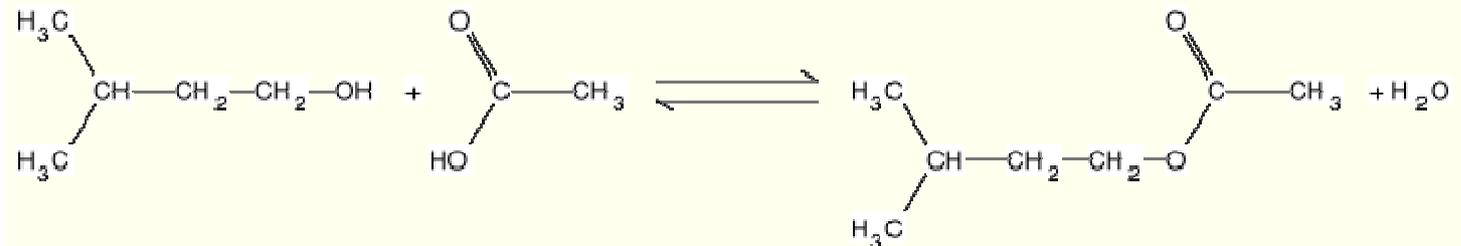
La distillation pour augmenter le rendement n'est plus valable pour des espèces qui ont plus de 3 carbones (C3) car ceux-ci forment des azéotropes avec le solvant.

### .Préparation de l'éthanoate d'isoamyle:

On cherche à synthétiser un ester au goût caractéristique de banane : l'éthanoate d'isoamyle. l'**Acétate d'isoamyle** est encore appelé acétate d'isopentyle ou acétate de 3-méthylbutyle.

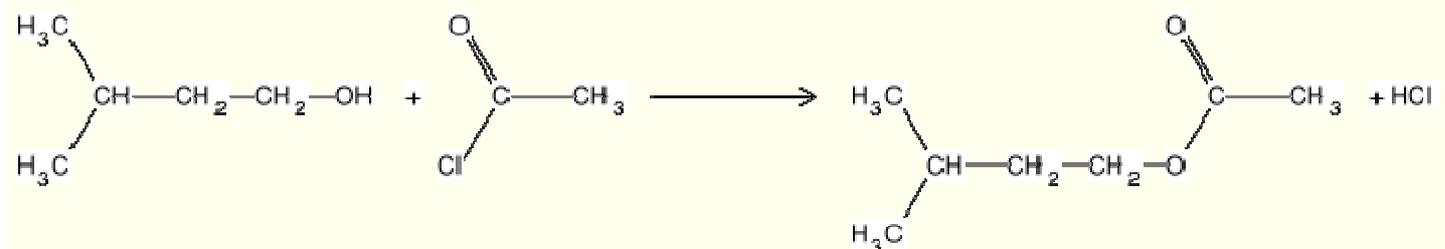


On peut en former par estérification de l'isopentanol ou alcool isoamylique par l'acide éthanoïque :



On notera que la réaction est équilibrée, lente et athermique.

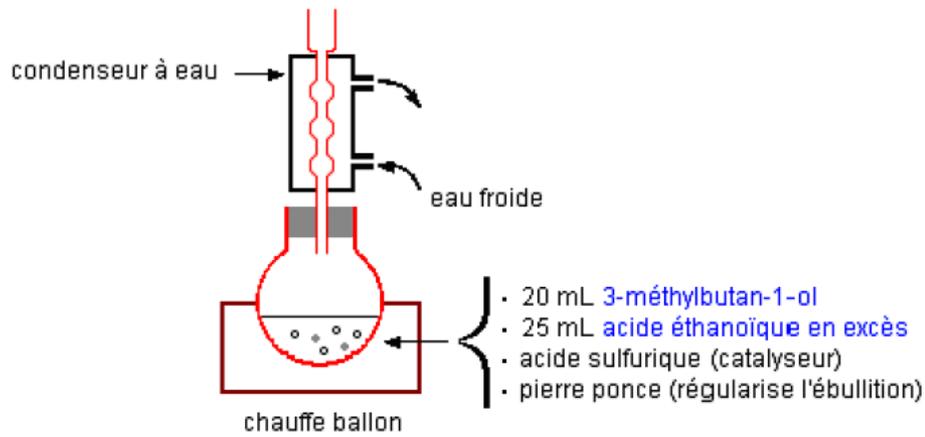
Il peut être aussi synthétisé avec le chlorure d'éthanoyle :



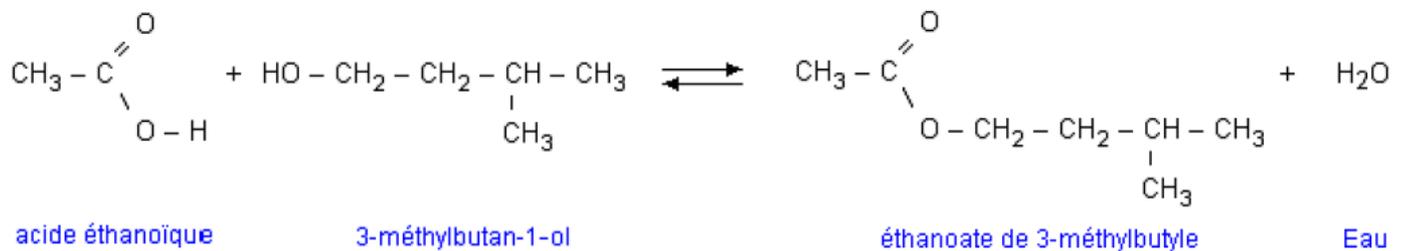
Par contre, ici, la réaction est totale, rapide et exothermique.

### .Synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle:

On a le montage suivant :



### Réaction :



Données	densité	température d'ébullition	solubilité dans l'eau
acide éthanoïque			très soluble
3-méthylbutan-1-ol	1,05	118 °C	peu soluble
éthanoate de 3-méthylbutyle	0,81	129 °C	très peu soluble
	0,87	142 °C	

La réaction d'estérification est une réaction lente limitée et athermique

- lente : car il faut chauffer et ajouter un catalyseur
- limitée : car on a un rendement différent de 100%
  - \* alcool I : 66%
  - \* alcool II : 60%
  - \* alcool III: 6%
- athermique : car l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons = l'énergie libérée lors de la formation des produits

\* énergie nécessaire à la rupture des liaisons :  $Q_1 = E_{(O-H) \text{ alcool}} + E_{(C-O) \text{ acide}}$

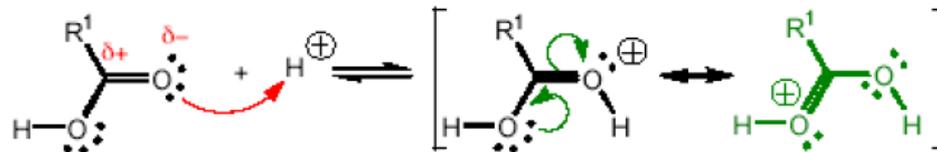
\* énergie libérée lors de la formation des produits :  $Q_2 = E_{(O-H) \text{ eau}} + E_{(C-O) \text{ ester}}$

Et on a :  $Q_1 = Q_2$

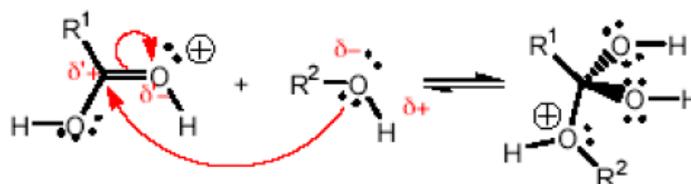
⇒ Globalement, le système chimique n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur pendant que la réaction a lieu.

Mécanisme de la réaction :

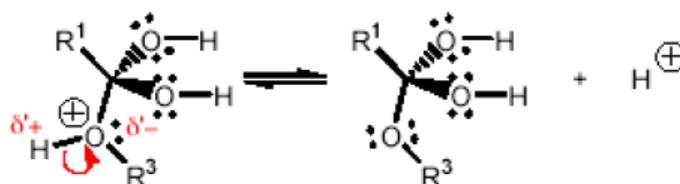
*Première étape : protonation de l'atome d'oxygène appartenant à la double liaison*



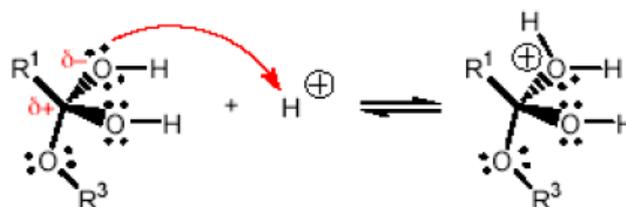
*Deuxième étape : attaque nucléophile de l'alcool sur le carbocation formé*



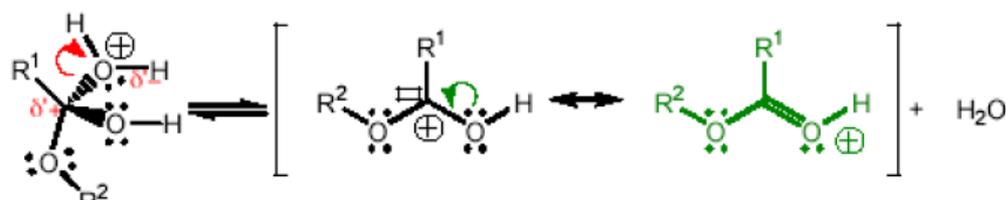
*Troisième étape : déprotonation*



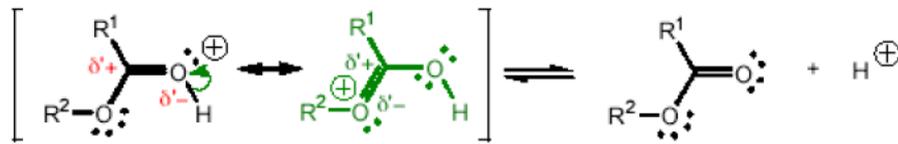
*Quatrième étape : protonation .*



*Cinquième étape : élimination intramoléculaire d'eau*



## Sixième étape : déprotonation

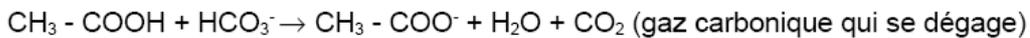


Le mélange est chauffé à reflux pendant une demi-heure environ

Après refroidissement, on verse le contenu du ballon (en retenant les grains de pierre ponce) dans un bécher contenant de l'eau froide salée. Le chlorure de sodium facilite la séparation de la phase contenant l'ester (les esters sont des composés peu polaires qui présente deux chaînes carbonées hydrophobes : ils sont donc peu polaires et quasiment insoluble dans les solutions aqueuses ioniques) et de la phase aqueuse. Cette opération s'appelle le relargage.

On transvase le contenu dans une ampoule à décanter. Lorsque les deux phases sont bien séparées, on évacue toute la phase aqueuse inférieure (contenant l'acide sulfurique et la majeure partie de l'acide  thano ique restant). La phase organique supérieure contient l'ester, une partie de l'alcool qui n'a pas réagi et un peu d'acide  thano ique.

Cette phase organique est recueillie dans un bécher. Pour éliminer le peu d'acide acétique présent, on ajoute par petites quantités une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium saturée. Une vive effervescence se produit, du dioxyde de carbone se dégage :

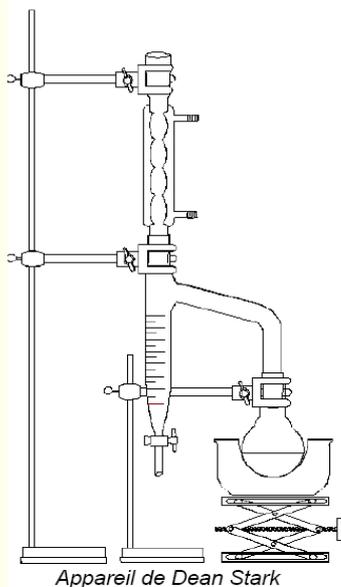


Les ions  thanoates formés sont plus solubles dans l'eau que dans la phase organique; ils se retrouvent dans la phase aqueuse. La phase organique est donc débarrassée des traces d'acide acétique ( thano ique) qu'elle contenait encore.

On décante à nouveau dans l'ampoule pour ne conserver que la phase organique. Les traces d'eau sont ensuite éliminer par du sulfate de magnésium anhydre (déshydratant). On recueille le liquide surnageant dans un autre erlenmayer. On pourrait purifier l'ester obtenu par distillation. On pourrait peser l'ester formé et calculer en mole la quantité obtenue. Connaissant la quantité de réactif limitant (alcool) ou pourrait alors déterminer le rendement de la synthèse.

Remarque : la réaction étant inversable, pour déplacer l'équilibre, on peut donc soit éliminer l'eau ou l'ester au fur et à mesure

Pour éliminer on peut utiliser l'appareil de Dean Stark :



Pour éliminer l'ester on peut utiliser la distillation fractionnée par exemple (mais il faut dans ce cas que la température d'ébullition de l'ester soit la plus petite).

Il existe d'autres méthodes pour synthétiser un ester, par exemple à partir de chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide. L'emploi chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide, plus réactifs, permet d'effectuer cette réaction à froid et sans catalyseur, et, de plus, les réactions sont totales et rapides.

## 2.Estérification à partir d'un anhydride d'acide

### .Synthèse de la résine glyptal :

Pour ceci se référer à la **manipulation n°3**.

### .Synthèse de l'aspirine® :

**Objectif** : Préparer, séparer et purifier l'aspirine obtenu par réaction d'estérification entre l'acide salicylique et l'anhydride acétique en présence d'une très faible quantité d'acide sulfurique.

L'homme a depuis des siècles remarqué que des préparations à base de racines, d'écorces, de feuilles, de fleurs de certaines espèces végétales pouvaient soulager ses douleurs et ses maux. Ainsi, les tisanes de fleurs de reine-des-prés et les décoctions d'écorces de saule étaient bien connues pour leur capacité à calmer la douleur.

Hippocrate (460-377 av JC), fondateur de la médecine, prescrivait des tisanes de feuilles de saule pour calmer les douleurs de l'enfantement. De même, Dioscoride, médecin grec du I<sup>er</sup> siècle après JC suite à de nombreux voyages et à des études de botanique appliquées à la médecine, proposa des décoctions de feuilles et d'écorce de saule blanc (*Salix alba*) pour lutter contre la podagre, c'est à dire la goutte.

A la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, l'alchimie, avec les travaux d'Antoine Laurent de Lavoisier et de Henry Cavendish, fait place à une science, la chimie. De même des naturalistes, des botanistes comme Antoine-Laurent Jussieu, Carl von Linné proposent une systématique, un classement d'espèces végétales et notent leurs propriétés médicinales. Des médecins, des pharmaciens s'intéressent scientifiquement aux remèdes.

Ainsi, la première communication scientifique connue sur les propriétés particulières de l'écorce de saule est due à un médecin anglais Edmund Stone en 1793, il s'agit du *Rapport sur le succès de, l'écorce de saule dans le traitement des fièvres*. Son travail de suivi de l'action de l'écorce de saule séchée sur une cinquantaine de malades pendant cinq ans confirma l'existence d'un « principe actif » présent dans cette écorce et son action antipyrétique.

En 1825, un pharmacien italien, Francesco Fontana, isole le principe actif du saule blanc qu'il appelle la "salicine". Trois ans plus tard, à l'institut de pharmacologie de Munich, J. Büchner isole quelques cristaux jaunes en aiguilles de goût amer : il s'agit de la salicine ou salicylate de glucose. En 1829, un chimiste napolitain, Rafael Piria prépare l'acide salicylique à partir de la salicine. La même année à Paris, un pharmacien, Henri Leroux montre que la salicine est un glucoside de l'acide salicylique.

D'autres plantes, de la même famille des *Salicaceae*, en particulier la reine-des-prés ou ulmaire, présentent les mêmes propriétés antalgiques. En 1835, un chimiste suisse, K.J.Lowig prépare à partir de la reine-des-prés un composé identifié comme l'acide salicylique.

Avec la naissance de la chimie organique, il apparut intéressant aux chimistes de réaliser la synthèse totale de l'acide salicylique. En 1859, un chimiste allemand, Hermann Kolbe, réussit la synthèse de cet acide en faisant agir du dioxyde de carbone sur du phénol en présence de sodium.

#### Réaction :



Données : \* Solubilité de l'aspirine dans l'eau à 25°C : 3,3 g.L<sup>-1</sup>

\* Solubilité de l'aspirine dans l'éthanol à 25°C : 200 g.L<sup>-1</sup>

\* Solubilité de l'acide salicylique dans l'eau :

- à 20°C : 2 g.L<sup>-1</sup>

- à 100°C : 70 g.L<sup>-1</sup>

\* Masses molaires : acide salicylique : M = 138 g.mol<sup>-1</sup>.

anhydride éthanoïque : M = 102 g.mol<sup>-1</sup>.

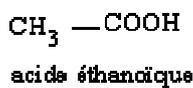
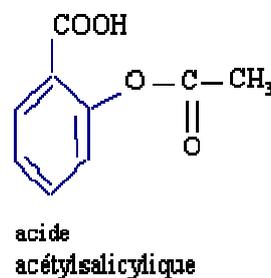
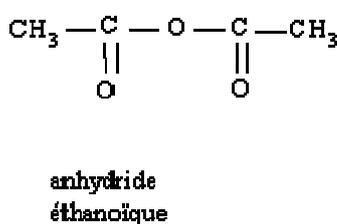
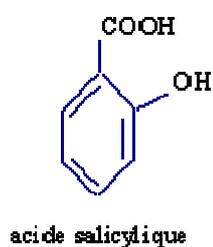
aspirine : M = 180 g.mol<sup>-1</sup>.

\* Masse volumique de l'anhydride éthanoïque :  $\mu = 1.08 \text{ g.cm}^3$ .

On se propose, au cours d'une séance de travaux pratiques, de réaliser la synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique) à partir d'acide salicylique et d'anhydride éthanoïque. C'est par ce procédé que la synthèse de l'aspirine a été réalisée pour la première fois en 1897 par le chimiste allemand Hoffmann.

## 1. Généralités.

On représente ci-dessous les formules semi-développées des réactifs et des produits intervenant dans cette synthèse.



L'aspirine est un médicament plus que centenaire, cette longévité exceptionnelle est due à ses nombreuses propriétés. C'est un antipyrétique (ou fébrifuge) et un analgésique (ou antalgique).

## 2. Protocole expérimental.

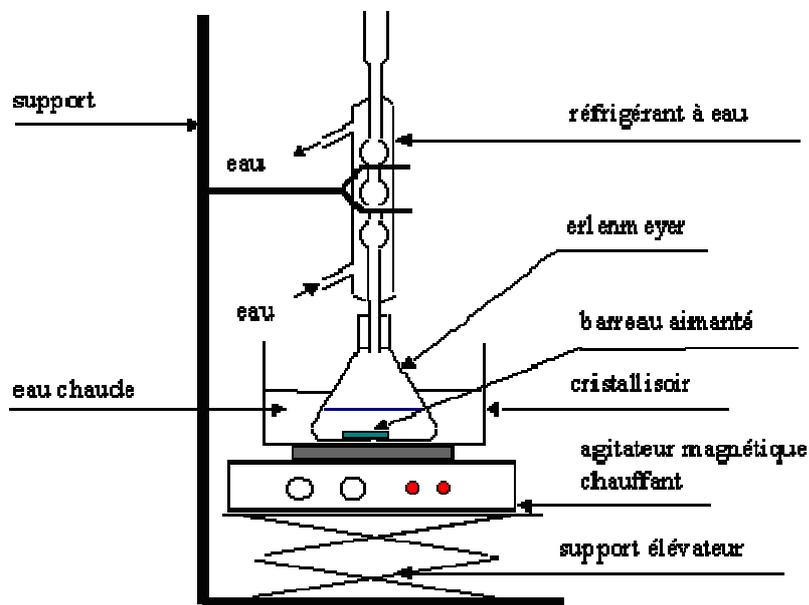
*On introduit dans un erlenmeyer de 250 mL bien sec :*

*\* 5,0 g d'acide salicylique*

*\* 7 mL d'anhydride éthanoïque*

*\* 3 à 4 gouttes d'acide sulfurique concentré.*

*On réalise le montage ci-dessous :*



*Le mélange chauffé au bain-marie est maintenu entre 50 et 60°C pendant 15 à 20 min tout en agitant régulièrement.*

*On retire le bain-marie et on introduit de manière progressive par le haut du réfrigérant environ 10 mL d'eau froide. Quand l'ébullition est arrêtée, on ajoute 50 mL d'eau froide et on agite à température ambiante jusqu'à l'apparition de cristaux.*

*On enlève le réfrigérant après avoir arrêté la circulation d'eau. On rajoute alors 50 mL d'eau glacée et on place l'erlenmeyer dans un bain eau-glace jusqu'à cristallisation complète.*

*Le mélange obtenu est filtré sur Büchner.*

*Les cristaux sont rincés à l'eau froide, puis essorés et récupérés dans un bécher.*

### 3. Recristallisation.

L'aspirine obtenue impure doit être purifiée. C'est le but de la recrystallisation.

*On dissout l'aspirine dans 5 mL d'éthanol chaud, puis on ajoute environ 40 mL d'eau chaude.*

*On laisse refroidir lentement le liquide. De belles aiguilles apparaissent. L'aspirine purifiée cristallise lentement.*

*Après filtration et lavage du précipité à l'eau glacée, on l'essore.*

*Après séchage dans une étuve à 80°C, on obtient 5,0 g d'aspirine.*

### 4. Chromatographie.

*On prépare avec le même solvant (l'éthanol), trois solutions concentrées:*

*\* la solution 1 avec l'acide salicylique*

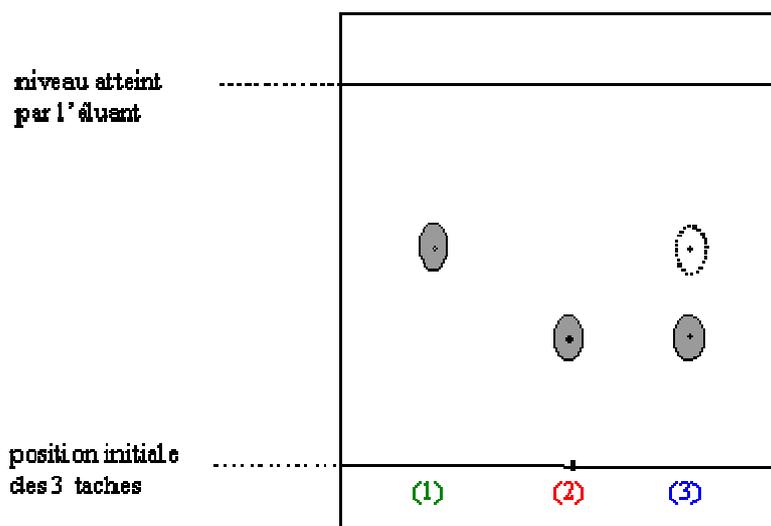
*\* la solution 2 avec de l'aspirine du Rhône*

*\* la solution 3 avec l'aspirine synthétisée précédemment.*

On verse dans un bécher environ 1 mL d'éluant approprié. On ferme le bécher pour obtenir la saturation en vapeur de solvant.

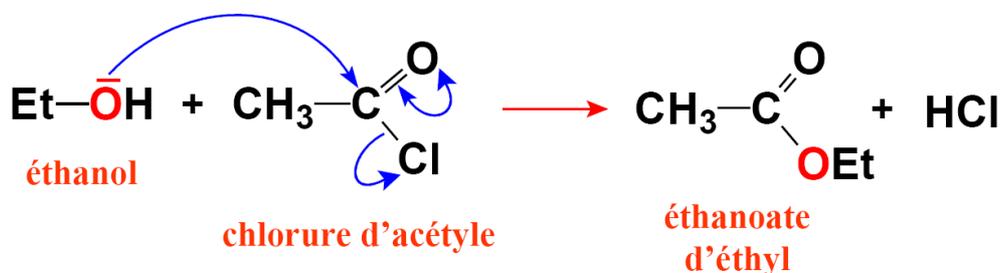
On réalise la chromatographie sur une plaque à gel de silice sensible aux U.V.

Le chromatogramme obtenu est représenté ci-dessous :



### 3. Estérification à partir d'un chlorure d'acide

On peut **estérifier** un **alcool** à partir d'un **halogénure** ou d'un **anhydride d'acide**.  
Dans ces conditions il ne se forme **pas d'eau** .



La réaction est **rendue irréversible** en **neutralisant HCl** par une base ou en **distillant l'ester** obtenu.

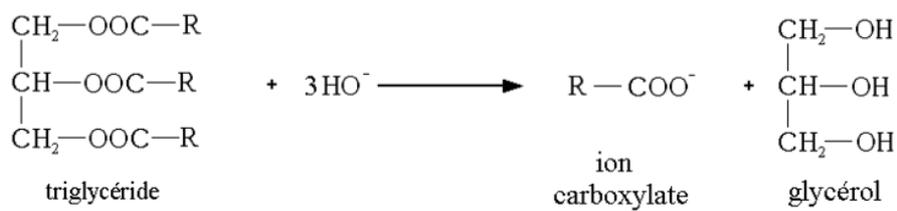
### 4. Limite des réactions d'estérification et d'hydrolyse

Comme on vient de le voir, la synthèse des esters à partir d'acides carboxyliques présente de nombreux inconvénients : un rendement maximal de l'ordre de 2/3 dans les cas les plus favorables (alcools primaires) et plus que médiocre dans les cas les plus défavorables (5% pour les alcools tertiaires), une cinétique lente, même catalysée (si la réaction est arrêtée trop rapidement, le rendement baisse encore plus).

Une solution consiste donc à utiliser plutôt des dérivés d'acides, comme les chlorures d'acyles ou les anhydrides d'acides.

## Saponification d'un ester : obtention d'un savon

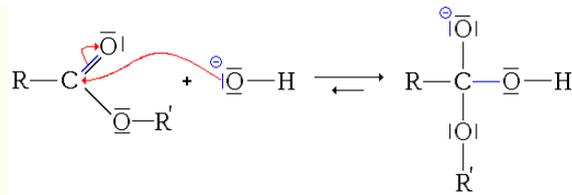
Au cours de cette réaction, des corps gras (graisses ou huiles) sont hydrolysés en milieu alcalin par une base, généralement de la potasse (KOH) ou de la soude (NaOH), à une température comprise entre 80 et 100 °C. La température élevée sert à accélérer la réaction de saponification. La **saponification** des corps gras produit du glycérol et un mélange de carboxylates (de sodium ou de potassium) qui constitue le savon.



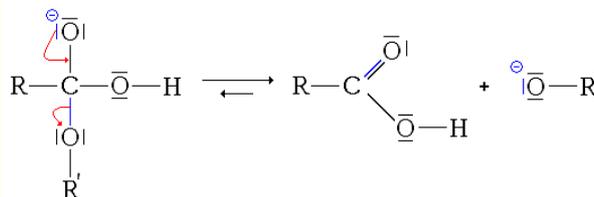
## Mécanisme

Il se décompose en 3 étapes (plus une acidification du milieu si on veut réobtenir un acide carboxylique, et non plus un ion carboxylate.)

- Première étape: addition de HO<sup>-</sup> sur l'ester.

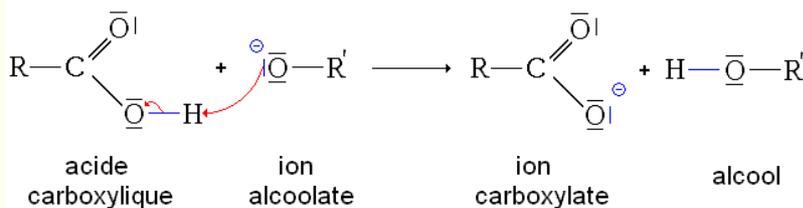


- Seconde étape: élimination du groupe alcoolate.



À ce stade, la réaction pourrait être terminée (ce qui serait très pratique, pour hydrolyser un ester, il suffirait de rajouter de la soude ou de la potasse...). Il n'en est hélas rien car on forme dans cette étape, certes un acide carboxylique, acide faible (pKa compris en général entre 3 et 4, mais relativement le plus fort dans le milieu, l'autre étant l'eau) mais aussi une base très forte, l'ion alcoolate (pKa compris entre 18 et 20). Il y a donc forcément réaction acide-base entre l'acide le plus fort et la base la plus faible, donc transformation de l'acide carboxylique en ion carboxylate.

- Troisième étape: réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate.

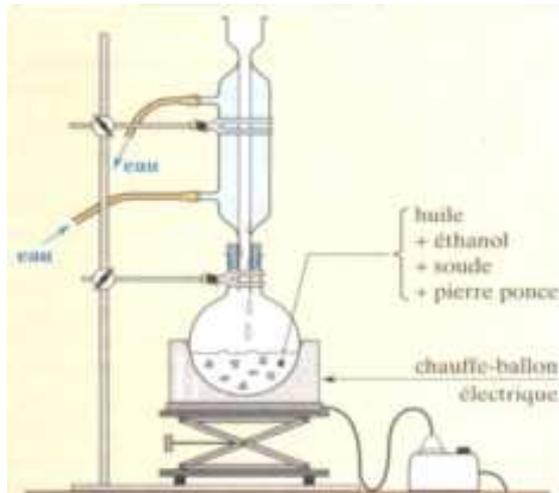


Produits utilisés :

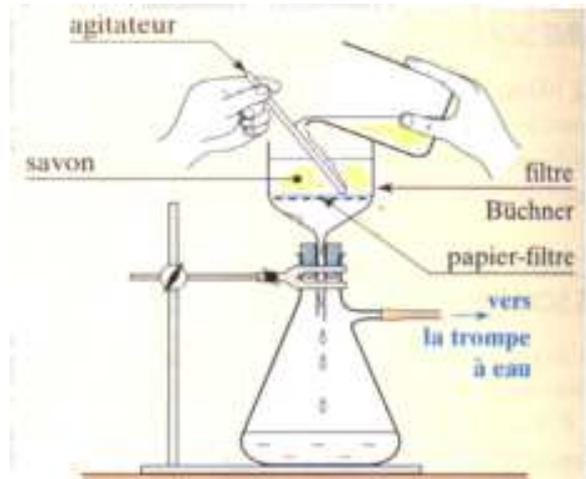
- \_ Huile alimentaire (15 mL)
- \_ Soude (30% 20 mL)
- \_ Ethanol (20 mL)
- \_ Solution saturée de NaCl (100 mL)

*Relargage.*

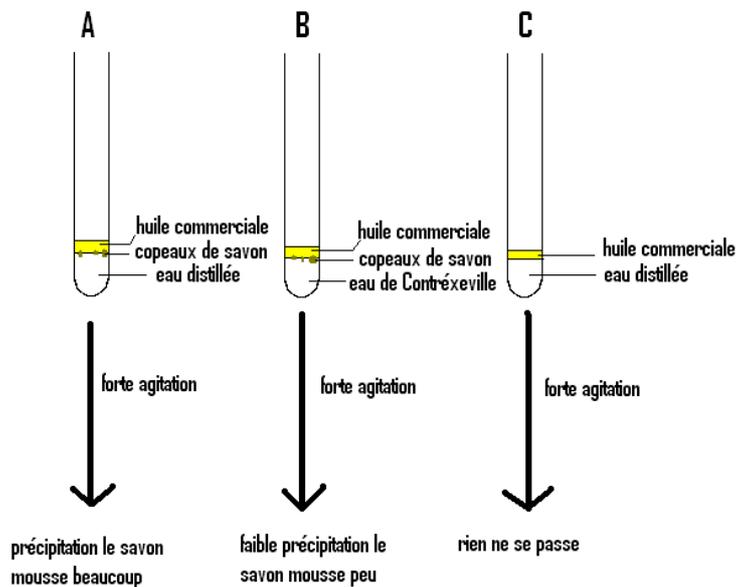
- Verser le mélange obtenu dans un bécher contenant environ 100 mL de solution de chlorure de sodium : on obtient un précipité qui est du savon Agiter et laisser reposer.
- *Filtration et lavage.*
- *Séchage.*
- Recueillir le savon à la spatule et le sécher sur papier filtre.



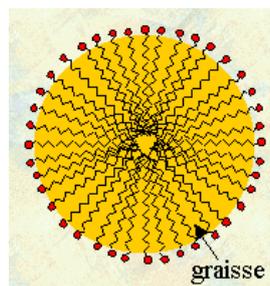
Montage à reflux pendant 20 minutes



**Caractérisation du savon :**

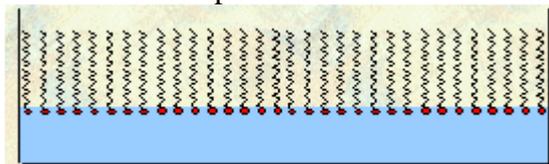


**Le tube à essai A** montre la réaction qu'il se passe dans une machine à laver une micelle se forme enveloppant l'huile qui disparaît au lavage



**Le tube a essai B** montre la réaction dans une eau dure (contenant beaucoup de Calcium et de Magnésium), le savon n'est plus aussi efficace : Un savon agit peu dans un eau calcaire, salée ou acide car les ions carboxylates sont transformés en  $(RCOO)_2Ca$ ,  $RCOOH$  ou  $(RCOO)Na$ .

**Le tube a essai C** est le témoin l'huile et l'eau ne sont pas miscibles.



On remarque que dans une eau trop dure un savon a peu d'effet et amène le calcaire dans la machine à laver.

## Conclusion

### Tableau de certains esters et leurs odeurs

Ester		Odeur
Méthanoate ou Formate	de méthyle	Éthérée
	d'éthyle	Fruitée
	de butyle	Fruitée
Éthanoate ou Acétate	de méthyle	Fruitée
	d'éthyle	Dissolvant ou fruitée
	de propyle	Poire
	de butyle	Banane ou pomme
	de pentyle	Poire
	d'hexyle	Poire
	d'heptyle	Florale

	d'octyle	Orange
	de linalyle	Lavande, bergamote ou banane
	de 2-phényléthyle	Rose
	de benzyle	Jasmin
	de vinyle	Fruitée, agréable à faible concentration devient vite âcre et irritante à plus forte concentration
	d'isoamyle	Banane
	d'isobutyle ou $\beta$ -méthylpropyl	Fruitée et florale
	de 3-méthylbutyle	Banane
Propanoate ou Propionate	d'éthyle	Ananas
	de butyle	Pomme
	de propyle	Fruitée
	d'isoamyle	Abricot, ananas
	d'isobutyle	Éthérée
	d'isopropyle	Fruitée
Butanoate ou Butyrate	de méthyle	Pomme
	d'éthyle	Ananas
	d'isoamyle	Pomme

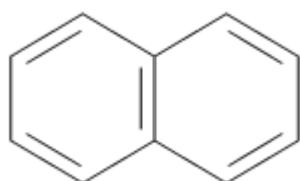
Isopentanoate ou Isovalérate	de méthyle	Fruitée
Salicylate	de méthyle	Thé des bois, Winter-green
	de phényle	Aromatique
	d'hexyle	Azalée
Benzoate	de méthyle	Orientale (très raffinée : "essence de Niobé")
	d'éthyle	Cerise
	de benzyle	Aromatique

**Introduction**

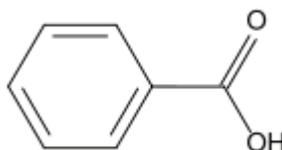
La synthèse en chimie (organique le plus souvent) a pour but de fabriquer ou de dupliquer des produits que la nature soit qui n'existe pas soit qui le produit en de trop faibles quantités. Pendant ces synthèses on se retrouve avec des impuretés, des réactions parasites ou encore le bon produit mais enfouie sous le solvant et les impuretés. C'est pour cela que les chimistes ont cherché des techniques de purifications, de séparation et de caractérisation pour extraire et reconnaître un produit pur.

**Mélange de solides : Naphtalène/Acide benzoïque/NaCl**

Le but de cette manipulation est d'étudier un mélange de trois produits :



Naphtalène



Acide benzoïque

NaCl  
Chlorure de sodium

On mélange un gramme de chaque dans un bécher ou un erlenmeyer avec 25 mL d'éther,

On remarque qu'un des produits **ne se dissout pas dans le solvant**, je fais l'hypothèse que c'est le **chlorure de sodium**, car c'est un sel et un sel se dissout dans l'eau et non dans l'éther qui est un solvant organique.

Pour vérifier cette hypothèse on peut faire le **test de caractérisation des ions Cl<sup>-</sup>** (chlorure).

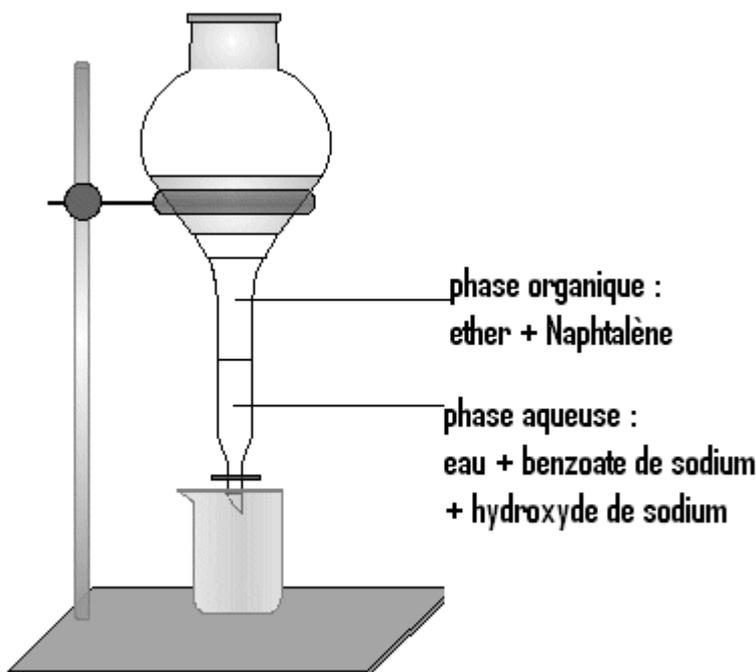
On filtre ce qui ne s'est pas dissous sur Buchner puis on le sèche.

Pour cela on utilise le nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> qui réagit avec les ions chlorures pour donner un précipité blanc de chlorure d'argent blanc qui noircit à la lumière ; ceci se produit selon la réaction suivante :



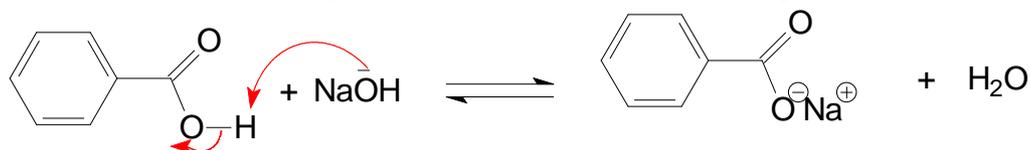
En faisant cela en manipulation on obtient bien ce précipité donc notre hypothèse est vérifiée.

Maintenant on lave la phase organique par une solution de soude dans une ampoule à décanter :



On obtient deux phases : une phase organique et une phase aqueuse. Peut-on déterminer quels constituants se trouvent dans ces phases ? Et bien oui car :

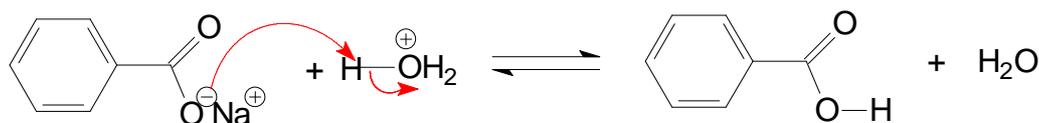
En ajoutant la soude dans le milieu, il y a eu réaction avec l'acide benzoïque :



On remarque **la formation d'un sel, soluble en phase aqueuse : le benzoate de sodium**, on en conclut donc que dans la phase organique reste le naphthalène, l'éther et quelques impuretés.

On sèche la phase organique avec du sulfate de magnésium **MgSO<sub>4</sub>, un desséchant**. On filtre cette solution obtenue et on met la solution naphthalène-ether à l'évaporateur rotatif : après quelques minutes, **l'éther s'évapore et ne reste que le Naphthalène**.

On reprend la phase aqueuse avec l'eau et le benzoate de sodium principalement, on la neutralise avec de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), on récupère ainsi des cristaux d'acide benzoïque que l'on filtre sur Buchner, qu'on sèche et qu'on pèse la réaction est l'inverse de celle-ci-dessus :



Pour purifier notre acide benzoïque on le recristallise à l'eau froide.

### Test de caractérisation

On prend le point de fusion des produits obtenus sur un banc Kofler et on les compare aux théoriques :

$$T_{\text{FUS}} (\text{Naphthalène}) = 78^\circ\text{C} \quad (\text{TH} : 78-80^\circ\text{C})$$

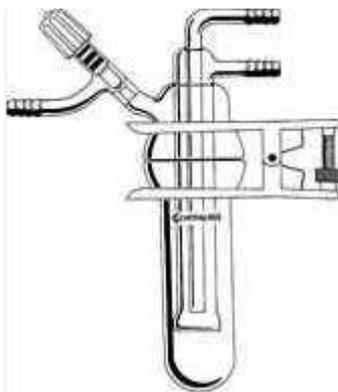
$$T_{\text{FUS}} (\text{Ac. Benzoïque}) = 122.5^\circ\text{C} \quad (\text{TH} : 122-123^\circ\text{C})$$

Nos produits ont donc un bon degré de pureté.

### Méthode de purification

On recristallise à l'eau froide l'acide benzoïque

On peut faire un montage de sublimation pour le Naphthalène, très peu de produits solide peuvent se sublimer pour ce la on utilise le montage suivant :



Il y a une partie qui chauffe pour provoquer la sublimation (possiblement sous vide), une autre qui condense avec un système de refroidissement à eau.

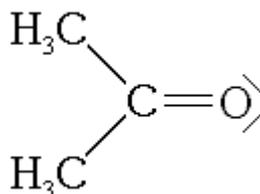
### **Mélange de liquides : Acétone/Toluène**

On veut donc réaliser une **extraction liquide-liquide** entre une solution contenant de l'acétone et du toluène. Pour commencer on peut faire le **test à l'iodoforme** sur le mélange (ce test est caractéristique des alcools, cétones et aldéhydes).

## Test à l'iodoforme : (tri-halogénéation en milieu basique)

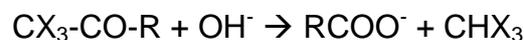
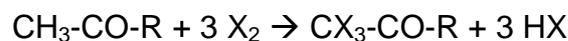
Ce test est caractéristique des cétones, aldéhydes et alcools possédant un groupement méthyle en alpha de leur groupement fonctionnel.

$\text{CH}_3\text{-CHO}$ ,  $\text{R-CO-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CHOH-R}$  exemple l'acétone :



Il s'agit d'une réaction catalysée par une base forte. Dans ces conditions les trois atomes d'hydrogène du groupe méthyle sont successivement substitués par des atomes d'halogène. Le composé tri-halogéné perd facilement l'iodoforme  $\text{CHI}_3$  pour donner un ion carboxylate. L'iodoforme formé précipite ce qui permet de caractériser très facilement les composés cités. Dans le cas des alcools la première étape est l'oxydation par le diiode en aldéhyde ou en cétone.

La réaction peut être schématisée par :



Dans un tube à essais introduire 1 ml de solution de diiode dans l'iodure de potassium. Ajouter 2 à 3 gouttes du composé à tester et agiter quelques instants. Ajouter goutte à goutte une solution de soude à 10%. L'apparition d'un trouble blanc-jaune d'iodoforme  $\text{CHI}_3$  est caractéristique des composés cités plus haut.

### ***A) But***

On veut séparer les deux constituants du mélange binaire toluène-acétone.

Les deux constituants de ce mélange ne sont pas séparables directement par rectification car, bien que leurs températures d'ébullition soient très différentes (acétone :  $56,2^\circ\text{C}$  et toluène  $110,2^\circ\text{C}$ ), ils forment un azéotrope, ce qui rend impossible leur séparation par distillation.

On séparera donc dans un premier temps le toluène de l'acétone par extraction liquide-liquide, le solvant utilisé étant de l'eau.

On obtiendra ainsi une phase aqueuse contenant la presque totalité de l'acétone et l'on séparera l'eau de l'acétone par rectification, l'eau et l'acétone ne donnant pas d'azéotrope.

### ***B) Extraction liquide-liquide.***

#### **1) Appareillage utilisé**

On utilise le poste mélangeur - décanteur en discontinu.

On peut aussi faire une distillation également mais c'est moins rigoureux à cause de l'azéotrope. On répète cette expérience au moins 3 fois. On récupère deux fractions et on pratique le test à l'iodoforme sur chacune des fractions : une seule se retrouve positive c'est celle où se trouve l'acétone les 2 liquides ont donc bien été séparés.

## **Conclusion**

## GENERALITES

L'extraction liquide-liquide est un procédé physique permettant la récupération ou la purification d'un composé en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides.

Soit un composé, appelé **soluté**, dissout dans un liquide, l'**éluant**, l'ensemble formant un brut, et un tiers produit le **solvant**.

Le solvant dissout le soluté mais non l'éluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles (comme l'huile et l'eau).

En mélangeant au brut du solvant, on obtient un système instable qui se sépare en deux phases, dans lesquelles le soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre.(Phénomène du **PARTAGE**).

Après équilibration de l'ensemble, on peut, par une **décantation**, séparer les deux phases:l'extrait (riche en solvant) et le raffinat (riche en éluant).

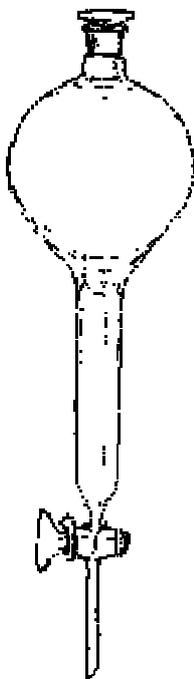
Si le solvant a judicieusement été choisi, on peut le séparer facilement du soluté, et obtenir ce dernier pur.

Généralement il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération

## PRATIQUE

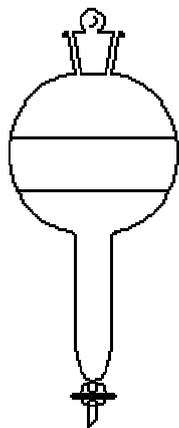
L'opération s'effectue dans une **ampoule à décanter**, le volume de celle-ci doit être égal à 2 ou 3 fois le volume à extraire.

Elle se compose, d'une boule de verre dotée d'un bouchon rodé à un pole et à l'autre,d'une tige droite large terminée par un robinet avec une tubulure relativement longue. Les volumes disponibles vont de quelques litres à quelques millilitres.La partie sphérique assure un bon mélange des composés liquides, la partie droite permet, après décantation, une séparation relativement fine des différentes phases.

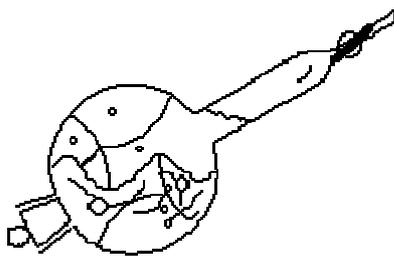


De façon simplifiée, l'extraction se déroule comme suit.

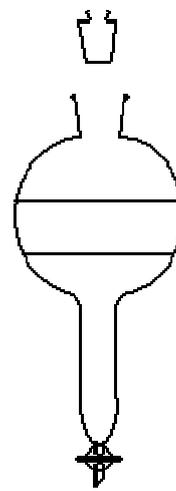
- 1° ajouter le solvant pur au brut dans l'ampoule (utiliser un entonnoir).
- 2° Agiter et équilibrer les pressions interne et externe.
- 3° Laisser décanter.
- 4° Séparer les deux phases dans des erlens différents.



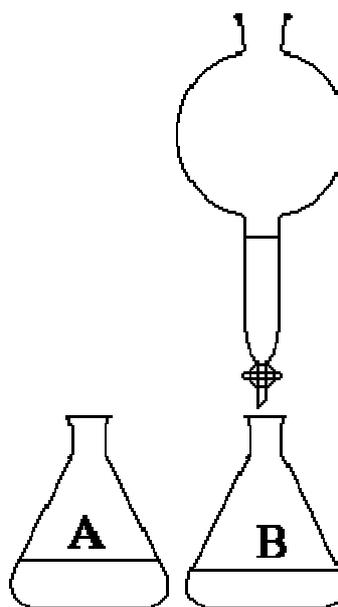
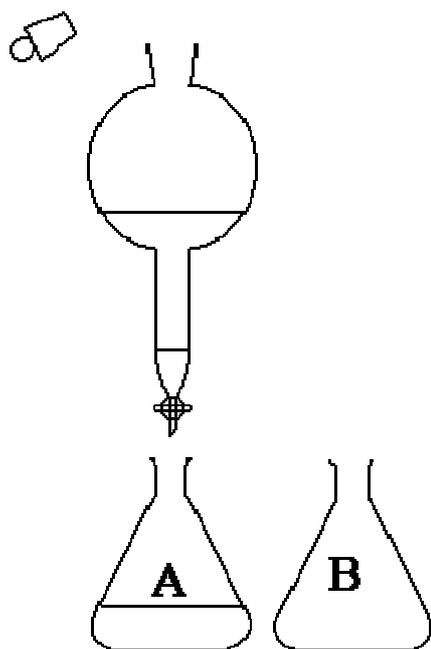
1° ajouter le solvant pur au brut.



2° Agiter et équilibrer les pressions interne et externe.



3° Laisser décanter. (avec le bouchon ouvert)



4° Verser séparément chaque phase dans un erlen-meyer différent

## PRATIQUE DETAILLEE

**L'éther éthylique est un solvant très inflammable, très volatil, narcotique.**

Ne pas respirer au dessus des flacons d'éthers. Ces flacons seront couverts, ou fermes.

Placer à l'abri de la chaleur, les rayons du soleil peuvent chauffer le flacon et provoquer une pression suffisante à l'écoulement d'une "pissette".

Ni flamme ( gaz et cigarettes interdits dans les labos) ni source de chaleur à proximité.

La solution à extraire doit être **refroidie et neutralisée** avant l'opération; utiliser si nécessaire un bain d'eau glacée, car l'éther a un point d'ébullition de 35°

Vérifier préalablement le robinet et le bouchon, les graisser avec de la graisse au silicone si nécessaire.(inutile avec le robinets en Téflon et le bouchon en plastique.)

Placer l'ampoule sur son support, introduire la solution aqueuse à l'aide d'un entonnoir, puis ajouter l'éther, jamais plus du 1/3 en volume de la solution aqueuse.

Fermer l'ampoule, la retirer de son support et en tenant fermement le bouchon de la main gauche et le robinet de la main droite, agiter soigneusement sans brutalité.

Dès le premier mélange, équilibrer la pression interne. Ampoule avec le robinet en l'air pour ne pas entraîner de liquide, ouvrir le robinet pour permettre aux vapeurs d'éther de s'échapper... (**robinet en haut**), recommencer plusieurs fois après quelques agitations.

Remettre l'ampoule sur son support, enlever le bouchon et laisser décanter. En général la couche organique est plus légère, en cas de doutes repérer la séparation des niveaux par un trait de marqueur et ajouter de l'eau (agiter et laisser décanter de nouveau). Si la séparation se déplace vers le haut, la couche aqueuse est en bas, si la séparation ne bouge pas, la couche aqueuse est en haut.

Recueillir la couche aqueuse dans un erlen et la couche organique dans un autre.

Ne pas oublier qu'un liquide ne peut pas couler d'une ampoule fermée par son bouchon.

Généralement il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération

Il est préférable d'extraire plusieurs fois par de petites quantités de solvant qu'une fois avec une grande.

Un schéma permettra de comprendre comment conduire une extraction en plusieurs étapes.

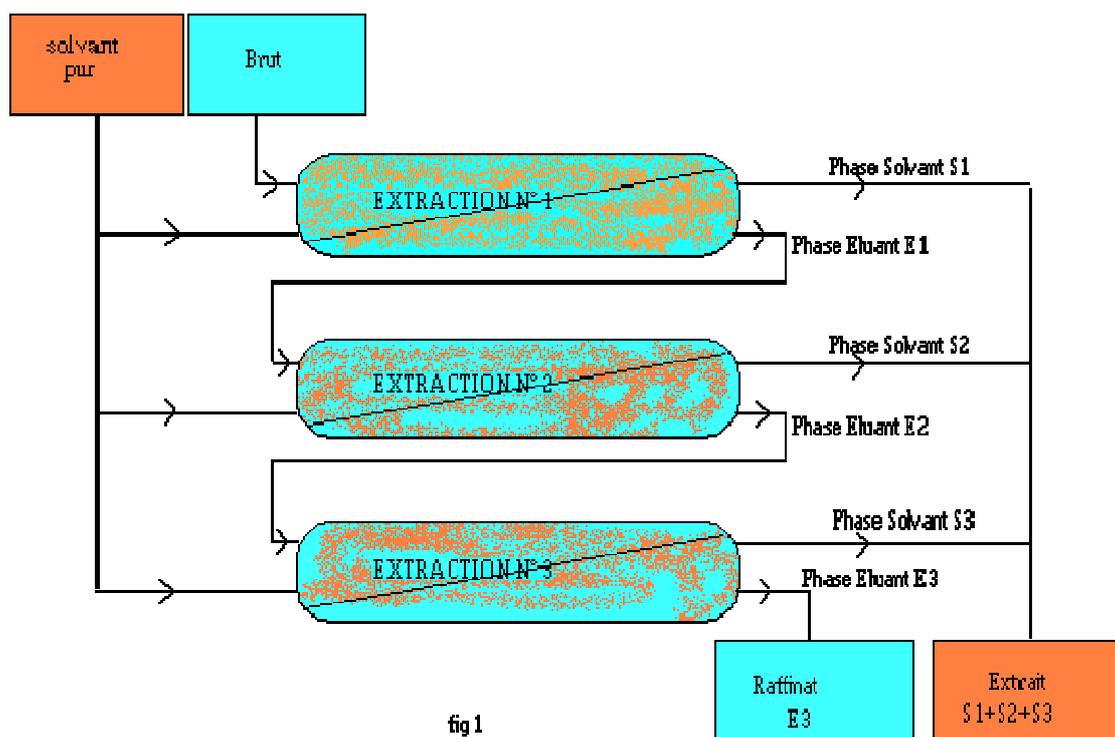


fig 1

Après la première extraction l'éluant généralement une solution aqueuse est réextrait avec du solvant pur et propre, ce qui permet de récupérer, une partie du soluté restant. Après la décantation l'éluant est remis dans l'erlen réservé à la phase éluant, "les eaux" et le solvant est ajouté au solvant récupéré après la première extraction.

On réitère l'opération le nombre nécessaire à la récupération de la principale partie du soluté.

Il convient de repérer avec soins les différents erlens utilisés et de ne pas se fier à des impressions trompeuses comme l'odeur, dans une extraction à l'éther les deux flacons ne sentent que l'odeur de l'éther. C'est assez compréhensible si on pense à la volatilité relative de l'eau et de l'éther.

La question se pose du nombre nécessaire d'opérations élémentaires pour obtenir un taux de récupération du soluté fixé à l'avance.

Pour calculer, a priori, cette grandeur, il nous faut un modèle. Deux sont assez simples pour être exposés ici.

Le modèle purement arithmétique utilisant un coefficient de partage constant, et un modèle graphique plus empirique, un peu plus complexe, mais offrant une meilleure représentation.

Un rappel sur la notion de fraction pondérale ou molaire est utile.

## I Fractions pondérales

Soient trois corps purs, les propriétés chimiques d'un de leur mélange sont liées à la composition et non à la quantité de celui-ci. Le repérage de cette composition peut être fait à l'aide de **fractions** molaires ou pondérales de chaque constituant.

Dans un mélange donné la fraction pondérale d'un composé est égale au rapport entre la masse de composé et la masse totale du mélange.

Pour trois composés A, B, C mélangés, de masses  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ , la fraction pondérale de A est:  $F_A = P_A / (P_A + P_B + P_C)$   
C'est un **nombre sans dimension, positif ou nul, compris entre 0 et 1.**

De plus on a  $F_A + F_B + F_C = 1$ .

Enfin on note qu'un ternaire est défini par 2 de ces fractions ( la 3 ème est le complément à 1 des 2 autres), et par une grandeur de quantité extensive ( masse, volume, nombre de moles ).

**Remarque:** On aurait de même avec des fractions molaires, mais il faut se rappeler que les nombres représentant la composition d'un constituant sont alors différents. Un tel repérage n'est utilisable qu'en précisant la grandeur utilisée.

### MODELE du COEFFICIENT de PARTAGE

Dans le cas de solutions diluées on peut faire plusieurs approximations.

Soit un mélange ternaire composé de deux liquides non miscibles en grande quantité et d'un composé, dit soluté soluble dans chacun des deux liquides, en faible quantité par rapport aux deux autres.

a- Quand un mélange se sépare en deux phases liquides non miscibles, le rapport des concentrations de soluté entre deux phases en équilibre thermodynamique est une constante thermodynamique. Le coefficient de partage  $K$  indépendant du volume de chaque phase.

b- Si le solvant et l'éluant sont très peu solubles, la perte d'éluant pendant une extraction est négligeable et puisque la quantité de soluté est faible, la masse de la phase éluant peut être considérée comme constante. Ce qui revient à admettre que la solubilité mutuelle solvant/éluant est nulle.

Soit l'extraction d'un soluté quelconque à une fraction pondérale  $x_0$  dans un éluant de masse  $L$

Soit  $y$  la fraction pondérale du soluté dans le solvant et  $K$  le coefficient de partage:  $K = y/x$   
 $K$  est une constante thermodynamique qui ne dépend que de la température et de la pression.

Si l'extraction est faite avec des quantités constantes de solvant neuf  $V$ , pour chaque opération la conservation de la matière du soluté se traduit par:

Quantité initiale  $= Lx_0$

Répartition après le premier équilibre:  $Lx_1$  dans la phase éluant et  $Vy_1$  dans la phase solvant.

Puise c'est la même quantité avant et après équilibre on a:

$$Lx_0 = Lx_1 + Vy_1 \quad (1)$$

$K = y/x$  d'où  $Kx = y$

ici  $Kx_1 = y_1$  en remplaçant  $y$  dans l'équation (1)

soit  $Lx_0 = Lx_1 + VKx_1$

ou  $Lx_0 = x_1(L + VK)$  (2)

quand après décantation, reprenant l'éluant on lui ajoute une masse  $V$  de solvant on fait une nouvelle extraction qui après équilibre donne:

$$Lx_1 = x_2(L + VK) \quad (3)$$

$Lx_2 = x_3(L+VK) (4) \text{ etc.....}$

.....

$Lx_{n-1} = x_n(L+VK) (n+1)$  en multipliant membre à membre les équations de 2 à n+1 on obtient :

$L^n x_0.x_1.x_2.....x_{n-1} = (L+VK)^n x_1.x_2.....x_{n-1}x_n$

en simplifiant par les fractions présentes dans les deux membres  $x_1.x_2....x_{n-1}$ , il reste

$L^n x_0 = (L+VK)^n x_n$

soit:  $(L/(L+VK))^n = x_n/x_0$

ou bien  $x_0/x_n = ((L+KV)/L)^n = (1 + KV/L)^n$

On pourra tirer n en prenant les logarithmes des membres.

$n \text{ Log}(1+ KV/L) = \text{Log} ( x_0/x_n)$

$n = \text{Log}( x_0/x_n) / \text{Log}(1+KV/L)$

Cette relation permet le calcul de n, nombre d'opération à prévoir, de nV volume de solvant pur total nécessaire à une extraction. Inversement on peut aussi prévoir quel sera le taux d'extraction près n opérations ou optimiser en faisant varier V/L ce taux pour un volume déterminé de solvant.

Les calculs sont plus simples en log base 10.

Soit à extraire 99% d'un soluté dans un kilo de solution à 5% par un solvant tel que K=2 en employant 250g de solvant par opération.

$x_0/x_n = 100$

$KV/L = 2 * 0.25 / 1 = 0,5$  d'où  $1 + KV/L = 1,5$

$n = \text{log}(100) / \text{log}(1,5) = 2 / 0.176 = 11.35$  soit 12 en valeur entière d'où  $nV = 12 * 0,25 = 3$  kilo

Il est intéressant d'optimiser nV quantité totale de solvant à utiliser.

Quand  $n \rightarrow \infty$

on a :  $n \text{ log}(1+ KV/L) = \text{log} ( x_0/x_n)$  ou  $\text{log}(1+ KV/L) = \text{log} ( x_0/x_n) / n = 2/n$  dans notre exemple

Or  $2/n \rightarrow 0$  donc  $\text{log}(1+ KV/L) \rightarrow 0$  comme  $2/n$

Quand  $\text{log} x$  tend vers 0, x tend vers 1 comme  $1 + \epsilon$

Donc  $1+KV/L$  tend vers 1, donc  $KV/L$  tend vers 0 comme  $\epsilon$  soit  $2/n$

Si n est grand on a  $KV/L = 2/n$

Ceci se vérifie facilement par calcul numérique simple

On calcule  $\text{log} (x_0/x_n) / n = \text{log}(1+ KV/L)$  pour différentes valeurs croissantes de n puis de  $\text{log}(1+ KV/L)$  on tire successivement  $1+KV/L$ ,  $KV/L$ , V et nV

Données	K=2		$x_0/x_n=100$		
	L=1				
n	$\text{log}(1+KV/L)$	$1+KV/L$	$KV/L$	V	nV
1	2	100	99	49,5	49,5
2	1	10	9	4,5	9

3	0,66667	4,64159	3,64159	1,82079	5,4624
5	0,4	2,51189	1,51189	0,75594	3,7797
10	0,2	1,58489	0,58489	0,29245	2,9245
100	0,02	1,04713	0,04713	0,02356	2,3564
1000	0,002	1,00462	0,00462	0,00231	2,3079
10000	0,0002	1,00046	0,00046	0,00023	2,3031

**Conclusion:** On voit immédiatement l'intérêt de faire un grand nombre d'opérations, plutôt que d'augmenter la quantité de solvant. Néanmoins on se heurte rapidement au réalisme des hypothèses initiales.

En poussant ainsi aux limites un problème physique, on comprendra aisément qu'on atteint une situation absurde. Comment faire dix mille extractions, comment décanter 0,23 mL de solvant en présence de 1 L d'éluant. Mais il faut aussi se poser la question du réalisme des hypothèses. Le solvant existe-t-il, ou plutôt le solvant parfait existe-t-il. La réponse est Non.

Aucun solvant n'est rigoureusement insoluble dans l'éluant considéré.

L'éther se dissout dans l'eau à température ambiante, à raison de 2% en masse, soit 20g/K.

Le soluté en créant un système dit ternaire augmente la solubilité du solvant dans l'eau. Si le temps manque pour faire 10 000 extractions, il faut aussi savoir que les deux cents ou plus premières ne permettront pas d'obtenir deux phases, car tous les composés présents seront miscibles.

Avant de rejeter cette méthode de calcul assez grossière, il faut penser en terme économique si le solvant doit être économisé la main d'oeuvre aussi et on voit que faire 90 extractions pour gagner 0,6L de solvant n'est pas toujours intéressant. A ce niveau de précision ce calcul est utile afin de déterminer le niveau de rentabilité de l'opération.

Néanmoins si la conclusion générale est convenable, il vaut mieux faire 5 extractions plutôt qu'une seule, pour un problème plus complexe une autre méthode d'analyse et de représentation s'impose.

### Extraction sous réaction.

C'est un procédé de purification chimique, utilisant les différences de solubilité d'une espèce donnée pouvant se présenter sous plusieurs formes dont la solubilité est différente.

Ex: R-COOH est un acide organique- Il est peu soluble dans l'eau si R contient plus de 2 carbones mais l'anion correspondant R-COO<sup>-</sup> (ou le sel R-COONa) lui est très soluble dans l'eau.

Ceci est vrai pour toutes les molécules organiques pouvant être ionisées en milieu aqueux: acides, amines, phénols.

Imaginons un mélange de deux produits organiques, l'un non ionisable (hydrocarbure) l'autre ionisable (acide) et de dérivés minéraux.

RH + R-COOH + minéraux

- Une première extraction à l'éther permet l'élimination des minéraux, restant en phase aqueuse.

-Le lavage de la solution étherée par une solution aqueuse basique (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaHCO<sub>3</sub>) fait passer l'acide sous forme d'anion R-COO<sup>-</sup> dans la nouvelle phase aqueuse tandis que RH reste dans l'éther.

- La neutralisation de la phase aqueuse par un acide fort minéral HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fait passer R-COO<sup>-</sup> à la forme R-COOH peu soluble dans l'eau et pouvant être facilement extraite à l'éther.

- La solution étherée est évaporée, on récupère alors l'acide R-COOH pur. On distille si nécessaire.

## Introduction

Un **ion** (du grec *iôn*, « qui va ») est un atome ou un groupe d'atomes (molécule) qui a gagné (charges positives) ou perdu un ou des électrons (charges négatives). Le noyau d'un ion monoatomique a le même nombre de protons ( $Z$ ) et le même nombre de neutrons que l'atome correspondant, c'est pourquoi on le note avec le même symbole mais complété par la charge. Ce nom a été donné vers 1830, par Michael Faraday, aux espèces chimiques responsables de la conductivité électrique des liquides. Il fallu attendre 1885 pour que le suédois Svante August Arrhenius propose une explication du mécanisme de conduction, qui lui apportera son prix Nobel en 1903.

Un **anion** est un atome (ou groupement) ayant gagné un ou plusieurs électron(s) ; il possède une charge électrique négative car il contient alors plus d'électrons (-) que de protons (+). Par exemple, l'ion chlorure, noté  $\text{Cl}^-$ , est l'atome de chlore (Cl) ayant gagné un électron. Un **cation** est un atome (ou groupement) ayant perdu un ou plusieurs électron(s) : il possède une charge électrique positive car il contient alors moins d'électrons (-) que de protons (+). Par exemple, l'ion sodium, noté  $\text{Na}^+$ , est l'atome de sodium (Na) ayant perdu un électron. Tout composé chimique étant électriquement neutre, s'il contient des ions, il contient alors nécessairement à la fois des cations et des anions. La matière étant globalement neutre, la charge des cations est compensée par celles des anions.

Les ions sont des espèces chimiques chargés. Ils peuvent avoir plusieurs charges de même signe et selon la nature de celles-ci ils ont classés différemment : les **anions** (chargés négativement) et les **cations** (chargés positivement). Les charges dépendent bien évidemment du tableau périodique de Mendeleïev. En solution on trouve ainsi beaucoup d'ions il est donc important de les quantifier et de les extraire. Ainsi on peut les caractériser, leurs donner des propriétés **acido-basiques**, **oxydoréduction**, **précipitation** ou encore **complexation**, ce qui est le but de cette manipulation.

## Tests préliminaires

### I / Séparation des cations

Basé sur leurs propriétés chimiques, les **cations** sont, en général, divisés en cinq groupes. Chaque groupe a un réactif commun qui est utilisé pour le séparer de la solution. La séparation doit être faite dans l'ordre des groupes parce que certains composants d'un groupe peuvent aussi précipiter avec les réactifs du groupe suivant et ainsi rendre difficile l'identification des éléments. Après séparation du groupe, la présence de chaque élément est vérifiée en exécutant des réactions spécifiques.

Il existe divers schémas d'analyse; nous utiliserons un des plus fréquemment utilisés.

#### 1) Premier groupe analytique de cations

Le premier groupe comprend les cations dont les **chlorures** sont insolubles. Pour cela, le réactif du groupe est **l'acide chlorhydrique**, en général, à la concentration de 1 à 2 M. L'acide chlorhydrique plus concentré ne peut-être utilisé parce qu'il se formerait l'ion complexe  $\text{PbCl}_4^{2-}$ .

Les plus importants cations du premier groupe sont  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Les chlorures de ces éléments, tous de couleur blanche, ne peuvent pas être distingués l'un de l'autre par la couleur.

Cependant, le chlorure d'argent,  $\text{AgCl}$  est réduit en présence de lumière et sa couleur devient noire. De son côté,  $\text{PbCl}_2$  est plus soluble que les chlorures des deux autres ions, spécialement dans l'eau chaude.

$\text{HCl}$  concentré peut précipiter complètement  $\text{Hg}_2^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ , mais la précipitation du **chlorure de plomb** n'est pas toujours complète. Pour cela,  $\text{Pb}^{2+}$ , en général, est aussi inclus dans le deuxième groupe.

## 2) Deuxième groupe analytique de cations

Le deuxième groupe comprend les cations dont les *sulfures* sont insolubles en solution *acide*. Le réactif peut être n'importe quelle substance qui produit des ions  $S^{2-}$  en solutions.

Habituellement, on utilise  $H_2S$  (à 0.2-0.3 M) ou la *thioacétamide* (à 0.3-0.6 M).

La concentration de  $S^{2-}$  est très importante. À concentration élevée,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Sn^{2+}$ , qui ont des sulfures relativement solubles peuvent ne pas précipiter tandis qu'à basse concentration  $Zn^{2+}$ , qui fait partie du troisième groupe peut précipiter également.

La réaction doit être faite à un pH d'environ 0,5. Si nécessaire, la solution doit être acidifiée par l' $HNO_3$ . Les cations du deuxième groupe sont :  $Cd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$  et  $Sn^{4+}$ .

$Hg^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  peuvent aussi être présents tout comme dans le premier groupe.

## 3) Troisième groupe analytique de cations

Le troisième groupe comprend les ions dont les sulfures sont insolubles en solution basique. Les réactifs sont semblables à ceux du deuxième groupe mais la séparation est faite à pH 8–9. Si nécessaire, on peut utiliser un *tampon*. Les cations du troisième groupe sont, entre autres,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Cr^{3+}$ .

## 4) Le quatrième groupe analytique de cations

Les ions du quatrième groupe forment des carbonates insolubles dans l'eau. Normalement, on utilise le  $(NH_4)_2CO_3$  (environ 0.2 M), le pH doit être neutre ou légèrement basique. Il faut bien séparer les autres groupes analytiques parce que beaucoup de métaux donnent aussi des carbonates insolubles.

Les ions les plus importants dans le quatrième groupe sont:  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , et  $Sr^{2+}$ .

Après séparation, le meilleur moyen de les distinguer est d'exécuter le *test de flamme*: le baryum donne une flamme jaune-verte, le calcium orange-rouge et le strontium rouge foncé.

## 5) Cinquième groupe analytique des cations

Les cations restants après séparation soignée des autres groupes, font partie du cinquième groupe. Les plus importants sont  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $NH_4^+$ .

## II / Détection des anions

Dans la détection des anions, contrairement aux cations, on ne pratique pas de séparation. Des réactions les divisent en trois groupes

### 1) Premier groupe des anions

Après traitement de la solution par du  $BaCl_2$  en solution neutre, on obtient un précipité de sels de baryum . Les anions précipités constituent le premier groupe des anions et sont:

*sulfate*:  $(SO_4)^{2-}$ , *sulfite*:  $(SO_3)^{2-}$ , *thiosulfate (hyposulfite)*:  $(S_2O_3)^{2-}$ , *carbonate*:  $(CO_3)^{2-}$ , *phosphate*:  $(PO_4)^{3-}$ , *arséniate* :  $(AsO_4)^{2-}$ , *arsénite* :  $(AsO_3)^{3-}$ , *borate* :  $(B_4O_7)^{2-}$ , *chromate* :  $(CrO_4)^{2-}$ , *silicate* :  $(SiO_3)^{2-}$ , et *oxalate* :  $(C_2O_4)^{2-}$ .

### 2) Deuxième groupe des anions

Après traitement de la solution par du **nitrate d'argent**, on obtient un précipité des sels d'argent formant le second groupe d'anions. Ce sont: **chlorure: Cl**, **bromure: Br**, **iodure: I**, **sulfure: S<sup>2-</sup>**, **thiocyanate: CNS<sup>-</sup>**, **ferrocyanure: (Fe<sub>9</sub>CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>** et **ferricyanure: (Fe(CN)<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>**

### 3) Troisième groupe des anions

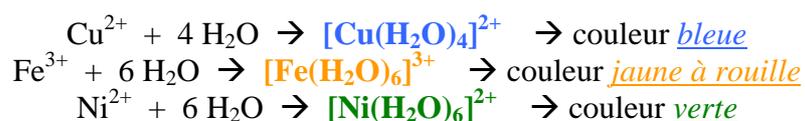
Pour ce groupe, qui regroupe tous les anions qui n'entrent pas dans les deux autres groupes, il n'y a pas de réactif spécifique; ils sont:

**nitrate: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**, **nitrite: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**, **acétate: CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**, **permanganate: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>**.

#### 1. Couleurs des solutions aqueuses

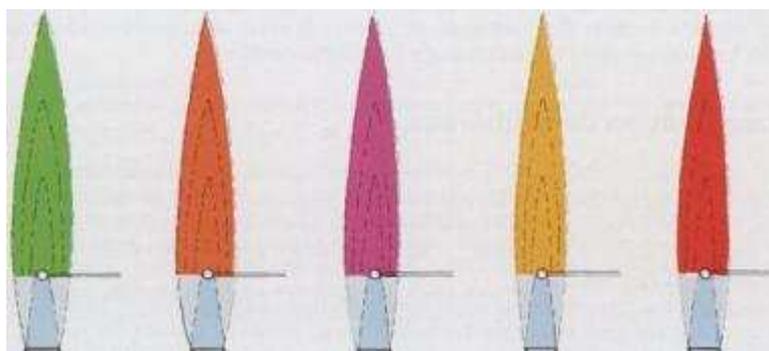
Certains ions hydratés ont une couleur caractéristique et peuvent être ainsi identifiés :

En effet la coloration est due à des transitions d-d métalliques qui confèrent des longueurs d'ondes visibles :



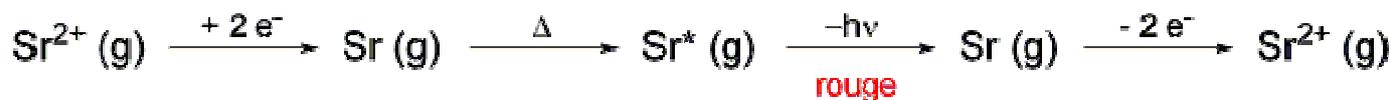
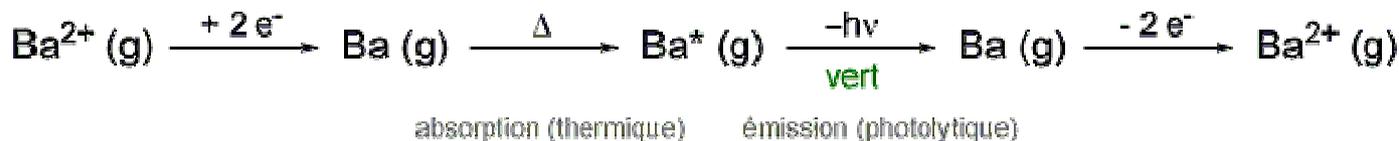
#### 2. Coloration de la flamme

Certains éléments chimiques colorent la flamme qui les brûle; on peut ainsi obtenir des indications sur la composition chimique d'un minéral en le soumettant au test de la coloration de la flamme. Les brûleurs à gaz sont préférables car on peut les régler de façon à obtenir un flamme incolore.



**vert : baryum - rouge brique : calcium - violet : potassium - jaune : sodium - rouge pourpre : strontium ou lithium**

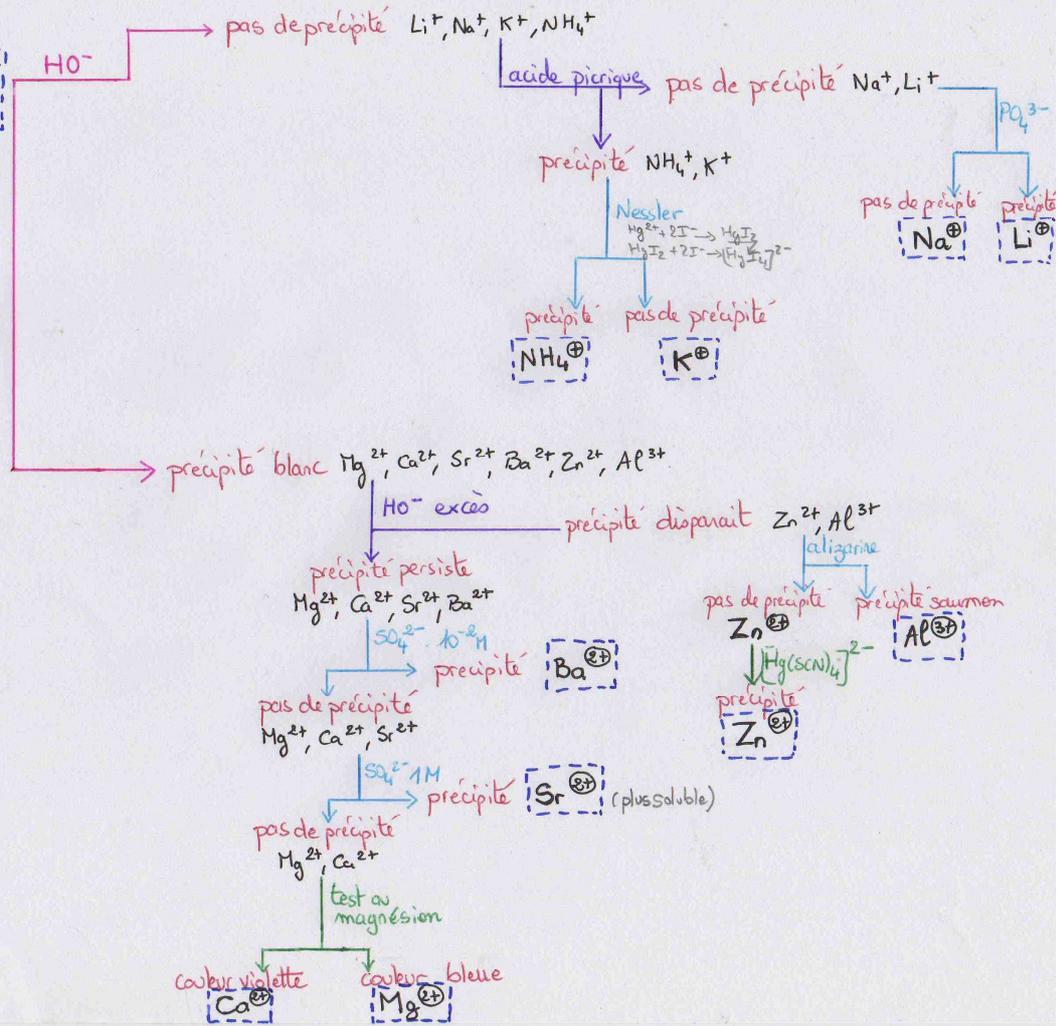
Exemple de mécanismes pour deux cations :



On peut résumer la caractérisation des ions par les diagrammes suivants :

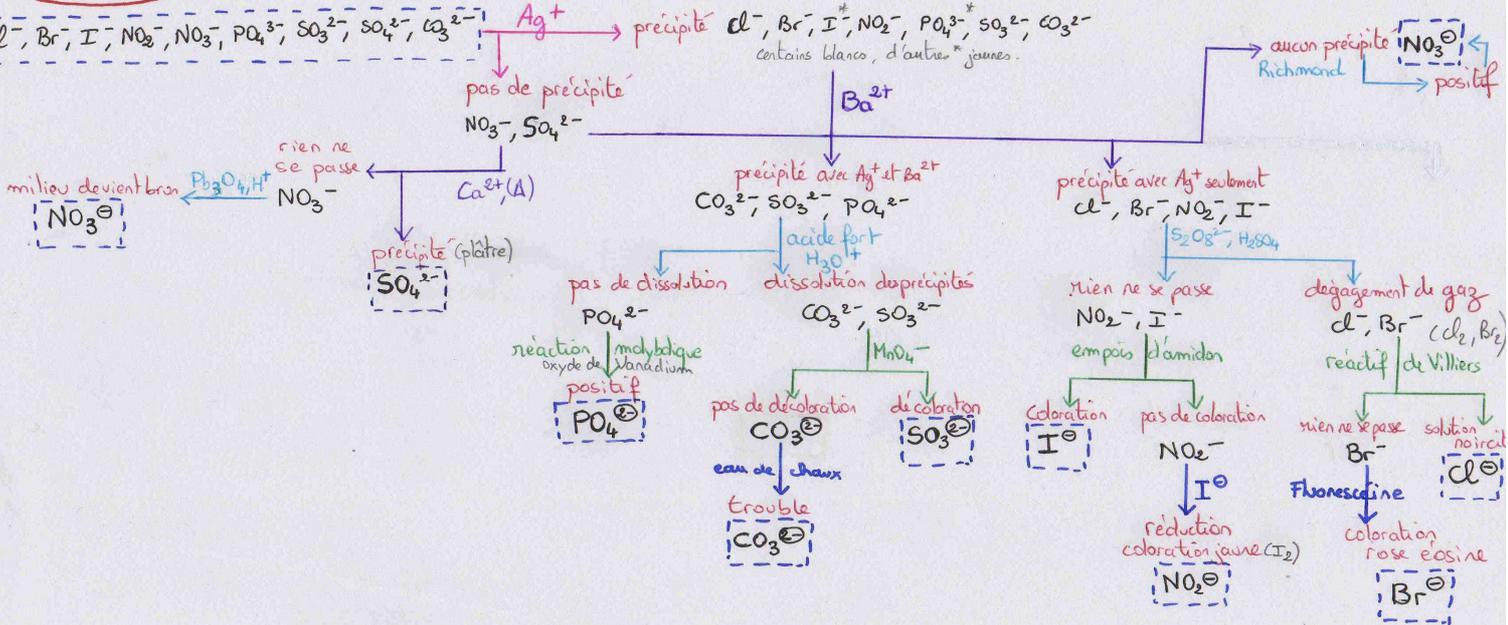
## Les cations solutions 0,2M

$Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$



## Les anions solutions 0,2M.

$Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$



### 3. Conductivité des solutions

Un liquide contenant des ions parmi le solvant est appelé solution ionique. Dans la solution, les ions se déplacent facilement sous l'effet d'un champ électrique, d'où la forte conductibilité électrique des solutions ioniques. La mesure de la conductivité électrique d'une solution (conductimétrie) permet donc d'estimer sa teneur globale en ions.

La valeur de la **conductance G** d'une solution ionique dépend de la nature de la solution, ainsi que de la géométrie de la cellule de mesure. Elle peut être déterminée par la relation :

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

avec **G** en siemens (S), **S** en mètre carré (m<sup>2</sup>), **l** en mètre (m) et  $\sigma$  en siemens par mètre (S.m<sup>-1</sup>).

Par ailleurs la conductance est l'inverse de la résistance :

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{avec } \mathbf{G} \text{ en siemens (S) et } \mathbf{R} \text{ en ohms } (\Omega).$$

On peut donc à l'aide d'une simple cellule, d'un générateur de tension **U** et d'un ampèremètre branché en série, déduire la conductance à l'aide de la loi d'Ohm :

$$U = R \cdot I = \frac{I}{G} \quad \text{avec } \mathbf{U} \text{ en volts (V), } \mathbf{R} \text{ en ohms } (\Omega), \mathbf{I} \text{ en ampères (A) et } \mathbf{G} \text{ en siemens (S)}$$

On appelle  $\sigma$  la **conductivité** de la solution. Cette grandeur est caractéristique de la solution : elle dépend de la concentration et de la nature des ions qui la composent, ainsi que de la température.

Un conductimètre, préalablement étalonné, permet d'afficher directement la valeur de la conductivité  $\sigma$  de la solution.

La conductivité vérifie l'égalité suivante:  $\sigma = kG$  ou  $\sigma = Gl/S$

$\sigma$  en S.m<sup>-1</sup>, k constance de cellule, G en S, l espace entre les deux cellules du conductimètre immergés dans la solution en m, S surface de ces cellules en m<sup>2</sup>.

#### **Conductivité molaire ionique $\lambda_i$**

La valeur de la conductivité  $\sigma$  peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des ions qui composent cette solution (voir tableau ci-dessous donné à titre indicatif), ainsi que de leur concentration  $[X_i]$  :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$$

avec  $\sigma$  en S.m<sup>-1</sup>,  $\lambda_i$  en S.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> et  $[X_i]$  en mol.m<sup>-3</sup>.

Conductivités molaires ioniques à 25 °C d'ions monochargés en solution aqueuse très diluée	
ion	$\lambda$ (mS.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	34,98
HO <sup>-</sup>	19,86
Br <sup>-</sup>	7,81
Rb <sup>+</sup>	7,78
Cs <sup>+</sup>	7,73
I <sup>-</sup>	7,68
Cl <sup>-</sup>	7,63
K <sup>+</sup>	7,35
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,34
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,14
Ag <sup>+</sup>	6,19
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,10
F <sup>-</sup>	5,54
Na <sup>+</sup>	5,01
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,09
Li <sup>+</sup>	3,87
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	3,23

On remarque que les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup> ont une conductivité molaire ionique plus importante que celle des autres ions. Cependant, en solution aqueuse, leur concentration est très faible (10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>) et leur contribution est donc négligeable.

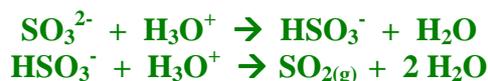
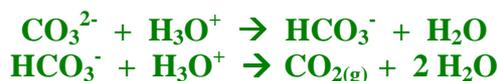
Exemple : si on pose la conductivité d'une solution de chlorure de sodium de concentration  $c = [\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] = 2,00 \text{ mol.m}^{-3}$  est égale à :

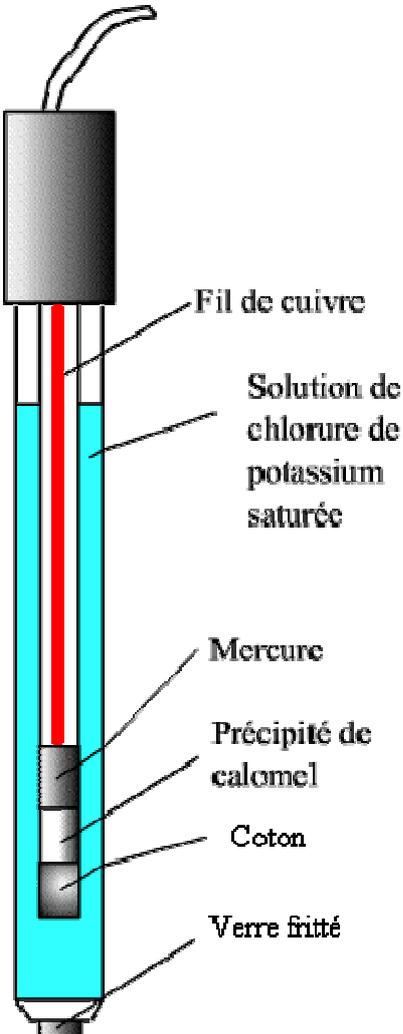
$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] \\ \sigma &= 7,63 \cdot 10^{-3} \times 2,00 + 5,01 \cdot 10^{-3} \times 2,00 = 2,53 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}.\end{aligned}$$

Les mesures de conductimétrie permettent de déterminer la concentration des ions contenus dans cette solution.

### **Ions donnant un dégagement gazeux sous l'action d'un acide fort**

Pour mettre en avant ce type d'ion on parle souvent des ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et sulfites SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> qui par réaction avec un acide donne 2 gaz du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et de soufre SO<sub>2</sub> (à manipuler sous la hotte bien évidemment).





### 1. Nature des électrodes

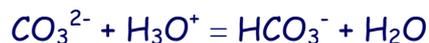
Electrode de verre et électrode au calomel.

### 2. Schéma de l'électrode au calomel

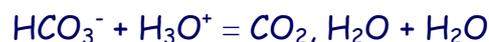
### 3. Potentiel constant de l'électrode de référence

On travaille en milieu KCl saturé.

### 4. Réactions de dosage et constantes de réaction



$K_{\text{I}} = 1 / K_{\text{A1}} = 10^{10,3}$  : Réaction totale sens 1.



$K_{\text{II}} = 1 / K_{\text{A2}} = 10^{6,4}$  : Réaction totale sens 1.

### 5. Sauts de pH

Les constantes de réactions sont distinctes d'un facteur  $10^{3,9}$  : il y a donc deux sauts de pH.

### 6. Calculs des concentrations

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C \cdot V_{\text{E1}} / E = 0,1 \cdot 7,5 / 10$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 75 \text{ mmol.L}^{-1}.$$

### 7. Calculs de pH

pH ( $V = 7,5 \text{ mL}$ ) : première équivalence : on a en solution que l'ion hydrogénocarbonate : pH d'une solution d'ampholyte :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{A1}} + \text{p}K_{\text{A2}})$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6,4 + 10,3)$$

$$\text{pH} = 8,35$$

pH ( $V = 14,1 \text{ mL}$ ) : nous sommes à  $V = \frac{1}{2} (V_{\text{E1}} + V_{\text{E2}})$ , donc :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A1}}$$

$$\text{pH} = 6,4$$

pH ( $V = 20,7 \text{ mL}$ ) : nous sommes à la deuxième équivalence. Le pH de la solution est fixé par  $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$ , un acide faible :

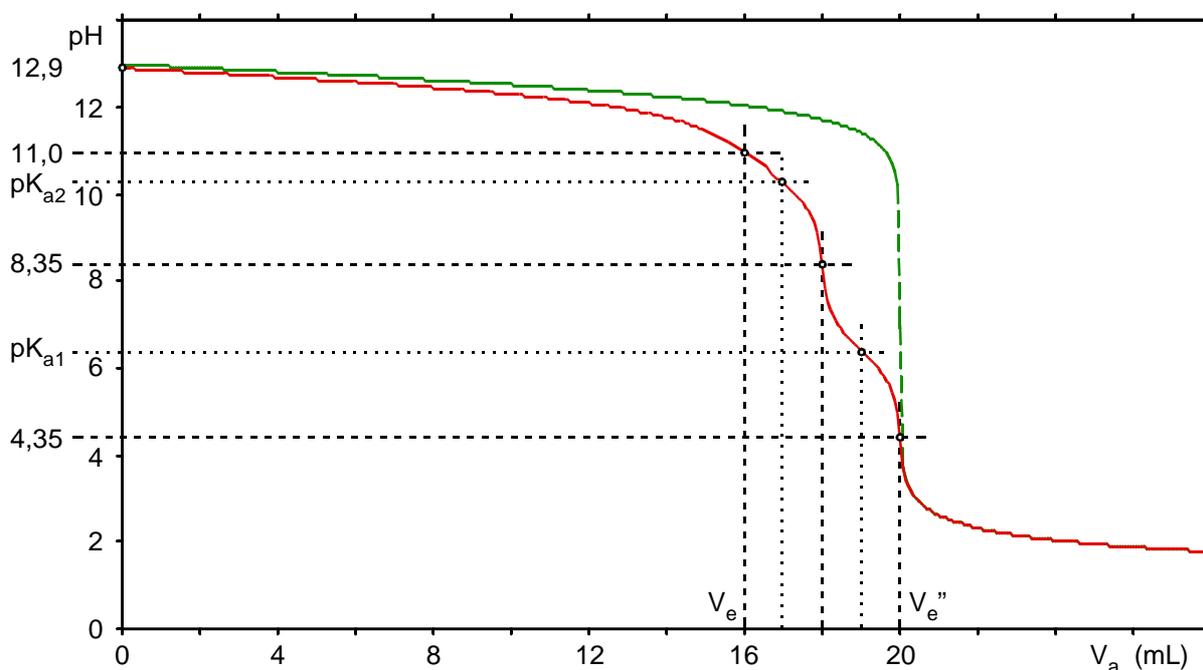
$$pC = -\log C = -\log [CO_2, H_2O]$$

$$pH = -\log ( (0,075 + 0,132) \cdot 10 / (10 + 40 + 20,7) ) = 1,53$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pC)$$

$$pH = \frac{1}{2} (6,4 + 1,53)$$

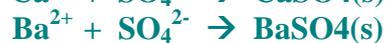
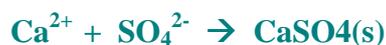
$$pH = 3,97$$



## Ions donnant des précipités

### 1. Avec l'ion sulfate

L'ion sulfate  $SO_4^{2-}$  réagit avec beaucoup de cations doublement chargés pour établir la relation d'électroneutralité : les ions calcium ( $Ca^{2+}$ ), Baryum ( $Ba^{2+}$ ) et Plomb ( $Pb^{2+}$ ) sont concernés, ils donnent tous trois un précipité blanc insoluble en milieu acide. On note toutefois qu'avec le calcium la réaction est lente mais peut être catalysée avec l'acide sulfurique concentré. Les réactions sont les suivantes :

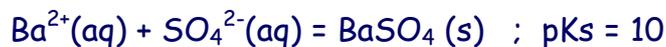


En application on peut faire:

## **Dosage conductimétrique d'une solution d'ions baryum par des ions sulfates**

### **Aspect théorique**

On utilise considère une solution de chlorure de baryum ( $BaCl_2$ ) de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution de sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'équation de dosage est :



Si la prise d'essai est de 10 mL, l'équivalence est à 10 mL. On cherche ici à prévoir l'allure de la courbe de dosage. On donne pour ceci :

$$\lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) = 127 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 160 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

	Ba <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	BaSO <sub>4</sub> (s)
V < V <sub>E</sub>	↘	ε	→	↗	↗
V > V <sub>E</sub>	ε	↗	→	↗	→

Or :

$$\gamma \sim \sum_i . C_i . \lambda^\circ_i$$

Donc avant l'équivalence :

$$\gamma = \sum_i . C_i . \lambda^\circ_i$$

$$\gamma = [\text{Ba}^{2+}] . \lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) + [\text{Cl}^-] . \lambda^\circ(\text{Cl}^-) + [\text{Na}^+] . \lambda^\circ(\text{Na}^+)$$

$$\gamma = [\text{Ba}^{2+}] . 127 + [\text{Cl}^-] . 76 + [\text{Na}^+] . 50$$

L'ajout d'un ion sulfate s'accompagne de l'apparition de deux ions sodium (+ 2 . 50) est remplacé par la disparition d'un ion baryum (- 127) : 2 . 50 - 127 = -27 : la pente de la courbe est négative.

Après l'équivalence :

$$\gamma = \sum_i . C_i . \lambda^\circ_i$$

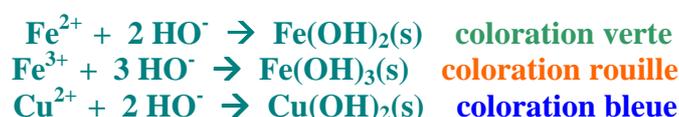
$$\gamma = [\text{SO}_4^{2-}] . \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) + [\text{Cl}^-] . \lambda^\circ(\text{Cl}^-) + [\text{Na}^+] . \lambda^\circ(\text{Na}^+)$$

$$\gamma = [\text{SO}_4^{2-}] . 160 + [\text{Cl}^-] . 76 + [\text{Na}^+] . 50$$

L'ajout d'un ion sulfate (+ 160) s'accompagne de l'apparition de deux ions sodium (+ 2 . 50) : 2 . 50 + 160 = + 260 : la pente de la courbe est positive et 10 fois plus importante qu'avant l'équivalence.

## 2. Avec l'ion hydroxyde

Les ions hydroxydes (HO<sup>-</sup>) sont des anions très faciles à se procurer et forment des précipités stables assez facilement avec des cations comme les ions fer II (Fe<sup>2+</sup>), fer III (Fe<sup>3+</sup>) ou encore cuivre II (Cu<sup>2+</sup>) par les réactions suivantes :



On fera toutefois attention à l'hydroxyde mixte ferreux-ferrique noir.

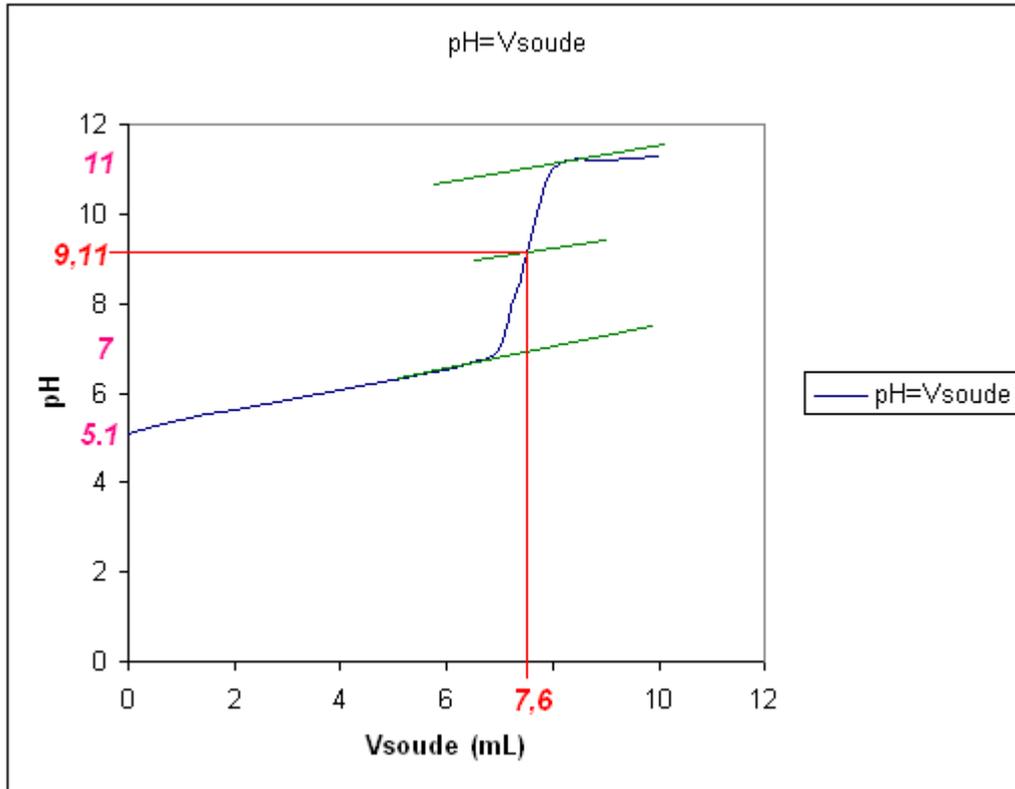
On peut donc prendre en application le dosage pH-métrique des ions cuivre par les ions hydroxydes :

On dose 100mL une solution de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) par de la soude 0.1M. La réaction de dosage est la suivante :



Lorsque tous les ions cuivre ont précipités sous formes complexées, les ions hydroxydes ajoutés sont alors en excès, le pH augmente donc brusquement. Le saut de pH indique la consommation de tous les ions cuivre II présents au départ :

Vsoude (mL)	0	1	2	3	4	5	6	6,5	7	7,5	8	9	10
pH	5,1	5,41	5,62	5,84	6,06	6,28	6,51	6,69	6,95	9,12	11,04	11,21	11,29



On observe  $V_{\text{éq}} = 7,6 \text{ mL}$ .

A l'équivalence on a  $n(\text{Cu}^{2+}) = 2/3 n(\text{HO}^-)$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 2/3 C(\text{NaOH}) \times V_{\text{éq}}$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 2/3 0,1 \times 7,6 \cdot 10^{-3}$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = n(\text{Cu}^{2+}) / V_{\text{sol}}$$

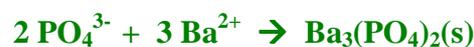
$$= 5,1 \cdot 10^{-4} / 100 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On trouve une concentration assez proche de la valeur indiquée sur la bouteille ( $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

### 3. Avec l'ion phosphate

L'ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) est un ion qui permet de caractériser l'ion Baryum et inversement. En mélangeant ces deux ions on produit la réaction suivante :



### 4. Avec les ions halogénures

Les halogénures sont une classe d'anions contenant les ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), bromure ( $\text{Br}^-$ ), iodure ( $\text{I}^-$ ) ou encore fluorure ( $\text{F}^-$ ). Ce dernier étant trop réactif donc très dangereux à manipuler on ne l'utilisera pas pour des tests de caractérisation. Ici les cations ciblés sont  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Pb}^{2+}$  : il forme un précipité blanc :



En application on peut réaliser le dosage conductimétrique des ions chlorures d'une eau minérale par les cations  $\text{Ag}^+$  (*cf manipulation 27*).

## 5. Tests spécifiques

Pour cette partie il faut se référer aux diagrammes ci-dessus...

### . Ions donnant des complexes

Beaucoup d'ions donnent des complexes notamment les ions métalliques : le fer, le cuivre et le cobalt ont une très grande réactivité avec les ligands :

L'orthophénantroline forme avec l'ion fer II un complexe rouge, stable en milieu acide :  $\text{Fe(Phen)}_3^{2+}$ .

L'orthophénantroline forme avec l'ion fer III un complexe bleu, stable en milieu acide :  $\text{Fe(Phen)}_3^{3+}$ .

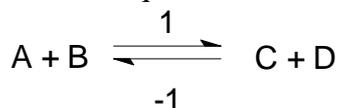
Une solution de fer(II) et y ajouter KSCN. Une coloration rouge apparaît habituellement même avec une solution fraîchement préparée. La petite quantité d'ion fer (III) formée par oxydation à l'air suffit pour que la coloration rouge apparaisse.  $(\text{FeSCN})^{2+}$ .

Le cobalt donne avec des ions chlorures  $\text{CoCl}_2$ .

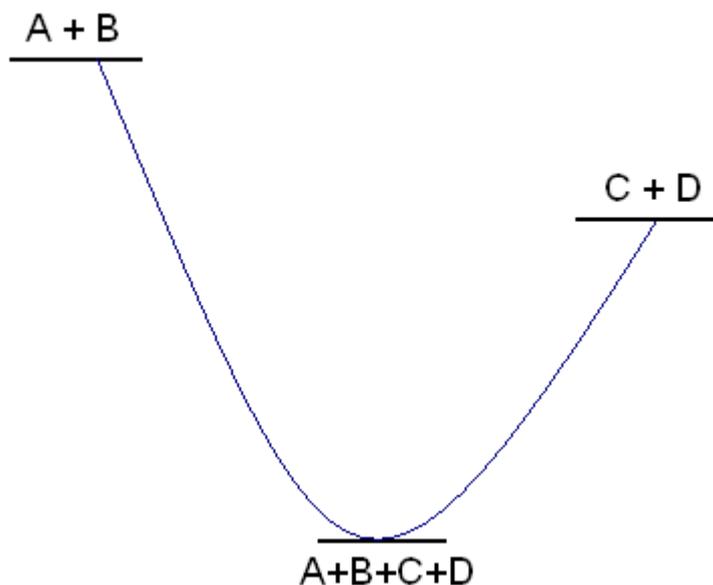
En application on peut étudier la dureté de l'eau par l'EDTA (*Cf manipulation n°27*).

**Introduction**

En solution aqueuse notamment on parle d'**équilibre** lorsqu'un système n'évolue plus macroscopiquement hors microscopiquement la réaction se déroule toujours cependant : la réaction se déroule dans le sens direct (ou appelé sens « 1 ») et dans le sens inverse (ou sens « -1 ») avec la même vitesse ainsi la vitesse globale de la réaction est nulle. Donc à l'équilibre la composition du système reste identique :



L'enthalpie libre de la réaction est nulle :  $\Delta_r G = 0$



Cinétiquement :

$$V_1 = V_{-1}$$

$$k_1 [A]_{\text{éq}} [B]_{\text{éq}} = k_{-1} [C]_{\text{éq}} [D]_{\text{éq}}$$

$$k_1 / k_{-1} = [C]_{\text{éq}} [D]_{\text{éq}} / [A]_{\text{éq}} [B]_{\text{éq}} = Q_r, \text{éq} = K$$

**K** est appelée constante de réaction, elle n'est valable qu'à l'équilibre, elle n'est pas liée à la composition initiale (contrairement au quotient de réaction  $Q_r$ ) du système et ne dépend que d'un paramètre : **la température**. Ceci est démontré par la *loi de Van't Hoff* :

$$\frac{d(\ln(K^\circ))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Avec  $RT^2 > 0$ . Donc  $d(\ln(K^\circ))$  est du signe de  $\Delta_r H^\circ \cdot dT$

Ainsi, si  $dT$  est positif, pour une réaction endothermique,  $\Delta_r H^\circ > 0$ ,  $d(\ln(K^\circ)) > 0$ , donc  $K^\circ$ , la constante d'équilibre, est croissante avec la température  $T$ .

Pour une réaction exothermique, c'est l'inverse, elle est décroissante, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux.

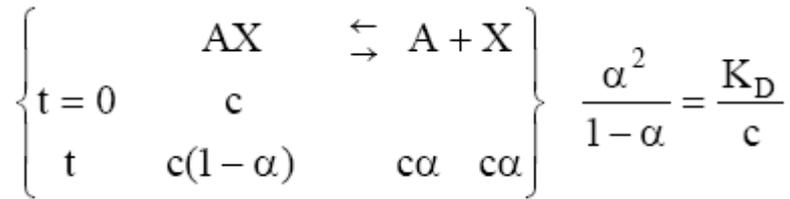
Un équilibre peut être déplacé dans un sens comme dans l'autre : le **principe de Le Châtelier**, ou **loi générale de modération**, déduite d'observations expérimentales, a été énoncé par Henry Le Chatelier en 1884. Ce principe est applicable dans le cadre d'un déplacement d'équilibre, et non pas d'une **rupture d'équilibre**.

Enoncé :

"Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet."

Ainsi par exemple dans une réaction où l'on forme de l'eau, si l'on chauffe le milieu, l'eau s'évapore l'équilibre est donc déplacé dans le sens de formation de l'eau pour palier à sa disparition.

En autre exemple on peut parler de la **loi de dilution d'Ostwald** :



Donc quand on fait réagir X avec un autre produit l'équilibre a tendance a se déplacer dans le sens direct et donc de favoriser la dissociation  $\alpha$  de l'espèce AX.

Quand on parle d'équilibre on peut parler :

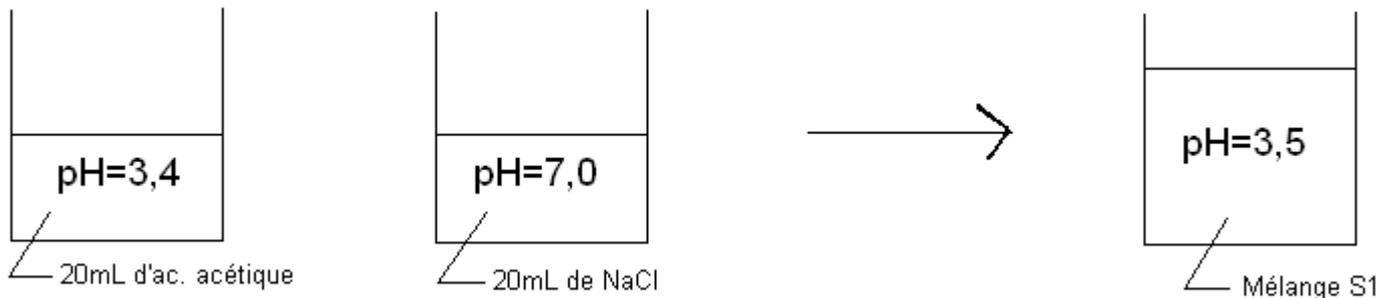
- \_ d'équilibre de dissociation
- \_ d'équilibre acido-basique
- \_ d'équilibre redox : pile
- \_ d'équilibre de précipitation

Dans les manipulations suivantes, on cherchera donc à trouver un K expérimentale et on le comparera à la théorie.

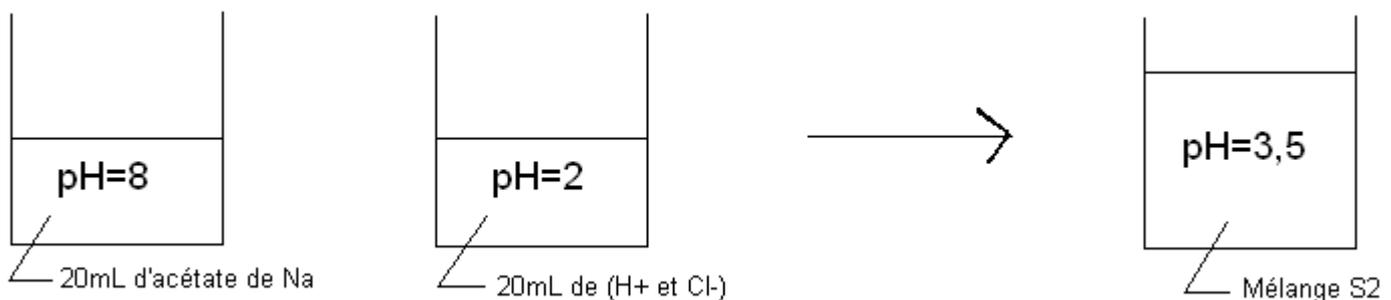
## . Equilibres acido-basiques.

### 1.Mise en évidence de tels équilibres

A 20mL de solution d'acide acétique  $10^{-2}$ M, on ajoute 20mL de chlorure de sodium de même concentration. On homogénéise et on mesure le pH de cette solution avec un pH-mètre étalonné.



A 20mL d'une solution d'acétate de sodium fraîchement préparée de concentration  $10^{-2}$ M, on ajoute 20mL d'acide chlorhydrique de même concentration. On homogénéise et on mesure le pH de cette solution avec un pH-mètre étalonné.



Exploitation des résultats :

Pour les deux mélanges le pH est identique, on a donc une concentration en oxonium identique :

$$\text{pH}=3,5 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-\text{pH}}=10^{-3,5}=3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-]=10^{(\text{pH}-\text{pK}_e)}=10^{(3,5-14)}=3,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Par la réaction d'électroneutralité de la solution : S1 et S2 contiennent les mêmes espèces chimiques donc elle vérifie la même équation d'électroneutralité :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

Par un bilan de matière : les ions chlorure et sodium sont spectateurs : ils ne réagissent pas, leurs concentrations restent constantes :

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 20 \cdot 10^{-2} / (20+20) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On peut aussi dire que :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C'$$

$$C' = 20 \cdot 10^{-2} / (20+20) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

En combinant toutes ces relations, on obtient :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$$

Comme on a calculé ces deux dernières concentrations on remarque que pour simplifier les calculs on peut dire que  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

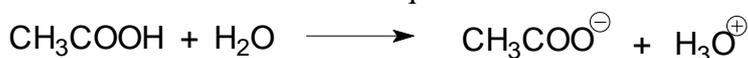
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C' - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-4} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Chacune des espèces à la même concentration dans chacune des solutions, elles sont donc identiques.

Cet état final unique réalisé de 2 façons différentes :

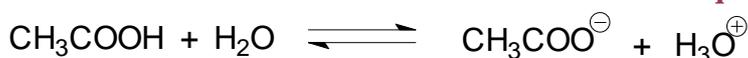
\_ Dans S1 : la dilution a favorisée l'ionisation de l'acide acétique :



\_ Dans S2 : les ions acétates  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ont réagi avec les ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour donner de l'acide acétique et de l'eau :



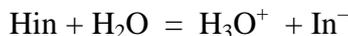
Ces réactions sont inverses l'une de l'autre, dans chaque solution S1 et S2 elles existent simultanément puisqu'on a le même état final. Elles se limitent l'une l'autre conduisant à un **état d'équilibre chimique** :



On note donc un équilibre avec une double flèche pour montrer que la réaction est en équilibre et qu'elle continue à se réaliser microscopiquement.

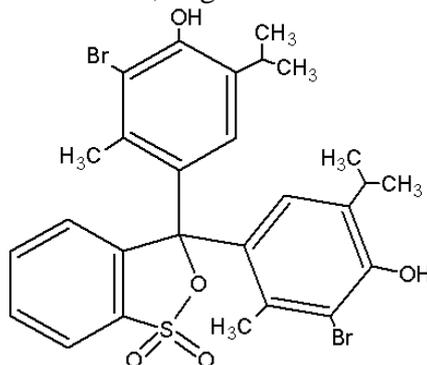
## 2. Indicateurs colorés acido-basiques

Beaucoup d'indicateurs colorés fonctionnent avec des réactions acido-basiques. Par exemple parlons de la BBT ou Bleu de BromoThymol. C'est un composé organique qui existe sous deux formes : La forme acide est jaune (pH < 6,0) et la forme basique est bleue (pH > 7,6). Entre ces deux pH, une solution contenant ce composé est de couleur verte (mélange des deux couleurs).



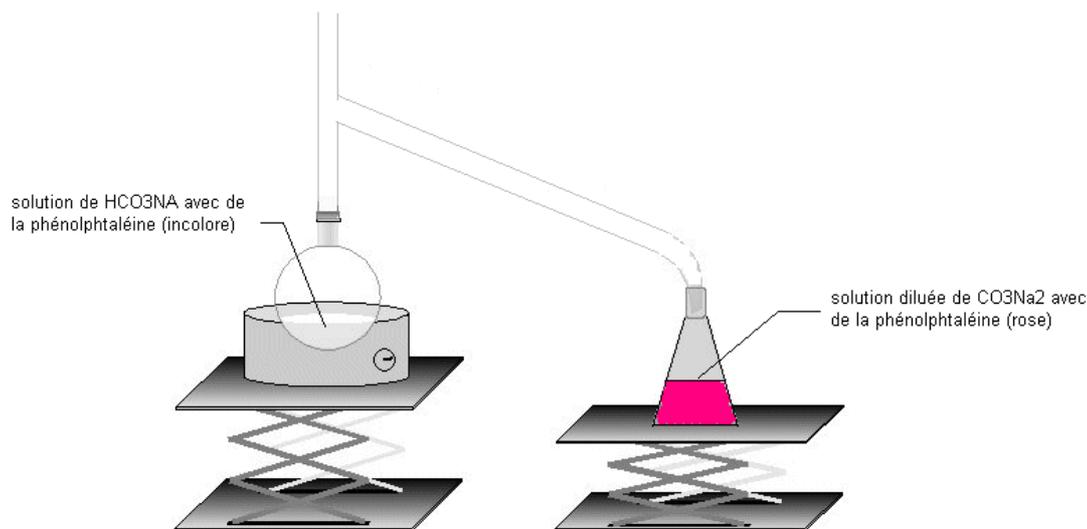
Le couple  $\text{Hin} / \text{In}^-$  est caractérisé par sa constante d'équilibre  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{Hin}]}$

BBT : formule brute  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$ , masse molaire  $624,41 \text{ g.mol}^{-1}$ .



### 3. Influence de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la constante d'équilibre d'acidité  $K_a$  entre les ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et hydrogencarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ).



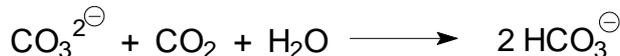
Dans le ballon est placée une solution d'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{HCO}_3\text{Na}$ ) avec un peu de phénolphtaléine, le milieu est **incolore** donc **acide** ou neutre voire faiblement basique.

Dans le verre à pied est placée une solution d'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{HCO}_3\text{Na}$ ) avec un peu de phénolphtaléine, le milieu est **rose**, donc **basique**.

Après quelques minutes de chauffage du ballon, le contenu du ballon devient **rose** :



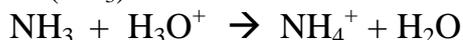
et celui du verre à pied se **décolore** :



$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$\text{p}K_{a1} = 10,3$
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$	$\text{p}K_{a2} = 6,4$

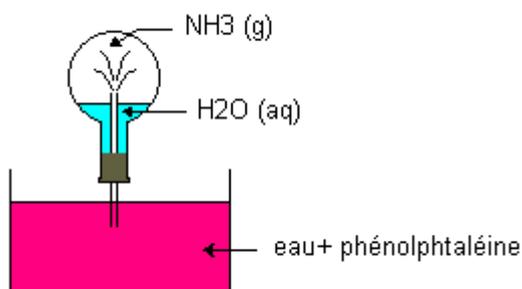
Par cette expérience on a montré que par un chauffage **on a pu déplacer l'équilibre acidobasique**.

Pour étudier l'effet de la température sur la constante d'équilibre d'acidité  $K_a$  on peut aussi observer la réaction entre les ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ).



On rappellera que le  $\text{p}K_a$  du couple ammonium/ammoniac  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  vaut 9.25 à 25°C.

Pour cela on réalise l'expérience du jet d'eau : on adapte sur un ballon rempli d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), un bouchon comportant un tube effilé muni d'un robinet. On introduit ensuite 1mL d'eau. Un peu de gaz se dissout dans l'eau et cela provoque une petite dépression. Retourner le système sur une cuve à eau contenant quelques gouttes de phénolphtaléine et ouvrir le robinet. Un jet d'eau se produit amorcé par la dépression. Cette expérience montre également la rapide dissolution de l'ammoniac dans l'eau (1100L de gaz par litre d'eau).

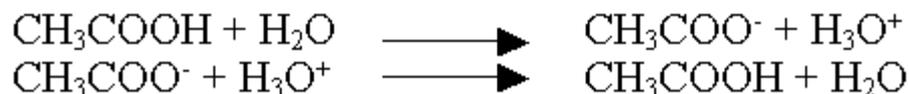


#### 4. Détermination d'une constante d'acidité Ka

Un équilibre chimique est caractérisé par sa constante K. Pour une réaction acido-basique on parle de **constante d'acidité Ka**. Celle-ci peut être déterminée de plusieurs méthodes :

- *Par spectrophotométrie* (par exemple pKa du BBT voir Montage n°2)
- *Par mesure de pH d'une solution équimolaire* AcOH-AcONa...

Nous allons étudier la deuxième manipulation : on met 20mL de chaque solution  $10^{-2}$ M dans un bécher et on relève le pH :



On dit alors que le système est en équilibre et est noté :



On note à l'équilibre : pH = 4,75

$$Q_r, \text{éq} = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

Or on a introduit des quantités équimolaires de chaque constituant, on est déjà à l'équilibre, cela implique que  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} / [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = 1$

Ainsi  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  et  $\text{pKa} = \text{pH}$

**Donc pKa = 4,75 pour l'acide acétique**

#### . Equilibres redox.

##### 1. Equilibre rédox du diiode

On cherche à observer le comportement rédox du diiode solide lorsqu'on le met en solution :

Mettre un peu de diiode solide dans un tube à essai contenant 5mL de soude 0,1M. Le diiode  $\text{I}_2$  se dissout et la couleur brune du solide brun disparaît.



La solution d'hypoiodite est très oxydante ( $E^\circ_{\text{IO}^-/\text{I}^-} = 0,6\text{V}$  à pH=13). Mais elle doit être préparée au moment de l'emploi car  $\text{IO}^-$  se dismuté en iodate et iodure assez rapidement ( $t_{1/2} = 30$  minutes) :

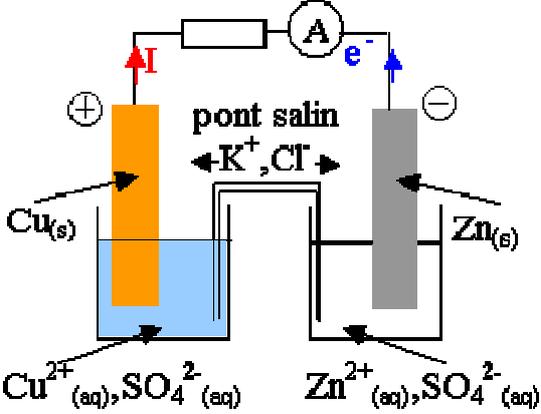


L'iodate formé est moins oxydant ( $E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = 0,2\text{V}$  à pH=13).

##### 2. Détermination de la constante d'équilibre K de la pile Daniell

On associe une demi-pile de couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et une demi-pile  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  reliées par un pont salin .

Dans un bécher contenant une solution de sulfate de cuivre(II) à  $0,10\text{mol.L}^{-1}$ , trempe une lame de cuivre et dans un autre bécher contenant une solution de sulfate de zinc à 0.1M également, trempe une lame de zinc :



Si on relie les électrodes de la pile par un circuit comprenant en série, une résistance  $R$  et un ampèremètre, celui-ci indique le passage d'un courant, la pile débite. C'est un générateur.

On peut ainsi connaître le sens du courant et déterminer la polarité de la pile, pôle  $\oplus$  et pôle  $-$  pour chaque électrode.

Rappel : le courant sort du pôle  $\oplus$  du générateur et rentre au pôle  $-$  du générateur.

Dans le cas de la pile Daniell, le courant sort de l'électrode de cuivre, pôle  $\oplus$  et rentre à l'électrode de zinc, pôle  $-$ .

Attention, l'ampèremètre se branche en série, à la suite d'un composant. Le

courant doit entrer par la borne A et sortir par la borne COM, sinon l'ampèremètre indique un signe  $-$ , cela signifie que le courant circule en sens inverse.

expérience : pile Daniell avec paroi poreuse :  $R = 10 \Omega$

$U_0 = 1,07 \text{ V}$  et  $I = 25 \text{ mA}$

### Mouvement des porteurs de charges :

Les porteurs de charges sont des entités qui en se déplaçant, assurent le passage du courant.

Lorsque la pile débite, les porteurs de charges sont de deux sortes :

- 1) ➤ Dans le circuit extérieur à la pile, ce sont des électrons qui circulent dans les fils et les conducteurs de la borne - vers la borne  $\oplus$ .
- 2) ➤ Dans le pont salin et dans les solutions, ce sont des ions qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin permet aux solutions de rester électriquement neutres.

Dans la demi-pile où se forment des cations (électrode négative) le pont salin apporte de anions et dans la demi-pile où les cations sont consommés (électrode positive) le pont salin apporte des cations.

La pile est bien un circuit fermé, condition indispensable pour le passage du courant.

### Les réactions de chaque demi-pile et de la pile :

#### Pile Daniell :

- a) ➤ L'électrode de zinc est le pôle  $-$  c'est l'ANODE, elle donne des électrons  $e^-$  au circuit :  $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$   
Il y a oxydation de  $\text{Zn}$  en  $\text{Zn}^{2+}$ .
- b) ➤ L'électrode de cuivre est le pôle  $\oplus$  c'est la CATHODE, elle capte les électrons cédés :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$   
Il y a réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}$ .
- c) ➤ Bilan :  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$

On passe par sa force électromotrice (ou f.e.m.).

C'est la tension mesurée entre les bornes de la pile quand elle ne débite pas. On la note  $E$  ; elle s'exprime en volt (V).

La f.e.m. d'une pile peut être calculée à partir des valeurs des potentiels d'oxydoréduction des deux couples constituant les demi-piles.

$$E = E_0(1/2 \text{ pile de la borne } +) - E_0(1/2 \text{ pile de la borne } -)$$

ICI : La f.e.m. de la pile Daniell a pour valeur :

$$E = E_0(+) - E_0(-) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V} \quad \text{ce que confirme l'expérience.}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,332 \text{ V} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0.06/2 \log [\text{Cu}^{2+}].$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,769 \text{ V} \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0.06/2 \log [\text{Zn}^{2+}].$$

$$\Delta E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0.06/2 \log [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}].$$

$$\Delta E = 0.332 - (-0.769) + 0.03 \log (1/Q_r)$$

$$\Delta E = 1.101 - 0.03 \log Q_r$$

$$\log Q_r = (1.101 - \Delta E)/0.03$$

$$Q_r = 10^{(1.101 - \Delta E)/0.03}$$

Or à l'équilibre  $Q_r \rightarrow Q_r, \text{éq} = K$  et à l'équilibre la pile ne débite plus donc  $\Delta E = 0V$ .

$$K = 10^{(1.101/0.03)}$$

$$K = 10^{36.7}$$

$$K = 5.10^{36}$$

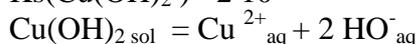
Dans la théorie on trouve  $K=10^{37}$ . La théorie est vérifiée.

On peut remarquer qu'on trouve un résultat plus proche encore si au lieu de prendre  $RT/F=0.06$  on prend  $0.059$ .

## Equilibres précipitation/dissolution

### 1.Mise en évidence

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-20}$$

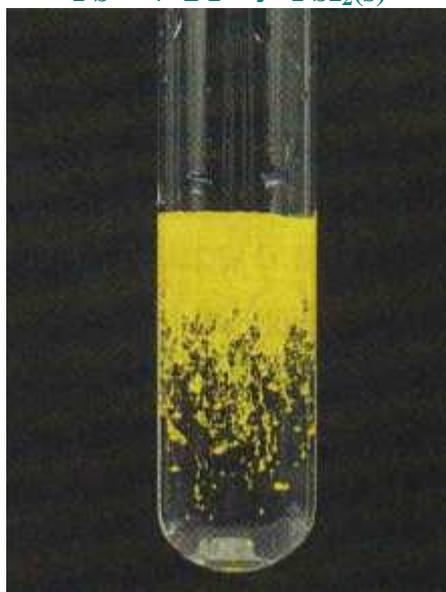


On observe le début de la précipitation pour un pH environ égal à 4,7 pour 20 mL de solution dont  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 2.Influence de la température

La température est comme nous l'avons précisé dans l'introduction le seul facteur influent la constante d'équilibre. Pour cela on peut faire l'expérience de la **pluie d'or** :

Dans un tube à essai contenant quelques mL d'acétate de plomb on ajoute de l'iodure de potassium. Un précipité jaune d'iodure de plomb apparaît :



On chauffe maintenant le tube. On constate la dissolution du précipité : on déplace l'équilibre dans le sens inverse. En refroidissant le milieu on retrouve notre précipité.

A l'opposé on a  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Na}$  qui précipite à chaud et se solubilise à froid.

### 3.Détermination d'un Ks

La détermination d'une constante de précipitation appelée **Ks** peut être calculée à partir d'une simple mesure du pH d'une solution d'hydroxyde de magnésium saturée :



Or le pH d'une solution d'hydroxyde de magnésium saturée donne pH = 12.24

Le produit de solubilité vaut :

$$\begin{aligned}K_s &= [\text{OH}^-]^2 \times [\text{Mg}^{2+}] = (2s)^2 \times s = 4s^3 \\ \text{Or } 2s &= [\text{OH}^-]^2 = (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])^2 = K_e^2 / (10^{-\text{pH}})^2 \\ s &= 1/2 K_e^2 / (10^{-\text{pH}})^2 \\ K_s &= 4 \times (1/2 K_e^2 / (10^{-\text{pH}})^2)^3 \\ \text{AN: } K_s &= 1.57 \cdot 10^{-11} \\ \mathbf{pK_s} &= \mathbf{10.8}\end{aligned}$$

Le pKs est très proche de la théorie (10.81 à 25°C).

## Equilibres de complexations

### 1. Mise en évidence

Les réactions de complexation occupent un large domaine de la chimie générale. En effet celui-ci a été étudié pour comprendre le rôle des métaux dans le corps humain ainsi que leur transport. Il a été remarqué que les métaux sont transformés en cations et sont transportés dans le sang sous forme de complexes très stables.

Ici pour mettre en évidences une telle réaction on peut s'appuyer sur l'action de la soude sur l'aluminium III.

$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  en présence d'ion hydroxyde donne un précipité d'hydroxyde d'aluminium (III) par la réaction suivante :



Cependant avec un excès d'ion hydroxyde le précipité se dissout par formation d'un complexe d'aluminium (III) :



On peut mettre en avant le caractère réversible de la réaction en ajoutant désormais de l'acide à ce milieu: le précipité réapparaît par la réaction qui suit par ajout d'acide sulfurique:

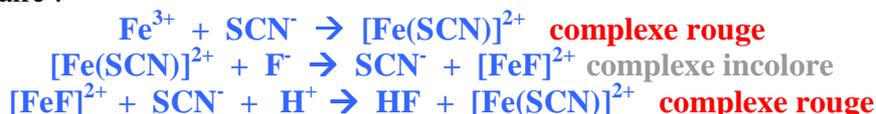


### 2. Echange de ligands

Les réactions de complexation mettent en jeu un métal et des ligands qui n'ont pas la même réactivité vis-à-vis du métal ; c'est pour cela que certains complexes sont plus stables que d'autres et ainsi il est donc possible de faire des échanges de ligands si les nouveaux ligands forment un complexe plus stable que le précédent. On parle alors de **compétition** et d'une faible énergie de stabilisation du champ cristallin (**ESCC**).

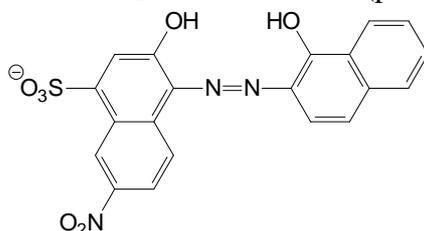
1. Prenons l'exemple du fer(III) en présence de thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) et de fluorure ( $\text{F}^-$ ) :

On fait le complexe rouge du fer (III) avec les ions  $\text{SCN}^-$ , on ajoute des ions fluorure la couleur rouge disparaît le nouveau complexe fluoré est plus stable. On rajoute ensuite un acide fort exemple HSCN qui se dissocie totalement les ions  $\text{F}^-$  se recombinent avec l'ion  $\text{H}^+$  pour redonner un acide fort HF (attention danger !) et ainsi un nouveau complexe se forme qui est rouge et qui n'est rien d'autre que le complexe de départ ; voici les réactions qui schématisent ce commentaire :



2. Prenons un autre exemple avec le NET en présence d'un tampon de magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et d'EDTA :

Le NET ou Noir d'Eriochrome T noté  $\text{H}_2\text{T}^-$  est un diacide ( $\text{pK}_{a1}=6,2$  et  $\text{pK}_{a2}=11,6$ ) de formule :



Or en met dans un tube à essai quelques gouttes d'une telle solution avec un milieu tampon ammoniacal de pH=9,3 : le NET est sous sa forme  $HT^{2-}$  qui est bleue.

En présence d'ion magnésium ( $Mg^{2+}$ ) un complexe rouge apparaît caractérisé par la relation suivante :



On notera que la réaction passe par un intermédiaire de couleur rose :  $MgHT$

On rajoute désormais de l'EDTA : l'acide éthylène diamine tétra-acétique (tétra-acide de  $pK_1=2$ ,  $pK_2=2,7$ ,  $pK_3=6,2$  et  $pK_4=12,4$ . Il existe donc sous plusieurs formes selon le pH :  $Y^{4-}$  ;  $YH^{3-}$  ;  $YH_2^{2-}$  ;  $YH_3^-$  et  $YH_4$ . Son pouvoir complexant est donc fortement fonction du pH du milieu. Ainsi on est amené à utiliser des solutions tampons pour fixer le pH à une valeur telle que le complexe formé soit le plus stable possible. Généralement on utilise un tampon basique (pH=10) afin que l'E.D.T.A soit majoritairement sous ses formes les plus complexantes ( $YH^{3-}$ ). De plus les indicateurs colorés utilisés pour la mise en évidence du point équivalent sont généralement sensibles eux mêmes au pH (changements de coloration) et nécessitent donc pour une utilisation correcte d'être à un pH contrôlé par l'utilisation d'une solution tampon.)

L'acide éthylène diamine tétraacétique, symbolisé par le sigle EDTA, donne, avec pratiquement tous les cations métalliques de valence deux, trois ou quatre, des chélates (du grec  $\chi\epsilon\lambda\epsilon$ , c'est à dire "pince"), grâce notamment aux deux doublets non liants présents sur chacun des atomes d'azote de la molécule d'EDTA.

On utilise souvent le sel dissodique de l'EDTA,  $(NaO_2C-CH_2)_2-N-CH_2-CH_2-N-(CH_2-CO_2H)_2$  noté  $Na_2YH_2$  qui donne avec le magnésium :



Il y a donc compétition entre l'EDTA et le NET ceci est la base pour la mesure de dureté de l'eau qui comprend notamment des ions magnésium.

On notera qu'il faut faire attention au pH en effet à  $pH > 11$  on a  $Mg^{2+} + 2HO^- \rightarrow Mg(OH)_2(s)$  ainsi le magnésium n'est plus accessible d'où l'utilisation d'un tampon.

### 3.Détermination d'une constante de dissociation appelée $K_d$

On appelle constante de dissociation  $K_d$  la constante d'équilibre qui relie la dissociation d'un précipité ou d'un complexe avec les ions qui le compose. Avant ce paragraphe on a parlé de constante de formation  $K_f = 1/K_d$ . On étudie ici l'équilibre de complexation de l'ion argent par l'ammoniaque :

Dans un bécher, on introduit 50mL d'une solution de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) de concentration  $10^{-2}M$ . On ajoute 50mL de solution d'ammoniaque 1M. A l'aide d'une électrode indicatrice d'argent combiné à une autre électrode de référence de sulfate mercurieux (appelée électrode de calomel saturée ECS). On relève le potentiel de la solution obtenue.

Dans le bécher il y a complexation des ions  $Ag^+$  par  $NH_3$  (ou plutôt  $NH_4,OH$ ) :



$$K_d = \frac{[Ag^+]_{\text{éq}}[NH_3]_{\text{éq}}^2}{[Ag(NH_3)_2^+]_{\text{éq}}}$$

	$Ag^+$	+ 2 $NH_3$	→	$[Ag(NH_3)_2]^+$
t=0	$5 \times 10^{-3}$	0,5	-	0
t	$5 \times 10^{-3} - X$	0,5 - X	-	X
tinf	$\epsilon$	~0,5	-	~ $5 \times 10^{-3}$

Le large excès d'ammoniaque initialement introduit dans le bécher permet de supposer constante sa concentration après réaction et que tous les ions  $Ag^+$  ont été complexés ou presque. Donc :

$$[Ag(NH_3)_2^+]_{\text{éq}} = [Ag^+]_0 = 5 \cdot 10^{-3}M$$

$$[NH_3]_{\text{éq}} = [NH_3]_0 = 0.5M$$

$$K_d = \frac{[Ag^+]_{\text{éq}}[NH_3]_{\text{éq}}^2}{[Ag(NH_3)_2^+]_{\text{éq}}}$$

$$\text{AN : } K_d = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times (0.5^2)/5.10^{-3}$$

$$K_d = 50[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$$

La concentration en argent libre restant dans la solution après complexation, donc à l'équilibre, est obtenue à partir de la d.d.p. de la solution :

$$\Delta E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} - E_{\text{réf}}$$

$$0.059 \log [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \Delta E - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + E_{\text{réf}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 10^{[(\Delta E - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + E_{\text{réf}})/0.059]}$$

Or on a relevé  $\Delta E = -0.4975\text{V}$ ,  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799\text{V}$  et  $E_{\text{réf}} = 0.77\text{V}$

$$\text{Ainsi } [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 10^{[(\Delta E - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + E_{\text{réf}})/0.059]}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 1,19.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_d = 50[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$$

$$\text{AN: } K_d = 50 \times 1,19.10^{-9}$$

$$K_d = 5,95.10^{-8}$$

Dans les livres on nous donne  $K_d = 5,88.10^{-8}$ . On est donc très proche de la théorie : les hypothèses de négligences de concentrations ont été bonnes.

#### 4. Influence de la température

Pour observer comment peut-on écrire avec de l'encre invisible et révéler plus tard ce qu'on a écrit il y a plusieurs méthodes, par exemple la première est d'écrire avec une plume qui a trempée dans une solution de diiode brune, on fait disparaître l'encre par l'action de jus de citron. Après séchage on peut faire réapparaître le message en le couvrant de solution d'eau oxygénée contenant de l'empois d'amidon. En présence de diiode l'amidon prend une couleur bleue. On notera dans le jus de citron que l'acide ascorbique appelé également vitamine C joue le rôle majeur pour effacer l'encre grâce à une réaction d'oxydoréduction...

Ici on peut étudier une deuxième manière d'avoir une encre invisible que l'on appelle aussi *encre sympathique* avec du chlorure cobalt :

On écrit un mot sur une feuille de papier avec une plume qui a trempée dans une solution de chlorure de cobalt ( $\text{CoCl}_2(\text{aq})$ ) la couleur de l'encre est rose très pâle voire invisible.

Par action d'un sèche cheveu et donc d'un chauffage l'encre se révèle par une coloration bleue caractérisée par la réaction suivante :



Cette réaction est réversible, la preuve par refroidissement du milieu l'encre redevient très pâle...

#### . Conclusions

Ces expériences montrent que la chimie minérale est à la base de beaucoup de réactions équilibrées qui dépendent de la température. Ces équilibres sont importants puisqu'ils permettent de calculer des constantes d'équilibres à des températures données et ainsi faire des calculs de concentrations à l'équilibre par des méthodes de titrages, de conductimétries voire même de pile et encore bien des montages...

On a parler de la notion d'équilibre en solution aqueuse, il faut savoir que ceci n'existe pas qu'en solution mais aussi pour les gaz notamment et aussi pour les mélanges gaz-liquide par exemple comment expliquer l'évaporation de l'eau sur notre peau en sortant de la douche? Pourtant notre température corporelle n'est pas de  $100^\circ\text{C}$ . ? De plus sans équilibre dans l'air on n'aurait pas de vie sur terre....

Introduction**Activation thermique : barrière énergétique et température**

Pour que la réaction ait lieu au sein d'un gaz, il faut que les molécules se « déstructurent » pour se restructurer. Considérons le cas simple où la déstructuration nécessite un choc important (activation uniquement thermique, sans catalyse, sans intervention d'autre source comme la lumière) ; l'énergie cinétique requise étant appelé « barrière énergétique » ou « énergie d'activation »

L'énergie cinétique moyenne des molécules vaut  $3/2 \cdot kT$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann (voir aussi l'article *Théorie cinétique des gaz*), mais toutes les molécules n'ont pas la même énergie cinétique, on peut modéliser la dispersion de la valeur de l'énergie cinétique par une statistique de Maxwell-Boltzmann.

Si l'on appelle  $E_a$  cette énergie d'activation, la probabilité pour qu'un choc mette en jeu des énergies cinétiques suffisantes pour franchir la barrière d'activation est donnée par le facteur

$$p(T) = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

On a donc globalement une loi d'Arrhenius. On retrouve des lois similaires au sein des liquides ainsi que dans certaines réaction hétérogènes (liquide/solide, gaz/solide ou liquide/solide), puisque l'on a un phénomène d'agitation similaire.

À l'inverse, si une cinétique suit une loi d'Arrhénius, on peut en déduire que est phénomène est activé thermiquement.

**Cinétique d'une réaction élémentaire**

Une réaction est dite **élémentaire** si les espèces réagissent simultanément en un même point. La vitesse de réaction dépend donc de la probabilité de rencontre (donc de présence) des réactants, et donc de leur concentration ; plus il faut de molécules d'une espèce pour la réaction, plus la concentration de cette espèce joue. Par ailleurs, plus la température est élevée, plus les rencontres sont probables (agitation thermique) et plus l'énergie cinétique des particules permet de franchir la barrière d'activation, donc la température a également un rôle important.

Supposons une réaction élémentaire



$a$  et  $b$  étant bien entendu des entiers naturels. Alors la vitesse de réaction suit une **loi de van't Hoff** :

$$v = \frac{-1}{a} \frac{dn_A}{dt} = k(T) \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

et l'on appelle **ordre de réaction** la somme  $\sigma$  des exposants

$\sigma = a + b$ . Le coefficient  $k$  dépend de la température.

Par exemple, pour la réaction  $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  la vitesse est

$$v = \frac{-1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k(T)[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

## Cinétique d'une réaction complexe

Une réaction complexe peut se décomposer en plusieurs réactions élémentaires. Il peut arriver qu'on retrouve une loi cinétique de même forme

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

mais  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas nécessairement les coefficients stœchiométriques, il ne sont même pas nécessairement entiers ni positifs. Le coefficient  $\alpha$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce A,  $\beta$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce B, et  $\sigma = \alpha + \beta$  est l'ordre total de la réaction.

En général, plus de deux réactants interviennent dans la réaction. La loi devient alors:

$$v_r = \frac{1}{\pm \nu} \frac{d[C]}{dt} = k(T) \prod_i [A_i]^{P_i}$$

où [C] est la concentration d'un des composés, et  $\nu$  son coefficient stœchiométrique, pris avec le signe + si c'est un produit et - si c'est un réactif.  $k(T)$  est la constante de vitesse dépendante uniquement de la température.  $[A_i]$  sont les concentrations des différents réactifs. Les exposants  $P_i$  sont appelés *ordre partiel* de la réaction par rapport au réactif  $i$ . La somme des ordres partiels est l'*ordre global* de la réaction.

Les ordres partiels dépendent du mécanisme physique par lequel la réaction a lieu. La cinétique peut servir à étudier un tel mécanisme. Par exemple pour une réaction avec une seule étape nous avons, pour une réaction de type  $l A + m B \rightarrow C + D$ :

$$\frac{d[C]}{dt} = k e^{-E_a/RT} [A]^l [B]^m$$

Ici  $E_a$  est l'énergie d'activation, c'est-à-dire l'énergie par mole qui est nécessaire pour que les produits puissent réagir. Comme à une température  $T$  les molécules possèdent une énergie correspondant à la distribution de Boltzmann, on peut s'attendre à ce que la proportion de collisions avec une énergie supérieure à  $E_a$  varie suivant  $e^{-E_a/RT}$ . Où  $K$  représente des facteurs tel que la probabilité que les molécules aient la bonne orientation lors du choc, de leurs dimensions etc.

Pour une réaction possédant plusieurs étapes, la vitesse est déterminée par l'étape la plus lente. En générale la concentration de réactifs n'est pas fixée seulement par un seul mécanisme, mais durant la réaction, la réaction inverse peut se produire. La réaction peut donc atteindre un état d'équilibre chimique où la réaction primaire se produit à la même vitesse que sa réaction inverse.

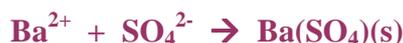
### Vitesse de réaction : notions qualitatives.

#### 1. Réactions « rapides »

Une réaction est dite rapide si elle se déroule en quelques secondes maximum voici quelques exemples de telles réactions:

#### Réaction de précipitation

On mélange une solution de Baryum II avec une solution d'ions sulfates toutes deux assez concentrées pour observer une réaction à l'œil nu donc des solutions décimolaires ou molaires sont conseillés. La réaction est la suivante :



### **On observe un précipité brun instantanément.**

On mélange une solution de chlorures avec une solution d'ions argent toutes deux assez concentrées pour observer une réaction à l'œil nu donc des solutions décimolaires ou molaires sont conseillés. La réaction est la suivante :



### **On observe un précipité blanc instantanément qui noircit à la lumière.**

#### . Réaction de complexation

On mélange une solution de Cuivre II avec une solution d'ammoniac toutes deux assez concentrées pour observer une réaction à l'œil nu donc des solutions décimolaires ou molaires sont conseillés. La réaction est la suivante :



### **On observe un complexe bleu céleste instantanément.**

#### . Réaction d'oxydoréduction

On mélange une solution de Fer II avec une solution de permanganate de potassium toutes deux assez concentrées pour observer une réaction à l'œil nu donc des solutions décimolaires ou molaires sont conseillés. La réaction est la suivante :



### **On observe une décoloration de la solution violette initialement instantanément.**

## 2. Réactions « lentes »

Une réaction est dite lente si elle se déroule en un temps supérieur à quelques secondes voici quelques exemples de telles réactions:

#### . Réaction de dismutation du peroxodisulfate

On mélange une solution d'acide chlorhydrique 3M avec une solution de peroxodisulfates de sodium 0.01M. La réaction est la suivante :



**On observe après une minute un trouble blanchâtre puis jaunâtre après quelques minutes : c'est l'apparition du soufre colloïdal.**

#### . Réaction de dismutation de l'eau oxygénée

On mélange une solution d'eau oxygénée à 20 volumes avec une solution de iodure de potassium 0.01M. La réaction est la suivante :



**On observe après quelques minutes un dégagement de dioxygène mis en évidence par le test de l'allumette incandescente.**

#### . Réaction d'oxydoréduction

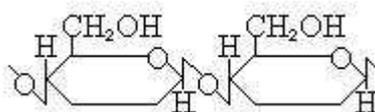
On mélange une solution de peroxodisulfates de sodium 0.01M avec une solution de iodure de potassium 0.01M. La réaction est la suivante :



**On observe après quelques minutes une coloration jaune de la solution jusque là incolore qui brunit finalement après 10 minutes.**

On peut également mettre quelques gouttes de permanganate de potassium dilué sur du papier à cellulose. On observe après dix minutes la décoloration du papier qui était rose au départ : on a assisté à la réduction du permanganate en ions Mn II.

La cellulose est un polymère osidique formé d'une chaîne linéaire de glucose b(1-> 4) (liaison), par conséquent la fonction alcool du carbone 1 est en position b :



Enchaînement de glucose dans la cellulose

Elle provient de la paroi des cellules végétales. Le cœur de ce complexe glycoprotéique est une trame rigide formée par un ensemble de microfibrille de cellulose de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cette trame sert depuis des siècles dans la fabrication du papier car elle est **maniable sans être pour autant dissoute et très abondante dans la biosphère.**

**. Influence des facteurs cinétiques sur la vitesse de la réaction  $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$**

### **1. Concentration des réactifs**

*. Variation de la concentration en iodures :*

On met dans un bécher 10 mL de solution de peroxydisulfate à 0.025M avec 50mL de iodures à concentrations variables et on regarde le temps de coloration de la solution :

[I <sup>-</sup> ] mol.L <sup>-1</sup>	0,01	0,05	0,1
t (s)	887	177	87

On remarque que plus la concentration augmente et plus la vitesse de réaction augmente.

*. Variation de la concentration en peroxydisulfates :*

On met dans un bécher 25 mL de solution de iodure de potassium à 0.1M avec 5mL de peroxydisulfate à concentrations variables et on regarde le temps de coloration de la solution :

[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] mol.L <sup>-1</sup>	0,005	0,025	0,01
t (s)	45	89	225

On remarque que plus la concentration augmente et plus la vitesse de réaction augmente.

### **2. Effet d'un catalyseur**

On regarde l'effet d'ajout d'ions fer II aux réactifs on met dans un bécher 25 mL de solution de iodure de potassium à 0.1M avec 5mL de peroxydisulfate à concentrations variables et on regarde le temps de coloration de la solution et on ajoute quelques gouttes de solution ferreuse :

[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] mol.L <sup>-1</sup>	0,005	0,025	0,01
t (s)	45	89	225
t (s) avec Fe <sup>2+</sup>	27	46	117

On remarque que l'ajout d'ions fer II augmente la vitesse de réaction. Les réactions se déroulant sont les suivantes :



On remarque donc que le fer apparaît bien comme un catalyseur.

### 3. Température

On regarde l'effet de la température sur cette réaction : On place trois béchers avec 60mL de KI à 0.1M et 5mL de peroxydisulfate à 0.05M dans des conditions de températures différentes : dans un bain Marie à 70°C, à température ambiante et dans un bain de glace. On en tire les résultats suivants :

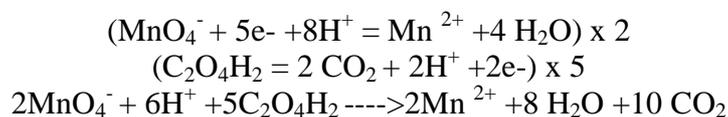
T (°C)	3	22	72
t (s)	1917	1026	90

On remarque donc que lorsque la température augmente la vitesse de réaction suit le même chemin.

## Mesure de la vitesse d'une réaction chimique

### 1. Suivi de concentrations

On regarde la réaction suivante :



Quantités de matière introduites dans le mélange :

$$\text{MnO}_4^- : C_1 V_1 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 : C_2 V_2$$

H<sup>+</sup> : on introduit  $2 \times 10^{-3}$  mol d'acide sulfurique, libérant  $n_{\text{H}^+} = 4 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions H<sup>+</sup> aq dans le milieu

		MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	CO <sub>2</sub>
t=0	0	C <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	n <sub>(H<sup>+</sup>)</sub> = 4.10 <sup>-3</sup> mol	0	0
t	x	C <sub>1</sub> V <sub>1</sub> -2x	C <sub>2</sub> V <sub>2</sub> -5x	N <sub>(H<sup>+</sup>)</sub> -6x	2x	10x

Méthode 1, en utilisant le tableau d'avancement : si les ions permanganate et l'acide oxalique sont introduits dans les proportions stoechiométriques, pour  $x=x_{\text{max}}$  il ne restera plus ni de l'un ni de l'autre. On a donc deux équations  $C_1 V_1 -$

$2x_{\text{max}}=0$  et  $C_2 V_2 - 5x_{\text{max}}=0$  pour deux inconnues  $x_{\text{max}}$  et  $V_2$ . En résolvant ce système on trouve  $x_{\text{max}} = \frac{C_1 V_1}{2}$  et

$$V_2 = \frac{5x_{\text{max}}}{C_2} = \frac{5C_1 V_1}{2C_2}$$

Méthode 2, sans le tableau d'avancement : les proportions stoechiométriques sont celles de l'équation chimique. On doit

donc avoir 5 moles d'acide oxalique pour 2 moles de permanganate, c'est à dire  $\frac{C_2 V_2}{5} = \frac{C_1 V_1}{2}$  ce qui conduit à la même expression de  $V_2$ .

AN :  $V_2 = 10^{-2} L = 10 mL$ .

La deuxième méthode est plus rapide mais il faut savoir faire les deux : la première pour le bac, la deuxième pour après.

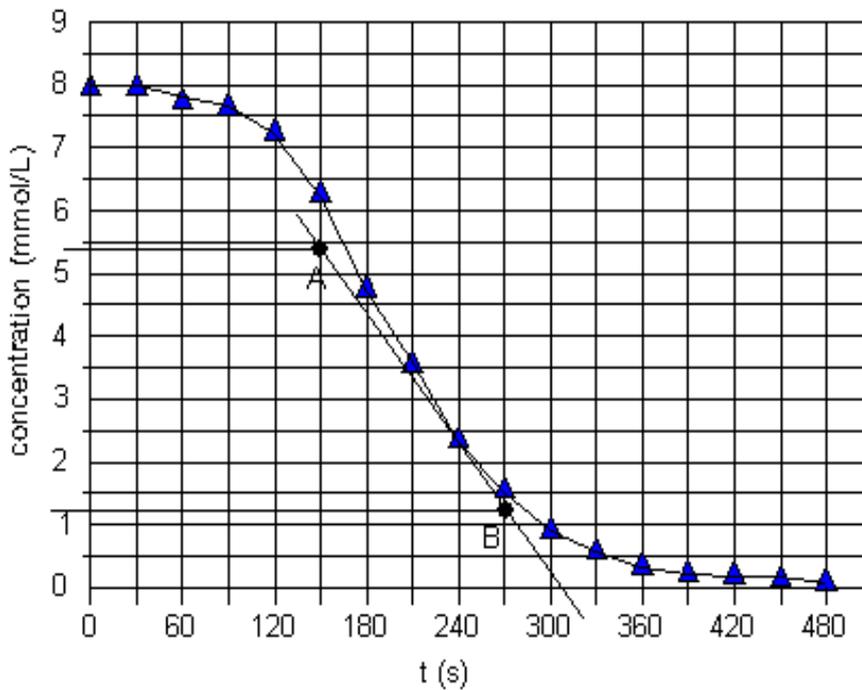
**Méthode 1**, avec le tableau d'avancement : Si l'acide sulfurique est en excès, il doit en rester lorsque  $x = x_{max}$ , donc il faut  $n_{0(H^+)} > 6x_{max}$

D'après l'expression de  $x_{max}$  trouvée précédemment  $6x_{max} = 3C_1 V_1 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

On a bien  $n_{0(H^+)} > 6x_{max}$

**Méthode 2**, sans le tableau d'avancement : d'après l'équation chimique la réaction consomme  $6H^+$  pour  $2MnO_4^-$ , donc trois fois plus de  $H^+$  que de  $MnO_4^-$ .

$H^+$  est en excès si la quantité de matière de  $H^+$  introduite est supérieure au triple de celle du permanganate introduit, c'est à dire  $n_{0(H^+)} > 3C_1 V_1$  ce qui est bien le cas ici.



Le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t$  est égal à la valeur à l'instant  $t$  de  $\frac{d[MnO_4^-]}{dt}$  dérivée de la grandeur portée en ordonnée,  $[MnO_4^-]$  par rapport à la grandeur portée en abscisse,  $t$

D'après le tableau d'avancement et si  $V$  est le volume total du mélange réactionnel, on a pour un avancement  $x$  :

$$\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{C_1 V_1 - 2x}{V} = -\frac{2}{V} \frac{dx}{dt} = -2v$$

(ne pas perdre de vue que l'avancement  $x$  est une **fonction** du temps.)

## 2. Mesures par spectrophotométrie

On regarde l'oxydation des ions iodures  $I^-$  par les ions peroxydisulfates  $S_2O_8^{2-}$  en solution aqueuse.  $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$ .

La réaction admet l'ordre partiel  $p$  par rapport aux ions iodures et un ordre partiel  $n$  par rapport à  $S_2O_8^{2-}$ . A la date  $t=0$  on mélange 25 mL d'une solution d'iodure de potassium à 0,25 mol/L et 15 mL d'une solution de peroxydisulfate d'ammonium à  $6,25 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

1. Ces conditions initiales permettent de déterminer l'ordre  $n$  de la réaction. On cherchera à le justifier et de donner l'expression de la constante de vitesse apparente.

2. On mesure l'absorbance du mélange au cours du temps. Seul le diiode formé est coloré donc responsable de l'absorbance. On rappelle la loi de Beer Lambert donnant l'absorbance A d'une solution de concentration c placée dans une cuve de longueur L :  $A = \epsilon_A L c$  avec  $\epsilon_A$  le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante à la longueur d'onde  $\lambda = 454 \text{ nm}$ .  $\epsilon_A = 1250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .  
On explique comment la mesure de l'absorbance permet de déterminer la concentration des ions peroxydisulfate au cours du temps.  
- On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,35	0,67	0,94	1,18

3. On cherche à montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre n=1. et on calcule la constante de vitesse apparente.

A l'instant initial, on a introduit :  $25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ion  $\Gamma$  et  $15 \cdot 10^{-3} \cdot 6,25 \cdot 10^{-3} = 9,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  d'ion peroxydisulfate. Les ions iodures sont en grand excès et la concentration des ions iodures peut être considérée comme constante.

La vitesse de la réaction s'écrit :  $v = k [\Gamma]^p [S_2O_8^{2-}]^n$  avec k la constante de vitesse.

$$v = k' [S_2O_8^{2-}]^n \text{ avec } k' = k [\Gamma]^p, \text{ constante de vitesse apparente.}$$

La réaction admet l'ordre partiel n par rapport aux ions peroxydisulfate.

D'après la loi de Beer, la concentration en diiode  $[I_2]$  est proportionnelle à l'absorbance A :  $[I_2] = A/(\epsilon_A L) = A/1250$ .

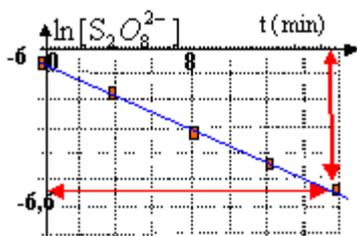
	$2\Gamma$	$+S_2O_8^{2-}$	$=I_2$	$+ 2SO_4^{2-}$
initial	$6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$9,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	0	0
en cours	$6,25 \cdot 10^{-3} - 2x$	$9,37 \cdot 10^{-5} - x$	x	x
fin	$6,25 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 9,37 \cdot 10^{-5}$	0	$9,37 \cdot 10^{-5}$	$9,37 \cdot 10^{-5}$

$$\text{qté de matière : } n_{S_2O_8^{2-}} = 9,37 \cdot 10^{-5} - x = 9,37 \cdot 10^{-5} - n_{I_2};$$

$$\text{volume du mélange } 0,04 \text{ L d'où : } [S_2O_8^{2-}] = 9,37 \cdot 10^{-5} / 0,04 - [I_2] = 2,34 \cdot 10^{-3} - A/1250.$$

si la cinétique est d'ordre 1, on trace  $\ln[S_2O_8^{2-}]$  en fonction du temps : on doit alors obtenir une droite dont la pente donne l'opposé de la constante de vitesse apparente k'.

t (min)	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,67	0,94	1,178
$\ln[S_2O_8^{2-}]$		-0,605	-6,185	-6,44	-6,56



$$\text{pente} = \frac{-0,54}{16} = -3,2 \cdot 10^{-2}$$

$$k' = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

### 3. Suivi d'une réaction par Synchronie et un spectrophotomètre

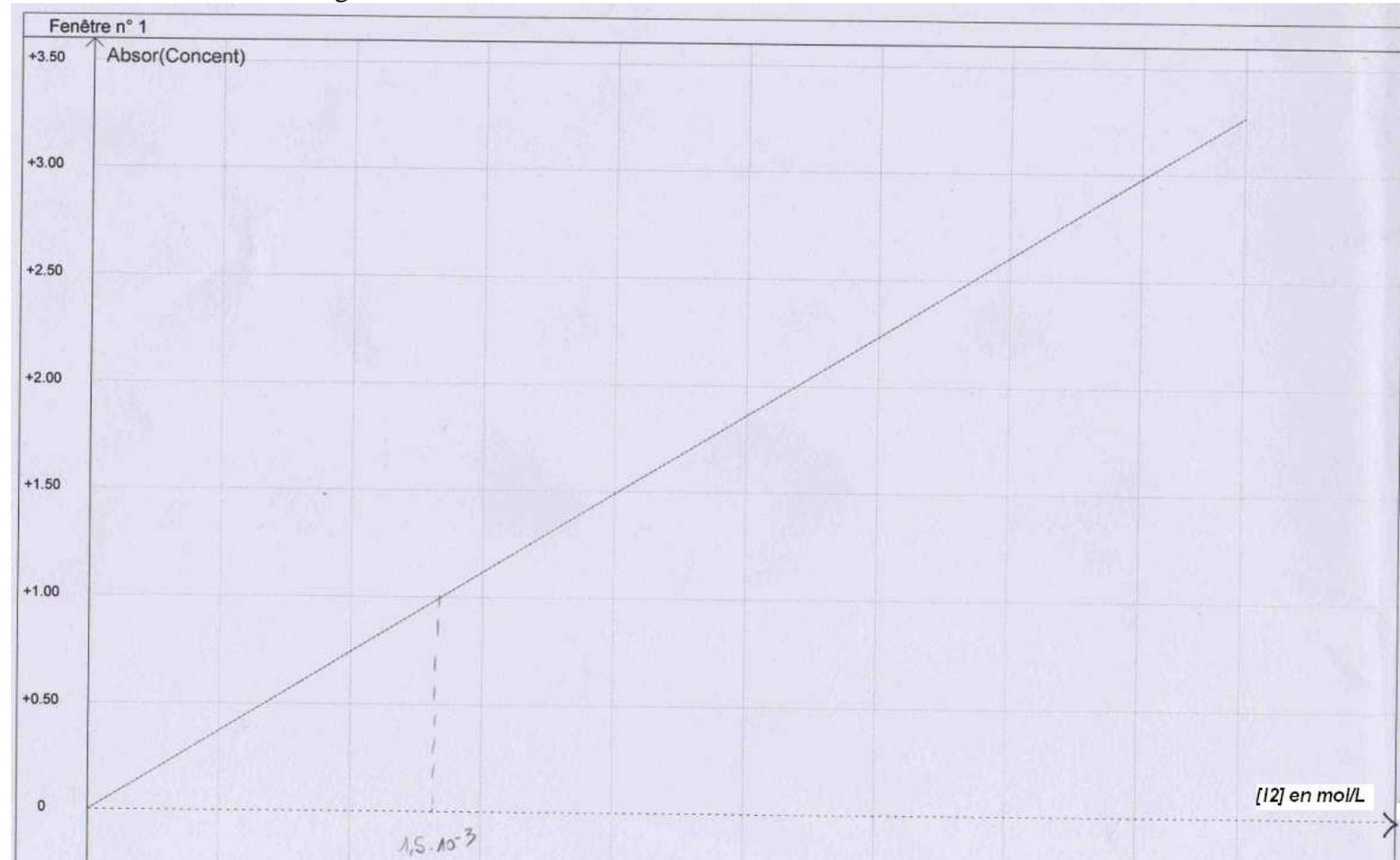
On cherche à utiliser Synchronie pour étudier une réaction lente et en déduire des vitesses et des constantes de vitesse, pour cela on regarde la réaction suivante :



$$v = k \cdot [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2$$

On prend 5mL d'eau oxygénée 0.01M avec 0.5mL d'oxonium 1M et 5mL de KI à 0.2M

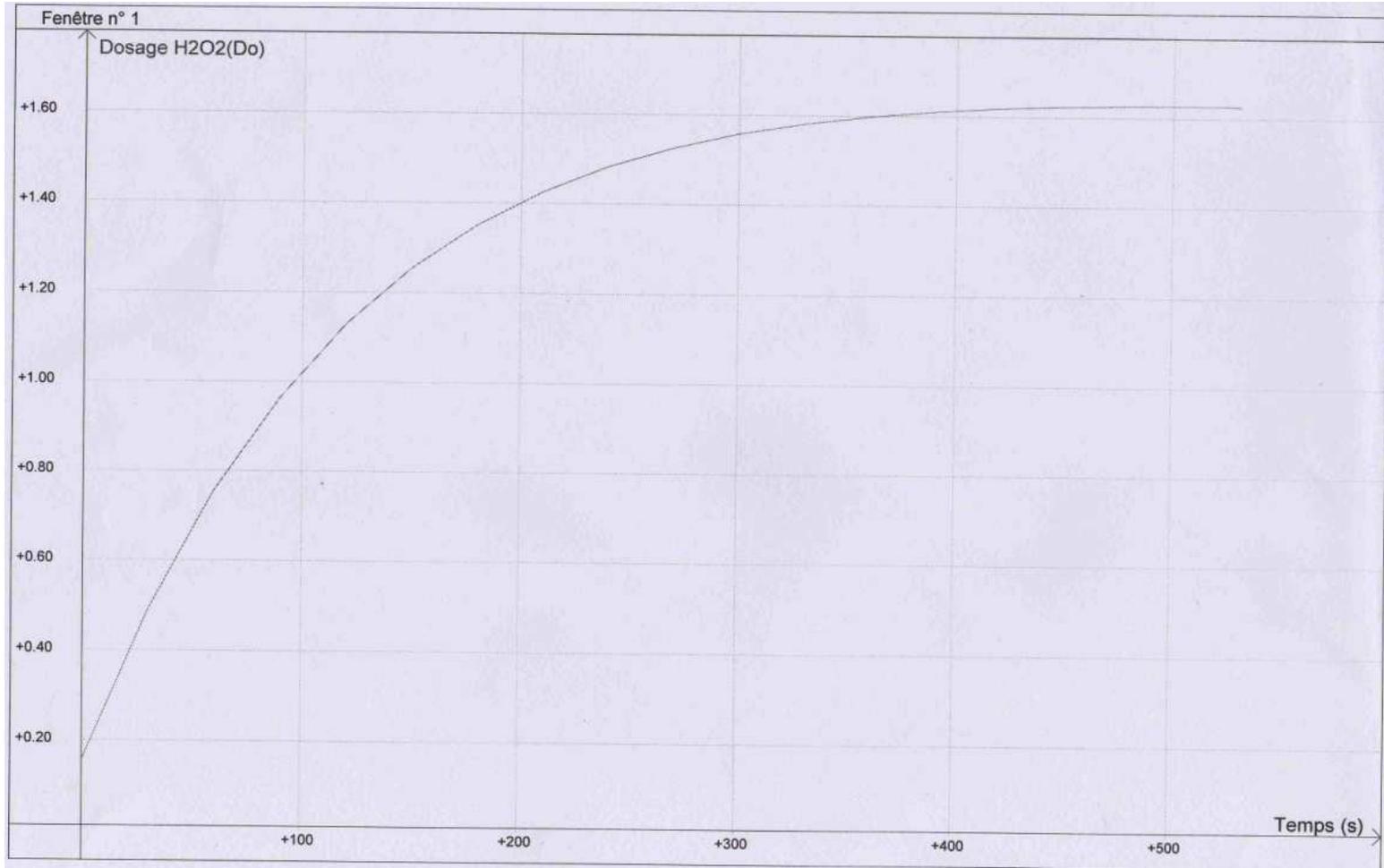
On étalonne d'abord le spectrophotomètre à 450nm avec des solutions de diiode de concentrations connues on obtient la courbe d'étalonnage suivante :



Or d'après la loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon \cdot l \cdot c = K \cdot c$  avec  $K = \epsilon \cdot l$ .

Ici  $K = 666.7 \text{ L/mol}$ .

En suivant l'absorbance en fonction du temps on obtient la courbe suivante pour cette réaction :



Comme attendu la courbe est de la forme exponentielle.

Comme on connaît la relation entre l'absorbance et la concentration on en déduit que la courbe de concentration a la même allure et que  $v = -d[I_2]/dt$ . On modélise la courbe ci-dessus et on la dérive on peut donc en déduire la vitesse initiale et la vitesse moyenne de la réaction. Or je n'ai pas eu le temps de faire l'exploitation en TP.



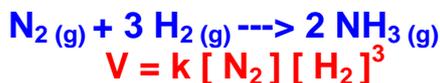
### Conclusions.

**Vitesse = nombre de moles de réactifs/unité de temps**

Si 0,49 g de Mg réagit avec HCl durant 300 secondes,  
 24,3 g = 1 mole  
 0,49 g = **0,02 mole**

$$V = 0,02 \text{ mole}/300 \text{ sec} = 6,6 \times 10^{-5} \text{ mol/sec}$$

- La vitesse de réaction dépend du **nombre de collisions efficaces** entre les molécules.
- Et le nombre de collisions efficaces dépend du **nombre de molécules de réactifs**, c'est-à-dire la **concentration des réactifs**.



### Loi de Guldberg et Waage (action des masses)

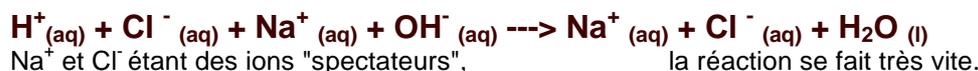
À une température donnée, la vitesse de réaction est égale à une constante de proportionnalité multipliée par le produit des concentrations des réactifs, dont les coefficients deviennent exposants.

Cinq facteurs ont de l'influence sur la vitesse d'une réaction chimique:

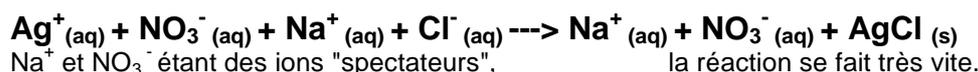
1. La nature des réactifs.
2. La surface de contact.
3. La concentration des réactifs.
4. La température de la réaction.
5. Effet d'un catalyseur.

## 1- La nature des réactifs.

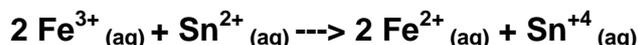
- En général, une réaction dont les réactifs sont des ions se fait rapidement, comme une réaction de neutralisation:



- Il en est de même pour les réactions de précipitation:



- Certaines réactions sont cependant très lentes, comme les réactions d'oxydoréduction où la charge des ions changent:



- D'autres réactions se feront aussi lentement, à cause de leurs types de liaisons, leurs réarrangements moléculaires, leur état physique

## 2- La surface de contact.

- Pour faire un feu de bois, il faut fendre le bois en petits morceaux. Cela augmente le contact entre les molécules qui forment le bois et l'oxygène de l'air, favorise un plus grand nombre de collisions efficaces et accélère ainsi la vitesse de combustion.

- Lorsqu'on met du sucre dans le café, on agite en vue de "bien mélanger". En fait, l'agitation des particules de sucre **augmente la surface de contact** et favorise ainsi la **vitesse de dissolution**.

Il en est de même pour l'expérience d'une pastille d'alka-seltzer ou de polident qu'on dissout dans l'eau.

Réactifs	Temps
Pastille complète	80 sec
Pastille fractionnée	50 sec

- La pastille fractionnée étant plus en **contact** avec les molécules d'eau, elle prend moins de temps pour se dissoudre. La **vitesse de dissolution** a donc augmenté.

### 3- La concentration des réactifs.

- Plus les molécules sont nombreuses, plus le **nombre de collisions** augmente et plus la réaction se fait rapidement.

On peut vérifier si l'augmentation de la concentration d'un des réactifs peut faire varier la **vitesse** d'une réaction à partir de l'expérience suivante:

Hypothèse:

La vitesse d'une réaction chimique est plus grande si la concentration des réactifs augmente. *La vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle à la concentration des réactifs.*

Liste du matériel fourni:

- 2 cylindres gradués de 50 mL.
- 2 éprouvettes de 18 x 150 mm.
- 1 bécher de 100 mL.
- Solutions A de concentrations différentes.
- Solution B de concentration constante.
- 1 montre.

Solution A	Concentration
Expérience 1	0,020 mol/L
Expérience 2	0,016 mol/L
Expérience 3	0,012 mol/L
Expérience 4	0,008 mol/L
Expérience 5	0,004 mol/L

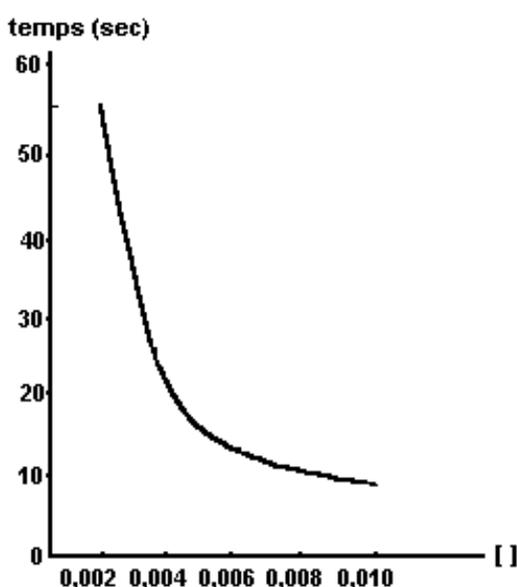
## Protocole:

1. Mesurer 10 mL de la solution A avec un cylindre gradué.
2. La verser dans une éprouvette propre.
3. Mesurer 10 mL de la solution B et la verser dans une autre éprouvette.
4. Noter le moment où l'on verse la solution A dans la solution B.
5. Transvaser le mélange d'une éprouvette à l'autre deux ou trois fois pour obtenir un mélange uniforme.
6. Surveiller avec soin le mélange et noter à quel moment se produit le premier signe d'une réaction (apparition d'une coloration bleue).

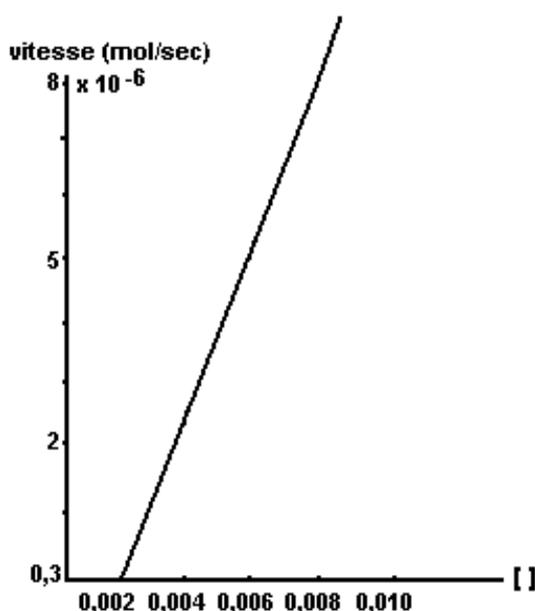
## Compilation des résultats:

[A] avec B	temps (sec)	vitesse (mol/sec)
0,010 mol/L	9 sec	$10 \times 10^{-6}$ mol/sec
0,008 mol/L	10 sec	$8 \times 10^{-6}$ mol/sec
0,006 mol/L	12 sec	$5 \times 10^{-6}$ mol/sec
0,004 mol/L	20 sec	$2 \times 10^{-6}$ mol/sec
0,002 mol/L	54 sec	$0,3 \times 10^{-6}$ mol/sec

## Graphiques:



Temps en fonction de la concentration



Vitesse en fonction de la concentration

- Le **temps** d'une réaction chimique est **inversement proportionnel** à la concentration des réactifs.
- La **vitesse** d'une réaction chimique est **proportionnelle** à la concentration des réactifs.

## 4- Effet de la température.

- Dans une réaction endothermique, si la **température est élevée**, le temps de la réaction est **petit** et la **vitesse est grande**.



la vitesse est grande si la température est élevée car la réaction a besoin de chaleur

***Dans une réaction endothermique, la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la température.***

- **Dans une réaction exothermique, si la température est élevée, le temps de la réaction est grand et la vitesse est petite.**



la vitesse est petite si la température est élevée car la réaction est favorisée vers les réactifs

***Dans une réaction exothermique, la vitesse d'une réaction est inversement proportionnelle à la température.***

**Expérience sur l'effet de la température:**

### Liste du matériel fourni:

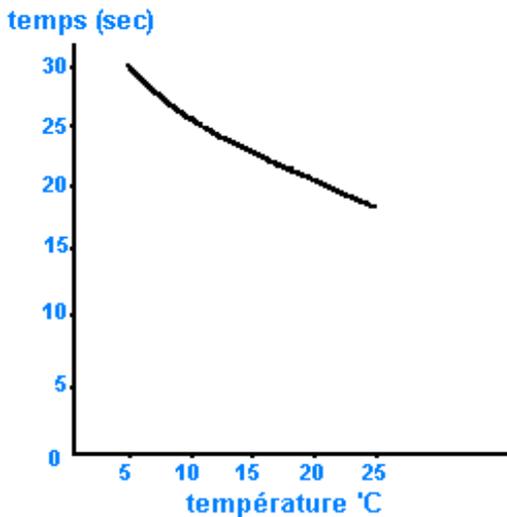
- 2 cylindres gradués de 50 mL
- 2 éprouvettes de 18 x 150 mm
- 1 bécher de 100 mL
- 1 bécher de 250 mL
- 2 solutions A et B
- 2 thermomètres
- montre
- glace

### Protocole:

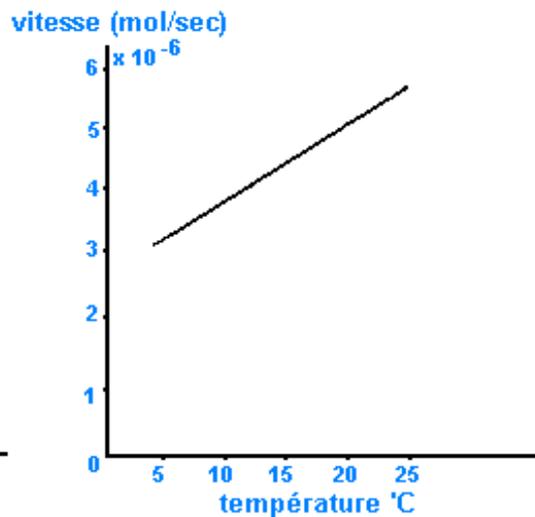
9. Verser 10 mL de la solution A dans une éprouvette propre et 10 mL de la solution B dans une autre éprouvette.
10. S'assurer que les deux solutions soient à la même température (bain-marie).
11. En suivant l'aiguille des secondes, noter le moment où l'on verse la solution A dans la solution B.
12. Transvaser rapidement trois fois le contenu d'une éprouvette à l'autre pour obtenir un mélange uniforme.
13. Noter le moment où apparaît le premier signe de réaction (coloration).

### Compilation des résultats:

température	temps (sec)
25 °C	18 sec
20 °C	21 sec
10 °C	25 sec
5 °C	30 sec



Temps en fonction °C



Vitesse en fonction °C

**Le temps de réaction est inversement proportionnel à la température et la vitesse de réaction est proportionnelle à la température.**

Ce qui signifie que la réaction effectuée était endothermique.

## 5- Effet d'un catalyseur.

- Un **catalyseur** est une substance chimique qui agit sur les réactifs d'une réaction sans affecter les produits résultant.



- Un catalyseur qui accélère la vitesse d'une réaction est appelé **catalyseur positif** et celui qui ralentit la vitesse, **catalyseur négatif**.
- Un catalyseur positif **n'a pas d'effet** sur la vitesse des molécules.
- Un catalyseur positif permet à un **plus grand nombre de molécules** d'avoir des collisions efficaces.
- Un catalyseur positif abaisse le seuil d'énergie nécessaire pour la formation d'un complexe activé.

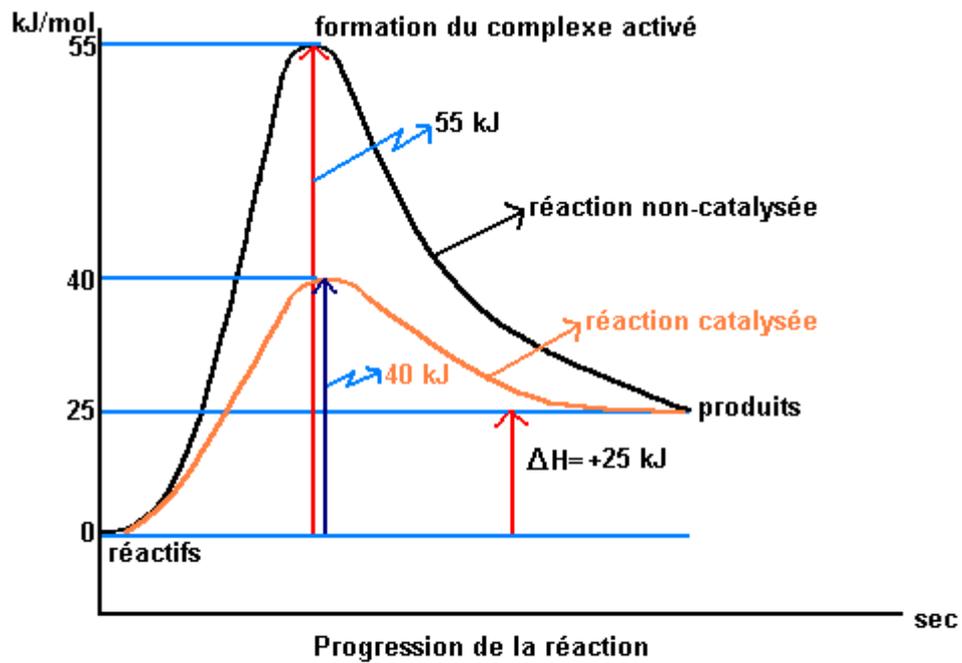


Diagramme de l'énergie potentielle d'une réaction catalysée

- L'énergie d'activation de la **réaction directe catalysée** = 40 kJ.
- L'énergie d'activation de la **réaction inverse catalysée** = 15 kJ.
- L'énergie d'activation de la **réaction directe non-catalysée** = 55 kJ.
- L'énergie d'activation de la **réaction inverse non-catalysée** = 30 kJ.

## Introduction

En chimie, un **catalyseur** est une substance qui augmente la vitesse de réaction; il participe à la réaction mais il ne fait ni partie des produits, ni des réactifs. Il se retrouve inchangé à la fin de la réaction chimique et n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan de cette réaction.

Les catalyseurs sont largement utilisés dans l'industrie et au laboratoire. Dans la nature, certaines protéines possèdent une activité catalytique. Ils s'agit des enzymes.

Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation. Ce faisant il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Il est important de noter que le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du système et n'a donc aucun effet sur la constante d'équilibre.

En plus d'augmenter la vitesse de réaction, le choix d'un catalyseur peut reposer sur d'autres choix :

- **la sélectivité** : Un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Par exemple, quand on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . C'est pour cette raison qu'il est important de trouver un catalyseur favorisant le produit désiré.
- **La durée de vie**, une faible quantité de catalyseur doit pouvoir survivre à plusieurs cycles de réaction

Exemple simple d'un catalyseur :

La cendre sur le sucre est un bon catalyseur : Essayez d'allumer un sucre avec un briquet. Cela fait au mieux du caramel. Maintenant, mettez un peu de cendre sur le sucre, et essayez d'allumer à l'endroit où vous avez mis la cendre. le sucre brûle alors avec une flamme bleue, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que de la cendre.

Différents types de catalyseurs :

- **Catalyseur homogène**

Un catalyseur est dit **homogène** lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs. Jouant son rôle de catalyse, il est consommé lors de la première étape de la réaction, puis il est restitué sous sa forme initiale. Il n'apparaît donc pas dans la réaction globale.

On distingue deux catégories de catalyseurs homogènes, selon qu'il s'agit de :

- acides ou bases. On la qualifie de *catalyse homogène acido-basique*.
- oxydants ou réducteurs. On la qualifie de *catalyse homogène oxydo-réductrice*.

- **Catalyseur hétérogène**

Un **catalyseur hétérogène** est généralement un catalyseur à l'état solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz. Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie.

Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur (souvent par des liaisons non covalentes ou par adsorption) ; les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui les rend plus réactives.

## • Réaction autocatalytique

Une **réaction autocatalytique** est une réaction chimique dont le catalyseur figure parmi les produits de la réaction. On dit que cette transformation est "autocatalysée". De ce fait, l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du temps est peu habituelle, particulièrement pour les transformations chimiques lentes ou très lentes. Par exemple la réaction des ions permanganates avec l'acide oxalique la réaction est autocatalysée par les ions  $Mn^{2+}$

### Mise en évidence de la catalyse

Pour mettre en évidence le phénomène de catalyse on peut étudier l'oxydation des ions tartrates provenant du sel de Seignette (tartrate de sodium et de potassium) par l'eau oxygénée catalysée par les ions cobalt ( $Co^{2+}$ ).



#### Matériel :

1 grand bécher , 3 petits  
1 éprouvette graduée  
1 cristalliseur  
1 plaque chauffante  
1 thermomètre (100°C)

#### Réactifs :

Eau oxygénée à 110 vol  
Sel de seignette (tartrate de sodium et de potassium)  
Solution d'ions cobalt ( $Co^{2+}$ ) 0,1 mol.L-1  
(chlorure de cobalt ou sulfate de cobalt)

Bibliographie : Hachette Term. S

#### Principe des manipulations :

##### Mode opératoire :

On dissout 60 g de sel de seignette dans environ 100 mL d'eau puis on ajoute environ 5 mL d'eau oxygénée. Rien de ne passe (vitesse quasi nulle à 20°C). On verse 30 mL de cette solution dans chacun des 2 petits béchers puis on les chauffe jusqu'à environ 70°C. On observe un léger dégagement gazeux. On retire les 2 béchers de la plaque et on verse dans l'un des deux (l'autre étant le témoin) quelques millilitres de solution d'ions cobalt. On observe un changement de teinte (rose des ions cobalt au vert, dès lors un fort dégagement gazeux puis arrêt de ce dégagement gazeux et retour à la coloration rose. La réaction a été accélérée par les ions cobalt, on a mis en évidence un intermédiaire réactionnel, la régénération des ions cobalt. Tandis que dans le bécher témoin, on observe toujours un dégagement gazeux (la réaction n'a pas atteint l'équilibre).

##### Précautions, consignes de sécurité :

Lorsque l'on ajoute le chlorure de cobalt dans le mélange chauffé (à env. 70°C) de sel de seignette et d'eau oxygénée, attention à faire cette opération après avoir enlevé le bécher contenant le mélange de la plaque chauffante et après l'avoir placé dans un cristalliseur (en cas de débordement).

Lorsque l'on manipule l'eau oxygénée à 110 volumes, utiliser gants et lunettes car produit corrosif.

### Catalyse homogène

#### 1.Catalyse acido-basique

##### Inversion du saccharose :

#### ETUDE EXPERIMENTALE DE L'HYDROLYSE DU SACCHAROSE

##### THEORIE

La réaction : **Saccharose + Eau → Glucose + Fructose** , est bien connue.



La vitesse de cette réaction est très faible à température ordinaire. On accélère cette réaction par addition d'acide qui catalyse l'hydrolyse.

Le saccharose est dextrogyre ; le glucose aussi ; mais le fructose est lévogyre. Au cours de la réaction le mélange a un pouvoir rotatoire qui décroît, et ceci est une fonction des concentrations. Les rotations sont respectivement proportionnelles aux concentrations des corps optiquement actifs ( saccharose, glucose, fructose ), et elles sont algébriquement additives.

La réaction d'hydrolyse du saccharose peut donc être suivie au cours du temps si on mesure l'évolution du pouvoir rotatoire du milieu réactionnel. A l'instant initial ce milieu réactionnel a un pouvoir rotatoire qui est celui du saccharose,  $[\alpha]=+66^{\circ}\text{L/kg/dm}$ . Au fur et à mesure que l'hydrolyse avance, le mélange réactionnel s'appauvrit en composant dextrogyre et s'enrichit en mélange équimolaire : fructose et glucose qui lui est lévogyre.

Pour le glucose  $[\alpha] = +52^{\circ}\text{L/kg/dm}$  et pour le fructose  $[\alpha]= -92^{\circ}\text{L/kg/dm}$ , le mélange des deux a donc un pouvoir rotatoire égal à la somme :  $(+52) + (-92) = -40^{\circ}\text{L/kg/dm}$ .

L'angle de déviation de la lumière polarisée passe d'une valeur initialement positive à une valeur finale négative. C'est cette particularité de cette hydrolyse qui donne son nom à la réaction : **INVERSION DU SACCHAROSE** , et au produit obtenu : **LE SUCRE INVERTI**.

### PROTOCOLE EXPERIMENTAL

- Dissoudre dans l'eau chaude (  $\theta \sim 80^{\circ}\text{C}$  ) 150g de sucre.
  - La masse d'un morceau de sucre est d'environ 6 g
  - Cette solution doit avoir un volume final égal à 300 mL.
1. Mettre cette solution rapidement dans le polarimètre. Mesurer son pouvoir rotatoire en recherchant la quasi extinction du faisceau laser.
  2. Noter cette valeur de départ sur le rapporteur gradué.
  3. Préparer dans une éprouvette à pied 25 mL d'acide chlorhydrique concentré.
  4. Verser cette quantité dans l'eau sucrée, Déclencher le chronomètre. agiter rapidement et fermer le polarimètre pour que la température reste élevée.
  5. Attendre 20 secondes et rechercher en tournant l'analyseur la nouvelle extinction du faisceau laser, noter à chaque fois la nouvelle valeur de l'angle et l'instant correspondant.
  6. Espacer les mesures et détecter le passage lévogyre  $\rightarrow$  dextrogyre.

REMARQUE : la réaction est de plus en plus lente. On ne peut pas dans la séance atteindre la limite. Mesurer alors le pouvoir rotatoire d'un mélange obtenu après deux jours de réaction.

### LOI DE BIOT

$$\alpha = [\alpha]_{20} \cdot C \cdot D$$

---

$\alpha$ : angle de rotation mesuré.(exprimé en : degré )

$[\alpha]_{20}$  : angle de rotation spécifique du soluté (exprimé en : degré x Litre /kg/dm )

$[\alpha]_{20}$  signifie que la température de référence est de  $20^{\circ}\text{C}$

C : concentration du soluté (exprimée en : kg/L )

D : longueur de solution traversée (exprimée en : dm )

### . Estérification en milieu acide :

Pour cela se référer à la *manipulation n°3*.

## . Déshydratation de l'alcool amylique :

Pour cela se référer à la *manipulation n°1*.

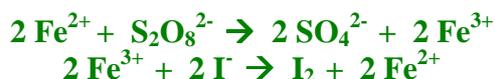
## 2.Catalyse rédox

### . Oxydation de I par $S_2O_8^{2-}$ catalysé par $Fe^{2+}$ :

Dans 2 béchers, on mélange en quantité égales 5 mL de peroxydisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) avec une solution de iodure de potassium (KI) de même concentration. Dans le 1<sup>er</sup> bécher on ajoute quelques gouttes de  $Fe^{2+}$  provenant d'une solution de sel de Mohr.

Dans le 1<sup>er</sup> bécher la solution brunit instantanément alors que dans le second, le milieu commence à jaunir puis après quelques minutes devient brune comme la solution 1. On peut donc conclure que la réaction est la même mais que dans le 1<sup>er</sup> bécher la réaction a été catalysée par les ions  $Fe^{2+}$ .

Montrons maintenant par des schémas de réactions que l'ion fer II est bien un catalyseur :



### . Autocatalyse de la réduction du permanganate en présence de $(COOH)_2$ :

Dans un bécher qui contient de l'acide oxalique en excès  $(COOH)_2$ , on rajoute du permanganate ( $MnO_4^-$ ) et l'acide sulfurique molaire ; la solution est violette. On place le bécher dans un bain-Marie à 50°C pour que la réaction démarre : la solution devient incolore au bout de quelques minutes. Il s'est formé des ions  $Mn^{2+}$ . Hors du bain, on rajoute à nouveau du permanganate, la décoloration est immédiate. La vitesse de réaction a augmenté en raison de la forte présence des ions manganèse II. Comme ces ions sont produits dans la réaction on les appelle *autocatalyseurs*.



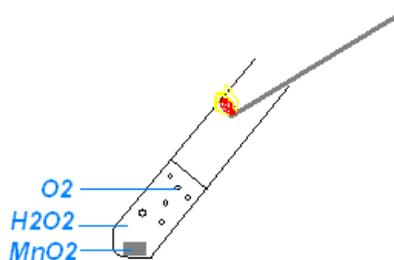
## . Catalyse hétérogène

### 1.Lampe sans flamme

Pour cela se référer à la *manipulation n°1*.

### 2.Réduction de l'eau oxygénée par $MnO_2$

Dans un tube à essai on met 10mL d'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) 20 volumes puis on ajoute quelques grains de dioxyde de manganèse  $MnO_2$ . On observe un dégagement gazeux de dioxygène que l'on peut caractériser par le test de l'allumette incandescente (provoque une flamme).





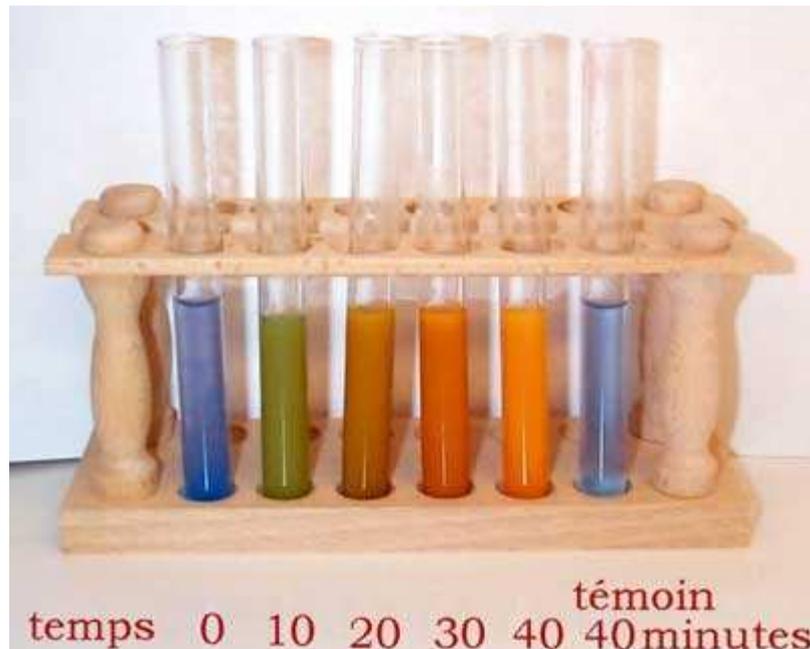
**On peut également réaliser la réaction avec catalyse chimique par HCl c'est le même résultat :**

**• Protocole expérimental :**

12 tubes contenant chacun 10 ml d'empois d'amidon à 1 % sont mis au bain marie bouillant.

- Au début de l'expérience, 3 ml d'acide chlorhydrique normal sont versés le plus simultanément possible dans chacun des tubes, sauf dans les deux derniers où l'on mettra 3 ml d'eau distillée. Ces tubes serviront de témoin. Il faut préparer 10 tubes séparés avec 3 ml d'HCl auparavant afin de pouvoir réaliser cette étape de la manipulation en quelques secondes.
- Toutes les deux minutes, deux tubes sont retirés du bain marie. Dans l'un on ajoute de la liqueur de Fehling, la coloration se fait immédiatement car le tube est chaud.
- L'autre tube est refroidi sous un filet d'eau du robinet puis le test à l'eau iodée est réalisé en versant quelques gouttes de ce réactif dans le tube. Il est parfois nécessaire de diluer le contenu du tube pour bien voir la nuance de couleur apparue.

Voici deux photos des résultats obtenus :



Résultats avec le test à la liqueur de Fehling. Ici les colorations intermédiaires sont dues à la synthèse additive des couleurs bleue de la liqueur de Fehling initiale et orange du précipité rouge brique avec le glucose final.



Résultats avec le test à l'eau iodée. Le changement de coloration met ici bien évidence les composés intermédiaires notamment les dextrines colorées en rouge bordeaux par ce réactif.

. Introduction

Tout d'abord la thermodynamique est l'étude de la **chaleur** (calorimétrie développée sur Marseille) et des **systèmes à l'équilibre**. Les scientifiques ont donc été amenés à introduire des grandeurs thermodynamiques.

**Lavoisier** est un des pionniers en la matière il a essayé de définir la notion de chaleur, ce n'était pas une définition correcte mais l'idée était là.

La thermodynamique a connue son explosion **au XIX<sup>ème</sup>** siècle lors du développement de l'industrie et des machines (cycles de Carnot). Cette fois-ci il a fallu établir des lois entre les grandeurs thermodynamiques, ce qui conduisit aux principes connus actuellement :

**Le 1<sup>er</sup> principe** : l'**énergie** se conserve dans l'univers (**U**) . « **Rien ne se perd, rien ne se gagne, tout se transforme** » (Lavoisier).

**Le 2<sup>nd</sup> principe** : l'**entropie** ne peut augmenter spontanément (**S**) entropie vient du grec « thalpien » qui signifie chauffer.

Or pour compléter ces grandeurs dans les lois, les chercheurs en ont introduit d'autres dont : **l'enthalpie H**, **l'enthalpie libre de Gibbs G**, **les grandeurs de réactions Ka, Ks...**

. Détermination d'un potentiel standard apparent

Pour cela, il suffit de monter une pile avec une électrode de référence (Calomel saturée conseillée) avec :

- \_ Une lame de cuivre pour étudier le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . (Électrode de 1<sup>er</sup> type)
- \_ Une électrode de platine pour étudier le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . (Électrode de 3<sup>ème</sup> type)

*Pour cela se référer à la manipulation n°13.*

. Détermination de grandeurs de réaction ; enthalpie, enthalpie libre et entropie de réaction.

1. Détermination d'une enthalpie de réaction par calorimétrie

La calorimétrie est science qui s'occupe des mesures des quantités de chaleur. Elle repose sur le principe de l'égalité des échanges de chaleur : lorsque deux corps n'échange que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée par l'un est égale à celle perdue par l'autre (en valeur absolue).

Un calorimètre encore appelé *vase DEWAR* du nom de son inventeur écossais est constitué de 2 parois argentées intérieurement et entre lesquels on a fait le vide.

Pour faire des mesures de constantes on doit étalonner le calorimètre en déterminant la capacité calorifique du calorimètre :

. Détermination de la capacité calorifique du calorimètre :

*Protocole* : dans le calorimètre on place une masse  $m_1 = 150\text{g}$  d'eau à la température ambiante que l'on notera  $T_1$ . On ajoute alors  $50\text{g}$  d'eau à une haute température que l'on notera  $T_2$ . On mélange le tout dans le calorimètre, on agite et on relève la température finale  $T_3$ .

$$C_{\text{cal}} = [C_{\text{eau}} \cdot m_2 \cdot (T_2 - T_3) - C_{\text{eau}} \cdot m_1 \cdot (T_3 - T_1)] / (T_3 - T_1)$$

On relève  **$T_1 = 23.5^\circ\text{C}$**      **$T_2 = 68.5^\circ\text{C}$**      **$T_3 = 33,2^\circ\text{C}$**

AN :  $C_{\text{eau}} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

$$C_{\text{cal}} = [4.18 \cdot 50 \cdot (68.5 - 33.2) - 4.18 \cdot 150 \cdot (33.2 - 23.5)] / (33.2 - 23.5)$$

**$C_{\text{cal}} = 134 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$**

Du point de vue théorique on peut considérer le système {eau + calorimètre} comme fermé et adiabatique ; il ne se passe pas d'échange de chaleur avec l'extérieur donc :

$\Delta Q = 0 = (T_3 - T_1) \cdot C_{cal} + (T_3 - T_1) \cdot m_1 \cdot C_{eau} + (T_3 - T_2) m_2 \cdot C_{eau}$  et on en tire la formule ci-dessus.

On peut aussi ajouter que  $Q = -n \cdot \Delta_r H^\circ$

### . Etude d'une réaction acido-basique :

Protocole : on a établi la capacité calorifique du calorimètre pour 200mL de liquide, il faut donc garder ce même volume. Ainsi on va étudier la réaction entre l'acide chlorhydrique 1M et la soude 1M pour avoir des quantités stoechiométriques et à ne pas calculer le réactif limitant. On prendra la précaution de diluer les deux réactifs dans de l'eau.

Ainsi on met dans le calorimètre : 50mL de soude, 50mL d'acide et 100mL d'eau à température ambiante. On mélange le tout en agitant ; et on relève la température finale. Ainsi on a obtenu un écart de température que l'on note  $\Delta T$ .

Donc la réaction étudiée est l'autoprotolyse de l'eau :



Expérimentalement on a mesuré  $\Delta T = 3^\circ\text{C}$

Or d'après la théorie ci-dessus :

$$Q = (m_{\text{solution}} \cdot C_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) \cdot \Delta T$$

AN :  $Q = (200 \cdot 4.18 + 134) \cdot 3$

$$Q = 2910 \text{ J.}$$

Q étant positif, la réaction est exothermique.

$\Delta_r H^\circ = -Q / n_{(\text{réactif limitant})}$

AN :  $\Delta_r H^\circ = -2910 / 0.05$

$$\Delta_r H^\circ = -58.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les tables donnent une enthalpie de  $-56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On en est très proche mais ce résultat pourrait être amélioré en prenant un calorimètre bien isolé et en prenant les véritables masses de produits et non assimiler 1kg à 1L pour tout liquide.

On peut donc s'investir dans un calcul d'incertitude :

$$\Delta(\Delta_r H^\circ) = \Delta_r H^\circ \cdot (2\Delta T / (T_f - T_i) + \Delta[H^+] / [H^+] + \Delta V(H^+) / V(H^+) + \Delta m / m)$$

AN :  $\Delta(\Delta_r H^\circ) = -58.2 \cdot (2 \cdot 0.1 / 3 + 2 / 100 + 2 / 100 + 0.1 / 200)$

$$\Delta(\Delta_r H^\circ) = -6.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Notre valeur est donc bien dans le domaine d'incertitudes.

### . Etude d'une réaction d'oxydo-reduction :

On étudie la réaction entre le zinc solide et une solution de cuivre II. L'équilibre est lent à atteindre... La réaction étudiée est :



Protocole : on met dans le calorimètre 100mL d'eau à température ambiante puis 100mL de solution 0.1M de sulfate de cuivre à la même température. On ajoute alors 5g de zinc solide et on agite dans la calorimètre jusqu'à disparition de la couleur bleue de la solution (10 minutes environ) et on relève un écart de température  $\Delta T$ .

Expérimentalement on a mesuré  $\Delta T = 1.9^\circ\text{C}$

Or il ne faut pas oublier la chaleur massique des constituants :

\_du zinc :  $0.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

\_du sulfate de cuivre :  $0.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Or d'après la théorie ci-dessus :

$$Q = [m_{\text{solution}} \cdot C_{\text{eau}} + C_{\text{cal}} + (C_{\text{Zn}} \cdot m_{\text{Zn}} / M_{\text{Zn}}) + (C_{\text{CuSO}_4} \cdot [\text{CuSO}_4] \cdot V_{\text{CuSO}_4})] \cdot \Delta T$$

$$\text{AN : } Q = (200 \cdot 4.18 + 134 + (0.38 \cdot 5 / 65.39) + (0.4 \cdot 0.1 \cdot 0.1)) \cdot 1.9$$

$$Q = 1844 \text{ J.}$$

Q étant positif, la réaction est exothermique.

$\Delta rH^\circ = -Q / n_{\text{(réactif limitant)}}$  ici le réactif limitant est le cuivre à 0.01 mol.

$$\text{AN : } \Delta rH^\circ = -1844 / 0.01$$

$$\Delta rH^\circ = -184.4 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Les tables donnent une enthalpie de  $-184 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . On en est très proche. La valeur trouvée est si proche de la théorie que l'on peut en déduire que la manipulation est bonne mais la chance y est aussi pour beaucoup.

### . Etude d'une réaction de dissolution :

On étudie la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau. La réaction étudiée est :



Protocole : on met dans le calorimètre 200mL d'eau à température ambiante. On ajoute alors 10g de chlorure d'ammonium solide et on agite dans la calorimètre jusqu'à dissolution complète (10 minutes environ) et on relève un écart de température  $\Delta T$ .

Expérimentalement on a mesuré  $\Delta T = -2.7^\circ\text{C}$

Or il ne faut pas oublier la chaleur massique des constituants mais ici ils sont négligeables

D'après la théorie ci-dessus :

$$Q = [m_{\text{solution}} \cdot C_{\text{eau}} + C_{\text{cal}} + (C_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot m_{\text{NH}_4\text{Cl}} / M_{\text{NH}_4\text{Cl}})] \cdot \Delta T$$

$$\text{AN : } Q = (200 \cdot 4.18 + 134 + 0) \cdot -2.7$$

$$Q = -2619 \text{ J.}$$

Q étant négatif, la réaction est endothermique.

$\Delta rH^\circ = -Q / n_{\text{(réactif limitant)}}$  ici le réactif limitant est le solide à 10g.

$$\text{AN : } \Delta rH^\circ = - *(-)2619 / (10 / 52.45)$$

$$\Delta rH^\circ = 13.7 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Les tables donnent une enthalpie de  $15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . On en est assez proche.

## 2.Determination d'une enthalpie libre de réaction par potentiométrie

Pour cela on utilise une pile Daniell :

- o  $\text{Cu/Cu}^{++} E^\circ = 0,345\text{V}$
- o  $\text{Zn/Zn}^{++} E^\circ = -0,763\text{V}$



A l'anode il se passe l'oxydation du zinc  $\text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$   
A la cathode il se passe la réduction du cuivre  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu(s)}$

La réaction globale est :



Donc la constante d'équilibre s'écrit dans les approximations des activités:

$$\mathbf{K} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}$$
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -2F\Delta E^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Expérimentalement on trouve  $\Delta E^\circ = 1.071 \text{V}$

Ainsi  $\Delta_r G^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot 1.071 = -207 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Théoriquement la valeur tabulée donne  $-213 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . On en est proche.

## . Détermination de constantes d'équilibre.

### 1. Constante d'équilibre de réaction d'oxydo-réduction

Pour cette manipulation, on peut reprendre l'exemple de la pile Daniell ci-dessus. On en tire que :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$
$$\mathbf{K} = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$$

AN :  $\Delta_r G^\circ = -207 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

$$\mathbf{K} = \exp(207000 / (8.314 \cdot 294.5)) = 5.10^{36}.$$

Théoriquement à cette température, la constante d'équilibre vaut  $6.10^{37}$ . On en est bien proche.

### 2. Produit de solubilité

#### . Estimation par mesure de pH :

On peut chercher le produit de solubilité de  $\text{Mg(OH)}_2$  pour cela il faut se référer à la [manipulation n°16](#).

#### . Estimation par mesure de f.é.m. :

On peut chercher également le produit de solubilité du sel  $\text{AgCl}$  par mesure de f.é.m avec une pile avec électrode d'argent et de  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  dans une solution saturée de chlorure d'argent.

On en tire que :

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - 0.64$$

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\mathbf{K_s} = [\text{Ag}^+]^2$$

Expérimentalement on trouve  $\Delta E = -0.13 \text{V}$

$$\text{Donc } E_{\text{Ag}} = \Delta E + 0.64 = 0.51 \text{V}$$

$$\text{Ainsi } [\text{Ag}^+] = 10^{[(E_{\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}) / 0.06]} = 10^{[(0.51 - 0.8) / 0.06]} = 1.47 \cdot 10^{-5} \text{.mol.L}^{-1}$$

$$\text{Et donc } \mathbf{K_s} = (1.47 \cdot 10^{-5})^2 = 2.2 \cdot 10^{-10}$$

$$\mathbf{pK_s} = -\log K_s = -\log 2.2 \cdot 10^{-10} = 9.65$$

Théoriquement  $pK_s = 9.8$ . C'est pas mal car on a fait l'approximation des activités (= concentrations) pour une solution saturée.

### . Estimation par dosage :

On peut déterminer le  $K_s$  de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  par volumétrie : on dose par une solution d'acide chlorhydrique décimolaire  $\text{HCl}$  (0.1M) 20mL d'une solution saturée de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en présence de phénolphtaléine notre indicateur coloré qui passera de rose (milieu basique) à incolore après l'équivalence :

Par l'approximation concentration = activité :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}].[\text{OH}^-]^2 = [\text{OH}^-]^3/2 \quad (\text{calcul de } \textit{constante apparente} \rightarrow \text{approximation des activités})$$

A l'équivalence  $n(\text{OH}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$[\text{OH}^-] = V_{\text{éq.}}[\text{H}_3\text{O}^+]/V_{\text{sol.}}$$

On mesure  $V_{\text{éq}} = 4,6 \text{ mL}$ .

$$\text{AN : } [\text{OH}^-] = 4.6 \cdot 0.1 / 20$$

$$[\text{OH}^-] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s = (2,3 \cdot 10^{-2})^3 / 2 = 6,1 \cdot 10^{-6}$$

$$pK_s = -\log K_s = -\log 6,1 \cdot 10^{-6} = 5,22.$$

Théoriquement  $pK_s = 5.3$ . C'est un très bon résultat car on a fait l'approximation des activités (= concentrations) pour une solution saturée.

### 3. Constantes d'acidité

#### . Estimation par mesure de pH:

On cherche le  $pK_a$  de l'acide acétique pour cela on prend une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium de même concentration 10-2M. On peut donc approximer les activités aux concentrations car on est à la limite du domaine d'étude. On peut chercher le  $pK_a$  de cet acide en faisant varier des quantités d'acide et de base pour un volume total constant de 25mL.

La réaction étudiée est :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

De plus la loi d'Henderson donne  $\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$

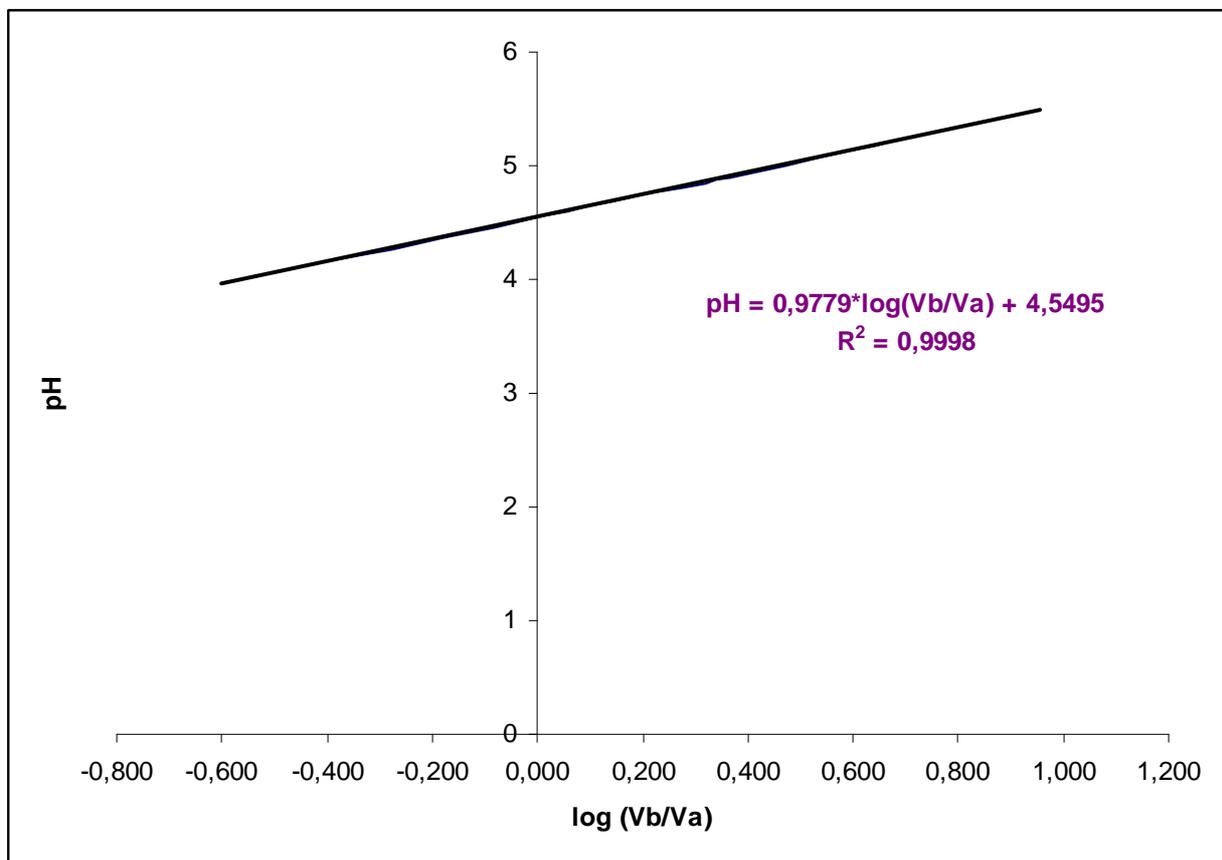
Et ainsi :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log V_{\text{base}} / V_{\text{acide}}$$

Il suffit de tracer la courbe  $\text{pH} = f(V_b/V_a)$  :

Determination du  $pK_a$  de l'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$

V( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) mL	V( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) mL	pH	Log $V_b/V_a$
2,5	22,5	5,49	0,954
5	20	5,14	0,602
7,5	17,5	4,9	0,368
10	15	4,72	0,176
15	10	4,37	-0,176
20	5	3,97	-0,602



On trouve **pKa = 4,55**.

En théorie on trouve 4,55 voire 4,6 selon les tables utilisées c'est donc une excellente manipulation.

. Estimation par mesure d'absorbance:

On peut étudier le pKa du BBT et pour cela il faut se référer à la manipulation n°2.

#### 4. Constantes de dissociation d'un complexe

On étudie la constante de dissociation  $K_d$  du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

# DETERMINATION DE LA FORMULE ET DE LA CONSTANTE DE DISSOCIATION D'UN ION COMPLEXE A L'AIDE DE PILES DE CONCENTRATION

## Préparation des solutions

Les solutions mères sont :  $[Ag^+] = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[NH_3] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . On veut préparer les solutions suivantes  $[Ag^+] = 8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[Ag^+] = 8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[NH_3] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour chaque dilution, le facteur de dilution est de 10, donc on utilise une pipette de 10 mL et une fiole jaugée de 100 mL. La procédure est la même dans les trois dilution : 10 mL de solution concentrée sont prélevés et introduits dans la fiole de 100 mL. On complète ensuite au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution  $[Ag^+] = 8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  a été préparée par dilution de la solution  $[Ag^+] = 8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## 1/ Détermination de la formule du complexe

Une pile de concentration fonctionne afin d'égaliser les concentrations dans les deux compartiments 1 et 1'. Ainsi, si la concentration en  $Ag^+$  dans le compartiment 1' est supérieure à la concentration de  $Ag^+$  dans le compartiment 1 alors 1' sera le lieu de la réduction (cathode) et 1 de l'oxydation (anode).

Convention : pour déterminer la force électromotrice d'une pile, on mesure la différence de potentiel entre la cathode, lieu de la réduction, et l'anode, lieu de l'oxydation. Sur le schéma de la pile, l'oxydation s'écrit à droite et la réduction à gauche. Ainsi on aura :

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{droit}} - E_{\text{gauche}}$$



Pour la pile 1, on obtient  $\Delta E = 110 \text{ mV}$ .

$$\text{Demi-pile 1} \quad E_1 = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]$$

$$\text{Demi-pile 1'} \quad E_{1'} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]$$

$$\text{Donc} \quad E_{1'} - E_1 = \Delta E_1 = \frac{RT}{F} \ln ([Ag^+] / [Ag^+])$$

Il faut donc à présent déterminer les concentrations en ion  $Ag^+$  au temps t de la mesure dans les deux demi-pile. En effet,  $[Ag^+]'$  et  $[Ag^+]$  sont différentes de  $[Ag^+]_0$  car l'ajout d'ammoniaque a entraîné la formation du complexe donc diminué la quantité d'argent en solution :  $[Ag^+]_0 = [Ag^+]_{\text{solution}} + [Ag^+]_{\text{complexé}}$ .

Dans les conditions de la manipulation on a la relation (1) :

$$[\text{Ag}^+]^x = K_D \cdot \frac{1}{x} \cdot [\text{Ag}^+]_0 / [\text{NH}_3]_0^y$$

donc après simplification de l'expression, on a :

$$[\text{Ag}^+] / [\text{Ag}^+] = ([\text{Ag}^+]_0 / [\text{Ag}^+]_0)^{1/x} = (m_1 / m_1)^{1/x}$$

Ainsi on aura  $0,110 = \frac{RT}{F} \ln (4.10^{-3} / 4.10^{-5})^{1/x}$  d'où  $x \cong 1$ .

Pour la pile 2, on obtient  $\Delta E = 123 \text{ mV}$ .

Avec le même raisonnement que précédemment, on obtient la relation suivante :

$$[\text{Ag}^+] / [\text{Ag}^+] = ([\text{NH}_3]_0 / [\text{NH}_3]_0)^y = (c_2 / c_2)^y$$

Ainsi on aura  $0,123 = \frac{RT}{F} \ln (0,1/0,01)^y$  d'où  $y \cong 2$ .

**Le complexe a pour formule  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .**

### 2/ Détermination du potentiel standard de l'électrode d'argent

Les réaction aux électrodes pour cette pile sont :



NB :  $E_{\text{ref}} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$  donc le potentiel de l'électrode au calomel est fonction de la concentration en ion chlorure dans l'électrode.

On a  $\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{droit}} - E_{\text{gauche}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{Ag}} = 0.2412 - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Ag}^+)$

Par mesure on obtient  $\Delta E = -355 \text{ mV}$

Donc  $-0,355 = 0,2412 - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln(4.10^{-4})$

D'où  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ V}$

### 3/ Détermination de la constante de dissociation du complexe

Par mesure on obtient  $\Delta E = -109 \text{ mV}$  donc  $-0.109 = 0.2412 - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Ag}^+)$

D'où  $(\text{Ag}^+) = 3.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Or  $K_D = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$

avec  $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = [\text{Ag}]_0$  et  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_0$

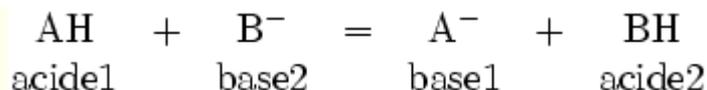
d'où  $K_D = (3.10^{-8}) \cdot (0.1)^2 / (4.10^{-3}) = 8.10^{-8}$

## Expériences permettant de comparer le comportement de différents acides entre eux et différentes bases entre elles en solution aqueuse

### Introduction

L'acidité fut d'abord définie par **Svante August Arrhenius** à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle: un acide est un composé chimique pouvant libérer des protons H<sup>+</sup> en solution aqueuse et une base un composé chimique pouvant libérer des ions hydroxydes OH<sup>-</sup> en solution aqueuse. Mais cette définition n'était pas assez générale et n'expliquait pas la basicité de certains composés chimiques ne libérant pas de OH<sup>-</sup> en solution aqueuse.

La seconde définition, la **Théorie de Bronsted-Lowry** (1923) nous dit qu'un acide libère un ou des protons et une base capte un ou des protons:



Par la définition de **Joannes Bronsted** et **Thomas Lowry**, un acide est un composé chimique qui tend à donner un proton à une entité complémentaire, la base. Les réactions qui vont avoir lieu entre un acide et une base sont nommées : réactions acido-basique, ou réactions acide-base. Un tel acide est appelé acide de Bronsted.

Ainsi, dans l'eau un couple acide/base réagit avec un autre couple en s'échangeant des ions, ici les couples acido-basiques sont AH/A<sup>-</sup> ET BH/B<sup>-</sup>.

Mais la définition de **Lewis** (1923) est de loin la plus large : un acide de Lewis est accepteur de doublets, ayant donc une orbitale vide, et une base de Lewis est un donneur de doublet, ayant un doublet libre. Par la définition de Lewis, un acide est un composé chimique qui peut, au cours d'une réaction, accepter une paire d'électrons (un doublet). C'est donc un composé chimique électrophile, qui possède une lacune électronique dans sa structure.

On peut aisément reconnaître un acide grâce à des tests de pH (potentiel hydrogène). Une solution acide a un pH inférieur à 7, à 25°C. Plus le pH est bas, plus l'acidité est forte. Pour mesurer le pH, on peut effectuer différents tests... (papiers pH, indicateurs colorés, utilisation d'un pH-mètre...)

Acide dans l'eau

Pour les réactions dans l'eau, on utilise habituellement la définition de Bronsted. Un acide peut être représenté par la formule générique AH

On établit une distinction entre les **acides faibles** et les **acides forts**. Ces derniers sont caractérisés par le fait que lorsqu'ils sont placés dans l'eau, l'entité AH n'existe plus en solution car la réaction de dissociation est totale.

Parmi les acides forts, on retrouve les hydracides (HCl, HBr, HI) et les oxacides (molécules acides possédant un atome central avec un haut degré d'oxydation entouré d'atomes d'oxygène) : (acide nitrique, acide sulfurique, acide perchlorique...)

On classe les acides faibles (acide formique, acide acétique « vinaigre ») en fonction de leur **constante d'acidité**.

Dans l'eau, l'acidité est mesurée à l'aide de l'échelle des pH. Notons que l'eau est à la fois un acide faible et une base faible (c'est un amphotère ou ampholyte).

Remarques :

On ne parle plus d'acide/base « Fort(e)s » mais d'acide ou base "totalement dissociée".

Il y a un effet nivelant de l'eau (c'est pour cela que l'échelle de pH dans l'eau va de 0 à 14) Pour comparer les forces des acides/bases totalement dissociés, on utilisera un autre solvant (ex: éthanol...).

Dans l'eau, l'acide le plus fort est H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (H(aqueux)<sup>+</sup> solvaté) et la base la plus forte est HO<sup>-</sup>. Il convient de garder en mémoire que ces notations (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup>) ne constituent qu'une simplification schématique du système. Dans la réalité, H<sup>+</sup> et HO<sup>-</sup> sont tous deux entourés par une sphère de solvation (plusieurs molécules d'eau, polaires, établissant des liaisons de type électrostatique avec les ions). Une notation plus rigoureuse devrait donc être H(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> et HO(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup>. Cependant, cette notation plus rigoureuse n'apporte rien à la compréhension des phénomènes acido-basiques.

### Force des acides et des bases :dissociation

#### 1.Mesure de la conductivité des solutions aqueuses décimolaires

La conductance  $G$  d'une solution acide est liée à la dissociation de cet acide donc à la présence de l'ion oxonium ( $H_3O^+$ ). Donc plus la conductance est grande, plus il y a d'ions oxonium, donc plus l'acide est dissocié et ainsi plus l'acide est fort. On peut pratiquer un raisonnement similaire avec les bases :

La conductance  $G$  d'une solution basique est liée à la dissociation de cette base donc à la présence de l'ion hydroxyde ( $HO^-$ ). Donc plus la conductance est grande, plus il y a d'ions hydroxyde, donc plus la base est dissociée et ainsi plus la base est forte.

Nous avons comparés des solutions acides :

$$\begin{aligned}G_{(HCl)} &= 35mS.cm^{-1} \\G_{(CH_3COOH)} &= 0.47mS.cm^{-1} \\G_{(CH_2ClCOOH)} &= 5.04mS.cm^{-1}\end{aligned}$$

L'acide le plus fort est donc l'acide chlorhydrique suivi de l'acide chloro-acétique et enfin de l'acide acétique. On notera toutefois que la présence d'un atome de chlore en alpha de la fonction carbonyle rend le proton plus labile est donc plus acide.

Nous avons aussi comparés des solutions basiques :

$$\begin{aligned}G_{(NaOH)} &= 18.1mS.cm^{-1} \\G_{(NH_3)} &= 0.40mS.cm^{-1}\end{aligned}$$

La base la plus forte est donc la soude alors que l'ammoniaque est un base plus faible. On notera qu'en fait l'ammoniaque n'est pas sous cette forme en milieu basique mais sous la forme hydratée  $:NH_4,OH$ .

## 2.Mesure de pH

Le pH d'une solution traduit sa teneur en ion oxonium ( $H_3O^+$ ) par la relation  $pH = -\log [H_3O^+]$ . Ainsi plus le pH augmente moins il y a d'ions oxonium et donc plus la solution est basique et inversement. Ainsi moins il y a d'ions oxonium, moins l'acide est dissocié donc moins l'acide est fort contrairement à une base ou moins d'ions oxonium implique plus d'ion hydroxyde (car le  $pK_e$  est constant à une température donné  $pK_e(25^\circ C) = 14 = [H_3O^+].[HO^-]$ ) et donc plus la base est dissociée et est ainsi plus forte.

Nous avons comparés des solutions acides 0.1M:

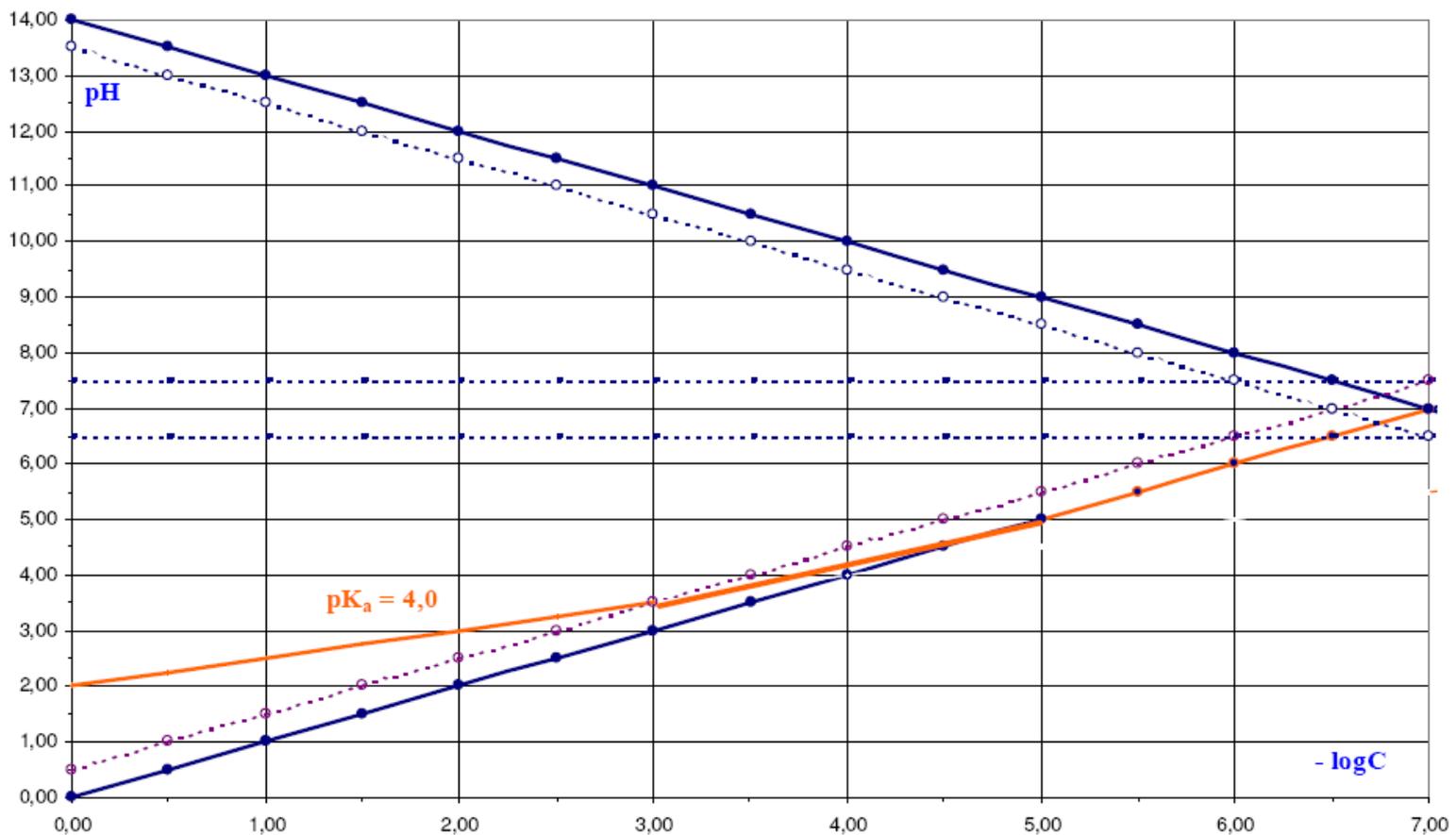
$$\begin{aligned}pH_{(HCl)} &= 1.12 \\pH_{(CH_3COOH)} &= 2.93\end{aligned}$$

On en conclut donc que l'acide fort très dissocié est l'acide chlorhydrique et que l'acide faible est l'acide acétique.

On cherche à regarder l'influence de la dilution sur le pH avec des solutions 0.01M:

$$\begin{aligned}pH_{(HCl)} &= 2.08 \\pH_{(CH_3COOH)} &= 3.45\end{aligned}$$

On peut constater que pour l'acide chlorhydrique qui est un acide fort le pH évolue comme  $-\log C$  alors que l'acide acétique se rapproche avec la dilution de cette comparaison (on mettra en évidence cette théorie dans le diagramme de Flood).



Pour l'acide acétique il n'y a pas eu simple dilution ; de nouvelles molécules d'acides se sont dissociées : la dissociation augmente avec la dissolution de l'acide faible c'est la **dilution d'Ostwald**.

Nous avons comparés des solutions basiques 0.1M :

$$\text{pH}_{(\text{NaOH})} = 12.57$$

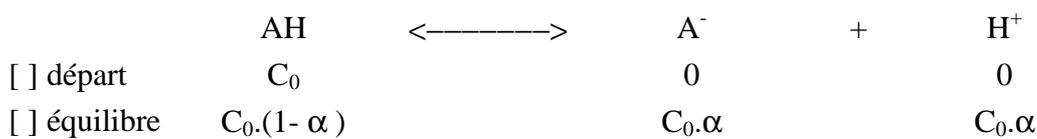
$$\text{pH}_{(\text{NH}_3)} = 10.01$$

On constate que la soude est une base forte alors que l'ammoniac est une base plus faible.

Pour conclure :

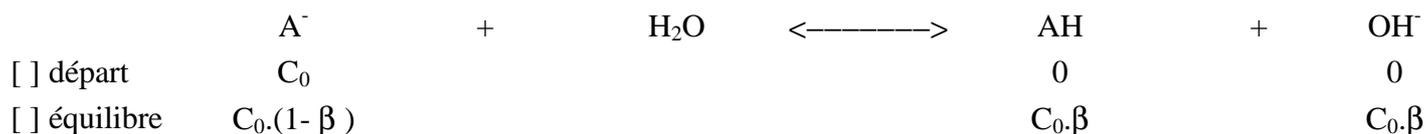
*coefficient de dissociation (a),  
coefficient d'hydrolyse (b)*

Dissociation d'un acide AH



α représente la fraction de AH dissociée.  $K_a = C_0 \cdot \alpha^2 / (1-\alpha)$

## Hydrolyse d'une base A<sup>-</sup>



$\beta$  représente la fraction de A<sup>-</sup> hydrolysée. .  $K_b = C_0 \cdot \beta^2 / (1 - \beta)$

## Composés forts, moyens, faibles, indifférents

	<i>fort</i>	<i>Moyen</i>	<i>faible</i>	<i>indifférent</i>
<i>Acides</i>	$\alpha = 1$	$0,1 < \alpha < 1$	$\alpha < 0,1$	$\alpha = 0$
	$K_a \rightarrow \infty$	$K_a > 10^{-2}$	$K_a < 10^{-2}$	$K_a = 0$
<i>Bases</i>	$\beta = 1$	$0,1 < \beta < 1$	$\beta < 0,1$	$\beta = 0$
	$K_b \rightarrow \infty$	$K_b > 10^{-2}$	$K_b < 10^{-2}$	$K_b = 0$

Remarques :

1. La force d'un acide et de sa base conjuguée varient en sens opposé :



2. Si les composés ne sont pas trop faibles ( $\alpha$  ou  $\beta$  très petits) ou pas trop dilués ( $C_0$  très petit) alors la dissociation de l'eau est négligeable.

$$[H^+] \cong [H^+]_{\text{acide}} = C_0 \cdot \alpha \text{ de même } [OH^-] \cong [OH^-]_{\text{base}} = C_0 \cdot \beta$$

3. Pour les composés faibles  $\alpha$  et  $\beta$  sont petits devant 1.

De ce fait  $K_a \cong C_0 \cdot \alpha^2$  pour les acides et  $K_b \cong C_0 \cdot \beta^2$  pour les bases ou encore :

$$\alpha \cong (K_a / C_0)^{1/2} \text{ pour les acides et } \beta \cong (K_b / C_0)^{1/2} \text{ pour les bases}$$

**La dissociation et l'hydrolyse augmentent avec la dilution.**

4. Les hydroxydes alcalins sont des bases fortes (NaOH, KOH, ...)
5. Les acides organiques sont faibles.
6. Pour mettre en solution une base faible seule (A<sup>-</sup>), il suffit de mettre en solution un sel alcalin : (NaA  $\rightleftharpoons$  Na<sup>+</sup> + A<sup>-</sup>) puisque le métal est un acide indifférent !
7. HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> sont des acides forts.

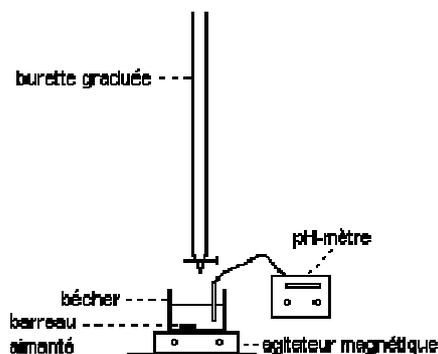
On étudie également le pH d'un mélange acide chlorhydrique-acide acétique :  
 On met un mélange équimolaire avec 20mL de HCl 0,1M et 20mL de CH<sub>3</sub>COOH 0,1M.

Le pH d'une telle solution est  $pH = 1,30$ . On s'attendrait normalement à ce que le pH soit de  $(2.08+3.45)/4$  soit de **1.38**. C'est très proche de ce qu'on attend.

### 3.Comparaison des graphes de titrages pH-métriques

On peut déjà commencer par étudier le graphe de titrage pH-métrique d'un acide fort : HCl par la soude de même concentration :

#### 1 Montage



Le bécher contient  $V_a = 20 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,01 \text{ mol/L}$  (volume  $V_a$  mesuré avec une pipette jaugée). La burette graduée contient de la soude de concentration  $C_b = 0,01 \text{ mol/L}$ . Un pH-mètre, préalablement étalonné, permet de suivre le pH de la solution après chaque ajout d'hydroxyde de sodium.

#### 2 Equation de la réaction de dosage

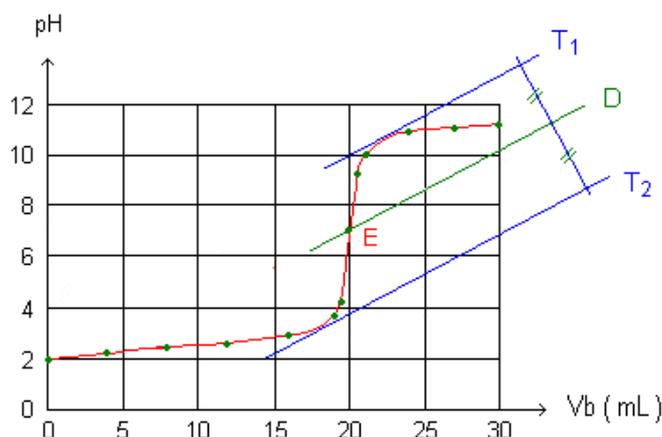
L'équation-bilan de la réaction s'écrit :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  (réaction **rapide, totale, exothermique**)

#### 3 Mesures. Tracé du graphe $pH = f ( V_b )$

On verse progressivement la soude et, après chaque ajout, on mesure le pH. On a obtenu les résultats suivants :

$V_b \text{ (ml)}$	0	4	8	12	16	19	19,5	20	20,5	21	24	27	30
pH	2	2,2	2,4	2,6	2,9	3,6	4,2	7	9,3	10	10,9	11	11,2

Reportons ces résultats sur un graphe :



## - Méthode des tangentes parallèles pour la détermination du point d'équivalence E :

Les droites  $T_1$  et  $T_2$ , parallèles, sont tangentes à la courbe. La droite  $D$  est équidistante de  $T_1$  et  $T_2$ . Le point d'équivalence  $E$  est le point d'intersection de la courbe et de la droite  $D$ .

### 4 Etude de la courbe:

La courbe présente un seul point d'inflexion  $E$  avec 3 parties distinctes :

- 1° partie - Pour  $V_b$  variant de 0 à 16 mL, le pH varie peu

Lorsque  $V_b = 0$  mL, on a seulement l'acide fort avec :  $\text{pH}_{\text{initial}} = -\log C_a = -\log 10^{-2} = 2$ .

Lorsque  $V_b$  croît le réactif limitant reste  $\text{OH}^-$ , le réactif en excès  $\text{H}_3\text{O}^+$  impose un  $\text{pH} < 7$ .

- 2° partie - Pour  $V_b$  variant de 16 à 24 mL, on observe un saut de pH important autour du point d'inflexion  $E$ , en lequel la courbe change de concavité

**Définition** : A l'équivalence les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

On écrit :  $N_a_{\text{initial}} = N_b_{\text{ajouté à l'équivalence}}$

soit :  $N_a = C_a V_a = C_b V_b_E = N_b_E$

A l'équivalence  $(\text{pH})_E = 7$  car les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$ , introduits en quantité égale, réagissent mole à mole pour donner de l'eau. On a toujours  $(\text{pH})_E = 7$ , à l'équivalence, lorsqu'on dose un monoacide fort par une monobase forte. Ce n'est plus le cas si l'un des réactifs est faible alors que l'autre est fort.

- 3° partie - Pour  $V_b$  supérieur à 24 mL, le pH augmente lentement vers la valeur  $\text{pH} = 12$  (correspondant au pH de la solution de soude ajoutée soit  $\text{pH} = 14 + \log C_b$ )

Le réactif limitant est  $\text{H}_3\text{O}^+$ , le réactif en excès est  $\text{OH}^-$ . Le milieu est de plus en plus basique.

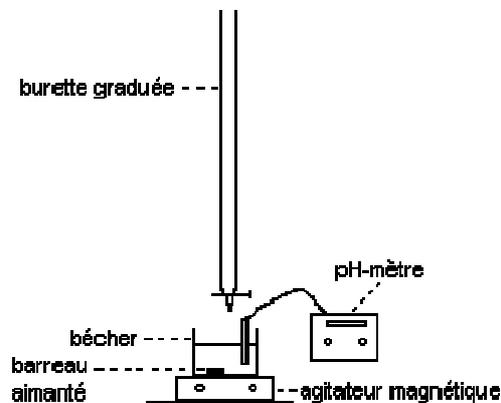
**Remarque** : Le point d'équivalence  $E$  peut être déterminé graphiquement de 2 façons : par la méthode des tangentes parallèles (voir la fin du paragraphe 2-3 ci-dessus) ou par la méthode utilisant la courbe dérivée  $\text{dpH} / \text{d}V_b$  qui passe par un maximum au point  $E$  (la pente de la courbe est maximale au point  $E$ )

Sans pH-mètre, on peut également déterminer le point  $E$  en utilisant un indicateur coloré. Un indicateur coloré convient pour un dosage acido - basique si sa zone de virage contient le pH du point d'équivalence  $E$ .

On peut continuer par étudier le graphe de titrage pH-métrique d'un acide faible :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par la soude de même concentration :

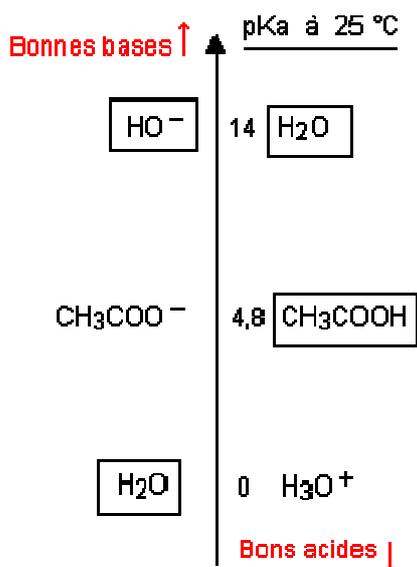
### 1 Le montage.

La solution d'acide faible à doser est mise dans le bécher. La solution de base forte est dans la burette graduée. Un pH-mètre, étalonné, permet de mesurer le pH après chaque ajout de soude.

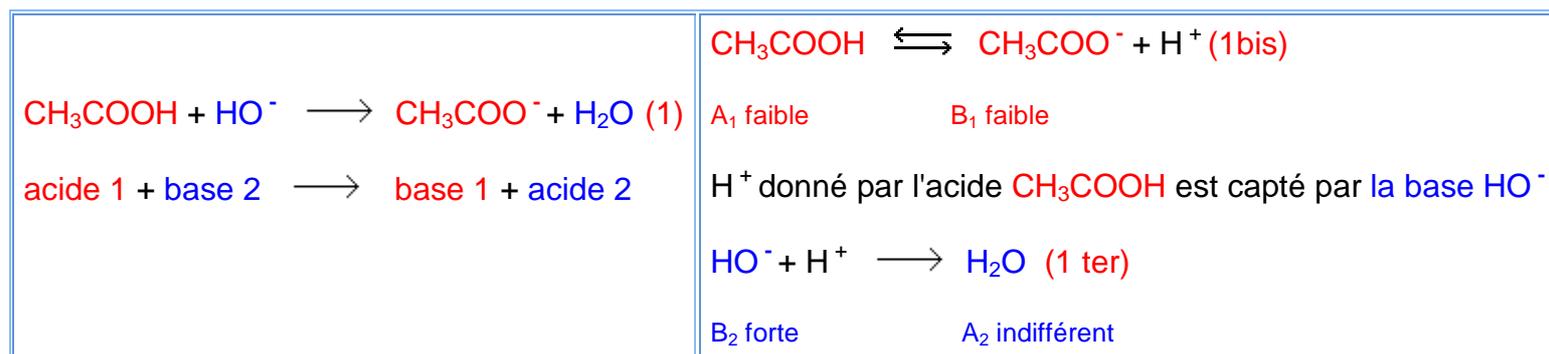


## 2 Equation de la réaction.

Sur l'échelle des pKa on encadre les espèces chimiques initialement présentes en **quantité notable** :



Le meilleur acide **CH<sub>3</sub>COOH** agit sur la meilleure base **HO<sup>-</sup>** (suivant un **gamma direct** qui relie réactifs et produits)



La réaction (1) est **totale** comme le montre le calcul de la constante réduite associée Kr :

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_{\text{acide 1}}}{K_{\text{eau}}} = \frac{K_{\text{acide 1}}}{K_{\text{acide 2}}}$$

Remplaçons K acide 1 et **K acide 2 = K eau** par les valeurs données sur l'échelle :

$$pK_{\text{acide 1}} = 4,8 \text{ équivaut à } K_{\text{acide 1}} = 10^{-4,8}$$

$\text{pK}_{\text{acide 2}} = 14$  équivaut à  $\text{K}_{\text{acide 2}} = 10^{-14}$

On trouve :

$$K_r = 10^{-4,8} / 10^{-14} = 10^{9,2} = 1,5 \times 10^9 \quad (2)$$

– La réaction  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$  (1) peut être considérée comme étant totale car  $K_r > 1000$ . On met une flèche unique  $\longrightarrow$  dans l'équation de la réaction (1).

– Cette réaction étant **rapide** et **totale**, on peut l'utiliser pour faire un dosage.

**Remarque 1** : On aurait pu utiliser la **règle du gamma direct** énoncée ci-dessous.

La réaction entre un acide  $A_1$  et une base  $B_2$  est **totale** si :

- sur l'échelle des pKa ci-dessus un **gamma direct** peut relier les réactifs et les produits.

- la différence des pka des deux couples est **supérieure à 3** (on a alors  $K > 1000$ ).

**Remarque 2** : On a toujours  $K = \frac{\text{K}_{\text{acide 1}}}{\text{K}_{\text{acide 2}}}$  si l'acide 1 est écrit à gauche de l'équation (1).

**Remarque 3** : Il est intéressant de noter les différences entre l'équation (1) ci-dessus et l'équation relative au dosage d'un acide fort par une base forte ([voir la leçon 4](#)).

### 3 Equivalence.

- L'équation de la réaction de dosage (1)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$  montre, qu'à l'équivalence, la quantité de matière d'ions  $\text{OH}^-$  ajoutés est égale à la quantité de matière d'acide initial. On écrit :

$$N_{\text{acide initial}} = N_{\text{soude ajoutée à l'équivalence E}}$$

$$C_a \times V_a = C_b \times V_{b_E} \quad (3)$$

ou encore :  $C_b = C_a \times V_a / V_{b_E}$

- A l'équivalence, d'après (1), le milieu contient surtout  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Par conséquent le pH est basique car l'ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  est une base faible :

$$\text{pH}_E > 7 \quad (4)$$

### 4 Demi-équivalence.

A la demi équivalence ( $V_{b_{\text{demi-équivalence}}} = \frac{1}{2} \times V_{b_{\text{équivalence}}}$ ) on montre que :

$$\text{pKa} = \text{pH}_{\text{demi-équivalence}} \quad (5)$$

Cette relation est vraie à condition que l'acide soit faible et que les solutions ne soient pas trop diluées.

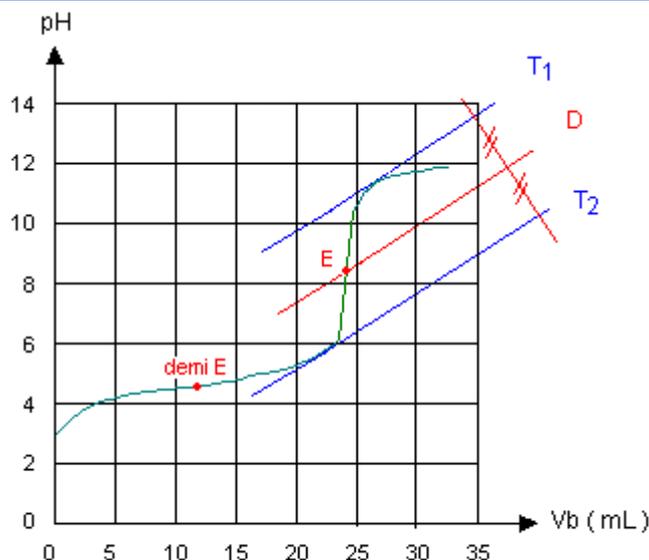
## 5-ETUDE DE LA COURBE pH = f ( Vb )

### 5.1 Description de la courbe.

Bien noter les différences avec le cas du dosage d'un **acide fort** par une **base forte**

Ici, dans le cas du dosage d'un **acide faible** par une **base forte**, la courbe présente généralement **2 points d'inflexion** :

- le **point d'équivalence E** en lequel on a  $C_a \times V_a = C_b \times V_{bE}$  (3) et  $pH_E > 7$  (4).
- le **point de demi-équivalence**, noté **demi-E**, en lequel on a  $pK_a = pH$  demi-équivalence (5)



On lit  $V_{bE} = 23,4$  mL et donc  $V_{b \text{ demi E}} = 23,4 / 2 = 11,7$  mL

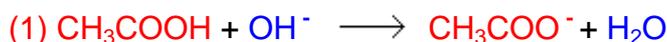
**Remarque** : On utilise la **méthode des tangentes parallèles** pour la détermination du point d'équivalence **E** :

Les droites parallèles  $T_1$  et  $T_2$  sont deux tangentes à la courbe, situées au début et à la fin du saut de pH. La **droite D** est équidistante de  $T_1$  et  $T_2$ . Le point d'équivalence **E** est le point d'intersection de la courbe et de la **droite D**.

### 5.2 Choix d'un indicateur coloré

Si, au lieu de faire un **dosage phmétrique**, on se contente de faire un **dosage colorimétrique**, alors il faut choisir un indicateur coloré dont la zone de virage englobe le pH à l'équivalence. Son changement de couleur indiquera que l'on a atteint ce point d'équivalence.

Ici, on dose un **acide faible** par une **base forte** :



Le pH à l'équivalence est donc **légèrement basique** (l'ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  formé est une base faible). En général la phénolphthaleine convient (zone de virage entre 8 et 10). Afin de ne pas perturber les mesures on n'utilise que quelques gouttes d'indicateur.

#### 4.Comparaison des graphes de titrages conductimétriques

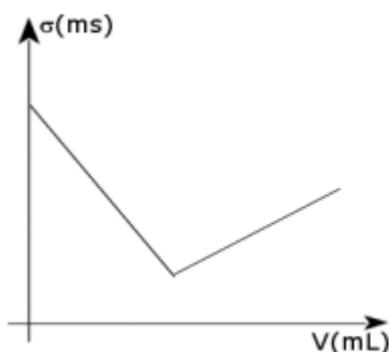
- Lors des mesures en conductimétrie, il est important d'utiliser le calibre du conductimètre le plus précis avant de verser la solution dans la burette, sinon les valeurs pourraient en être affectées.
- On peut mettre en évidence certaines allures de courbes de titrage qui présentent des différences à cause des réactifs mis en solution (I différents). Nous allons voir, pour illustrer ceci, différents exemples de dosages :

- **Dosage d'un acide fort par une base forte (HCl par NaOH).**

- Le matériel utilisé pour les quatre manipulations sera toujours le même :
  - Une burette graduée( dans notre étude 25,00ml).
  - Un bécher.
  - Une pipette de 25,00ml à deux traits.
  - Un conductimètre.
  - Une cellule conductimétrique.
- NaOH se trouve dans la burette ; HCl, de normalité connue, se trouve dans le bécher.
- Initialement, on a en solution :  $H^+ + Cl^-$ . Au cours du dosage, la réaction est :

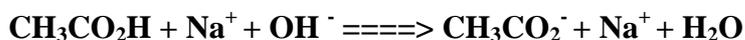


- La concentration de  $Cl^-$  reste constante ; des ions  $H^+$  ( $\lambda=34,985$ ) disparaissent, et sont remplacés par des ions  $Na^+$  ( $\lambda = 5,011$ ) ; la conductivité de la solution diminue donc.
- Après le point équivalent la soude ajoutée introduit des ions  $Na^+$  ( $\lambda = 5,011$ ) ; et  $OH^-$  ( $\lambda = 19,918$ ) ; la conductivité augmente. On a une courbe de titrage telle que :

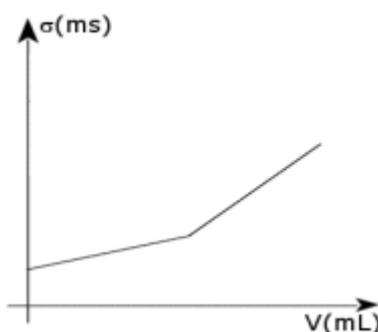


- **Dosage d'un acide faible par une base forte(  $CH_3COOH$  par NaOH)**

- Au départ la solution est peu ionisée ; on a  $CH_3COOH$ . Puis on ajoute NaOH,  $CH_3CO_2^-$  et  $Na^+$  apparaissent dans la solution : la conductivité augmente.



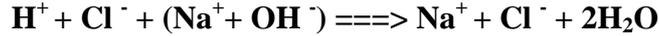
- Après l'équivalence  $CH_3CO_2^-$  est consommé ; comme  $OH^-$  a une conductivité plus forte, la conductivité augmente plus fortement.
- On a :



- **Dosage d'un mélange acide faible, acide fort par une base forte (CH<sub>3</sub>COOH+HCl par NaOH)**

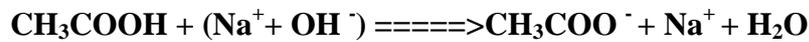
- Il y a deux acides dans le mélange, il y a donc deux équivalences.

- Pour la première équivalence c'est H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> qui réagit. On a la même réaction que pour le premier dosage :



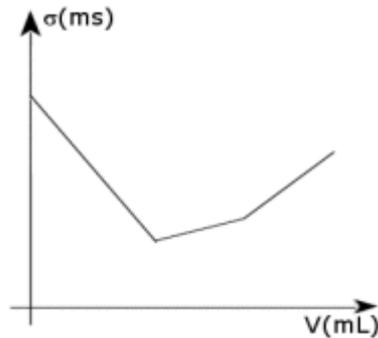
(voir précédemment : la courbe de titrage décroît puis croît de façon moins importante après l'équivalence).

- Pour la deuxième équivalence c'est CH<sub>3</sub>COOH qui réagit. On a la même réaction que pour le deuxième dosage :

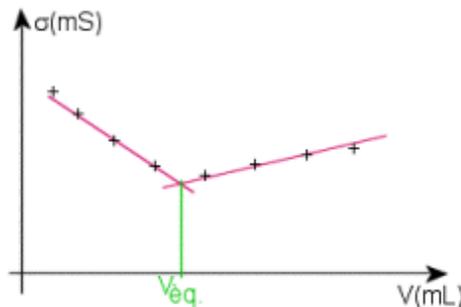


(voir précédemment : la courbe de titrage croît de façon plus importante après la deuxième équivalence).

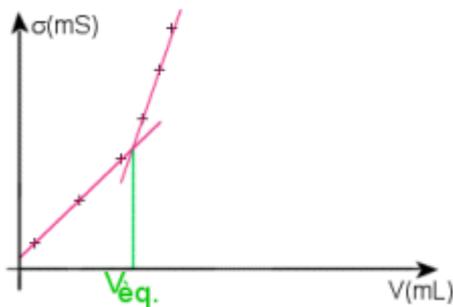
- On a :



- L'application demandée à partir des points obtenus est de trouver le(s) volume(s) équivalent(s).
- La grandeur mesurée (conductance) est une fonction linéaire des concentrations de tous les ions présents.
- Souvent, dans ce type de dosages la courbe de titrage est formées de branches, de droites qui se coupent au point équivalent. Si la réaction n'est pas quantitative, la courbe présente une partie incurvée au voisinage du point équivalent, mais, à une distance suffisante de celui-ci, elle présente des branches rectilignes ; en prolongeant ces portions de droites, on détermine la position de l'équivalence, la méthode peut donc convenir pour les titrages qui mettent en jeu des réactions non quantitatives. Pour les dosages de TP, on prendra les trois derniers points formant une ligne sur chaque branche et on les fera coïncider.
- Exemple 1 : cas d'acide fort, base forte.

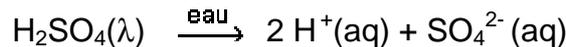


- Exemple 2 : cas d'un acide très faible par une base forte.



## 5. Chaleur de dissolution

On cherche à mesurer la force d'un acide par rapport à la chaleur dégagée par réaction avec l'eau. Pour cela on étudie d'abord la réaction de dissolution de l'acide sulfurique :



On part d'un ajout de 20mL d'eau à 24,5°C avec 1,5mL d'acide sulfurique pur (10M) à la même température dans un calorimètre. Après quelques instants on relève la température du milieu qui est de 42,5°C. On a donc un écart de température qui est proportionnel à la chaleur de dissolution Q et qui vaut dans ce cas précis :

$$\Delta T = 42,5 - 24,5 \rightarrow \Delta T = 18^\circ\text{C}.$$

C'est beaucoup.

Comparons cela à un acide faible : l'acide acétique :



On part d'un ajout de 20mL d'eau à 24,5°C avec 1,5mL d'acide acétique pur à la même température dans un calorimètre. Après quelques instants on relève la température du milieu qui est de 25,7°C. On a donc un écart de température qui est proportionnel à la chaleur de dissolution Q et qui vaut dans ce cas précis :

$$\Delta T = 25,7 - 24,5 \rightarrow \Delta T = 1,2^\circ\text{C}.$$

C'est beaucoup moins qu'avec l'acide sulfurique. Ceci s'explique que la chaleur de dissociation est directement liée à la réaction entre l'ion oxonium et l'eau qui dégage de la chaleur. Plus il y a d'ion oxonium, plus l'acide est fort, plus la variation de température sera importante et donc plus la chaleur de dissolution Q sera importante. On peut donc comparer la force d'un acide par cette méthode. Ici c'est le cas, l'acide sulfurique est un acide plus fort que l'acide acétique.

## Effet tampon : « vrai » et « faux » tampons

On définit un **tampon**, une solution à laquelle l'ajout de  $10^{-3}$  mol d'acide ne fait varier qu'au maximum le pH de 0.01.

### 1. Propriétés d'un vrai tampon

On prépare 2 béchers contenant les mélanges ci-dessous, on mesure le pH via un pH-mètre de chacune de ces solutions. On ajoute ensuite à chacun une quantité de base forte ici de la soude puis une double quantité d'acide fort ici de l'acide chlorhydrique. Enfin on relève le pH après dilution de la solution (solution diluée 10 fois). On obtient les résultats suivants :

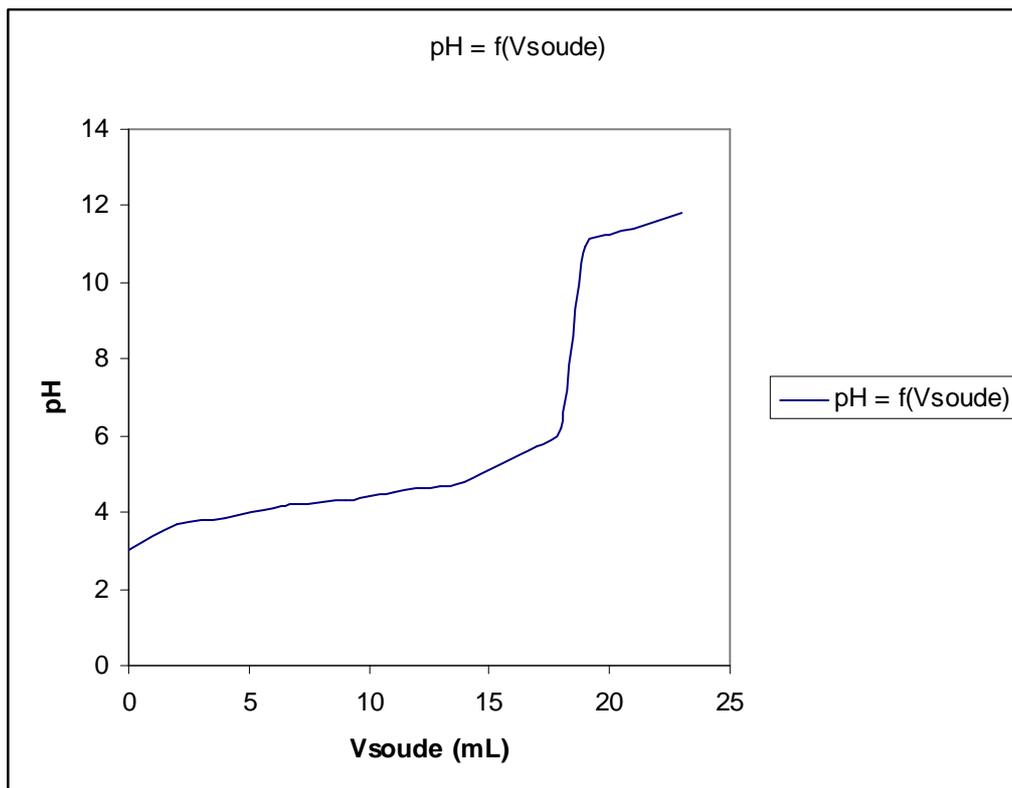
	25mL CH <sub>3</sub> COOH 0.1M 25mL CH <sub>3</sub> COONa 0.1M	25mL NH <sub>4</sub> Cl 0.1M 25mL NH <sub>3</sub> 0.1M
pH du mélange	4,7	9,2
pH après addition de 5mL de NaOH cc.	4,9	9,4
pH après addition de 10mL de HCl cc.	4,5	9,0
pH de la solution diluée 10 fois	4,7	9,2

On constate que dans ces deux béchers, l'ajout de base ou d'acide concentré et la dilution n'a pas fait beaucoup varié le pH. Une telle solution est appelée solution tampon.

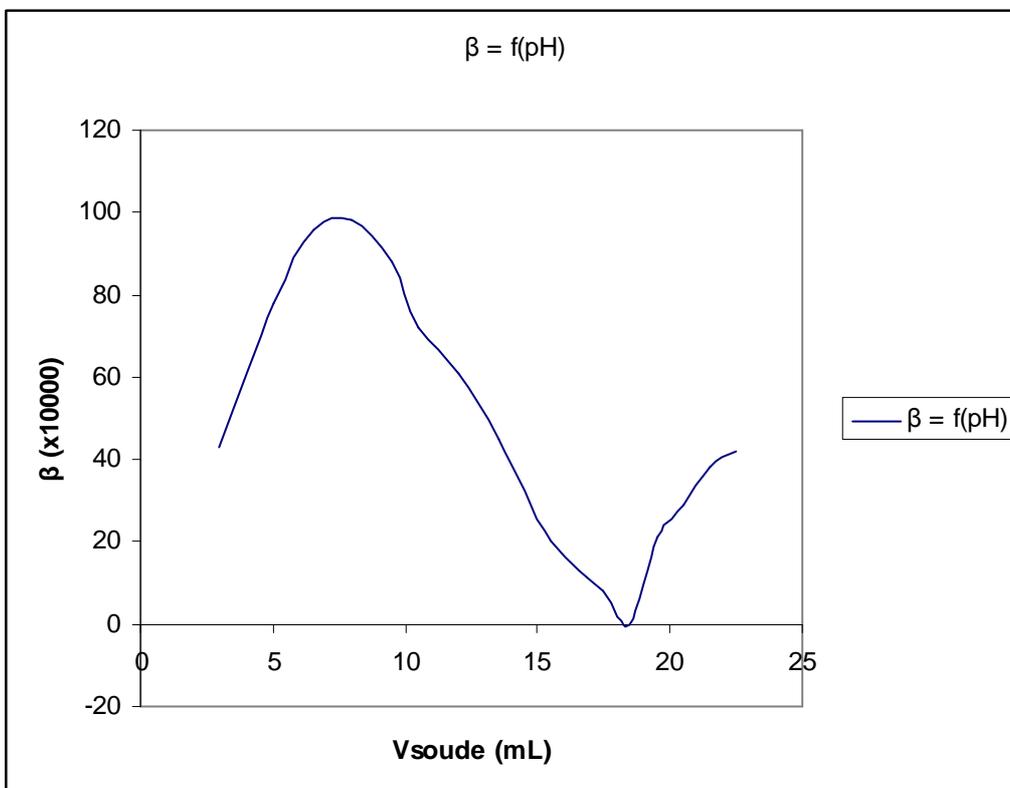
Le calcul *du pouvoir tampon β* peut être effectué tout au long d'une courbe de titrage d'un acide faible par une base forte. Les courbes obtenues lors du dosage de 20mL d'une solution d'acide acétique 0.1M (+ 80mL d'eau) par la soude 0.1M. On note :

$$\beta = \left| \frac{dC}{d\text{pH}} \right|$$

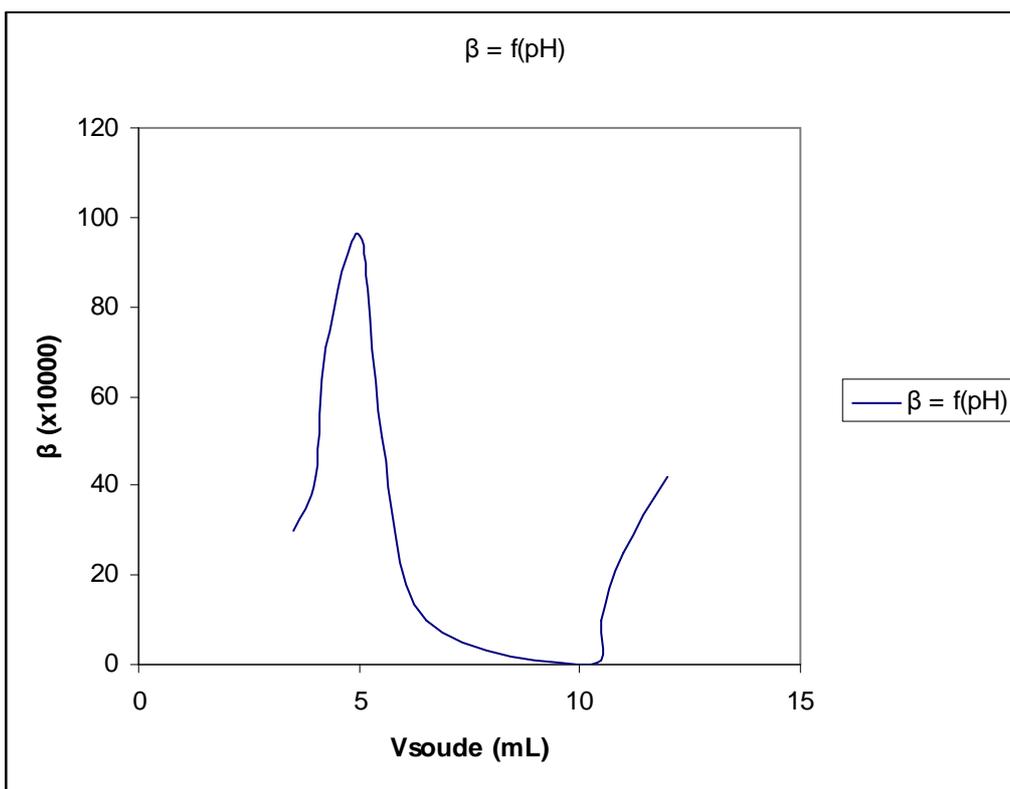
V(mL)	0	2	4	6	7	9	10	11	13	14	17	18	19	20	21	22	23
pH	3	3,68	3,87	4,11	4,21	4,32	4,41	4,52	4,68	4,77	5,71	6,21	10,95	11,23	11,42	11,59	11,8



V(mL)	3	5	6,5	8	9,5	10,5	12	13,5	15,5	17,5	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5
β (x10000)	43	78	96	98	88	72	61	45	20	8	0	21	29	38	42



pH	3,5	4	4,25	5	5,5	6,5	10,25	10,5	11	12
$\beta$ (x10000)	30	42	71	96	51	10	0	10	25	42



Par ce tracé de courbe on remarque que *le pouvoir tampon est le plus fort à  $\text{pH} = \text{pKa}$*  de l'acide acétique (= 4.75), et on en découle également qu'à  $\text{pH}=10$  son pouvoir est nul.

## 2. Propriétés d'un faux tampon

Un faux tampon ou encore appelé pseudo tampon :

- une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas ou peu lors d'un ajout d'un acide ou d'une base, ou lors d'une dilution

- un pseudo tampon est une solution tampon soit pour la dilution, soit pour l'ajout d'un acide ou d'une base (ampholyte, ou mélange acide fort/base forte)

- pouvoir tampon : plus la variation de pH est faible lors de l'ajout d'un acide ou d'une base forte, plus la solution a un fort pouvoir tampon  $\beta$ . Il est défini par  $\beta = \frac{dC_{OH^-}}{dpH} = -\frac{dC_{H_3O^+}}{dpH} > 0$

Un acide fort comme HCl est un pseudo-tampon puisqu'il résiste à l'ajout d'acide et de base mais pas à la dilution.

## Réactivité : propriétés oxydo-réductrices

### 1. Réaction sur le zinc

On fait réagir un même volume d'acide acétique et d'acide chlorhydrique de même concentration (5M) sur une même quantité de zinc en grenaille ou en poudre, la réaction est la suivante :



On caractérise le dihydrogène formé par le test de détonation.

On remarque qu'avec l'acide acétique, la réaction est plus lente, c'est normal car l'acide est plus faible donc la dissociation moins grande donc moins de réactif. On peut catalyser tout de même cette réaction par chauffage. La réaction avec l'acide fort est vive. Le zinc pur se recouvre d'une couche protectrice de dihydrogène qui ralentit l'attaque au bout de quelques instants. C'est pour cela qu'il est conseillé de ne pas démonter le montage s'il ne se passe plus rien !!!

### 2. Réaction sur l'aluminium

On fait réagir un même volume de soude et d'ammoniaque de même concentration (5M) sur une même quantité d'aluminium en grenaille ou en poudre, la réaction est la suivante :



On caractérise le dihydrogène formé par le test de détonation.

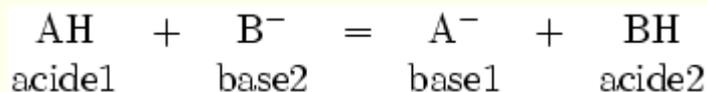
On remarque qu'avec l'ammoniaque, la réaction est plus lente, c'est normal car la base est plus faible donc la dissociation moins grande donc moins de réactif. On peut catalyser tout de même cette réaction par chauffage. La réaction avec la base forte est vive.

## Expériences illustrant les propriétés acido-basiques de solutions aqueuses contenant par exemple un polyacide, une polybase, un mélange d'acides ou un mélange de bases.

### Introduction

**L'acidité** fut d'abord définie par Svante August Arrhenius à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle: un acide est un composé chimique pouvant libérer des protons  $H^+$  en solution aqueuse et une base un composé chimique pouvant libérer des ions hydroxydes  $OH^-$  en solution aqueuse. Mais cette définition n'était pas assez générale et n'expliquait pas la basicité de certains composés chimiques ne libérant pas de  $OH^-$  en solution aqueuse.

La seconde définition, la Théorie de Bronsted-Lowry (1923) nous dit qu'un acide libère un ou des protons et une base capte un ou des protons:



Par la définition de Joannes Bronsted et Thomas Lowry, un **acide** est un composé chimique qui tend à donner un proton à une entité complémentaire, la base. Les réactions qui vont avoir lieu entre un acide et une base sont nommées : **réactions acido-basique**, ou **réactions acide-base**. Un tel acide est appelé acide de **Bronsted**.

Ainsi, dans l'eau un couple acide/base réagit avec un autre couple en s'échangeant des ions, ici les couples acido-basiques sont  $AH/A^-$  ET  $BH/B^-$ .

Mais la définition de Lewis (1923) est de loin la plus large : un acide de Lewis est accepteur de doublets, ayant donc une orbitale vide, et une base de Lewis est un donneur de doublet, ayant un doublet libre. Par la définition de Lewis, un acide est un composé chimique qui peut, au cours d'une réaction, accepter une paire d'électrons (un doublet). C'est donc un composé chimique électrophile, qui possède une lacune électronique dans sa structure.

On peut aisément reconnaître un acide grâce à des tests de pH (potentiel hydrogène). Une solution acide a un pH inférieur à 7, à 25°C. Plus le pH est bas, plus l'acidité est forte. Pour mesurer le pH, on peut effectuer différents tests... (papiers pH, indicateurs colorés, utilisation d'un pH-mètre...)

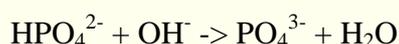
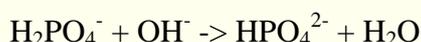
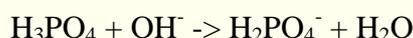
**Pour la basicité**, on distingue principalement deux définitions données en 1923 : la définition de Brönsted et Lowry, et la définition de Lewis.

Par la définition de Joannes Bronsted et Thomas Lowry, une **base** est un composé chimique qui tend à capturer un proton d'une entité complémentaire, l'acide. Les réactions qui vont avoir lieu entre un acide et une base sont nommées : **réaction acido-basique**, ou **réactions acide-base**. Une telle base est appelée base de **Brönsted**.

Par la définition de Lewis, une base est une espèce qui peut, au cours d'une réaction, partager une paire d'électrons (un doublet). C'est donc une espèce nucléophile, qui possède un doublet électronique non liant dans sa structure.

**Un polyacide** est un composé chimique qui a la possibilité de libérer plusieurs ions  $H^+$ . Cette libération de protons se fait de manière successive. A chaque libération de protons correspond un unique couple acide/base et son  $pK_a$  associé.

Exemple de réaction :



## Exemples de polyacides

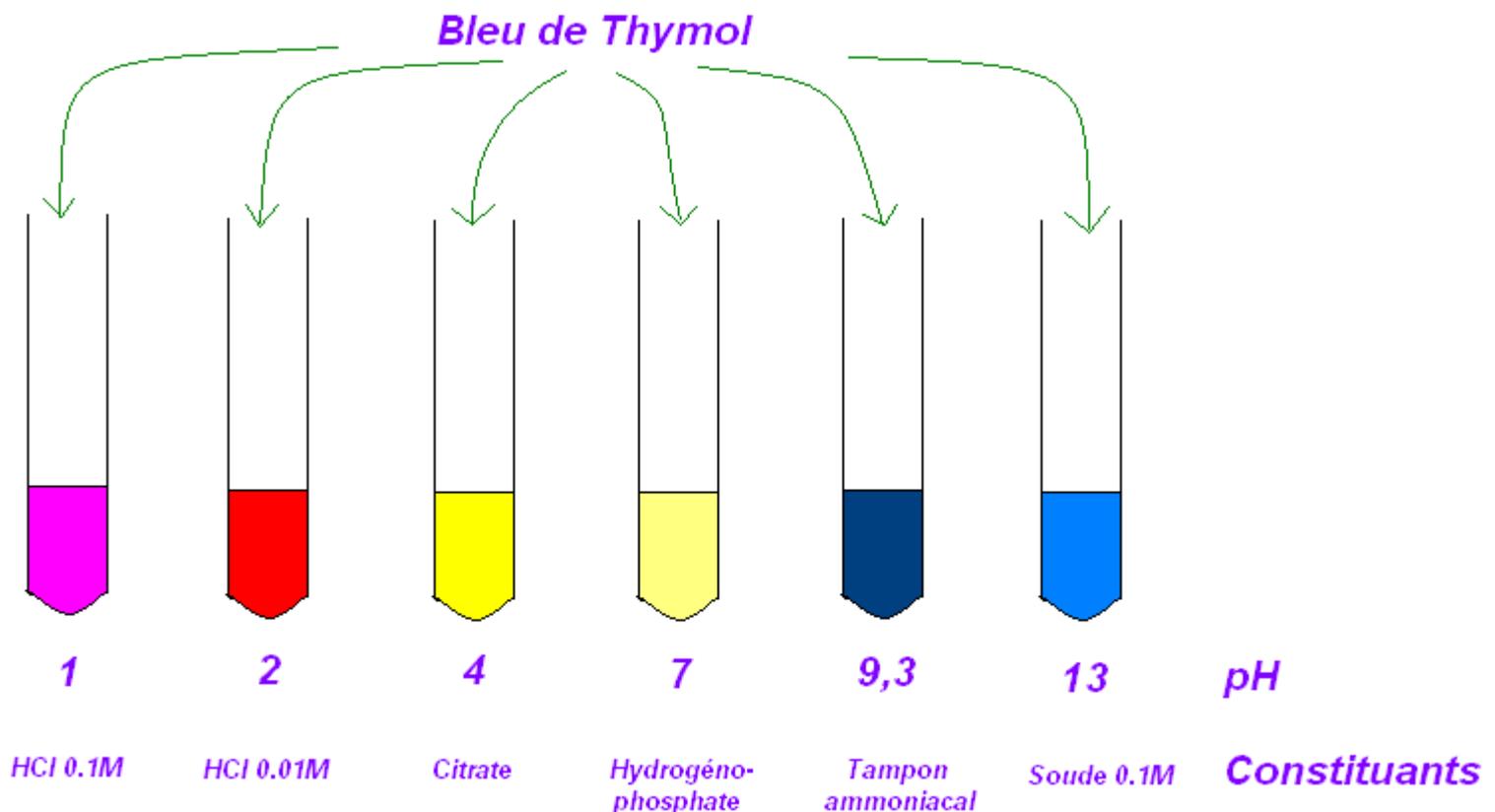
- Diacides :
  - Acide sulfurique :  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - Ion oxonium :  $\text{H}_3\text{O}^+$
- Triacides :
  - Acide phosphorique :  $\text{H}_3\text{PO}_4$
  - Acide citrique :  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Une polybase est un composé chimique qui a la possibilité de capter plusieurs ions  $\text{H}^+$ .

## Caractérisation et propriétés des polyacides

### 1. Tests qualitatifs sur un diacide le bleu de thymol

Le BT ou Bleu de Thymol est un indicateur coloré acide. Par sa polyacidité on peut mettre en évidence ses différentes couleurs en fonction du pH d'étude. Ainsi on peut donc déterminer les pKa de celui-ci dès les premiers changements de couleurs. On choisit donc une gamme de pH étalon dans lesquels on verse quelques gouttes de BT dans les tubes à essais. On obtient les résultats suivants :

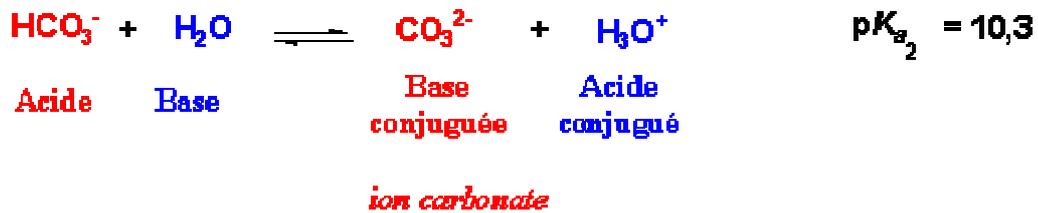
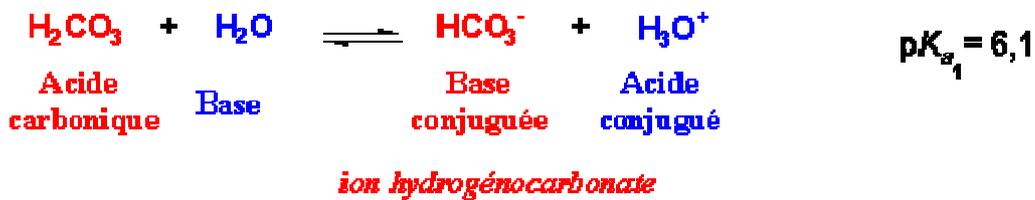


On trouve d'après cette expérience que le premier pKa est aux alentours de **2** (en théorie il vaut **1,9**) et que le deuxième se situe aux alentours de **9,3** (en théorie il vaut **9,2**).

### 2. Dosage pH-métrique de $\text{H}_2\text{CO}_3$ par la soude

L'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ou noté également  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  est un diacide :

Les deux acidités sont faibles :



On peut également traité le cas du mélange acide sulfureux / acide carbonique dans le vin :

Le texte ci-dessous est un extrait d'un traité d'oenologie :

L'acidité renforce et soutient les arômes en apportant au vin du corps et de la fraîcheur tout en aidant à son vieillissement. L'acide tartrique donne une impression de mordant ;c'est le plus fort des acides organiques présents dans le vin.

Excès d'acidité : vin trop nerveux ,souvent maigre.

Carence d'acidité :vin mou.

D'après la réglementation européenne, l'acidité se mesure en équivalent d'acide tartrique .L'acidité totale est la somme des acidités dosables lorsqu'on amène le pH du vin à 7,0 par addition de soude. Un vin de table équilibré ne doit pas avoir une acidité totale inférieure à 4,5 g d'acide tartrique par litre ;elle est rarement supérieure à 12,2 g par litre ".

Parmi les acides faibles que peut contenir le vin, on trouve aussi :

acide sulfureux : ;SO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O / HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> pKa=1,9 ; HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> /SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pka=7,2

acide carbonique :CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O / HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pKa=6,4 ; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pKa =10,3

## I - Étude préliminaire

1.Donner en fonction du pH, le domaine de prédominance des espèces relatives à l'acide carbonique puis à l'acide sulfureux.

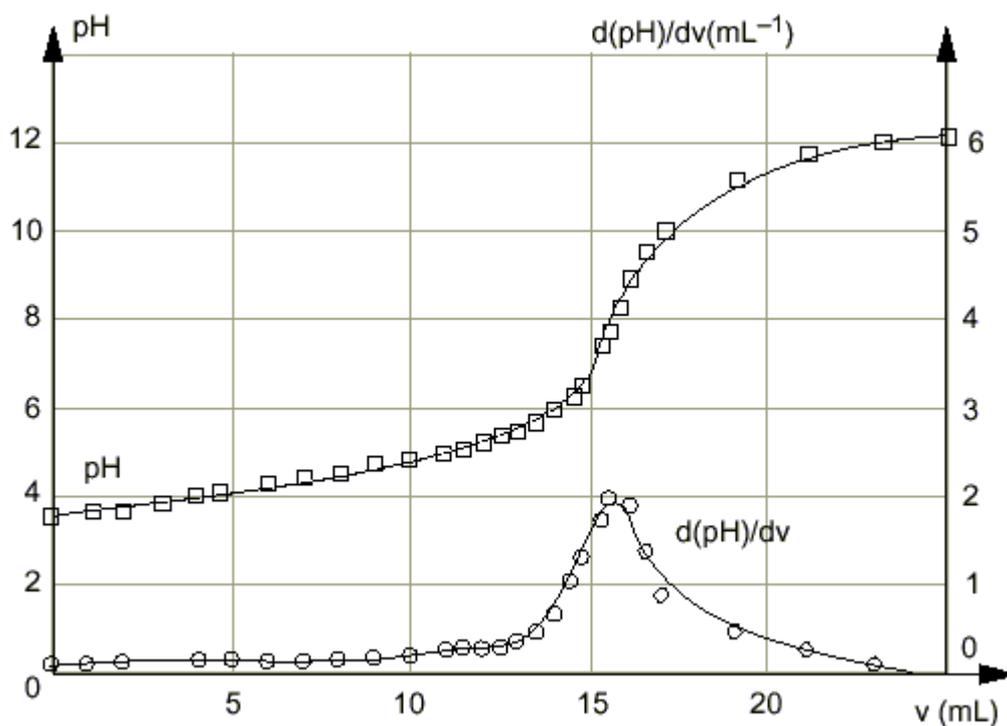
2.Pour le vin étudié, on mesure un pH de 3,5. En déduire, pour les couples précédents, les espèces chimiques prédominantes dans ce vin.

3.La norme législative s'appliquant à la mesure de l'acidité totale d'un vin ne tient pas compte de l'acide carbonique éventuellement présent. Quelle opération préliminaire doit-on effectuer (méthode au choix) pour déterminer l'acidité d'un vin selon la norme ?

## II - Dosage

On dose 20,0 mL de vin ainsi traité à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) fraîchement préparée, de concentration molaire 0,1 mol /L. Un dispositif approprié permet :

- d'enregistrer les valeurs du pH pour chaque volume  $v$  de soude versé,
- de tracer la courbe représentative ,
- de calculer la dérivée du pH par rapport à  $v$  et de tracer sur le même graphique la courbe correspondante.



1. À  $\text{pH}=7$  le point d'équivalence est-il atteint ? Justifier la réponse indépendamment des résultats expérimentaux.

2. À l'aide des résultats fournis ci-avant, déterminer le volume de soude nécessaire pour amener le pH du vin à 7,0. Quelle est la quantité (en moles) d'ions  $\text{HO}^-$  correspondante ?

### III - Détermination de l'activité totale en équivalent d'acide tartrique selon la réglementation européenne

1. L'acide tartrique est un diacide noté  $\text{H}_2\text{A}$ , de masse molaire 150g/mol. Écrire l'équation bilan de la réaction, supposée totale, entre l'acide tartrique et les ions hydroxyde, sachant que l'on obtient des ions tartrate  $\text{A}^{2-}$ .

2. En déduire la quantité d'acide tartrique (en moles) qui réagirait avec la quantité d'ions déterminée en II - 2.

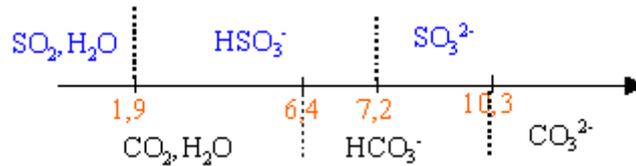
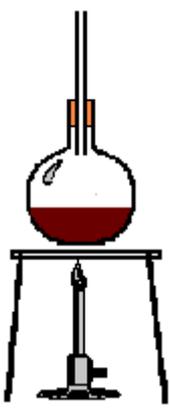
3. Si les 20,0 mL de vin ne contenaient que de l'acide tartrique, quelle en serait sa concentration molaire ? En déduire quelle en serait sa concentration massique.

4. Compte tenu de la réglementation européenne donnée dans le texte, exprimer un avis sur le vin étudié.

### IV - Vieillessement du vin

Les réactions d'estérification se poursuivent lentement au fur et à mesure du vieillissement du vin. Que peut-on en conclure sur son évolution en acidité ?

corrigé



A pH = 3,5 les espèces  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  prédominent.

Un chauffage à reflux durant 15 minutes permet d'éliminer le gaz carbonique dissout.

Lors du dosage d'un acide faible (ici l'acide sulfureux) par une base forte

(ici la soude) le pH à l'équivalence est supérieur à 7.

Donc pour pH=7 on n'a pas encore atteint l'équivalence.

Le graphique permet de déterminer le volume de soude :

à pH=7,  $V_b = 15 \text{ mL}$

Quantité d'ion hydroxyde ajouté à pH=7 :  $0,015 \times 0,1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .



$1,5 / 2 = 0,75 \text{ mmol}$  d'acide tartrique réagissent avec  $1,5 \text{ mmol}$  d'ion hydroxyde.

$0,75 \text{ mmol}$  d'acide tartrique dans  $20 \text{ mL}$  de vin

$0,75 / 20 = 0,0375 \text{ mol / L}$  d'acide tartrique

$0,0375 \times 150 = 5,62 \text{ g / L}$

cette valeur est comprise entre  $4,5 \text{ g/L}$  et  $12,2 \text{ g/L}$

Ce vin de table est équilibré.

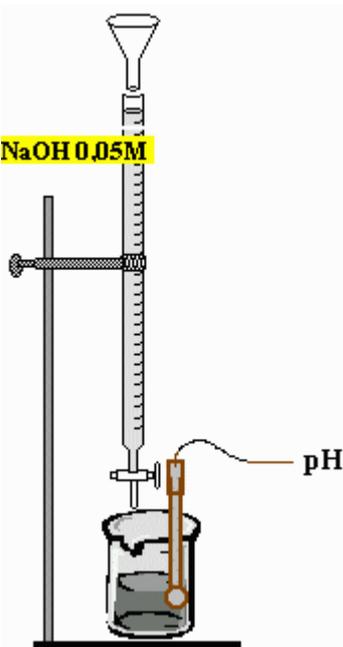
L'ester se forme au détriment de l'acide en vieillissant : l'acidité du vin diminue peu à

peu et au cours des années le vin deviendra « mou ».

## 2. Dosage pH-métrique de $\text{H}_3\text{PO}_4$ dans le coca-cola par la soude

L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  possède trois hydrogènes acides (Il s'agit d'un polyacide). Ceux-ci vont être successivement neutralisés par une base forte  $\text{NaOH}$ . On repère le point équivalent à partir du graphique de l'évolution du pH mesuré au pH-mètre en fonction de l'ajout de la base. La neutralisation va se faire en trois étapes successives (équations) qui ne seront pas toutes aussi aisément discernables (cf. graphique).

Notons également que la boisson contient un autre acide (l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) utilisé pour la gazéification. Celui-ci doit préalablement être éliminé pour ne pas interférer avec les mesures. C'est le rôle du chauffage à reflux.



- Préparer une solution de NaOH 0,05M
- Débarrasser le cola de l'acide carbonique :
  - on transvase le contenu de la boîte de cola dans un ballon. On agite vigoureusement.
  - on munit le ballon d'un bouchon surmonté d'un tube en verre de  $\pm 50\text{cm}$  (voir schéma) ou, mieux, d'un réfrigérant posé verticalement. On chauffe pendant environ 30 minutes.
  - on laisse refroidir en bouchant le ballon.
- On prélève à la pipette 50ml de la boisson. On transvase dans un petit bécher.
- On titre cette solution par pH-métrie à l'aide de la solution de NaOH 0,05M. Pour cela on relève le pH tous les 0,5ml (ou moins car au voisinage des équivalences, il est recommandé d'avoir un maximum de précision).
- On trace la courbe  $\text{pH}=\text{fct}(V\text{NaOH})$ . On repère le/les sauts de pH (correspondants aux équivalences). Calculez et comparez les volumes de NaOH nécessaires pour avoir atteint les différentes équivalences.
- On calcule les concentrations molaire et massique de l'acide phosphorique. Comparons les différentes boissons analysées à la valeur maximum d'acide phosphorique fixée par la loi (0,6g/l).

### Equations :

- $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

### Les constantes d'acidité :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 10^{-2,1}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{-7,2}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{-11,9}$$

### Exemple de courbe de neutralisation :

## Dosage de l'acide phosphorique dans une boisson au cola



### Calcul type :

Le premier saut de pH se situant à environ  $V_{\text{NaOH}} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ l}$ ,

on a  $C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot V_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

donc  $0,05 \cdot 5,3 \cdot 10^{-3} = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 50 \cdot 10^{-3}$

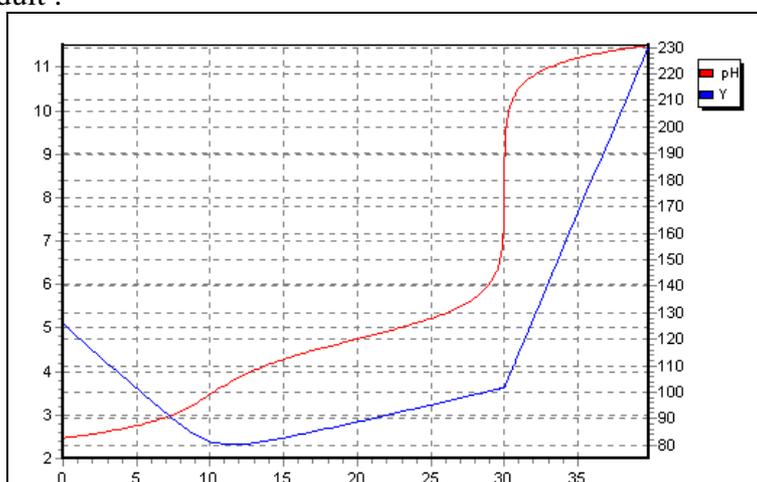
$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,05 \cdot 5,3 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,0053 \text{ M}$$

masse de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans 1l de boisson =  $0,0053 \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,52 \text{ g/l}$

### Mélanges

#### 1. Dosage d'un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique par pH-métrie et conductimétrie

On dose un tel mélange de 50mL solution de soude 0.1M. Par pH-métrie on distingue très mal les équivalences le 1<sup>er</sup> vers 12mL et le second vers 30mL mais on ne sait pas à qui attribuer les équivalences. Par conductimétrie on relève les mêmes équivalences mais on remarque que comme la conductivité molaire de l'ion chlorure est supérieure à celle de l'ion acétate on en déduit :



A la 1<sup>ère</sup> équivalence  $V_{\text{éq1}} = 12\text{mL}$  on dose l'acide acétique :

$$C_{\text{ACOH}} = [\text{OH}^-] \cdot V_{\text{éq1}} / V_{\text{sol}}$$

AN  $C_{\text{ACOH}} = 0.1 * 12 / 50$

$$C_{\text{ACOH}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

A la 2<sup>nde</sup> équivalence  $V_{\text{éq2}} = 30\text{mL}$  on dose l'acide chlorhydrique :

$$C_{\text{HCl}} = [\text{OH}^-] \cdot (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}}) / V_{\text{sol}}$$

AN  $C_{\text{HCl}} = 0.1 * (30 - 12) / 50$

$$C_{\text{HCl}} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

## 2. Dosage de la soude carbonatée par volumétrie

Une solution de soude de concentration initiale  $c_1$ , laissée à l'air libre, dissout le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Soit  $c_2$  la concentration de  $\text{CO}_2$  dissout par litre de solution. On dose un volume  $v_b = 10\text{ mL}$  de la solution de soude carbonatée par  $V\text{ mL}$  d'acide chlorhydrique ( $c_a = 0,1\text{ mol/L}$ ) en présence de phénolphthaléine. L'indicateur change de couleur pour  $V_1 = 16\text{ mL}$ . On ajoute un peu d'hélianthine et le dosage se poursuit : un deuxième virage est observé pour  $V_2 = 20\text{ mL}$

couples acide base  $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$   $pK_{a1} = 6,3$  ;  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  :  $pK_{a2} = 10,3$  ;

zone de virage : hélianthine [3,1 ; 4,4] ; phénolphthaléine [8 ; 9,9]

1. Quelles sont les espèces majoritaires avant le début du dosage ?  
- Exprimer leurs concentrations en fonction de  $c_1$  et  $c_2$ .
2. Ecrire les équations de dosage lors des deux étapes.
3. Déterminer  $c_1$  et  $c_2$ .
4. Pour quelle valeur du volume  $V$  le pH vaut-il 10,3 ?

corrigé

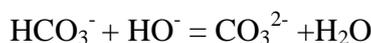
La dissolution du gaz carbonique de l'air est suivie de la réaction :



$$\text{avec } K = [\text{HCO}_3^-] / ([\text{CO}_2(\text{aq})][\text{HO}^-]) = [\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{CO}_2(\text{aq})][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]) = 10^{-6,3} / 10^{-14} = 10^{7,7}.$$

cette réaction est totale.

La réaction suivante se produit alors :



$$\text{avec } K = [\text{CO}_3^{2-}] / ([\text{HCO}_3^-][\text{HO}^-]) = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{HCO}_3^-][\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]) = 10^{-10,3} / 10^{-14} = 10^{3,7}.$$

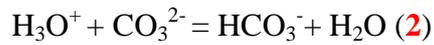
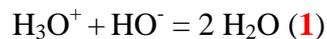
cette réaction est totale, sauf si la solution de soude a dissout une quantité importante de  $\text{CO}_2$  soit ( $c_2 < c_1$ )

Or la différence entre  $V_2$  et  $V_1$  est faible donc  $c_2 < c_1$ )

espèces présentes initialement en solution :

$$\text{Na}^+ \text{ (ion spectateur) tel que } [\text{Na}^+] = c_1 ; [\text{CO}_3^{2-}] = c_2 ; [\text{HO}^-] = c_1 - c_2 ;$$

lorsque  $V = V_1\text{ mL}$  d'acide ajouté, le pH est compris entre 8 et 9,9, un peu inférieur à  $pK_{a2}$  : les ion hydroxyde et carbonate ont réagi avec l'ion oxonium suivant :



$$\text{à l'équivalence : } c_a V_1 = (c_1 + c_2) v_b.$$

En poursuivant le dosage ( en présence d'hélianthine) on dose l'ion hydrogénocarbonate.



$$\text{à l'équivalence : } c_a (V_2 - V_1) = c_2 v_b.$$

$$c_2 = \underline{0,04 \text{ mol/L}} \text{ et } c_1 = \underline{0,12 \text{ mol/L}}.$$

Si  $\text{pH} = 10,3 = \text{pK}_{a2}$  alors  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$  ; tous les ions  $\text{HO}^-$  sont dosés ; la moitié des ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  sont dosés :

$$\text{Qté d'acide versé : } c_a V = (c_1 + \frac{1}{2} c_2) v_b \text{ soit } V = (0,12 + 0,02) * 10 / 0,1 = \underline{14 \text{ mL}}.$$

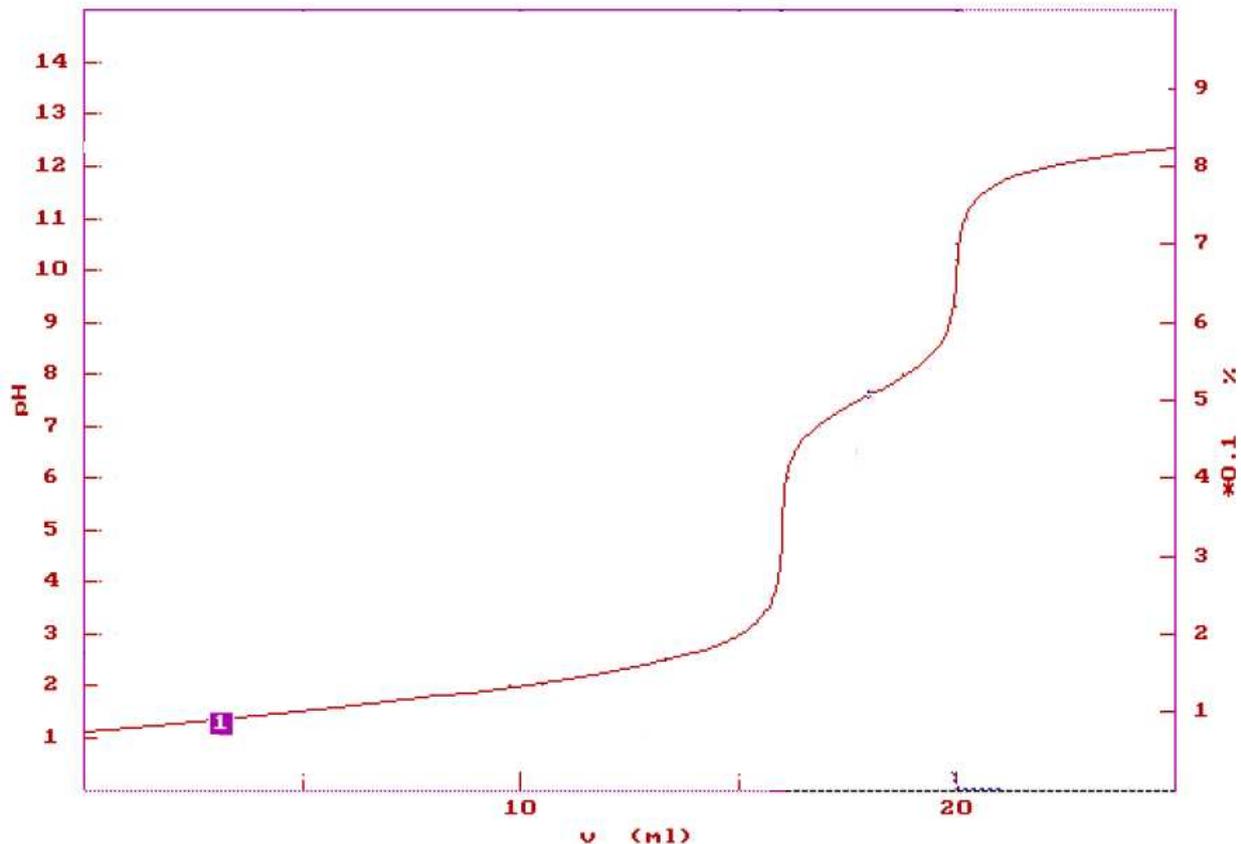
### 3. Dosage d'un mélange d'acide sulfurique et sulfureux

On réalise le titrage d'un mélange d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C_1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et d'acide sulfureux  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $C_2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) :

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$   $\text{pK}_a = 2.0$
- $\text{H}_2\text{SO}_3$  :  $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$   $\text{pK}_1 = 1.8$        $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$   $\text{pK}_2 = 7.6$

par une solution de soude  $\text{NaOH}$   $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le titrage simulé est joint ainsi que les pourcentages des espèces  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ .



## Dosage d'un aminoacide : la glycine

Les équilibres acido-basiques de la glycine qui est un acide aminé amphotère zwitterionique s'écrivent :



avec

$$K_{a1} = \frac{[\text{AH}^+] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_2^+]}$$

pKa1 = 2,40

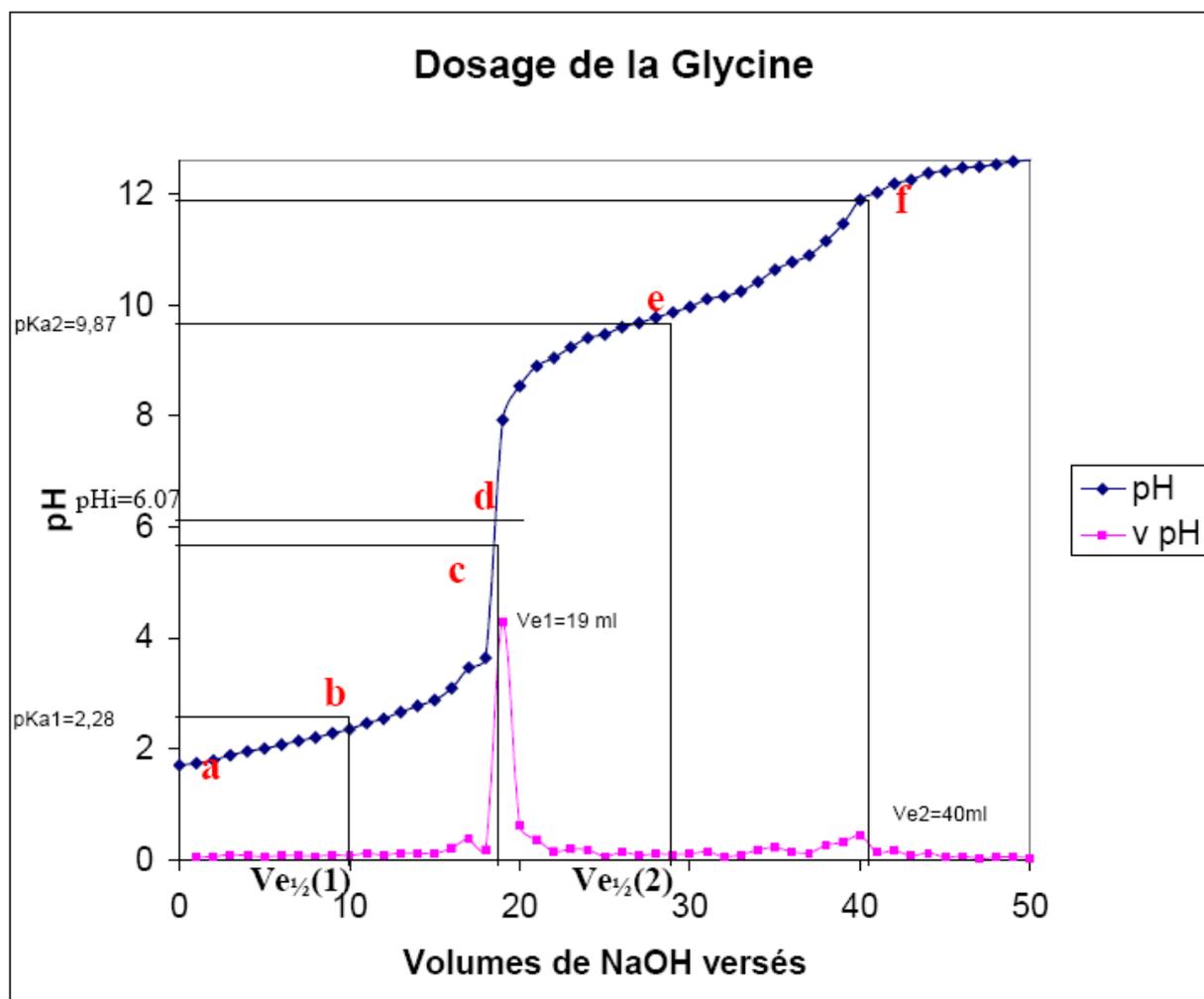
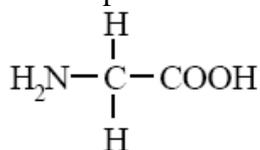


avec

$$K_{a2} = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}^+]}$$

pKa2 = 9,60

On cherche donc à doser une solution de glycine 0.1M par de la soude :



On distingue 2 segments particuliers, correspondant à la libération d'un proton.

Chaque étape ressemble dans sa forme à la courbe de titration d'un acide monoprotique comme l'acide acétique.

### 1ère étape :

- Au début (a):

$^+\text{NH}_3\text{-CHR-COOH}$  est l'espèce prédominante (forme totalement protonée)

- Au point médian de la 1<sup>ère</sup> titration (b):

Au point médian, le COOH perd son proton et on a des concentrations équimolaires de  $^+\text{NH}_3\text{-CHR-COOH}$  et de  $^+\text{NH}_3\text{-CHR-COO}^-$

En ce point le pH est égal au pKa du COOH de l'alanine, on se situe à la première  $\frac{1}{2}$  équivalence.

- Au point d'équivalence (c) :

Ce point est déterminé par la méthode des tangentes, il permet de déterminer le volume à la première équivalence  $V_{e(1)}$ . A partir de ce volume, on détermine le point précédent en déterminant le volume de la  $\frac{1}{2}$  équivalence définit comme étant  $V_{e_{1/2}(1)}=V_{e(1)}/2$

- Au point (pH = 6,02) (d) :

COOH est totalement titré, l'ion dipolaire ou zwitterion est prédominant

### 2ème étape :

- Au point médian de la 2<sup>ème</sup> titration (e) :

Au point médian obtenu, on a des concentrations équimolaires de  $^+\text{NH}_3\text{-CHR-COO}^-$  et de  $\text{NH}_2\text{-CHR-COO}^-$

En ce point le pH est égal au pKa du  $\text{NH}_3^+$  de l'alanine, on se situe à la deuxième  $\frac{1}{2}$  équivalence.

- Au point d'équivalence (f) :

Ce point est déterminé par la méthode des tangentes, il permet de déterminer le volume à la deuxième équivalence  $V_{e(2)}$ . A partir de ce volume, on détermine le point précédent en déterminant le volume de la  $\frac{1}{2}$  équivalence définit comme étant  $V_{e_{1/2}(2)}=[V_{e(2)}-V_{e(1)}]/2$

1. Autres propriétés

Indiscernabilité de différentes acidités :

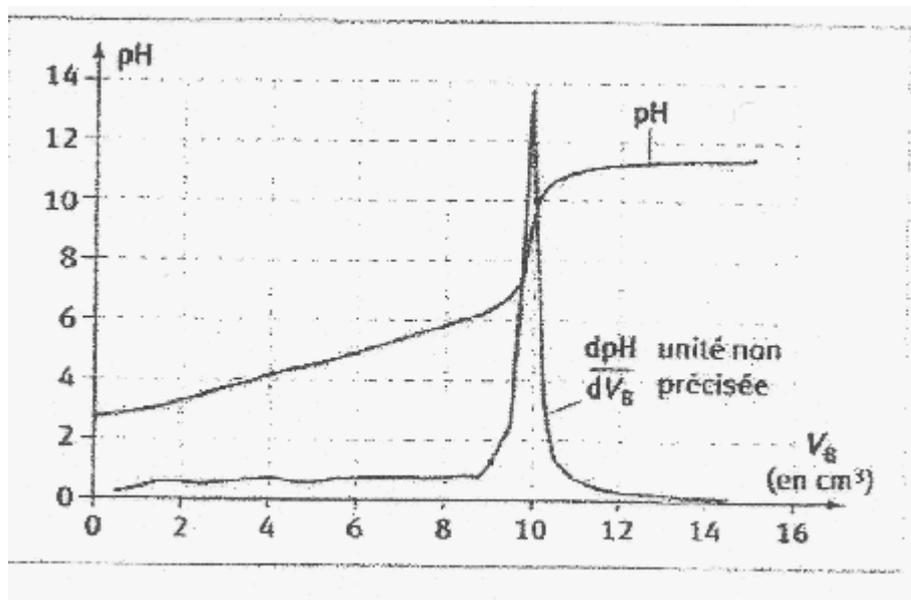
Il existe des cas où les différentes acidités ne peuvent s'observer par pH-métrie : c'est le cas de l'acide citrique (antioxydant) dans la limonade préalablement dégazée ou dans le jus de citron:

Pour réaliser le dosage d'acide citrique dans un jus de citron on étudie deux solutions:

- Une solution témoin S de concentration égale à 1 g/L en acide citrique
- Une solution diluée 10 fois de jus de citron S', obtenue à partir de 10 mL de jus de citron.

On utilise ces deux solutions pour doser 15 mL de solution basique d'hydroxyde de sodium que l'on place, pour chaque dosage, dans un bécher avec de la phénolphtaléine. Il faut verser  $V_S = 14$  mL pour la solution S pour doser la solution basique et  $V_{S'} = 21$  mL de la solution S'.

1. Donner la définition du dosage.
2. Expliquer comment est repérée l'équivalence.
3. Exploitation du dosage :
  - Rappeler le volume d'hydroxyde de sodium versé dans les béchers des deux dosages. Que peut-on dire sur les masses d'acide citrique contenues dans les volumes  $V_S$  et  $V_{S'}$  ?
  - Rappeler la masse d'acide citrique contenue dans 1 L de solution.
  - Quelle est la masse d'acide citrique contenue dans  $V_S$  ?
  - En déduire la masse d'acide citrique contenue dans  $V_{S'}$ .
  - Calculer la masse d'acide contenue dans 1 L de jus de citron dilué.
  - En déduire la masse d'acide contenue dans 10 mL d'un jus de citron.
4. Dans l'eau l'acide citrique noté  $H_3A$ , peut être considéré comme un triacide dont les  $pK_a$  sont les suivants :  $pK_{a1} = 3,1$ ,  $pK_{a2} = 4,8$  et  $pK_{a3} = 6,4$ . On suit le dosage par pH-métrie.



- Faire le schéma annoté correspondant au dosage.
- La courbe ne présente qu'un seul saut de pH correspondant à la fin du titrage des tris acidités. En déduire l'équation globale de la réaction de dosage.
- Justifier le choix de la phénolphtaléine comme indicateur coloré. (zone de virage [8,2 ; 10])

corrigé

but d'un dosage : déterminer la concentration inconnue d'une solution en utilisant une transformation chimique (acide base ou redox) et le changement de couleur d'un indicateur coloré.

L'équivalence acido-basique est repérée par le changement de couleur de la phénolphtaléine

volume d'hydroxyde de sodium : 15 mL

A l'équivalence, les quantité de matière des réactifs sont en quantité stœchiométriques

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{acide solution S}) = n(\text{acide solution S'})$$

Quantité de matière acide (mol) = volume acide (L) \* concentration (mol/L)

$$C_{S'} V_{S'} = C_S V_S \text{ or } V_{S'} > V_S \text{ donc } C_{S'} < C_S$$

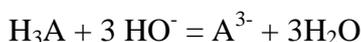
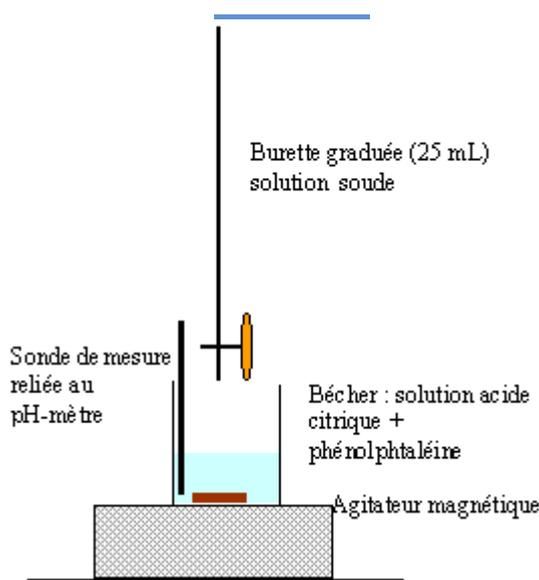
1 g/L en acide citrique dans S donc moins de 1g/L d'acide citrique dans S'.

$$\text{masse d'acide dans } V_S = 14 \text{ mL} : 1 * 14 / 1000 = 0,014 \text{ g.}$$

$$\text{masse d'acide citrique contenue dans S'} : C_{S'} * 21 = 1 * 14 ; C_{S'} = 14 / 21 = 0,67 \text{ g/L}$$

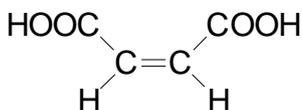
Le jus de citron est 10 fois plus concentré soit 6,7 g/L

ou  $6,7 \cdot 10^{-2}$  g d'acide citrique dans 10 mL de jus de citron.



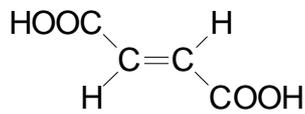
La zone de virage de l'indicateur coloré doit contenir le pH du point équivalent ( 8,5 dans ce cas) : la phénolphtaléine convient ainsi que le rouge de crésol dont la zone de virage est [7,2 ; 8,8] .

### Influence de la géométrie :

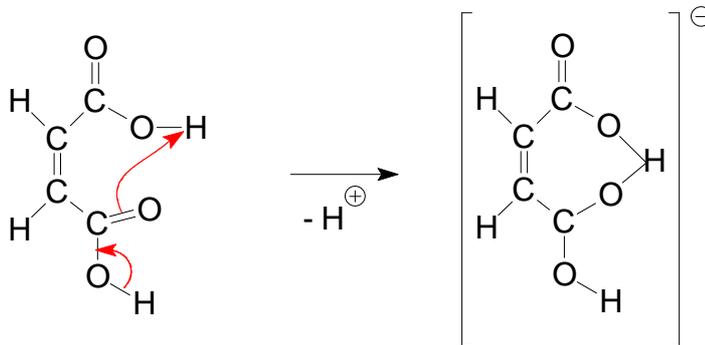


L'acide maléique de formule suivante :  
(trans-) de formule suivante :

est un diacide isomère de l'acide fumarique



D'après les dosages suivant on remarque que l'acide maléique (pKa1= 1.9) a sa première acidité plus forte que l'acide fumarique (pKa1= 3) car il y a possibilité de liaisons hydrogènes stabilisantes dans le cas de l'anion maléique ce qui n'est pas le cas de l'ion fumarique :



Cette première acidité peut être mis en évidence en mesurant le pH de 10mL de 2 acides de concentrations  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> :

On note  $\text{pH}_M = 2,3$  et  $\text{pH}_F = 2,6$

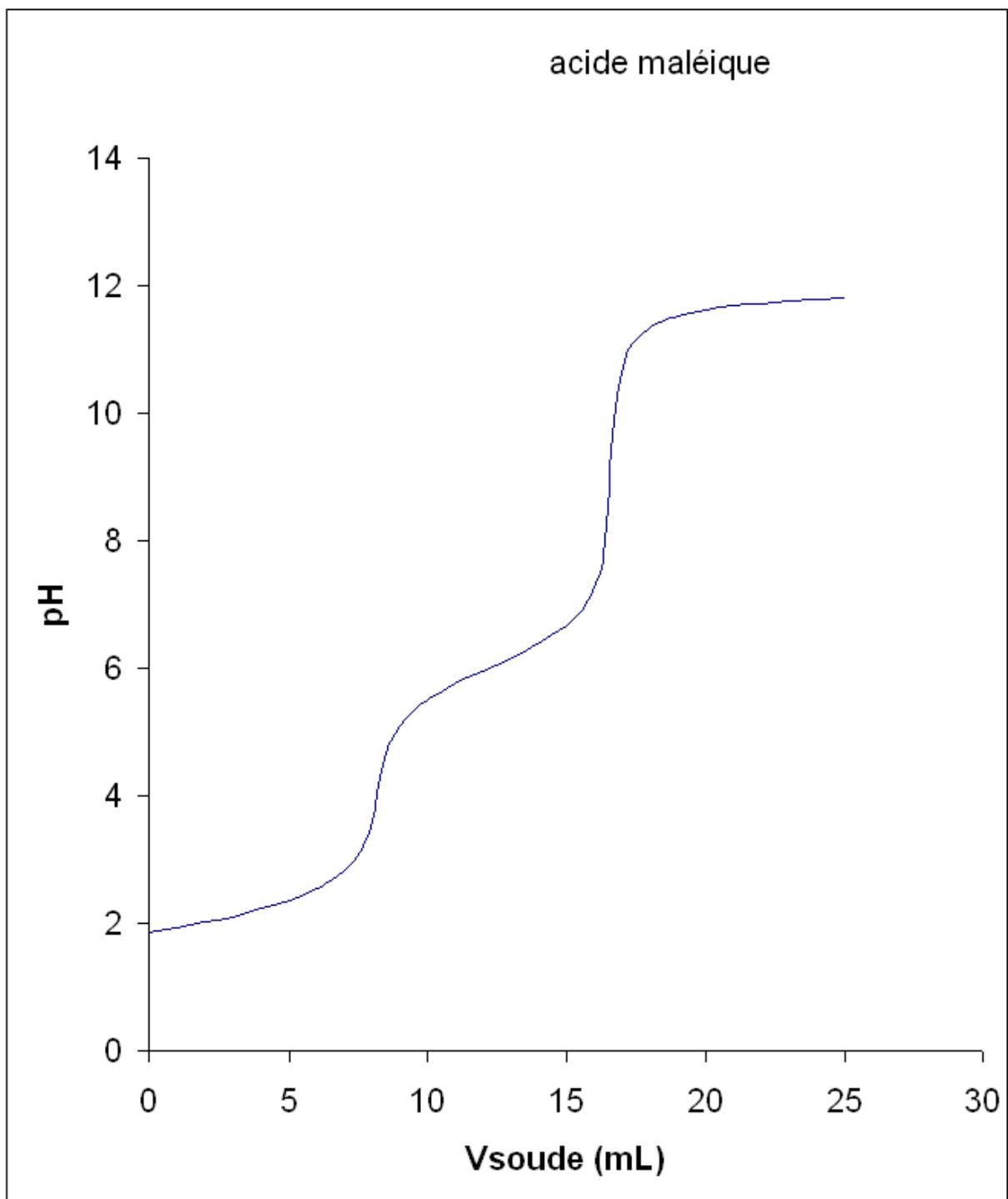
Cependant la seconde dissociation de l'acide fumarique se fait plus facilement que le maléique on note pKa2= 4.38 pour le fumarique et pKa2= 6.23 pour le maléique, en effet il est plus difficile d'arracher un proton a un système cyclique chargé négativement.

On peut donc vérifier tout cela on dosant chaque acide par de la soude :

*...On a effectué le dosage d'une solution contenant 0,187g d'acide maléique dans 50 mL d'eau par de la soude de concentration environs 0,2 mol/L.*

On obtient les résultats suivants :

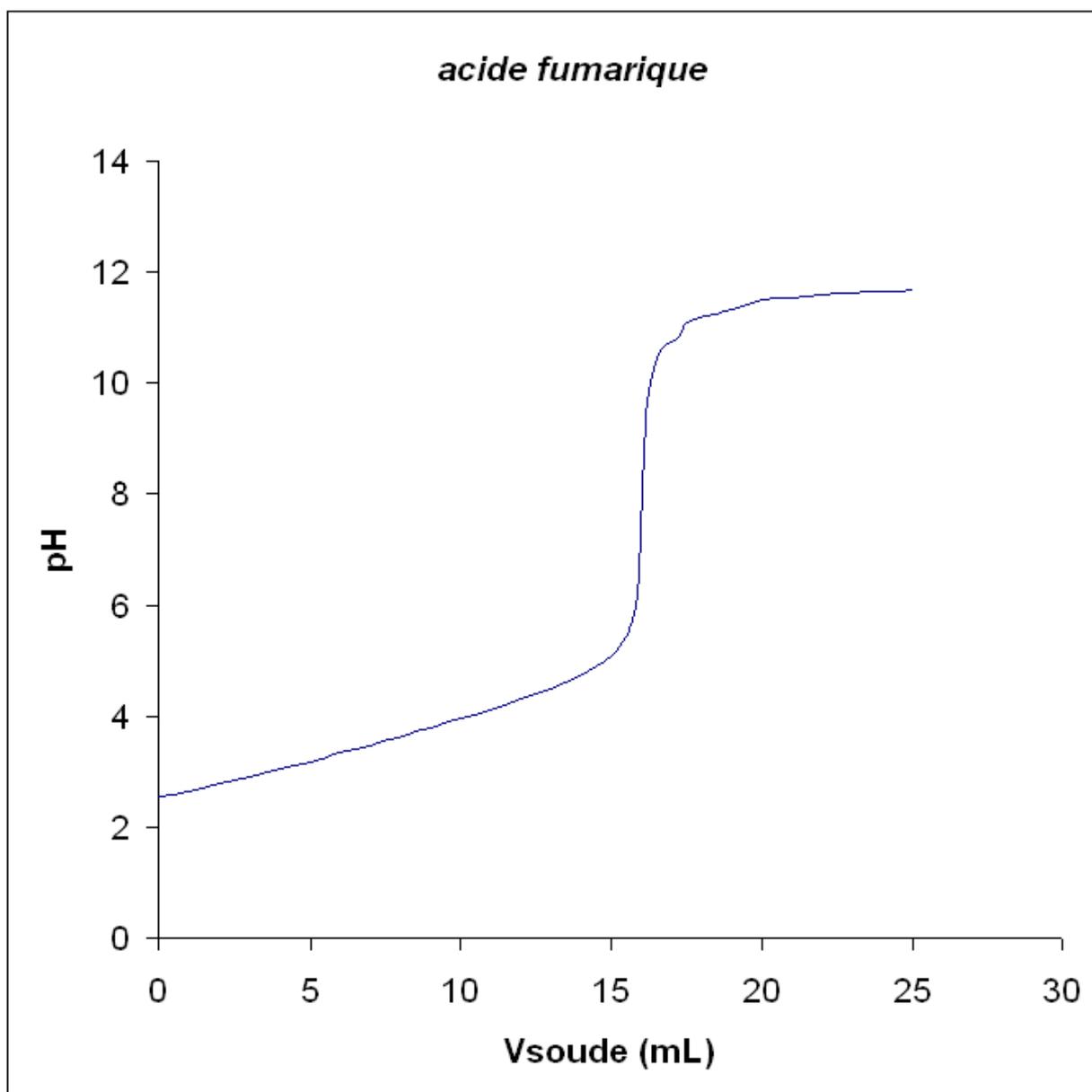
Vsode (mL)	pH
0	1,87
1	1,94
2	2,02
3	2,11
4	2,23
5	2,37
6	2,55
6,5	2,68
7	2,84
7,5	3,08
7,7	3,21
7,9	3,44
8,1	3,81
8,3	4,3
8,5	4,67
8,7	4,87
9	5,1
9,5	5,34
10	5,5
10,5	5,63
11	5,76
12	5,96
13	6,16
14	6,39
14,5	6,53
15	6,67
15,5	6,9
15,7	6,98
15,9	7,12
16,1	7,33
16,3	7,57
16,5	8,51
16,7	9,67
16,9	10,41
17,1	10,81
17,3	11,03
17,5	11,13
18	11,34
18,5	11,45
19	11,52
20	11,61
21	11,68
22	11,72
23	11,76
24	11,79
25	11,81



... On a effectué le dosage d'une solution contenant 0,187g d'acide fumarique dans 50 mL d'eau par de la soude de concentration environs 0,2 mol/L.

On obtient les résultats suivants :

Vsoude (mL)	pH
0	2,55
1	2,66
2	2,79
3	2,92
4	3,06
5	3,19
6	3,34
6,5	3,41
7	3,48
7,5	3,57
7,7	3,59
7,9	3,62
8,1	3,66
8,3	3,68
8,5	3,73
9	3,8
10	3,97
11	4,13
12	4,32
13	4,49
14	4,75
15	5,1
15,5	5,43
15,7	5,65
15,9	6,22
16,1	8,85
16,3	9,83
16,5	10,36
16,7	10,62
17,3	10,85
17,5	11,05
18	11,18
19	11,33
20	11,49
21	11,54
22	11,58
23	11,62
24,1	11,65
25	11,67



Dans ce cas on remarque l'indiscernabilité des deux acidités les pka sont trop proches.

### 1.Applications et vie courante

. Fabrication de solutions tampons :

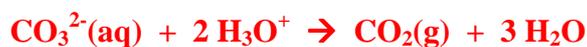
Pour ceci se référer à la manipulation n°23.

. Dosage d'un coca-cola dégazé :

Pour ceci se référer à la manipulation ci-dessus dans la première partie.

. Rondelle de citron dans une eau gazeuse:

Lorsqu'on met une rondelle de citron dans de l'eau gazeuse on observe le dégagement d'un gaz c'est du dioxyde de carbone :



**Expériences illustrant les notions de solubilité et d'équilibre de solubilisation pour un solide en présence d'un solvant. Influence de différents facteurs sur la précipitation et la dissolution de précipités.**

**Introduction**

La **solubilité** d'un composé ionique ou moléculaire, appelé soluté, est la quantité maximale de moles de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier, à une température donnée, dans un litre de solvant. La solution ainsi obtenue est saturée.

Le solvant le plus courant est l'eau. Le soluté peut être un gaz (exemple: air dans l'eau), un liquide (exemple: alcool dans l'eau) ou un solide (exemple: sel de cuisine NaCl dans l'eau). L'eau est l'un des solvants les plus efficaces pour dissoudre les composés ioniques ou polaires.

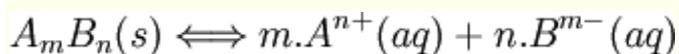
La dissolution simple d'un composé est endothermique: par exemple la dissolution de sucre (solide moléculaire) dans l'eau. Cependant, lorsque d'autres réactions interviennent lors de la dissolution, le phénomène global peut être exothermique: exemple la dissolution dans l'eau de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est très exothermique à cause de la solvatation des ions obtenus H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Dans le cas d'un composé solide ionique, la constante d'équilibre de la réaction de dissolution est appelée produit de solubilité et est notée **K<sub>s(T)</sub>**. Elle ne dépend que de la température T et en général elle augmente avec celle-ci. La solubilité S est fonction de ce produit de solubilité et varie dans le même sens.

C'est aussi le fait d'être soluble pour un corps chimique (elle peut se mesurer)

**Expression du produit de solubilité**

Considérons la réaction suivante :



Le produit de solubilité **K<sub>s</sub>** est donné par la relation : **K<sub>s</sub> = [a(A<sup>n+</sup>)]<sup>m</sup> x [a(B<sup>m-</sup>)]<sup>n</sup>**

Les expressions **a(A<sup>n+</sup>)** et **a(B<sup>m-</sup>)** correspondent aux activités des espèces ioniques. Aux faibles concentrations on peut confondre activité et concentration.

**Produit de solubilité dans l'eau à 25°C : exemples de valeurs numériques**

Par ordre de solubilité décroissante

Formule	Nom	K <sub>s</sub>	Formule	Nom	K <sub>s</sub>
TiBrO <sub>3</sub>	Bromate de titane	1,7 . 10 <sup>-4</sup>	NiCO <sub>3</sub>	Carbonate de Nickel	1,3 . 10 <sup>-7</sup>
PbCl <sub>2</sub>	Chlorure de Plomb	1,6 . 10 <sup>-5</sup>	MnS	Sulfure de manganèse	2,5 . 10 <sup>-13</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hydroxyde de calcium	5,5 . 10 <sup>-6</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Hydroxyde de cuivre	2,2 . 10 <sup>-20</sup>
TiBr	Bromure de titane	3,4 . 10 <sup>-6</sup>	MgS	Sulfure de magnésium	4 . 10 <sup>-53</sup>

La valeur du produit de solubilité dépend de la température. En général, elle croît avec la température.

Le produit de solubilité est un nombre sans dimension, il n'a donc pas d'unité.

## Phénomène de solubilité : mise en évidence et conditions.



Eau

Cyclohexane

- Comparer la dissolution du soluté ionique NaCl avec celle du soluté moléculaire I<sub>2</sub> dans l'eau :  
NaCl se dissout mieux que I<sub>2</sub>
- Comparer la dissolution du soluté ionique NaCl avec celle du soluté moléculaire I<sub>2</sub> dans le cyclohexane :  
I<sub>2</sub> se dissout mieux que NaCl

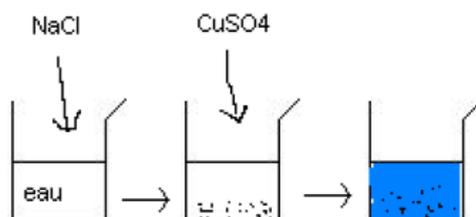
**Conclusion** : Pour comprendre la notion de solubilité dans un solvant, il faut prendre en compte les affinités entre le soluté et le solvant "Qui se ressemble s'assemble"...

Un soluté moléculaire type I<sub>2</sub> sera plus soluble dans un solvant apolaire.

Un soluté ionique type NaCl sera plus soluble dans un solvant polaire.

## Limite de solubilité.

Mise en évidence de la limite de la solubilité : la saturation.



- Dans un bécher contenant de l'eau déminéralisée : ajouter du NaCl jusqu'à saturation (environ 350g/L)
- Ajouter un pointe de spatule de CuSO<sub>4</sub> solide : la solution se colore en bleu.

**Solubilité** : quantité maximale d'une espèce chimique qu'on peut dissoudre dans 1L de solvant pur à une température donnée.

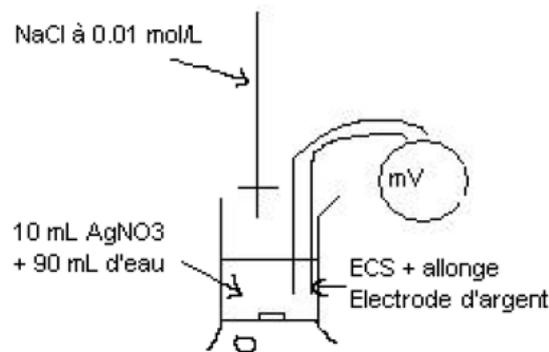
Une solution n'est pas saturée intrinsèquement : une solution est saturée en une certaine espèce. On peut éventuellement y dissoudre d'autres espèces chimiques.

## Equilibre de solubilité : détermination de K<sub>s</sub>.

### 1. Dosage d'une solution de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> par du chlorure de sodium NaCl

On réalise l'expérience suivante :

## Mesure d'une grandeur liée à la solubilité : le $K_s$



On réalise le dosage d'une solution de  $\text{AgNO}_3$  par  $\text{NaCl}$  à  $0,01 \text{ mol/L}$  par suivi potentiométrique avec une électrode d'argent.

Le fil d'argent plongé dans la solution contenant quelques ions  $\text{Ag}^+$  constitue une électrode dont le potentiel de Nernst vaut  $E = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$

On mesure  $\Delta E = E - E_{(\text{ECS})}$  avec  $E_{(\text{ECS})} = 0,2415 \text{ V}$

Etudier les variations de  $\Delta E$  revient à étudier les variations de  $E$  :

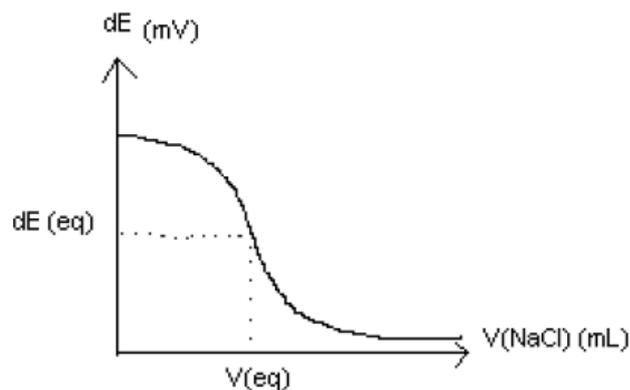
$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} - E_{(\text{ECS})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] - E_{(\text{ECS})} \\ &= 0,799 - 0,2415 + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \\ &= 0,557 + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \end{aligned}$$

Or, il existe l'équilibre de solubilité suivant  $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  dont la constante de solubilité  $K_s$  vaut :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

A l'équivalence  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s}$

D'où  $\Delta E_{(\text{eq})} = 0,557 + 0,06 \log \sqrt{K_s}$



On obtient  $\Delta E_{(\text{eq})} = 0,263 \text{ V}$  d'où  $pK_s = -(\Delta E_{(\text{eq})} - 0,557) / 0,03$   
 $pK_s = 9,8$

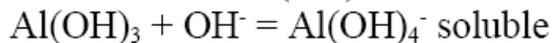
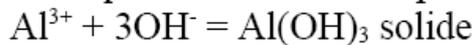
Théoriquement  $pK_s$  vaut  $9,75$ .

## 2. Mesure de pH d'une solution saturée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Pour cela se référer à la *manipulation n° 12*.



Les équilibres suivants se produisent successivement :



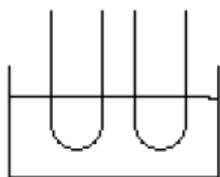
Cette influence de pH pourra être utilisée pour la séparation sélective de cations par précipitation.

### 3. Influence de la température

On réalise l'expérience suivante :

Influence de la température.

$\text{KNO}_3$   $\text{CaCl}_2$  (solutions saturées)



glace

$$\Delta_r H^\circ_{\text{diss}} (\text{CaCl}_2) = -81,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ_{\text{diss}} (\text{KNO}_3) = 34,9 \text{ kJ/mol}$$

D'après la relation de Van't Hoff :  $d(\ln K)/dt = \Delta_r H^\circ_{\text{diss}} / RT$

Soit  $\ln (K_{s2}/K_{s1}) = \Delta_r H^\circ_{\text{diss}} / R * (1/T_1 - 1/T_2)$

On souhaite favoriser la précipitation d'une des solutions en abaissant la température ( $T_2 < T_1$ ). IL faut donc que  $K_{s2} < K_{s1}$

Dans ce cas :  $\ln (K_{s2}/K_{s1}) < 0$ . Il faut donc que  $\Delta_r H^\circ_{\text{diss}}$  soit positif (c'est la cas de  $\text{KNO}_3$ )

On observe alors la précipitation dans le tube contenant une solution saturée de  $\text{KNO}_3$ .

On peut également réaliser l'expérience de la pluie d'or pour cela se référer à la *manipulation n° 9*.

### 4. Influence de la nature des espèces

Selon la nature des espèces on peut redissoudre un précipité si par un excès de produits ceux-ci forment un précipité :

Ion mercure (II) :

Dans un tube à essais introduire une solution de chlorure mercurique. Verser à la pipette, goutte à goutte, une solution d'iodure de potassium. On observe tout d'abord un précipité rouge-orangé d'iodure mercurique  $\text{HgI}_2$ , le précipité se redissout dans un excès de KI pour donner une solution incolore d'ion complexe tétraiodomercurate  $\text{HgI}_4^{2-}$ .

Ions Zinc (II) et Aluminium (III) :

Dans un tube à essais introduire une solution de sulfate de zinc. Verser goutte à goutte une solution de soude 2 M. On observe tout d'abord la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc (II) :  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Le précipité se redissout ensuite par formation de l'ion complexe  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ .

On observe les mêmes phénomènes avec l'ion  $\text{Al}^{3+}$ .

### 5. Effet d'ions étrangers

**Action des ions étrangers: Le produit de solubilité ne dépend que de la température.**

Ce qui est modifié, c'est la solubilité ; c'est-à-dire le nombre de moles qui passent en solution saturée. On avait vu que le produit de solubilité de  $\text{Ca(OH)}_2$  était égal à  $1,14 \cdot 10^{-5}$  lorsqu'il était calculé à partir des activités des ions.

On a étudié la solubilité de  $\text{Ca(OH)}_2$  dans une solution de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  (0.3 molaire).

Le dosage effectué avec la solution d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  a donné la concentration en ions  $\text{OH}^-$  :

$$[\text{OH}^-] = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ d'où } [\text{Ca}^{2+}] = 0,031 \text{ mol.L}^{-1}$$

Bien que les formules empiriques concernant le calcul des coefficients d'activité ne soient pas rigoureusement applicables à cause de la valeur élevée de la force ionique, on peut essayer de faire un calcul approché pour montrer que  $K_s$  ne doit pas varier, malgré une forte variation de la solubilité.

$$\text{La force ionique est } I = \frac{1}{2} (0,3 + 0,3 + 0,124 + 0,062) = 0,309$$

$$\text{On essaie de calculer } \gamma : \quad \log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = -0,715 \quad \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \approx 0,193$$

$$\log \gamma_{\text{OH}^-} = -0,178 \quad \gamma_{\text{OH}^-} = 0,663$$

$$\text{D'où on tire: } a_{\text{Ca}^{2+}} = 6 \cdot 10^{-3} \quad a_{\text{OH}^-} = 4,11 \cdot 10^{-2} \quad \text{On trouve une valeur: } K_s \approx 10^{-5} \text{ et } \text{p}K_s = 5$$

Evidemment, compte tenu de la valeur élevée de la force ionique et des limites d'application de la théorie de Debye et Huckel, on ne retrouve pas la valeur trouvée dans l'eau pure, mais la différence n'est pas très élevée et permet de conclure sur la validité des observations faites.

**L'augmentation de la force ionique a pour effet de diminuer  $\gamma$ , or le produit de solubilité (faisant intervenir les activités) demeurant constant, il en résulte une augmentation de la concentration des ions en solution; donc un accroissement de la solubilité.**

## Applications.

### 1) Titrage potentiométrique de $\text{Ag}^+$ par $\text{Cl}^-$ :

La réaction de titrage est :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

Titre une solution de nitrate d'argent environ 0,1 M par une solution titrée de chlorure de sodium 0,1 M.

Pour cela introduire 10 ml de  $\text{AgNO}_3$  à la pipette dans un becher de 100 ml. Immerger une électrode d'argent et une électrode de référence au calomel reliées à un pH-mètre - millivoltmètre. Verser à l'aide d'une burette la solution de  $\text{NaCl}$  (de 0,5 en 0,5 ml puis de 0,1 en 0,1 ml à l'approche du point équivalent) et noter la d.d.p  $E$ . Tracer la courbe de titrage  $E = f(V_{\text{NaCl}})$ . Déterminer le point équivalent et lire la d.d.p  $E_{\text{eq}}$  correspondante. Calculer la concentration de la solution de  $\text{AgNO}_3$ . On peut aussi déterminer la valeur de  $K_s$  à partir de la valeur de la d.d.p au point équivalent.

Par définition du point équivalent aucun des réactifs n'est en excès : ils sont dans les proportions stoechiométriques, on a donc une solution saturée de  $\text{AgCl}$ . On peut calculer  $K_s$  de la manière décrite plus haut. La valeur trouvée est en général peu précise et ne donne qu'un ordre de grandeur. En effet, on est sur la partie verticale de la courbe, et  $E$  varie trop rapidement pour que la valeur de  $E_{\text{eq}}$  soit correctement déterminée.

### 2) Dosage de $\text{AgNO}_3$ par la méthode de Mohr :

Cette méthode beaucoup plus rapide utilise le fait que  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est plus soluble que  $\text{AgCl}$ . Dans un becher introduire 10 ml d'une solution titrée de  $\text{NaCl}$  0,1 M et 1 goutte d'une solution saturée de chromate de sodium qui servira d'indicateur de fin de réaction. Verser, à la burette, la solution de  $\text{AgNO}_3$  à titrer.  $\text{AgCl}$  va précipiter tant qu'il restera des ions  $\text{Cl}^-$  dans le becher, la première goutte en excès donnera le précipité persistant de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . On visualise ainsi le point équivalent. Calculer la concentration de la solution de nitrate d'argent et faire éventuellement un calcul d'incertitudes.

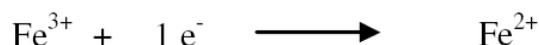
Introduction : notion d'électrode**a. Définition**

Avant tout commencement, pour parler des électrodes de manière plus approfondis, il faut définir ce terme de façon général.

Ainsi on parle d'électrode pour tout conducteur qui permet de faire passer un courant électrique dans un milieu de nature différente (gaz, liquide, solide) qui entoure ce conducteur.

Nous différencions l'anode et la cathode.

La cathode est l'électrode qui est toujours le siège d'une réduction :



On considère également qu'elle correspond à la borne positive dans les piles à part dans le cas de l'électrolyse.

L'anode est l'électrode qui est toujours le siège d'une oxydation :



On considère donc cette électrode comme la borne négative d'une pile mise à part le cas de l'électrolyse.

**b. Electrodes et schématisation d'une pile**

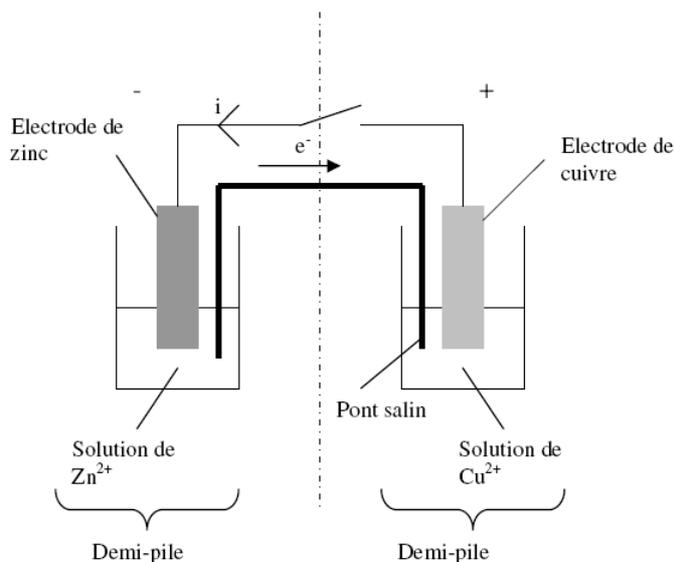
## ❖ Définitions d'une pile et demi-pile

Une pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique à un circuit extérieur.

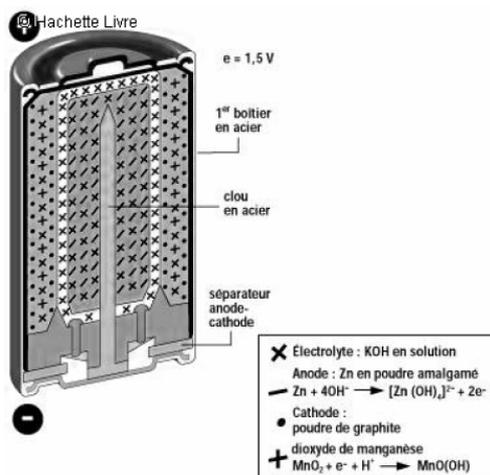
Elle est constituée de deux parties distinctes dont la communication est assurée par une circulation d'ions, grâce à l'intermédiaire d'un pont ionique ou pont salin.

Et chacune des deux parties constituent une demi-pile.

Prenons l'exemple de la pile Daniell :



Juste pour voir un cas réel voici le schéma d'une pile alcaline où nous pouvons remarquer les différents éléments cités avant :



### ❖ Schématisation d'une pile

On schématise une pile grâce à des conventions de la manière suivante :

Exemple de la pile Daniell  
 $Zn(s) | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu(s)$

*Conventions:*

- On écrit la succession de conducteurs rencontrés (métal, solution électrolytique...) avec à gauche l'anode et à droite la cathode.
- L'électrode ; la jonction entre deux phases est représentée par |
- La jonction électrolytique est représentée par ||
- Le pont salin trempe dans les électrolytes ainsi de part et d'autre de ||, il faut mettre les ions intervenants dans le transport des charges.

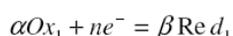
### c. Potentiel d'électrode

La différence de potentiel mesurée entre les bornes d'une pile dépend des réactions se déroulant à chaque électrode. Si on souhaite comparer le comportement de deux électrodes il est donc nécessaire que l'une soit, par convention, toujours la même, quelque soit la pile.

Par convention le potentiel d'électrode relatif à une électrode donnée correspond à la force électromotrice (f.e.m) de la pile dont le pôle de droite est constitué par l'électrode considérée et le pôle de gauche est une électrode de référence dont on considérera son potentiel nul. Il s'agit de l'électrode standard à hydrogène (ESH) que l'on abordera par la suite.

Attention, il ne faut pas confondre avec le potentiel d'oxydoréduction bien que dans certaines conditions (on néglige l'aspect cinétique lors de l'échange électronique à la surface des électrodes) on les confond. Le potentiel d'oxydoréduction est une grandeur mesurable thermodynamiquement et il correspond au potentiel d'équilibre d'une électrode au contact d'un couple oxydant-réducteur donné.

L'équation de Nernst donne une expression du potentiel d'oxydoréduction. Soit la demi équation de l'électrode :



On a alors le potentiel :  $E_{O_{x_1}/Re d_1} = E_{O_{x_1}/Re d_1}^\circ(T) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{O_{x_1}}^\alpha}{a_{Re d_1}^\beta}$

Avec :

- R la constante des gaz parfaits  $R=8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- T la température en K
- F la constante de Faraday (charge d'une mole d'électron)  
 $F=96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- $E^\circ$  le potentiel standard relatif au couple à une température donnée
- Les grandeurs « a » étant les activités des formes.

Ainsi si on prend une température de 298K, ce qui est la température habituelle lors des manipulations, on a la relation qui devient :

$$E_{O_{x_1}/Re d_1} = E_{O_{x_1}/Re d_1}^\circ(T) + \frac{0.06}{n} \ln \frac{a_{O_{x_1}}^\alpha}{a_{Re d_1}^\beta}$$

### d. Les différentes espèces d'électrode

#### ❖ Electrode de première espèce

Il s'agit d'une demi-pile constituée par une électrode métallique au contact de l'un de ses ions en solution ou bien d'une électrode à gaz engageant un élément gazeux au contact de l'un de ses ions en solution.

### Les électrodes métalliques :

Un métal est au contact de l'un de ses ions en solution (exemple la pile Daniell qui fait intervenir deux électrodes de 1<sup>ère</sup> espèce de type métallique).

Pour un métal M trempant dans une solution de  $M^{n+}$  le potentiel d'oxydoréduction à 25°C est :

$$E = E^\circ_{M^{n+}/M} + \frac{0.06}{n} \log[M^{n+}]$$

On remarque par cette formule que le potentiel E est directement relié à la concentration des ions  $M^{n+}$  en solution, ainsi ce type d'électrode est qualifié d'indicatrice.

### Les électrodes à gaz :

Un gaz barbote dans une solution contenant un ion d'un élément chimique commun avec l'espèce gazeuse. Un conducteur métallique inerte, comme le platine, joue le rôle de conducteur.

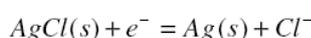
Un tel type d'électrode peut être réalisé avec le couple  $Cl_2(g)/Cl^-$  par exemple.

### ❖ Electrode de deuxième espèce

Il s'agit d'une demi-pile faisant intervenir la succession de substance suivante : métal / composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal de l'électrode / solution contenant l'anion du précipité.

Prenons l'exemple de l'électrode au chlorure d'argent. Il s'agit d'une électrode mettant en jeu de l'argent solide en contact avec du chlorure d'argent  $AgCl(s)$  en précipité, lui même au contact d'une solution d'ions chlorure  $Cl^-$ .

Le couple en présence est  $AgCl(s)/Ag(s)$ , la demi équation est :



Et le potentiel pris par l'électrode d'argent est :

$$E = E^\circ_{AgCl/Ag} + 0.06 \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

On remarque que dans ce cas si la solution contenant les ions chlorure est saturée en sel contenant cet ion ( $KCl$  ou  $NaCl$  par exemple), la concentration en  $Cl^-$  est constante. Donc le potentiel de l'électrode d'argent est fixé et l'électrode peut jouer le rôle de référence.

### ❖ Electrode de troisième espèce

Elles sont aussi appelées électrodes redox. Il s'agit d'une électrode constituée d'un métal inerte trempant dans une solution contenant en même temps les formes oxydée et réduite d'un couple oxydant-réducteur.

Prenons l'exemple d'une électrode de platine Pt dans une solution contenant les ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ . Le potentiel de l'électrode de platine est donc imposé par ce couple et a la forme :

$$E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

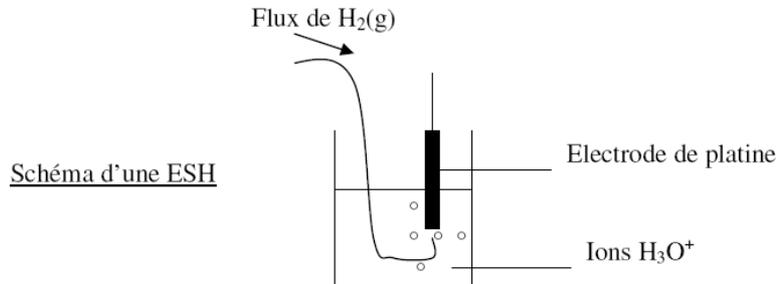
## II. Quelques électrodes

### a. Electrodes de référence

❖ Electrode standard à hydrogène (ESH) :

Elle est constituée d'électrode de platine trempant dans une solution d'ions  $H^+$  et dans laquelle barbote du dihydrogène  $H_2(g)$ . C'est donc une électrode de première espèce de type gazeuse.

On a la demi équation :  $H_2(g) = 2H^+ + 2e^-$



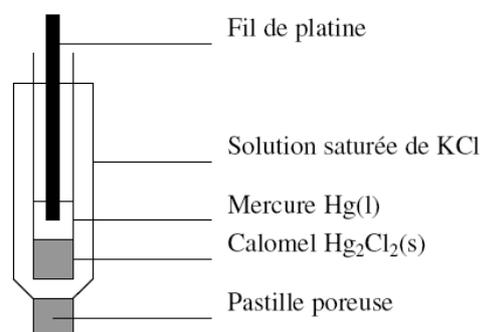
$$\text{On a alors : } E = E_{H^+/H_2}^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Si on a  $P_{H_2}=1\text{bar}$  et si  $a_{H^+}=1$  alors :  $E = E_{H^+/H_2}^\circ = 0.00V$  par convention. C'est par rapport à cette électrode de référence que sont exprimés tous les potentiels en oxydoréduction.

Il faut remarquer que cette électrode est une électrode théorique car une pile permettant de définir le potentiel relatif d'électrode n'est pas réalisable expérimentalement.

❖ Electrode au calomel saturée (ECS)

C'est une électrode de deuxième espèce qui est constituée d'une électrode de platine au contact de mercure liquide. Le mercure est au contact du calomel situé au-dessus d'une solution contenant des ions  $Cl^-$  de telle façon que la solution en est saturée.



On a la demi équation suivante :  $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- = 2Hg(l) + 2Cl^-$   
 Car c'est le mercure qui va réagir dans le couple  $Hg_2Cl_2/Hg(l)$ .

Ainsi on a le potentiel :  $E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$

Or la solution de chlorure de potassium est saturée alors la concentration de  $Cl^-$  est constante alors le potentiel  $E_{ECS}$  est une grandeur constante égale à 0,246V à 25°C.

C'est pour cette raison que c'est une électrode très souvent utilisée comme électrode de référence.

### **b. Electrode indicatrice**

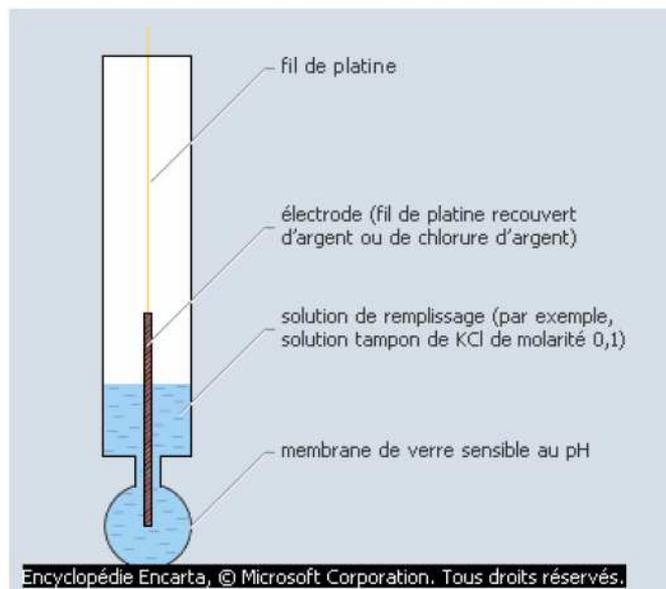
Nous avons déjà vu que les électrodes de première espèce de type métallique étaient des électrodes indicatrices.

Du moment où les électrodes ne gardent pas un potentiel constant alors elles ne peuvent pas servir comme référence mais peuvent servir à mesurer une différence de potentiel par rapport à une référence.

### **c. Electrode spécifique**

C'est une électrode dont le potentiel est sensible à la concentration d'un type d'ions particulier.

Nous pouvons prendre l'exemple d'une électrode de verre qui est sensible à la concentration d'ions oxonium.



## **Fonctionnement d'une électrode**

### **1.Principe de la mesure d'un potentiel d'électrode**

#### **Electrode de calomel et système cuivre :**

On plonge une électrode de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre 0,1M, la réaction se passant à l'électrode de cuivre est :



Pour mesurer un potentiel standard pour le couple cuivre il faut mesurer une différence de potentiel avec une référence ici l'électrode de calomel avec :  $E^{\circ}_{ECS} = 0.246 \text{ V}$

$$d.d.p. = \Delta E = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + 0,03 \log a(Cu^{2+}) - E^{\circ}_{ECS}$$

Ici  $\Delta E = 0,091 \text{ V}$

ATTENTION  $[Cu^{2+}] = 0,1 \text{ M}$  donc  $a(Cu^{2+}) \neq [Cu^{2+}]$

On s'aide des formules suivantes :

La force ionique :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Le coefficient d'activité :

- **Formule de Debye-Hückel limite (DHL) :**  $\log(\gamma_i) = -0.5 z_i^2 \sqrt{I}$
- **Formule de Debye-Hückel étendue (DHE) :**  $\log(\gamma_i) = -0.5 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + 0.33 a \sqrt{I}} \right)$
- **Approximation de Güntleberg (AG) :**  $\log(\gamma_i) = -0.5 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right)$

$$\begin{aligned} a(Cu^{2+}) &= \gamma \cdot [Cu^{2+}] \\ &= 10^{-0,5 z^2 (\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}))} \times [Cu^{2+}] \quad \text{avec } z = \text{nombre de charge} \\ &= 10^{-0,5 z^2 \times (0.387)} \times [Cu^{2+}] \end{aligned}$$

$$AN : a(Cu^{2+}) = [10^{-0,5 \times 2^2 \times 0.387}] \times 0,1$$

$$a(Cu^{2+}) = 0.017$$

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} &= \Delta E - 0,03 \log a(Cu^{2+}) + E^{\circ}_{ECS} \\ AN : E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} &= 0.091 - 0.03 \log 0.017 + 0.246 \end{aligned}$$

$$\boxed{E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.390 \text{ V}}$$

La valeur théorique est de 0.337V on remarque un petit écart qui est dû à la complexation des ions cuivres dans l'eau...

### Electrode de verre/calomel et système fer :

On plonge une électrode de verre dans une solution contenant 10mL de solution de sel de Mohr 0,2M et 10 mL de solution de chlorure de fer III 0.2M et 80mL d'eau : on note que  $[Fe^{2+}]_o = [Fe^{3+}]_o = 0.01 \text{ M}$ . On ajoute goutte à goutte une solution de soude pour faire varier le pH.

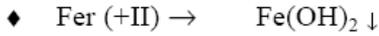
On peut donc tracer le diagramme de prédominance des espèces en mesurant des différences de potentiel comme le paragraphe précédent et ainsi déterminer chaque droite limite pour chaque espèce. On aboutit à :

# Diagramme potentiel-pH du fer

Les diagrammes de POURBAIX (ou diagrammes potentiel-pH) permettent de suivre l'évolution du système redox avec le pH (et la précipitation éventuelle des phases). On cherche les droites sur lesquelles  $[Ox]=[Red]$ , au-dessus de la droite la forme oxydée prédomine .

On trace ici le diagramme potentiel pH du fer pour  $c=10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ .

## Etude des équilibres de précipitation :



$$\text{Fe(OH)}_2 \downarrow \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad K_s = 10^{-15.1} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [\text{Fe}^{2+}] \cdot \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{donc } \boxed{\text{pH}_1 = 6.45 - \frac{1}{2} \log c}$$

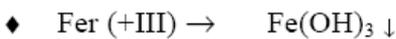
$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2 \text{ d'où } \log[\text{Fe}^{2+}] = -2\text{pH} + 12.9$$

Si  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ , le premier grain de Fe(OH)<sub>2</sub> apparaît à **pH<sub>1</sub>=7.45** (6.45 pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}$ ).

On peut aussi tenir compte de l'équilibre de redissolution de Fe(OH)<sub>2</sub> :

$$\text{Fe(OH)}_2 \downarrow \leftrightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+ ; K = 10^{-18.3} = [\text{HFeO}_2^-] \cdot [\text{H}^+] ; \text{ d'où } \log[\text{HFeO}_2^-] = \text{pH} - 18.3 \quad \text{donc } \boxed{\text{pH}_2 = 18.3 + \log c}$$

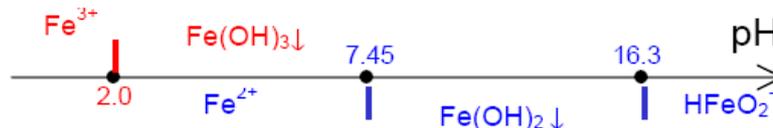
Si  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ , le dernier grain de Fe(OH)<sub>2</sub> se redissout en formant HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup> à **pH<sub>2</sub>=16.3** ce qui n'est pas visible sur le diagramme (mais à **pH<sub>2</sub>=12.3** si  $c=10^{-6} \text{ mole.l}^{-1}$  comme dans le cas du diagramme de corrosion du fer).



$$\text{Fe(OH)}_3 \downarrow \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \quad K_s = 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} \quad \text{donc } \boxed{\text{pH}_3 = 1.333 - \frac{1}{3} \log c}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3 \text{ d'où } \log[\text{Fe}^{3+}] = -3\text{pH} + 4$$

Si  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ , le premier grain de Fe(OH)<sub>3</sub> apparaît à **pH<sub>3</sub>=2** (1.33 pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$ )



## Etude des potentiels dans les intervalles de pH :

Fe<sup>2+</sup>/Fe, Fe(OH)<sub>2</sub>/Fe, HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>/Fe

⊕ pH < pH<sub>1</sub> (pH<sub>1</sub> = 7.45) Couple Fe<sup>2+</sup>/Fe:  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe} \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ Volt}$

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] \quad \text{sur la droite } [\text{Fe}^{2+}] = c$$

$$\boxed{E_1 = -0.44 + \frac{0.059}{2} \cdot \log c \quad (\text{on trace pour } c = 0.01 \text{ mole.l}^{-1})}$$

$$E_1 = -0.499 \text{ Volt}$$

⊕ pH<sub>1</sub> < pH < pH<sub>2</sub> (pH<sub>2</sub> = 16.3) Couple Fe(OH)<sub>2</sub>↓ / Fe<sub>s</sub>:  $\text{Fe(OH)}_2 \downarrow + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}_s + 2\text{H}_2\text{O}$

$$E_2 = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe(OH)}_2 \downarrow] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}_s]} = E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 - 0.059\text{pH} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{avec } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$E_{\text{Fe(OH)}_2/\text{Fe}}^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} (2pK_e - pK_s) = -0.44 + \frac{0.059}{2} (28 - 15.1) = -0.06 \text{ Volt}$$

$$E_2 = -0.06 - 0.059\text{pH} \quad (\text{indépendant de } c)$$

⊕ pH > p<sub>H2</sub> (p<sub>H2</sub> = 16.3) Couple  $\text{HFeO}_2^- / \text{Fe}_s$ :  $\text{HFeO}_2^- + 3e^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}_s + 2\text{H}_2\text{O}$

$$E_3 = E_{\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{HFeO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}_s]} = E_{\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 - 0.0885\text{pH} + \frac{0.059}{2} \log c$$

à pH = p<sub>H2</sub> = 18.3 + log c on a : E<sub>2</sub> = E<sub>3</sub> soit  $E_{\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 = 0.480 \text{ Volt}$

$$\text{donc } E_3 = 0.480 - 0.0885\text{pH} + 0.0295 \log c$$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2$  et  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{HFeO}_2^-$

⊕ pH < p<sub>H3</sub> (p<sub>H3</sub> = 2) Couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$   $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ Volt}$

$$E_5 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ avec } [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = c ; (\text{A.N. } c = 0.01 \text{ mole.l}^{-1})$$

sur la frontière (droite)  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  on a :  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = c/2$  et  $\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0$

$$E_5 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ Volt (indépendant de } c)$$

⊕ p<sub>H3</sub> < pH < p<sub>H1</sub> (p<sub>H3</sub> = 2; p<sub>H1</sub> = 7.45) Couple  $\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Fe(OH)}_3\downarrow + e^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

$$E_6 = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.177\text{pH} - 0.059 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_6 \equiv E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ mais } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3$$

donc  $E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0.059pK_s + 0.177pK_e = 0.77 - 0.059 \cdot 38 + 0.177 \cdot 14 = 1.006 \text{ Volt}$

$E_6 = 1.006 - 0.177\text{pH} - 0.059 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}]$  sur la frontière (droite)  $\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{Fe}^{2+}$ :  $[\text{Fe}^{2+}] = c$

$$E_6 = 1.006 - 0.177\text{pH} - 0.059 \cdot \log c$$

⊕ p<sub>H1</sub> < pH < p<sub>H2</sub> (p<sub>H1</sub> = 7.45; p<sub>H2</sub> = 16.3) Couple  $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2$ :  $\text{Fe(OH)}_3\downarrow + e^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

$$E_7 = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe(OH)}_3\downarrow]}{[\text{Fe(OH)}_2\downarrow]} - 0.059\text{pH} \equiv E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{avec } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3 \text{ et } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_2)}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$E_7 = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2}^0 - 0.059\text{pH} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \left\{ \frac{K_s(\text{Fe(OH)}_3)}{K_e^3} \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot \frac{K_e^2}{K_s(\text{Fe(OH)}_2) \cdot [\text{H}^+]^2} \right\}$$

$$E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot (pK_s(\text{Fe(OH)}_2) - K_s(\text{Fe(OH)}_3) + pK_e) = 0.77 + 0.059 \cdot (15.1 - 38 + 14) = 0.245 \text{ Volt}$$

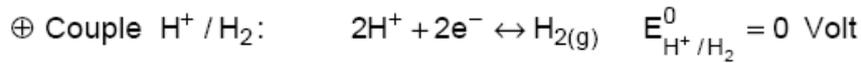
$$E_7 = 0.245 - 0.059 \text{ pH} \quad (\text{indépendant de } c)$$

⊕ pH > p<sub>H2</sub> (p<sub>H2</sub> = 16.3) Couple  $\text{Fe(OH)}_3\downarrow / \text{HFeO}_2^-$ :  $\text{Fe(OH)}_3\downarrow + e^- \leftrightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

$$E_8 = E_{\text{Fe(OH)}_3/\text{HFeO}_2^-}^0 - 0.059 \log c \quad \text{à } \text{pH} > \text{p}_{\text{H}_2} \text{ on a : } E_8 = E_7 \text{ soit } E_8 = -0.835 \text{ Volt}$$

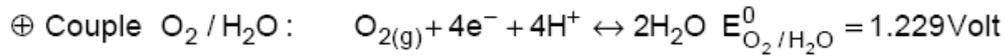
$$E_8 = -0.835 - 0.059 \log c$$

# H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O



$$E_a = \underbrace{E_{H^+/H_2}^0}_0 + 0.059 \cdot (\log[H^+] - \log p_{H_{2(g)}}^{1/2})$$

$$E_a = -0.059 \text{ pH (si } p_{H_{2(g)}} = 1 \text{ atm)}$$

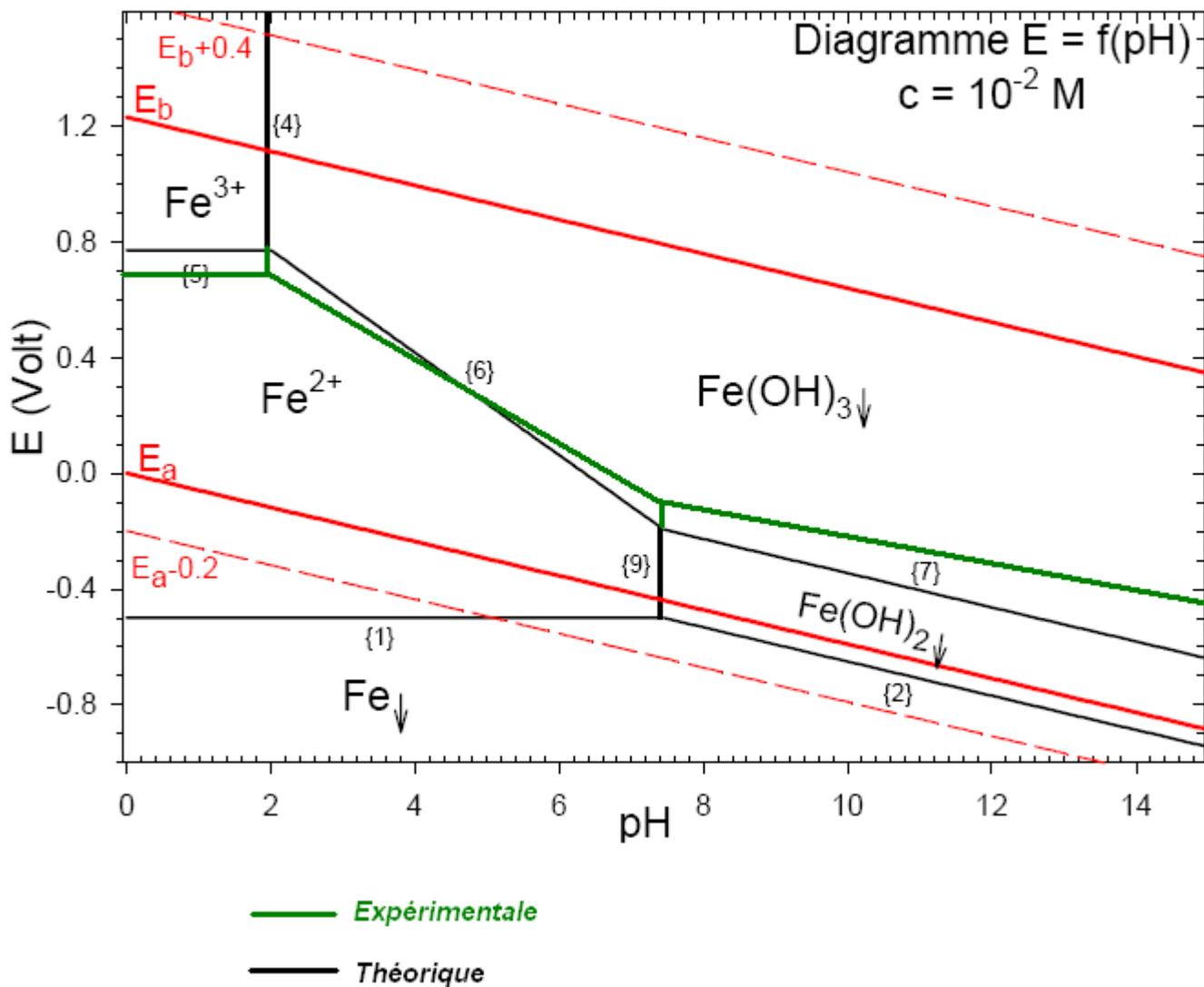


$$E_b = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0.059}{4} \cdot (\log[H^+]^4 - \log p_{O_{2(g)}}^{1/2}) = E_{O_2/H_2O}^0 - 0.059 \text{ pH (si } p_{O_{2(g)}} = 1 \text{ atm)}$$

$$E_b = 1.229 - 0.059 \text{ pH}$$

Pour des raisons cinétiques :  $E_b + 0.4 \text{ Volt} \leq \text{zone de stabilité de l'eau} \leq E_a - 0.2 \text{ Volt}$

## Diagramme potentiel pH du fer ( $c=10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ ).



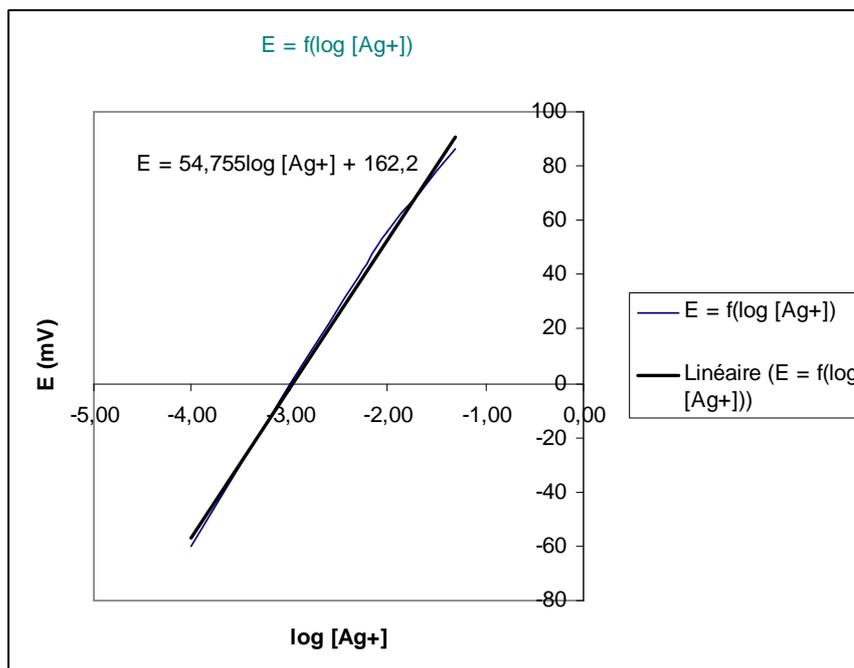
### 2. Etalonnage d'une électrode

Electrode d'argent :

On plonge une électrode d'argent et calomel avec une allonge en  $K_2SO_4$  saturée pour protéger l'électrode dans plusieurs solutions de 30mL de concentrations en ions argent I connues :

On mesure :

[Ag+] (mol.L-1)	1,0E-04	1,0E-03	5,0E-03	1,0E-02	5,0E-02
E (mV)	-60	0	39	56	86
log [Ag+]	-4,00	-3,00	-2,30	-2,00	-1,30

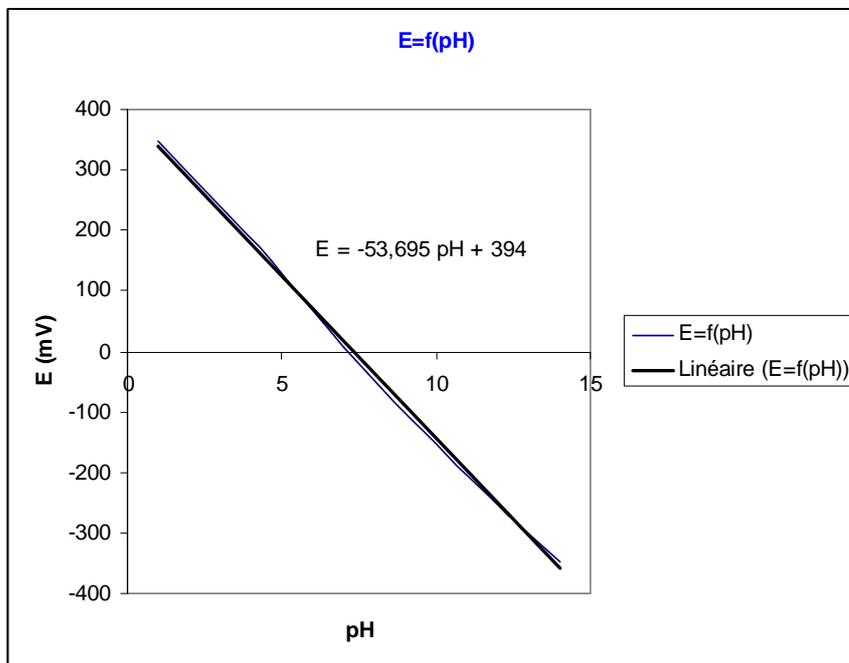


La courbe obtenue est une droite d'équation  $E = 54,755 \log [Ag^+] + 162,2$  et l'unité est en mV. En théorie on doit trouver  $E = 59,0 \log C + 558$

### Electrode de verre :

On plonge une électrode combiné verre – calomel dans diverses solutions de 25mL de pH connus. On obtient les résultats suivants :

pH	1	4,65	7	9,25	12	13	14
E (mV)	347	150	6	-114	-253	-300	-348



La courbe obtenue est une droite d'équation  $E = -53,695 \text{ pH} + 394$  et l'unité est en mV. En théorie on doit trouver  $E = -59,0 \text{ pH} + 241$ .

## Exemples d'utilisation

### 1. Détermination d'une constante d'équilibre thermodynamique

Pour ce paragraphe on peut calculer le  $K_s$  d'une solution de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  par mesure de pH d'une solution saturée. Pour cela il faut se référer à *la manipulation n°9*.

### 2. Dosages

#### Dosage acido-basique :

Pour ce paragraphe on peut faire le dosage d'un acide par une base par pH-métrie. Pour cela il faut se référer à *la manipulation n°13*.

#### Dosage rédox :

On souhaite faire un titrage d'une solution de fer II d'une solution de sel de Mohr par une solution de césium IV de concentration connue.

Un fil de platine (métal inerte) plonge dans 100mL d'une solution de sel de Mohr à  $\text{pH}=2$  à laquelle on ajoute goutte à goutte une solution de sulfate de césium IV à 0.1M ( $\text{pH}=0$ ). Le potentiel de cette électrode est égal au potentiel redox de la solution. Le tracé de la d.d.p. entre cette électrode et une électrode de calomel en fonction du volume en césium versé donne les résultats suivants :



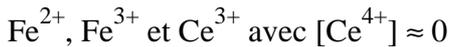
Le but : calculer le potentiel Ox/Red de la solution

. pour  $V = 0$

une seule espèce en solution  $\text{Fe}^{2+}$  pas de potentiel  $E_{\text{Ox/Red}}$  défini.

$$0 < V < V_{\text{éq.}}$$

Trois espèces en solution de concentration connue :



Donc on utilise le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  pour calculer le potentiel

$$\text{d.d.p.} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + (RT/F) \times \ln([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) - E_{\text{ECS}}$$

$$\text{d.d.p.} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + (RT/F) \times \ln(n\text{Fe}^{3+}/n\text{Fe}^{2+}) - E_{\text{ECS}}$$

$n\text{Fe}^{3+}$  et  $n\text{Fe}^{2+}$  varient avec le volume  $V$  de cérium IV versé

$$n\text{Fe}^{2+} = n\text{Fe}^{2+}(\text{initial}) - n\text{Fe}^{3+}$$

$$n\text{Fe}^{2+}(\text{initial}) = n\text{Ce}^{4+} \text{ versé à l'équivalence} = C_{\text{Ce}^{4+}} \times V_{\text{éq}}$$

$$n\text{Fe}^{3+} = n\text{ de Fe}^{2+} \text{ oxydé en Fe}^{3+} = C_{\text{Ce}^{4+}} \times V$$

$$\text{d.d.p.} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + (RT/F) \times \ln(V/(V_{\text{éq}} - V)) - E_{\text{ECS}}$$

$$V > V_{\text{éq}}$$

Après l'équivalence, trois espèces en solution de concentration connue :  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $[\text{Fe}^{2+}] \approx 0$

$$\text{d.d.p.} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + (RT/F) \times \ln([\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]) - E_{\text{ECS}}$$

$$\text{d.d.p.} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + (RT/F) \times \ln(n\text{Ce}^{4+}/n\text{Ce}^{3+}) - E_{\text{ECS}}$$

$$n\text{Ce}^{4+} = (V - V_{\text{éq}}) \times C_{\text{Ce}^{4+}}$$

$$n\text{Ce}^{3+} = V_{\text{éq}} \times C_{\text{Ce}^{4+}}$$

$$\text{d.d.p.} = E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + (RT/F) \times \ln(V - V_{\text{éq}}) - E_{\text{ECS}}$$

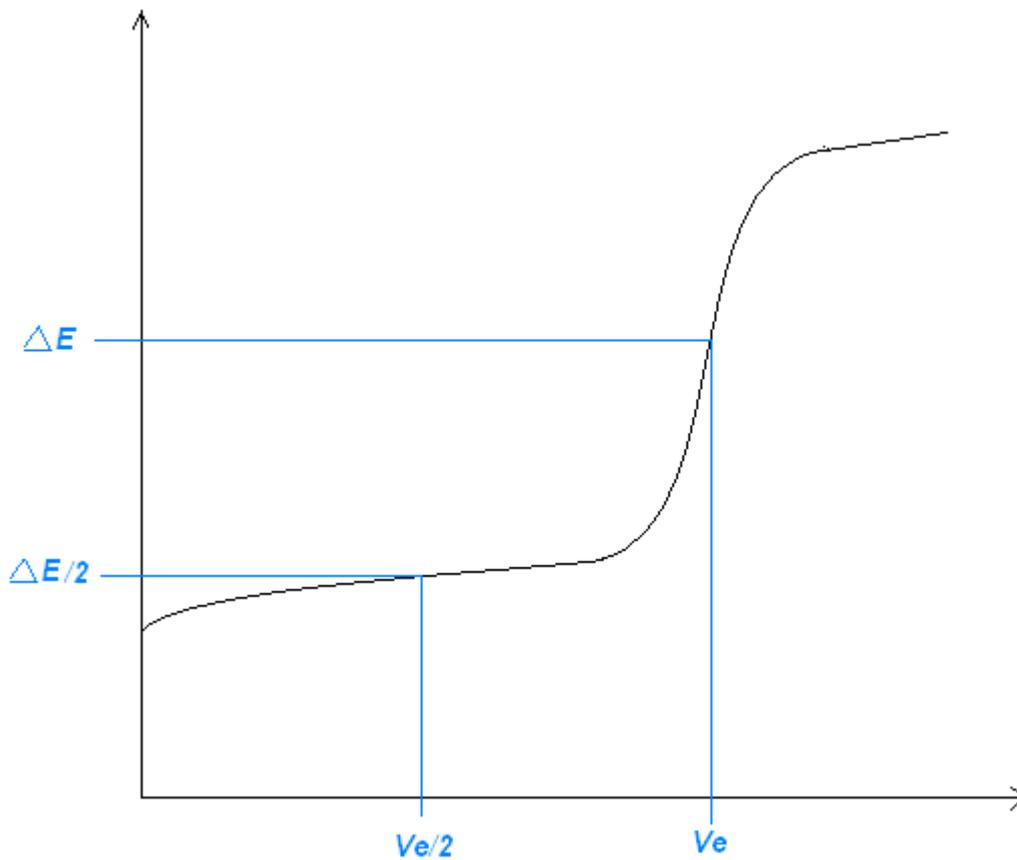
### à l'équivalence

En tout point de la courbe  $E = f(V)$ , on a l'égalité des potentiels

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$$

En particulier à l'équivalence

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$$



On trouve  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.605\text{V}$  (car le fer est complexé par les ions sulfates sinon dans l'acide sulfurique le potentiel vaut  $0.77\text{V}$ ).

On trouve  $E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1.370\text{V}$  (car la force ionique ne peut plus être négligée sinon dans l'acide sulfurique le potentiel vaut  $1.44\text{V}$ ).

### Dosage par précipitation :

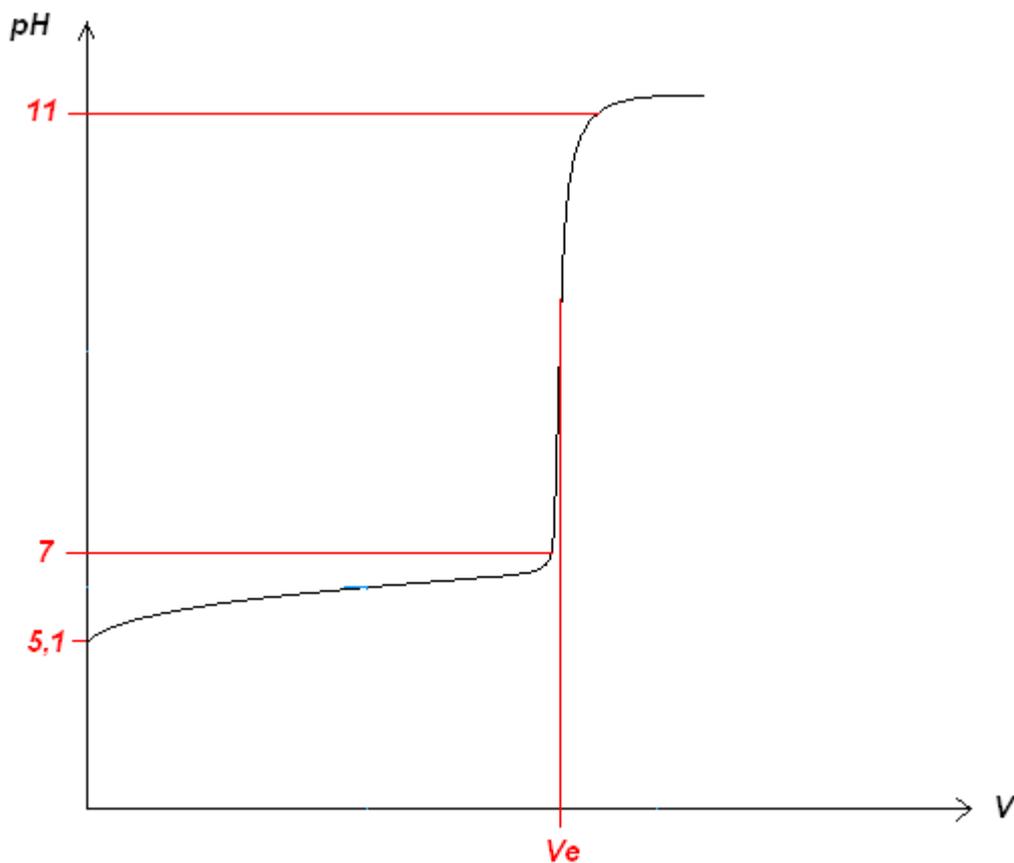
#### Précipitation du cuivre II par les ions hydroxydes

On ajoute mL par mL une solution de soude à  $0.1\text{M}$  à  $100\text{mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre, on obtient la réaction de dosage suivante :



Lorsque tous les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont été précipités par les ions  $\text{HO}^-$  ajoutés sont en excès le pH augmente alors brusquement. Le saut de pH indique donc la consommation de tous les ions cuivre II présents dans la solution initiale et par le volume correspondant à ce saut de pH on peut remonter jusqu'à sa concentration...

$$\begin{aligned} \text{A l'équivalence : } n(\text{Cu}^{2+}) / 4 &= n(\text{OH}^-) / 6 \\ 3[\text{Cu}^{2+}] \cdot V_{\text{sol}} &= 2[\text{HO}^-] \cdot V_{\text{éq}} \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 2[\text{HO}^-] \cdot V_{\text{éq}} / 3V_{\text{sol}} \end{aligned}$$



On relève  $V_e = 14,8 \text{ mL}$

$$\begin{aligned}
 [\text{Cu}^{2+}] &= 2[\text{HO}^-] \cdot V_{\text{éq}} / 3V_{\text{sol}} \\
 [\text{Cu}^{2+}] &= 2 \times 0.1 \times 14.8 / 3 \times 100 \\
 [\text{Cu}^{2+}] &= 9.86 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.
 \end{aligned}$$

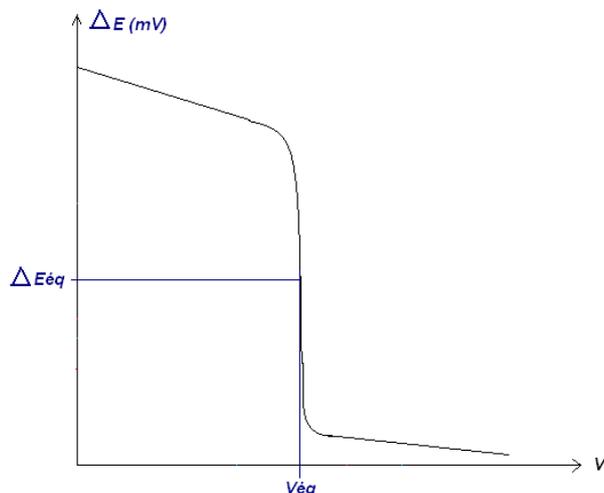
Sur la bouteille la valeur indiquée était de 0.01M on en est très proche !

### Précipitation des ions Argent I par les ions Chlorures

L'électrode de référence est une électrode de calomel à double pont. Le second pont est rempli de nitrate d'ammonium afin d'éviter la précipitation dans le pont ou la jonction de verre fritté entre les ions argent et chlorures. On utilise aussi une électrode avec sulfate mercurieux : calomel. On souhaite maintenant faire le dosage d'une solution d'argent par les ions chlorures : on dose 10mL d'une solution de nitrate d'argent 0.1M avec 90mL d'eau par une solution 0.1M de chlorure de sodium. Aux électrodes il se passe les réactions suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{Ag}^+ + \text{e}^- &= \text{Ag(s)} \\
 \Delta E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{ECS}} \\
 &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{ECS}} + 0,059 \log [\text{Ag}^+] \\
 \Delta E &= 0,557 + 0,059 \log [\text{Ag}^+]
 \end{aligned}$$

On obtient la courbe suivante:



L'équation de dosage est :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)}$

On note  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

On observe à l'équivalence  $V_e = 10,0 \text{ mL}$  et  $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \sqrt{K_s}$

$$\text{Or } \Delta E = 0,557 + 0,059 \log \sqrt{K_s}$$

### Précipitation d'un mélange d'ions chlorures et iodures par les ions argent

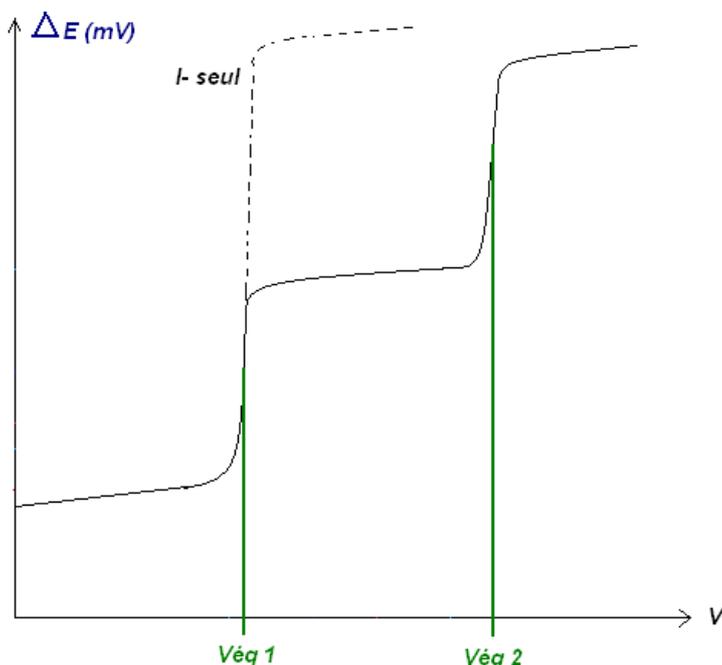
Pour réaliser un tel dosage il faut que les  $K_s$  soit assez éloignés pour ne pas avoir les équivalences trop proches : Ici  $pK_{s\text{AgCl}} = 9,75$  et  $pK_{s\text{AgI}} = 16,1$ , c'est donc le cas. On fait la même manipulation que le paragraphe précédent ; on observe sur la courbe 2 points d'inflexions à fortes pentes, il y a d'abord un précipité iodé qui se forme :



Puis quand tout l'iodure a précipité c'est au tour des chlorures on a donc 2 dosages successifs un précipité chloré se forme :



On obtient la courbe de dosage suivante :



Pour  $V(\text{Ag}^+) = V_{\text{éq}1}$  on a :

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+].(V_{\text{éq}1})/V_{\text{sol}}$$

Pour  $V(\text{Ag}^+) = V_{\text{éq}2}$  on a :

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+].(V_{\text{éq}2} - V_{\text{éq}1})/V_{\text{sol}}$$

## Introduction

- Le **potentiel d'oxydo-réduction**, ou **potentiel redox**, est une grandeur empirique exprimée en volt et notée E. Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard  $E^\circ$  est mesuré par rapport au couple eau/hydrogène ( $H^+/H_2$ ), de potentiel nul.

## Mesure du potentiel redox

La mesure d'un potentiel d'électro-réduction se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles. Pour obtenir le potentiel standard d'un couple redox, l'une de ces piles doit mettre en œuvre le couple de référence  $H^+/H_2$ , et l'autre celui dont on veut mesurer le potentiel.

Concrètement, les deux demi-piles sont constituées chacune d'un soluté et d'une électrode, les solutés sont reliés entre eux par un pont salin qui leur permet d'échanger des ions (donc des électrons), et les électrodes sont reliées entre elles par un circuit électrique sur lequel est placé un voltmètre. Les deux demi-piles, une fois reliées, forment une pile électrique fournissant un courant continu, alimenté par les réactions chimiques qui ont lieu spontanément aux électrodes dès lors qu'est formée la pile. Le sens du courant indique le couple de plus fort potentiel et la mesure de la force électromotrice (exprimée en volt) correspond au potentiel d'oxydo-réduction.

Ce potentiel peut dépendre du contexte chimique et notamment du pH, et même du contexte physique : les effets de la lumière sont mis à profit aussi bien par la nature dans la photosynthèse, que par l'homme dans la photographie.

Les chimistes utilisent des tables déjà définies, elles fournissent les potentiels mesurés dans les conditions standards de pression et de température (25 °C, 1 bar) par rapport au couple  $H^+/H_2$ .

## Oxydant et réducteur

La référence du potentiel d'oxydo-réduction est celui de l'eau pure, conventionnellement fixé à zéro. Les corps dits « oxydants » sont les oxydants des couples ayant un potentiel négatif (ils absorbent des électrons, ce qui se traduit par une charge électrique négative) ; les corps dits « réducteurs » sont les réducteurs des couples ayant un potentiel positif (ils cèdent des électrons, d'où potentiel positif). Les valeurs caractéristiques des potentiels sont de l'ordre de quelques volts.

On voit là que l'on a deux significations différentes pour les termes « oxydant » et « réducteur » :

- la signification liée à une réaction d'oxydo-réduction donnée (accepteur ou donneur d'électron dans la réaction) ;
- la signification liée au potentiel d'oxydo-réduction : un « réducteur » est un corps qui joue le rôle de réducteur dans de nombreuses réactions, un « oxydant » est un corps qui joue le rôle d'oxydant dans de nombreuses réactions, mais un « oxydant » peut parfois être un réducteur s'il est face à un « oxydant » plus fort et qu'il peut encore s'oxyder.

C'est cette deuxième signification qui est utilisée ici. Les « oxydants » les plus forts ne peuvent eux-même pas s'oxyder et sont donc toujours des oxydants, les « réducteurs » les plus forts ne peuvent eux-même pas se réduire et sont donc toujours des réducteurs. Mais certains corps peuvent être alternativement oxydants et réducteurs, comme par exemple l'eau ou le monoxyde de carbone.

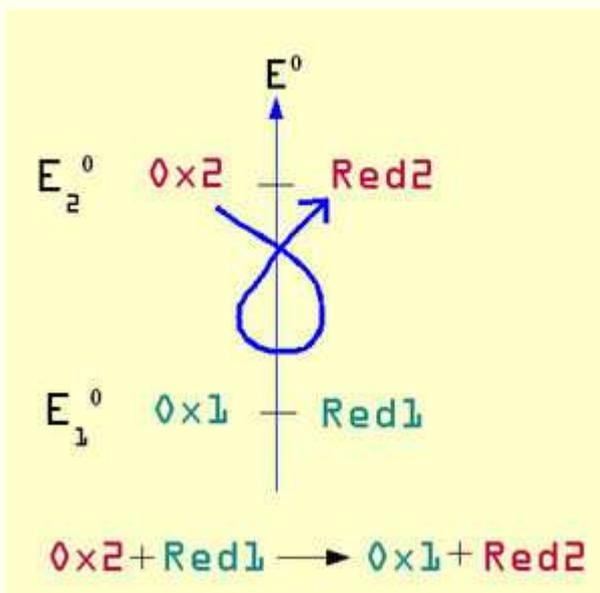
Les oxydants les plus forts dans cette échelle sont les halogènes ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ...), l'ion permanganate ( $MnO_4^-$ ) en milieu acide, l'ion hypochlorite ( $ClO^-$ ), le dioxygène ( $O_2$ ), le soufre(S).

Les réducteurs classiques sont les métaux, dont le carbone et l'hydrogène<sup>1</sup>.

Note :

1. l'hydrogène n'existe qu'à l'état gazeux sur Terre (sous forme de dihydrogène, H<sub>2</sub>). Cependant, dans des conditions de forte pression et de faible température, il peut cristalliser (solidification) et a alors des propriétés métalliques.

## Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25°C

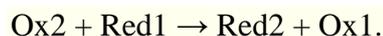


Prévision du sens d'une réaction d'oxydo-réduction en utilisant la règle du gamma

Considérons deux couples  $Ox1/Red1$  et  $Ox2/Red2$ , de potentiel respectif  $E_1^0$  et  $E_2^0$ , tels que

$$E_1^0 < E_2^0.$$

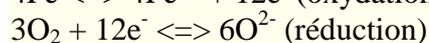
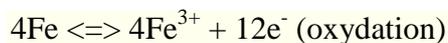
En utilisant la règle dite du gamma, il est possible de prévoir le sens d'une réaction. En plaçant les couples sur une échelle par potentiel croissant, l'oxydant le plus fort (ici  $Ox2$ ) réagira avec le réducteur le plus fort (placé en dessous sur la figure, ici  $Red1$ ) pour donner  $Red2$  et  $Ox1$  :



Par exemple, l'oxydation du fer (Fe) par le dioxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



peut s'écrire



Les deux couples sont  $Fe^{2+}/Fe$  et  $O_2/O^{2-}$  ; le potentiel de  $O_2/O^{2-}$  est supérieur à celui de  $Fe^{2+}/Fe$ .

Il faut noter qu'une réaction possible peut ne pas avoir lieu, ou seulement très lentement, pour des raisons cinétiques. Par exemple, l'oxydation du fer par le dioxygène de l'air (formation de la rouille) est une réaction lente.

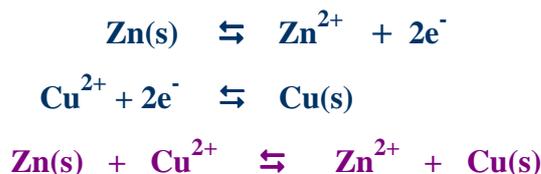
### Couples oxydant et réducteur

On souhaite déterminer le pouvoir oxydant et réducteur de deux couples rédox : le cuivre et le zinc. Pour cela il suffit de faire des simples manipulations :

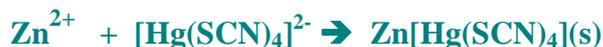
*. D'abord mettre une lame de zinc ou du zinc en poudre dans une solution de cuivre II :*

Dans un tube à essai contenant du zinc en poudre, verser quelques mL de sulfate de cuivre. On agite et on laisse agir jusqu'à décoloration. Le zinc se recouvre d'une pellicule rouge de cuivre. On filtre et on ajoute quelques gouttes de tétrathiocyanateomercurate II au filtrat. Il apparaît un précipité blanc synonyme de présence d'ion  $Zn^{2+}$ .

Les réactions se passant dans le tube à essai :



La réaction de test est:



Le zinc réduit les ions cuivres II.

. Ensuite mettre une lame de cuivre ou du cuivre en poudre dans une solution de zinc II :

Dans un tube à essai contenant du cuivre en poudre, verser quelques mL de sulfate de zinc. On agite et on laisse agir quelques minutes. **IL NE SE PASSE RIEN**. Le cuivre ne réduit pas les ions zinc II.

*On peut facilement en déduire de ces deux expériences que le couple le plus réducteur est le couple du zinc et que le couple le plus oxydant est le couple du cuivre. Ceci permet de vérifier la règle du gamma.*

## . Classification électrochimique qualitative

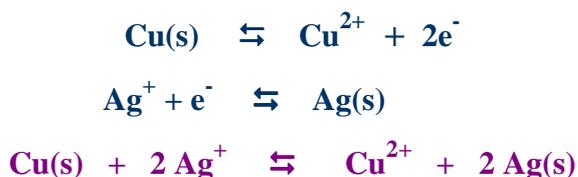
### 1. Réactions métaux-ions métalliques

Il faut faire bien attention pour cette manipulation à décaper les lames métalliques.

Tout d'abord on peut répéter les manipulations du paragraphe précédent. Ensuite on peut étudier le système cuivre argent :

. Mettre un copeau de cuivre dans une solution 0.1M de nitrate d'argent :

Après quelques minutes, un dépôt gris d'argent apparaît sur le morceau de cuivre solde, la solution se colore petit à petit en bleu (synonyme de présence de  $Cu^{2+}$ ). Ainsi on a mis en évidence le fait que **le cuivre est plus réducteur que l'argent**.



On peut continuer ainsi avec beaucoup de réactifs pour établir une échelle de pouvoir oxydant réducteur

Exemples de potentiels standard		
Oxydant	E <sup>0</sup> (V)	Réducteur
F <sub>2</sub>	+2.87	F <sup>-</sup>
S <sub>2</sub>	+2.10	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+1.69	MnO <sub>2</sub>
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+1.51	Mn <sup>2+</sup>
Au <sup>3+</sup>	+1.50	Au
PbO <sub>2</sub>	+1.45	Pb <sup>2+</sup>
Cl <sub>2(aq)</sub>	+1.39	Cl <sup>-</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	+1.33	Cr <sup>3+</sup>
O <sub>2(g)</sub>	+1.23	H <sub>2</sub> O
Br <sub>2</sub>	+1.07	Br <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+0.96	NO <sub>(g)</sub>
Ag <sup>+</sup>	+0.80	Ag
Fe <sup>3+</sup>	+0.77	Fe <sup>2+</sup>

Exemples de potentiels standard		
Oxydant	E <sup>0</sup> (V)	Réducteur
I <sub>2(aq)</sub>	+0.62	I <sup>-</sup>
Cu <sup>2+</sup>	+0.34	Cu
CH <sub>3</sub> CHO	+0.19	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0.17	SO <sub>2</sub>
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	+0.09	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.00	H <sub>2(g)</sub>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	-0.12	CH <sub>3</sub> CHO
Pb <sup>2+</sup>	-0.13	Pb
Sn <sup>2+</sup>	-0.14	Sn
Ni <sup>2+</sup>	-0.23	Ni
Cd <sup>2+</sup>	-0.40	Cd
Fe <sup>2+</sup>	-0.44	Fe

## 2.Place de H<sub>2</sub>

On veut visualiser la place qu'occupe le couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> dans la classification établit ci-dessus. Pour cela :

. On peut étudier la réduction de l'eau par du calcium ou de sodium :

### • Réaction

Le sodium est un métal très réducteur qui réagit très violemment avec l'eau. selon la réaction :



### • Protocole

Couper un petit morceau de et le jeter dans un cristallisoir rempli d'eau distillée additionnée de quelques gouttes de phénolphaléine.  
Recouvrir immédiatement le cristallisoir d'un grand verre de montre afin d'éviter les projections.  
Le morceau de sodium se déplace à la surface de l'eau en laissant une trace violette dans son sillage.

Le sodium - plus léger que l'eau - flotte et le dihydrogène qui se dégage avec son contact avec l'eau crée son déplacement.  
La solution devient basique.

### • Précautions – Sécurité

Sodium : porter des gants et des lunettes de protection  
Manipuler de petites quantités



Manipuler sous hotte

- Réactifs et Matériel

<u>Réactifs</u>	<u>Matériel</u>
<u>fs</u> - sodium	- tube à essais - tube de sécurité

Avec le calcium il faut l'envelopper dans un morceau de papier filtre.

. On peut étudier l'oxydation de l'eau par du magnésium ou du fer :

C'est le même principe que précédemment sauf que la réaction est moins vive, il est donc plus facile de manipuler et surtout beaucoup moins dangereux.

### 3.Exemples divers

. On peut étudier le couple du fer II / fer III avec le couple de l'iode :

En milieu acide on mélange une solution de chlorure ferrique à 0,33M et une solution de iodure de potassium de même concentration. On observe une teinte brune de la solution il y a donc du diiode qui se forme :



On peut extraire le diiode avec du toluène. On remarque que le fer ferrique est plus oxydant que le diiode.

En milieu très faiblement acide, neutre ou très faiblement basique on garde le même mélange que précédemment après réaction. Cette fois-ci la solution se décolore et on observe un précipité rouille : au dessus de pH = 3 le diiode est plus oxydant que les ions ferriques :



. On peut étudier le couple du fer II / fer III avec le couple du permanganate :

En milieu acide on mélange une solution de chlorure ferrique à 0,33M et une solution de permanganate de potassium de même concentration. On observe une teinte violette de la solution qui disparaît au fur et à mesure de l'ajout de fer il y a donc du manganèse qui se forme :



On remarque que le permanganate est plus oxydant que le fer ferreux.

. On peut étudier le couple de l'eau oxygénée avec le couple du permanganate :

En milieu acide on mélange une solution permanganate de potassium à 0,33M et une solution d'eau oxygénée de même concentration. On observe une teinte violette de la solution qui disparaît au fur et à mesure de l'ajout d'eau oxygénée il y a donc du manganèse qui se forme :



On remarque que le permanganate est plus oxydant que l'eau oxygénée.

. On peut étudier le couple de l'acide oxalique avec le couple du permanganate :

En milieu acide on mélange une solution permanganate de potassium à 0,33M et une solution d'acide oxalique de même concentration. On observe une teinte violette de la solution qui disparaît au fur et à mesure de l'ajout d'acide oxalique il y a donc du manganèse qui se forme :



On remarque que le permanganate est plus oxydant que l'acide oxalique.

On peut faire de multiples expériences avec de nombreux couples (avec le glucose et un complexe argent biammoniac on obtient la réduction du glucose).

### . Principe de la mesure d'un potentiel redox

Pour des exemples de manipulations il faut se référer à la manipulation n°16.

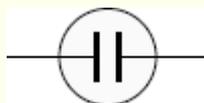
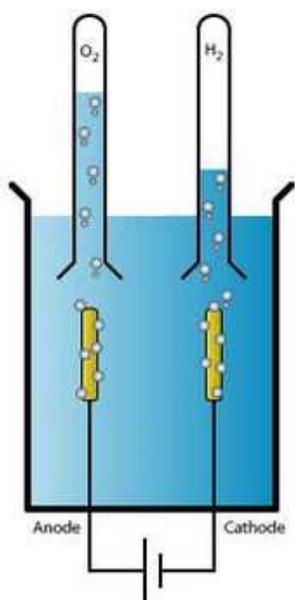
### . Application aux piles

Pour des exemples de manipulations il faut se référer à la manipulation n°16. On pourra se fier à la pile Daniell et à la mesure de sa fém.

**Introduction**

Dans l'industrie chimique, l'**électrolyse** est une méthode de séparation d'éléments ou de composés chimiques liés utilisant l'électricité. Le mot électrolyse est formé de deux racines grecques (électro = Ambre = électricité) et (lyse = coupure) : il signifie donc coupure par l'électricité. Effectivement l'électrolyse a été un des premiers moyens d'analyse utilisée pour connaître les éléments constitutifs des corps composés tel que l'eau par exemple. Aujourd'hui, elle fait l'objet de nombreuses applications industrielles allant du dépôt d'un métal noble sur des pièces en fer ou en acier (chromage et galvanoplastie), à la préparation de nombreux composés chimiques (aluminium ou eau de Javel par exemple). Le nombre de manipulations possibles pour traiter ce sujet est considérable. Nous présenterons tout d'abord deux électrolyses classiques : celle de l'eau ; d'un grand intérêt historique et celle du sulfate de cuivre base de la galvanoplastie. Nous avons pris le parti d'examiner ensuite, diverses électrolyse du même produit de base : le chlorure de sodium, mais en variant les conditions expérimentales, ce qui conduira à des applications très différentes.

**Principe**



Schémas de la synthèse d'hydrogène et d'oxygène par électrolyse de l'eau

Représentation symbolique d'un électrolyseur dans un circuit.

La matière à décomposer ou à transférer est dissoute dans un solvant approprié, ou fondue de sorte que ses ions constitutifs soient disponibles dans la solution.

- Une différence de potentiel électrique est appliquée entre deux électrodes immergées dans cette solution.
- La cathode est le siège d'une réduction et, l'anode le siège d'une oxydation . (Le potentiel de l'anode étant supérieur -ou égal dans une pile court circuitée- au potentiel de la cathode on peut dire que l'anode est la borne positive et la cathode la borne négative; attention c'est l'inverse avec les piles !)
- Lors du passage d'un courant électrique continu, les électrodes attirent à elles les *ions* de charge opposée. Mais il est faux de dire que l'électrolyse se résume à l'oxydation des anions à l'anode et à la réduction des cations à la cathode. En effet, il est possible d'oxyder des cations à l'anode (par exemple  $Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$ ) ou de réduire des anions à la cathode (par exemple hexacyanoferrate(III) donne hexacyanoferrate (II) :  $Fe(CN)_6^{3-}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}_{(aq)}$ ).

De même, des molécules neutres peuvent réagir aux électrodes (par exemple la para-quinone est réduite en para-dihydroquinone). Cela est possible car le transport des espèces à l'électrode peut se faire par trois mécanismes différents : par migration qui entraîne le déplacement des espèces chimiques chargées (ions) dans le champ électrique au sein de la cellule d'électrolyse, par diffusion qui concerne toutes les espèces chimiques pour lequel il existe un gradient de concentration et par convection naturelle ou forcée selon que l'agitation de la solution est due à l'agitation thermique ou à une agitation mécanique.

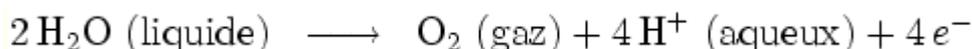
## Application

### Production de dihydrogène par électrolyse de l'eau

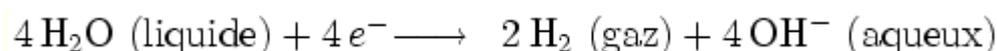
L'électrolyse peut être utilisée pour décomposer l'eau (H<sub>2</sub>O) en dihydrogène (H<sub>2</sub>) et en dioxygène (O<sub>2</sub>).

Réactions :

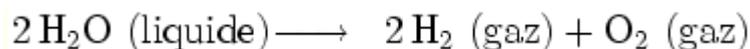
- Réaction à l'anode(positive) (Oxydation):



- Réaction à la cathode(négative) (Réduction):



- Globalement, nous avons :



Néanmoins, si cette méthode est efficace (rendements de 90 % en solution alcaline), elle n'est pas la moins chère pour produire du dioxygène et du dihydrogène industriellement. On préfère souvent extraire le dioxygène de l'air, et le dihydrogène par reformage du méthane : CH<sub>4</sub>. Mais contrairement à l'électrolyse, cette méthode produit également du CO<sub>2</sub> (voir l'article dihydrogène).

Remarque : lorsque de l'eau est électrolysée, l'eau lourde (contenant l'isotope lourd deutérium à la place de <sup>1</sup>H) a tendance à se dissocier en fin d'électrolyse, puisque la liaison D-O est légèrement plus forte que le liaison <sup>1</sup>H-O de l'eau légère (eau "normale" <sup>1</sup>H<sub>2</sub>O).

## Plaquage

La technique du plaquage par électrolyse consiste à recouvrir des objets d'une mince couche régulière d'un métal généralement précieux.

Par exemple, une bague est plongée dans une solution de chlorure d'argent (Ag<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>) reliés à un générateur.

Les ions d'argents vont se déposer sur l'anneau selon la réaction d'oxydo-réduction : **Ag<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> + e<sup>-</sup> -> Ag<sub>(s)</sub>**. On obtient ainsi un anneau plaqué argent.

Plus généralement, les dérivés chimiques d'un métal donné peuvent être utilisés à des fins de placage avec ce dernier. Ainsi, on peut couvrir un objet métallique de cuivre avec le bain de sulfate de cuivre qu'on utilise d'ordinaire pour traiter la vigne.

On peut tester avec l'expérience suivante avec:

- Une source de courant continu réglable, capable de délivrer de 1 à 10 Ampères.
- Un récipient pour le bain (ne doit pas être métallique).

La cathode (-) est relié à la pièce à plaquer, l'anode (+) est reliée à un morceau de cuivre qui servira à alimenter le placage. Les deux électrodes sont plongées dans le bain, à quelques centimètres l'une de l'autre et, on fait passer le courant autant de temps que nécessaire.

Facteurs favorisant le phénomène :

- Concentration du bain : Plus le bain est concentré, plus le placage est rapide.
- Surface de la pièce à plaquer : plus la surface de la pièce est grande, plus l'intensité électrique doit être élevée.
- La vitesse du dépôt : elle est proportionnelle à la quantité de courant traversant la pièce à plaquer.
- La température : la chaleur favorise le rendement du bain.

le chromage de pièce en acier se déroule ainsi :

· la pièce métallique constituant la CATHODE est plongée avec une ANODE en chrome dans une solution (l'ELECTROLYTE) contenant des ions de chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ; · le générateur positionné entre l'anode et la cathode délivre un courant continu ; · la pièce métallique gagne des électrons et attire les ions de chrome qui adhèrent à sa surface.

## **Fondateurs**

Les scientifiques pionniers de l'électrolyse sont :

- Dr Charles Eugene Michel, ophtalmologiste américain, a eu l'idée en 1875 d'insérer une fine aiguille chargée de courant galvanique dans les follicules pileux chez un de ses patient, à des fins d'épilation.
- Professeur Paul M. Kree, technicien et inventeur, a mis sur pied en 1916 le type d'appareil à multiples aiguilles.
- Van Zeynik fut en 1899 le premier à observer que les tissus organiques peuvent être chauffés par un courant de haute fréquence.
- Svante Arrhenius
- Adolph Wilhelm Hermann Kolbe
- Robert Beaudin

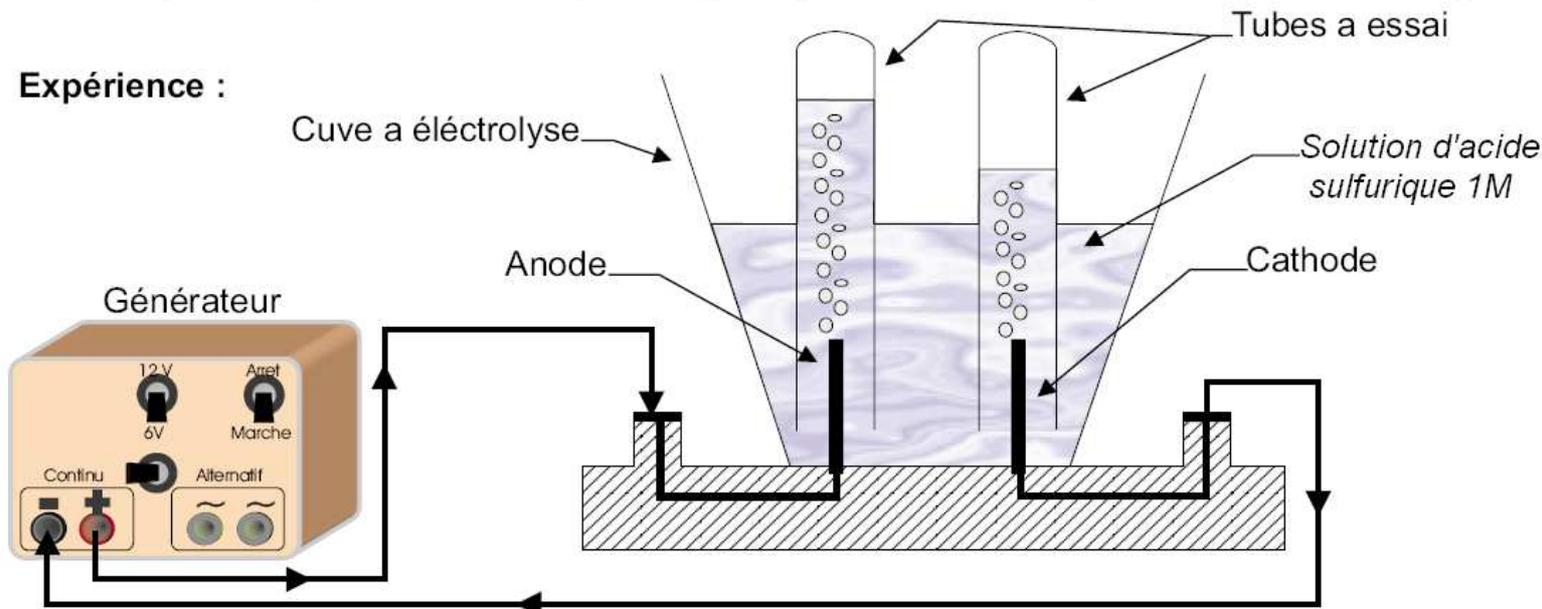
## **. Le solvant : domaine d'électroactivité de l'eau.**

### **1.Electrolyse de l'eau**

On cherche à faire l'électrolyse de l'eau. Pour cela on prend de l'acide sulfurique molaire (eau acidifiée contenant des ions permettant la conductivité de la solution) et on effectue le montage suivant :

L'électrolyse est un phénomène chimique lié au passage du courant électrique dans une solution ionique.

### Expérience :



### Définitions :

**Anode** : électrode par ou entre le courant

**Cathode** : électrode par ou sort le courant

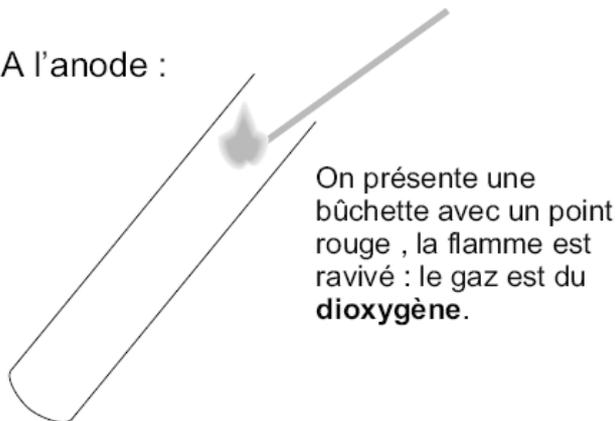
### Explications :

En circuit fermé il se produit des dégagements gazeux au contact des électrodes, le volume de gaz recueilli à la cathode est environ le double de celui recueilli à l'anode.

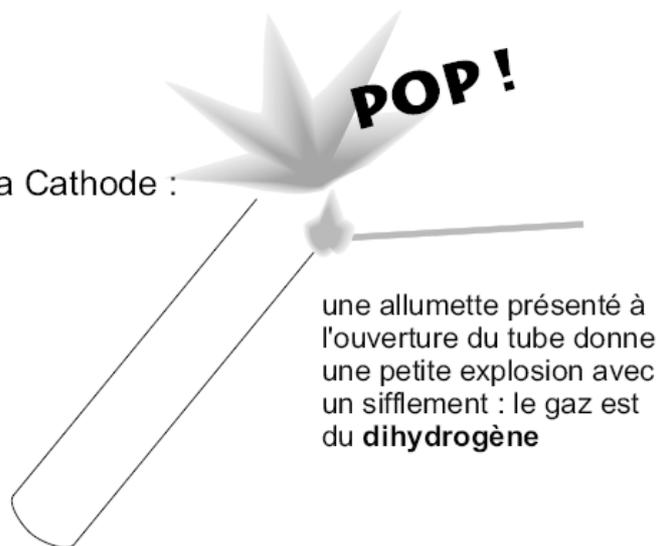
La dissolution du sulfate de sodium apporte les ions nécessaires au passage du courant électrique, car en solution, c'est le déplacement des ions, porteurs de charge, qui assure le passage du courant électrique.

### Identification des produits formés :

A l'anode :



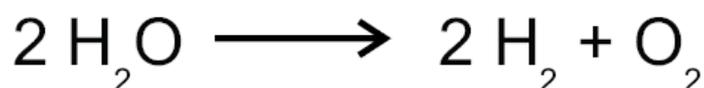
A la Cathode :



### Conclusion :

L'électrolyse a permis la décomposition de l'eau. On recueille deux fois plus de molécules de dihydrogène que de dioxygène, et les deux molécules étant diatomique, on peut dire que l'eau comporte deux fois plus d'atomes d'hydrogène que d'oxygène: La molécule d'eau s'écrit  $H_2O$ .

L'équation bilan de la réaction peut s'écrire :



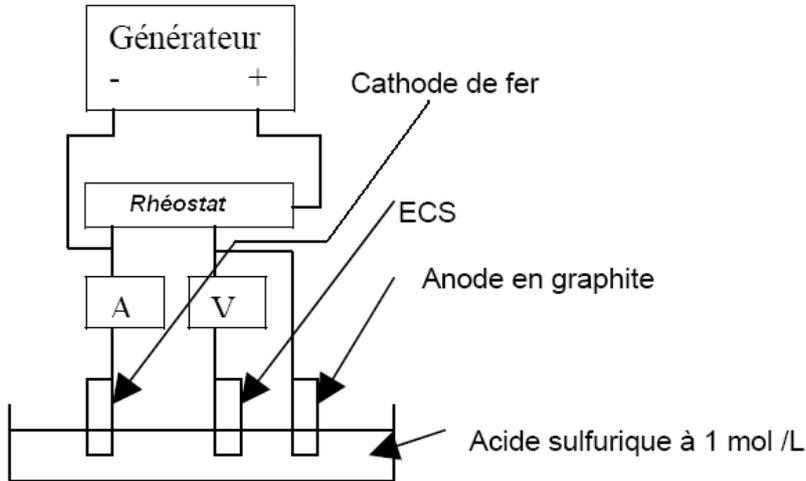
Elle respecte les demi équation suivante :

ANODE (oxydation) :  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .

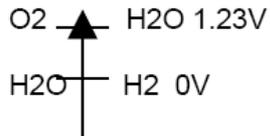
CATHODE (réduction) :  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

## 2. Domaine d'électroactivité de l'eau

Pour déterminer le domaine d'électroactivité de l'eau il faut tracer la courbe intensité-potentiel ( $i=f(E)$ ) de l'eau pour déterminer les limites de stabilité du solvant :



Si on met de l'eau dans un bécher rien ne se passe car la règle naturelle se fait toujours selon la règle du gamma

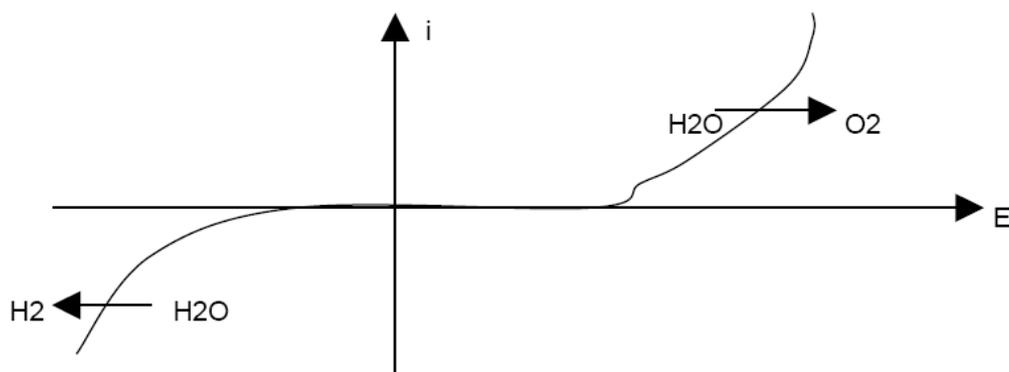


La réaction inverse n'a lieu que si on fait passer un potentiel

On fait donc varier la tension et on relève  $i$ , on trace d'abord la courbe anodique puis on trace la courbe cathodique en déplaçant l'ECS à la cathode

On trace les courbes sur régréssi. On constata un dégagement gazeux à chaque électrodes

A l'anode on a un dégagement de dioxygène et à la cathode on a un dégagement de dihydrogène.



=> On change l'électrode de graphite par une électrode de platine et on retrace une nouvelle courbe anodique que l'on superpose sur le graphe précédent.

On déplace le mur du solvant en utilisant une électrode de platine, on observe une surtension anodique due à l'électrode de platine.

### 3.Loi de Faraday

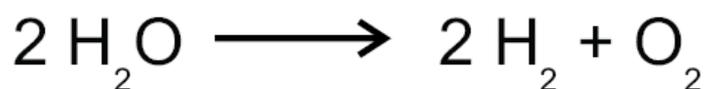
La **constante de Faraday**  $F$  est le produit de la charge élémentaire  $e$  par le nombre d'Avogadro  $N_A$  :

$$F = N_A \times e \approx 9,65.10^4 \text{ C/mol}$$

La **constante de Faraday** s'exprime en Coulomb par Moles. C'est la charge globale d'une mole de charges élémentaires.

En reprenant l'électrolyse de l'eau acidifiée ci-dessus et en plaçant deux tubes renversés gradués au dessus des électrodes, on peut recueillir le dioxygène et le dihydrogène dégagés.

Tout au long de la manipulation on remarque que  $V(\text{H}_2) = 2.V(\text{O}_2)$ , ceci peut s'expliquer simplement par l'équation de réaction :



puisqu'il faut deux fois plus de dihydrogène que de dioxygène pour équilibrer la réaction.

De plus Faraday a établi les relations suivantes :

$$q/2F = V_{\text{H}_2}/V_M = I.\Delta t/2F = 2.V_{\text{O}_2}/V_M$$

Avec  $q$  étant la quantité de charge passant entre les électrodes,  $V_M$  le volume molaire des gaz parfaits ( $V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ ),  $I$  l'intensité à l'intérieur du circuit,  $\Delta t$  le temps de l'électrolyse étudié,  $F$  la constante de Faraday.

Ainsi :  $F = I.\Delta t.V_M / 2.V_{\text{H}_2}$

Or on a relevé expérimentalement :  $V_{\text{H}_2} = 15,8 \text{ mL}$     $I = 0.804 \text{ A}$     $\Delta t = 159 \text{ s}$

Ainsi  $F = (0.804 \cdot 159 \cdot 24) / (2 \cdot 15,8 \cdot 10^{-3})$

$F = 96480 \text{ C.mol}^{-1}$ .

La valeur théorique donnée par les tables est de  $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ . On est quasiment tombé dessus c'est donc une bonne manipulation.

### .Electrolyse sans intervention chimique des électrodes

#### 1.Electrolyse de la soude diluée

Il suffit de se reporter à l'électrolyse de l'eau tant que la soude n'est pas trop concentrée, car le milieu est juste plus basique ainsi on déplace l'équilibre de réaction vers la formation des gaz (consommation des ions hydroxydes).

#### 2.Electrolyse de l'acide sulfurique diluée

Il suffit de se reporter également à l'électrolyse de l'eau tant que l'acide n'est pas trop concentrée, car le milieu est juste plus acide ainsi on déplace l'équilibre de réaction vers la formation des gaz (consommation des ions oxoniums).

#### 3.Electrolyse du chlorure de sodium NaCl pour la fabrication d'Eau de Javel®

## 1) Dans un électrolyseur en U :

Introduire une solution de NaCl dans un électrolyseur en U. Utiliser deux électrodes de graphite. On observe la formation de deux gaz aux deux électrodes. Pour les caractériser verser de la phénolphtaléine à la cathode, elle rosit ce qui traduit l'apparition d'ions  $\text{OH}^-$  provenant de la réduction de l'eau en dihydrogène. (Il est aussi possible de recueillir le dihydrogène formé et de le caractériser par son aboiement à la flamme. Pour cela, surmonter la cathode d'un bouchon muni d'un tube à dégagement et recueillir le gaz sur cuve à eau). Verser ensuite un peu de solution d'iodure de potassium à l'anode, on observe un brunissement dû à l'oxydation de  $\text{I}^-$  en  $\text{I}_2$  par le dichlore formé.

### Bilan de l'électrolyse :



## 2) Dans un électrolyseur normal (voltamètre) :

Procéder de façon classique. On pourra recueillir les gaz formés dans deux tubes à essais. Le dichlore vert sera caractérisé à l'aide d'un papier filtre imbibé de KI ou par la décoloration d'un papier à l'indigo. On fera aboyer  $\text{H}_2$  à la flamme. Bilan identique.

### Remarques :

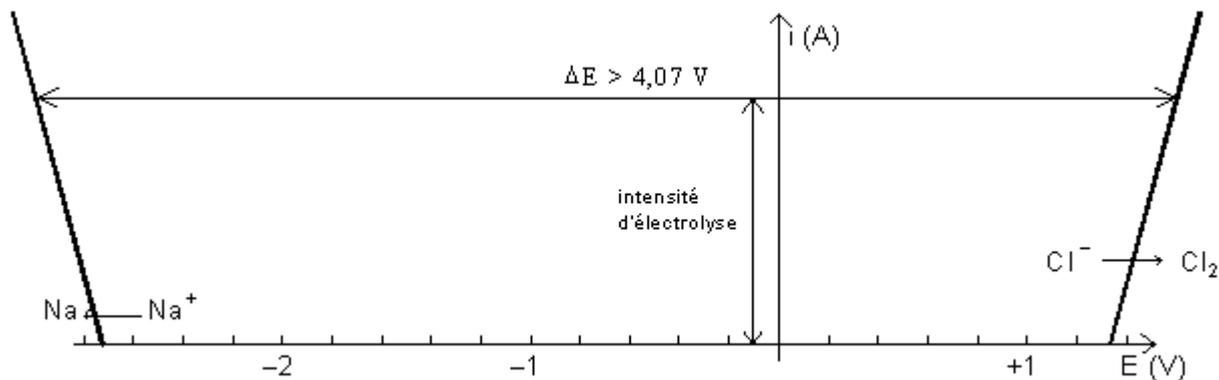
\* Le dichlore étant soluble dans l'eau, le tube correspondant se remplit beaucoup plus lentement que celui du dihydrogène bien que les deux gaz soient produits en quantités égales.

\*\* Il peut aussi se former un peu de dioxygène à l'anode (potentiels de référence très proches).

### 1. Principe de l'électrolyse.

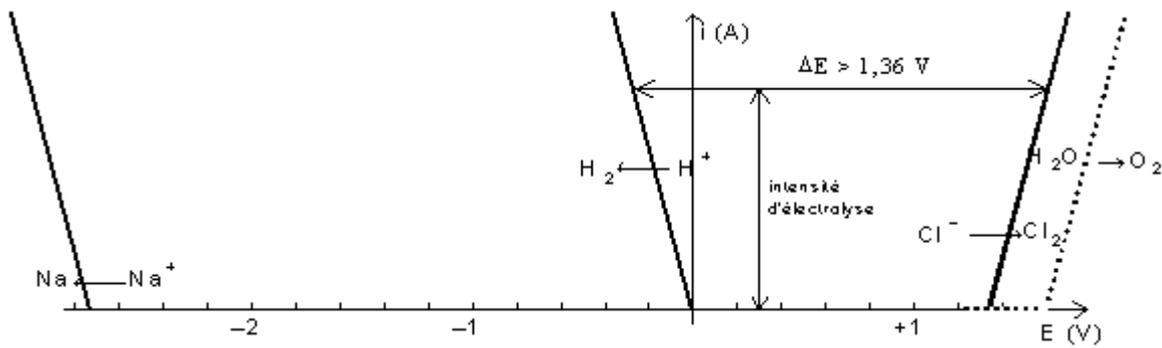
Pour comprendre l'intérêt des diverses méthodes d'électrolyse, nous utiliserons les diagrammes intensité-potentiel.

#### a) Électrolyse sur anode de platine et cathode de nickel, du chlorure de sodium fondu.



Les deux couples ( $\text{Na}^+ / \text{Na}$  &  $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ ) sont des couples rapides. Sur le diagramme  $i/E$ , leurs courbes ne se coupent pas. Pour que cela ait lieu, il faut donc porter, par exemple, le couple  $\text{Na}^+ / \text{Na}$  à un potentiel bien plus élevé. C'est ce qui est obtenu en créant entre les deux électrodes une différence de potentiel plus élevée que celle existant entre les deux couples à l'équilibre (lorsque le courant ne passe pas). Puisque  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ V}$  et  $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$ , il faut donc que la d.d.p. imposée aux bornes de l'électrolyseur soit supérieure à  $4,07 \text{ V}$  :

b) Électrolyse du chlorure de sodium dissous dans l'eau, sur anode de platine platiné et cathode identique.

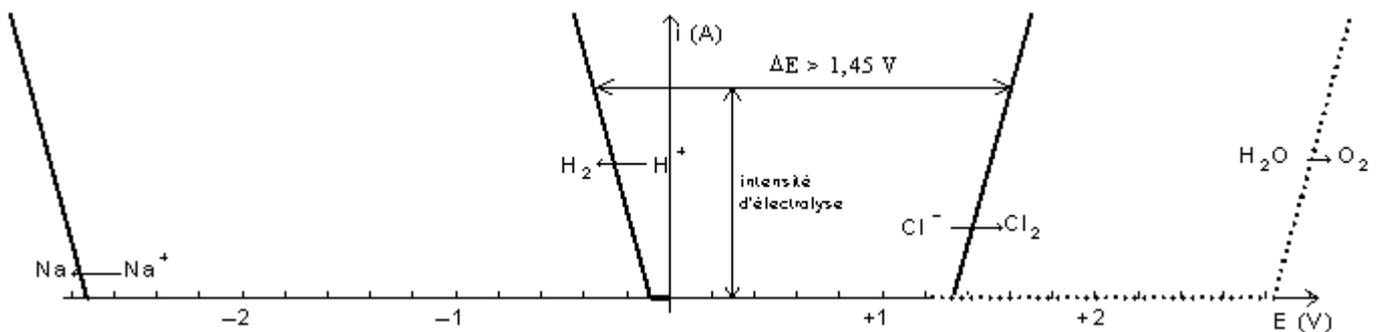


Interviennent également ici les couples de l'eau :  $H^+ / H_2$ ,  $E_3 = 0 \text{ V}$  ;  $O_2 / H_2O$ ,  $E_4 = 1,23 \text{ V}$ .

Sur le platine platiné, la surtension du couple  $O_2 / H_2O$  vaut  $0,37 \text{ V}$ . On constate qu'à partir du moment où la d.d.p. imposée entre les électrodes vaut  $1,36 \text{ V}$ , l'électrolyse commence car  $H^+$  et  $Cl^-$  se déchargent avant les autres ions de même nature. On récupère donc  $H_2$  à la cathode et à l'anode.

N.B. : La surtension de  $H_2$  est négligeable sur le platine platiné.

Le platine étant trop cher, on utilise souvent une anode de graphite et une cathode en fer. La surtension de  $O_2 / H_2O$  sur le graphite vaut  $1,6 \text{ V}$ , celle de  $Cl_2 / Cl^-$  sur le graphite est nulle et celle de  $H^+ / H_2$  sur le fer vaut  $0,09 \text{ V}$ . L'électrolyse donne également de l'hydrogène et du chlore, en utilisant une d.d.p. à peine supérieure :

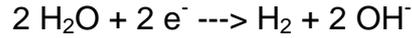
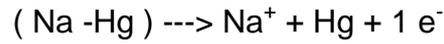


c) Électrolyse avec cathode de mercure.

On utilise de moins en moins cette méthode à cause des rejets possibles de mercure dans l'environnement (cf. l'affaire de Minamata). Cependant elle présente un grand intérêt théorique. La cathode est en graphite, et donc les surtensions d' $O_2$  et de  $Cl_2$  sont les mêmes que dans le cas précédent.

Par contre, la surtension cathodique d' $H_2$  sur Hg devient :  $-1,35 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$ , et la décharge de  $Na^+$  donne un amalgame de sodium. Il faut alors considérer la mise en jeu d'un autre couple rédox :  $Na^+ / Na, Hg$ , de potentiel  $E = -1,7 \text{ V}$ . Si l'on travaille à  $\text{pH} = 7$ , il faut retrancher  $0,06 \times \text{pH} = 0,42 \text{ V}$  au potentiel du couple  $H^+ / H_2$ , ce qui signifie que  $H^+$  ne commencera à se décharger qu'au dessous de  $-1,77 \text{ V}$ . C'est donc la réduction de  $Na^+$  en amalgame de sodium qui va se faire le plus rapidement. Au cours

de l'électrolyse, la disparition de  $H^+$  va rendre le pH de plus en plus basique, et donc favoriser encore plus la formation de l'amalgame.

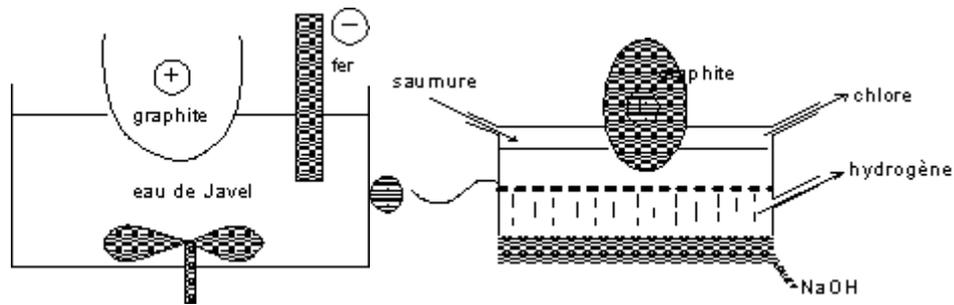


## 2. Applications industrielles.

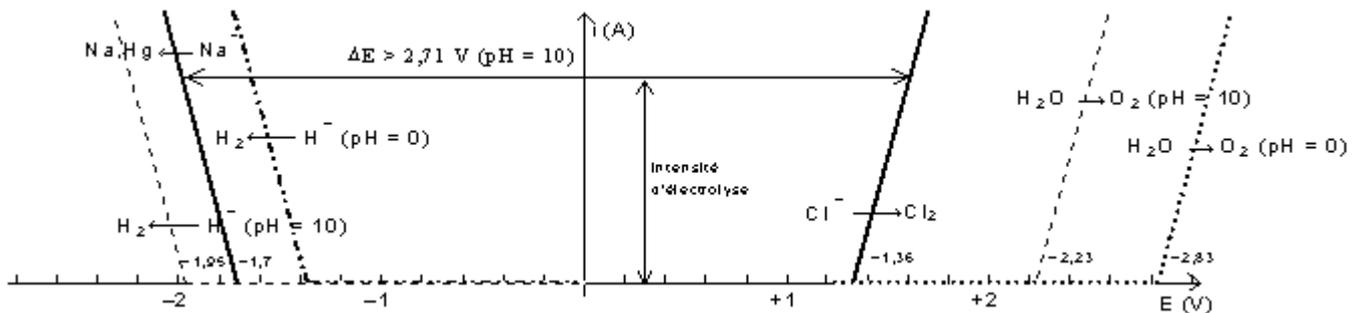
L'anode est toujours en carbone.

### a) Cathode en fer

Il existe essentiellement deux types d'électrolyseurs. Le premier présente un agitateur qui met en contact le chlore et la soude se formant à la cathode lors du dégagement d'hydrogène. Il y a donc dismutation du chlore en ions chlorure et hypochlorite : c'est une solution d'eau de Javel :

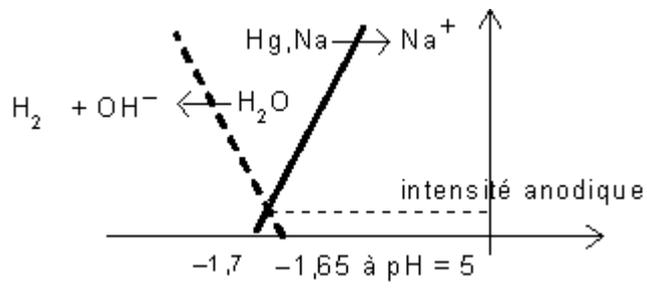
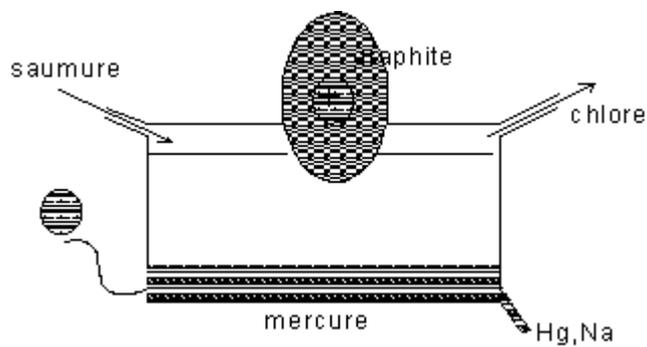


L'électrolyse à cathode filtrante permet de récupérer séparément le chlore (pour la synthèse des dérivés halogénés) et l'hydrogène (pour la synthèse de l'ammoniac).



### b) électrolyseur à cathode de mercure.

L'amalgame de mercure est récupéré au bas de l'électrolyseur, et est ensuite détruit dans l'eau à pH neutre, le dégagement de l'hydrogène et l'élimination permanente de la soude formée favorisant la réaction :



#### 4. Electrolyse du sulfate de cuivre

Avec deux électrodes inattaquables :

Dans un becher plein d'une solution de sulfate de cuivre, introduire deux électrodes de graphite et les relier au générateur. Du coté de la cathode on observe un dépôt noir au début puis rouge de cuivre métallique. Une partie du dépôt peut se décrocher et tomber au fond du becher. A l'anode on observe un dégagement gazeux, il s'agit de dioxygène provenant de l'oxydation de l'eau. Si on inverse le sens du courant, le cuivre déposé va se redissoudre par oxydation anodique, Cu est en effet plus facile à oxyder que H<sub>2</sub>O.

(O<sup>2</sup> / H<sub>2</sub>O E<sub>0</sub> = 0,69v et Cu<sup>2+</sup> / Cu E<sub>0</sub> = 0,34v).

Bilan de l'électrolyse :

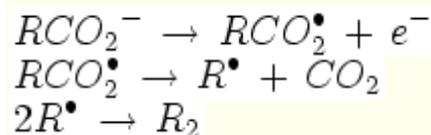


#### 5. Electrolyse de Kolbe

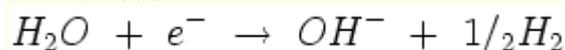
L'**électrolyse de Kolbe** consiste en l'électrolyse d'une solution aqueuse de sel d'acide carboxylique. Il y a obtention d'un hydrocarbure et un dégagement de CO<sub>2</sub>.

Dans la réaction, entrent en jeu des radicaux libres selon le schéma qui suit:

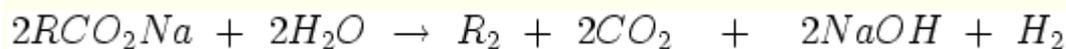
à l'anode :



à la cathode:

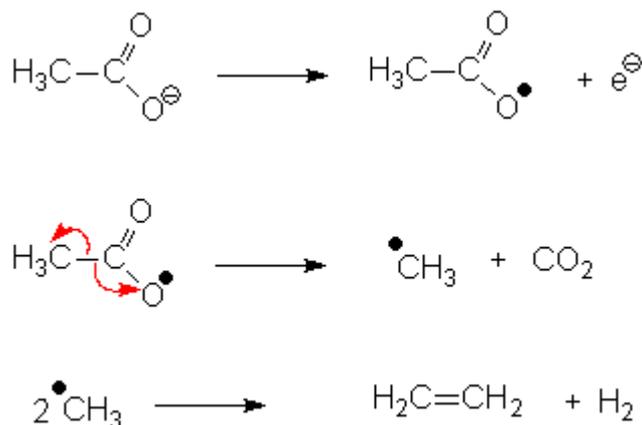


La réaction globale est la suivante :



Rq : L'électrolyse de Kolbe ne doit pas être confondue avec une autre réaction de Kolbe qui participe à la synthèse de l'aspirine.

On peut prendre le cas de l'électrolyse d'une solution équimolaire d'acide acétique et d'acétate de sodium 2M (la réaction est lente et prend ½ heure). On observe un dégagement d'éthylène et de dioxyde de carbone aux électrodes par le mécanisme suivant à l'anode et à la cathode c'est celui énumérer ci-dessus :



## . Electrolyse avec intervention chimique des électrodes

### 1.Obtention des ions ferrates

Les ions ferrates  $\text{FeO}_4^{2-}$  sont obtenus simplement par réaction d'une électrode de fer lors de l'électrolyse de la soude diluée avec cathode de graphite. C'est l'oxydation directe du fer c'est une réaction parasite.

### 2.Oxydation anodique du cuivre

#### A anode soluble :

Remplacer l'anode de graphite par une électrode de cuivre (fil électrique dénudé). Au bout de quelques minutes on constate l'attaque de l'anode, le dépôt de cuivre se fait toujours sur la cathode. C'est le principe de la galvanoplastie, on dépose du cuivre sur une pièce en acier. L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est constamment renouvelé dans la solution grâce à l'anode soluble. C'est aussi une excellente méthode de purification des métaux, le métal qui se dépose est en effet généralement beaucoup plus pur que celui qui passe en solution.

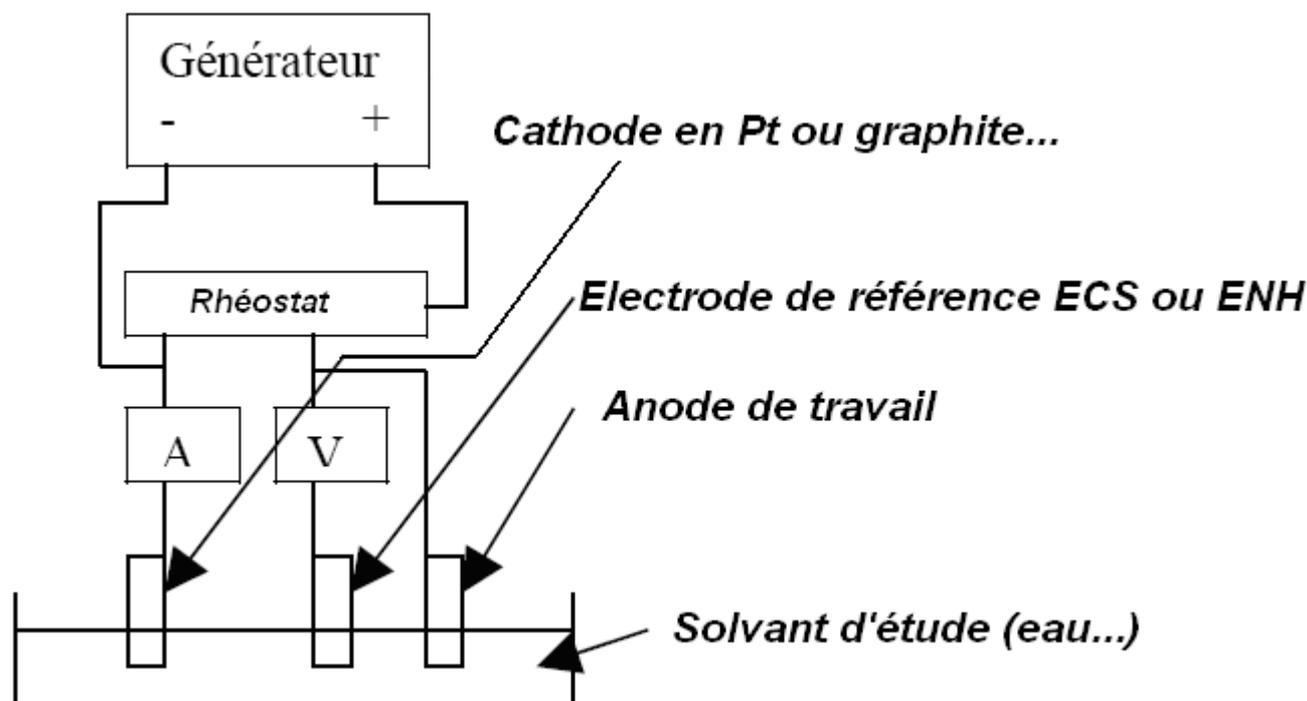
#### Bilan de l'électrolyse :



On peut également avoir la formation de cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  autour de l'électrode de cuivre c'est encore une réaction parasite mais c'est l'oxydation directe de l'électrode. Pour l'éviter il faut purifier l'électrode par la suite.

Introduction

Les courbes intensité-potentiel montrent l'étude de systèmes hors équilibres. On étudie l'aspect énergétique (énergie à fournir pour activer la réaction). Ces courbes représentent l'intensité parcouru par le système en fonction du potentiel recu entre les électrodes de travail et de référence.



Les réactions d'oxydoréduction sont des phénomènes bien plus complexes que ne le laissent supposer les seules études thermodynamiques.

Aussi, pour compléter leur étude, il est intéressant de se pencher sur les considérations cinétiques qui les accompagnent. Ceci pourra être fait grâce aux courbes intensité-potentiel ; en effet, l'intensité traversant l'électrode est directement proportionnelle à la vitesse des processus électrochimiques ayant lieu au voisinage de l'électrode.

Les étapes cinétiquement déterminantes peuvent être de deux natures : le transfert de charge et le transfert de matière. Quand le régime stationnaire est atteint, c'est le transfert de matière qui devient le facteur limitant. Celui-ci peut avoir lieu sous trois formes :

- migration des ions (action d'un champ électrique)
- convection (action d'une agitation mécanique notamment)
- diffusion (action d'un gradient de concentration)

Les deux premiers phénomènes peuvent être supprimés : la migration, en utilisant un électrolyte support en plus grande concentration ; la convection, en supprimant autant que faire se peut tout mouvement dans la cellule d'étude.

Quant au troisième, il sera toujours à prendre en considération et conduira à l'obtention d'un palier de diffusion ; toutefois si le réactif considéré est le solvant ou si l'électrode est partie prenante de la réaction électrochimique, la diffusion n'est plus cinétiquement déterminante.

## Comment utiliser les courbes intensité potentiel

étudier le comportement de 2 couples mis en solution afin de :

- réaliser une électrolyse
- ou de prévoir les réactions spontanées

1

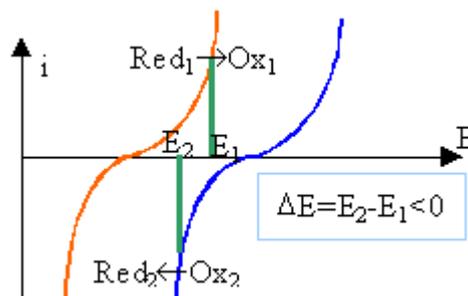
objectifs

A l'équilibre les intensités anodique et cathodique sont égales:

il suffit de repérer sur le graphe l'endroit où ces intensités sont égales, ce qui donne la différence de potentiel entre les couples.

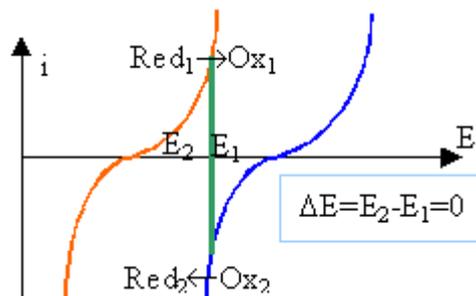
2

une pile se décharge dans une autre pile



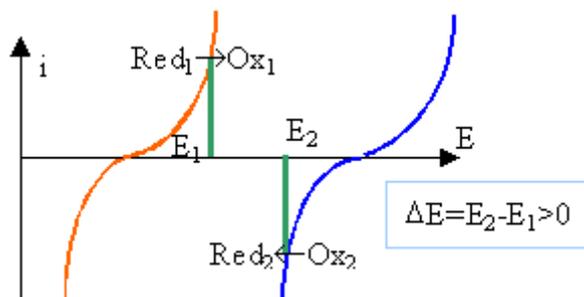
3

une pile en court circuit



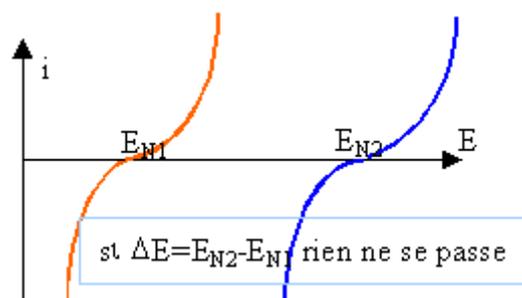
4

une pile débitant dans un récepteur



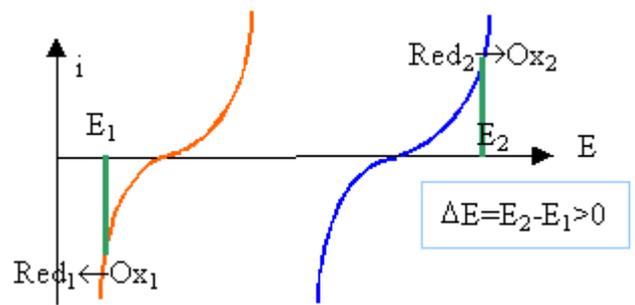
5

rien ne se passe



# 6

accumulateur en recharge ou électrolyse



## Notion de systèmes électrochimiques hors équilibres

### 1. Pile Daniell

On réalise une pile Daniell standard Zn/Cu avec des solutions de sulfate métalliques de concentrations décimolaires avec un pont salin e nitrate de potassium :



#### . Pile en circuit ouvert :

On prend cette pile Daniell à laquelle on branche un ampèremètre, on relève  $I = 0\text{A}$  et on branche un voltmètre par la suite et on mesure ainsi la tension de la pile (1,1 V). Cette valeur est en accord avec les potentiels normaux des deux couples redox

- o  $\text{Cu/Cu}^{++} E^\circ = 0,345\text{V}$
- o  $\text{Zn/Zn}^{++} E^\circ = -0,763\text{V}$

La f.é.m. de la pile reste constante et comme l'intensité du circuit est nulle on est à l'équilibre thermodynamique, la f.é.m. obéit à la loi de Nernst :

$$\Delta E^\circ = \text{f.é.m.} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

#### . Pile en circuit fermé :

On reprend cette même pile Daniell à laquelle on branche une ampoule de 1V, celle-ci s'éclaire quelques instants puis s'éteint : la pile s'est déchargée : elle a débitée dans l'ampoule on mesure la f.é.m. après l'expérience, celle-ci est inférieure à 1V, il y a eu un déplacement d'équilibre on se place donc dans une situation **HORS EQUILIBRE** on peut donc mesurer un couple (I,E) à chaque instant pendant la décharge de la pile. C'est ainsi que les scientifiques ont tracés des courbes intensité-potentiel pour comparer différents systèmes hors équilibres.

### 2. Corrosion du zinc

La corrosion du zinc comme celle du cuivre ou du fer par exemple se traduit naturellement par une réaction entre le dioxygène de l'air qui provoque l'oxydation des métaux. Chimiquement on peut reproduire cette action en plongeant le métal choisit dans un bain d'acide :



Selon la valeur indiquée ci-dessus pour les potentiels de réduction normaux, le zinc, la surface métallique forme l'anode et  $\text{O}_2$  forme la cathode.

Par le contact avec l'air, dans la partie supérieure de la goutte d'eau, la concentration d'oxygène gazeux est manifestement supérieure à celle que l'on retrouve dans le petit cratère. Par conséquent, c'est surtout ce côté supérieur de la goutte d'eau qui fait office de zone cathodique. Selon l'équation de Nernst, le pouvoir oxydant s'élève au fur et à mesure que la pression partielle de O<sub>2</sub> augmente :

$$E = 0,40 - 0,059/4 \times \log([\text{OH}^-]^4/p_{\text{O}_2})$$

Pour autant que des entraves cinétiques éventuelles ne soient pas insurmontables, on peut escompter entre le Zn et O<sub>2</sub>, la réaction redox



qui s'entretient d'elle-même. Les ions de zinc(II), qui se sont ainsi formés dans le petit cratère de corrosion, vont y rencontrer les ions hydroxyde diffusant plus rapidement et, étant donné la solubilité minimale de l'hydroxyde de zinc(II), ils vont former avec eux un précipité :



La cathode ou la zone cathodique contient par conséquent quelque chose de plus que le zinc métallique. Zn forme, conjointement avec Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO, ..., une surface anodique relativement complexe : la rouille. Entre la zone anodique et la zone cathodique, s'opère une diffusion constante de particules (voir les demi-réactions). Étant donné que la cathode est pour ainsi dire alimentée via l'air, on désigne cette forme d'attaque du zinc par l'expression corrosion atmosphérique. Cette approche est équivalente pour une attaque acide (le couple mis en jeu est O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)

## Les courbes intensité potentiel : notion de cinétique

### 1. Tracé expérimental de celle du solvant d'étude : l'eau

Pour cela se référer à la *manipulation n°18*.

### 2. Étude de cas modèles

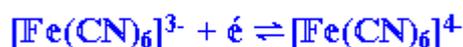
#### Cas du couple ferII / ferIII sous forme complexées :

On considère une électrode de platine immergée dans une solution contenant des ions hexacyanoferrate(III) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> et des ions hexacyanoferrate(II) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Si on impose à cette électrode un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du couple [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, les ions [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> s'oxydent selon la réaction :



Cette réaction électrochimique est limitée par la diffusion des ions [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ; elle se traduit par une vague dont l'intensité limite est proportionnelle à la concentration des ions [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Pour des potentiels plus élevés on rencontre la barrière correspondant à l'oxydation de l'eau en dioxygène.

Si le potentiel imposé à l'électrode de platine est inférieur au potentiel d'équilibre du couple [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, les ions [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> se réduisent selon la réaction :

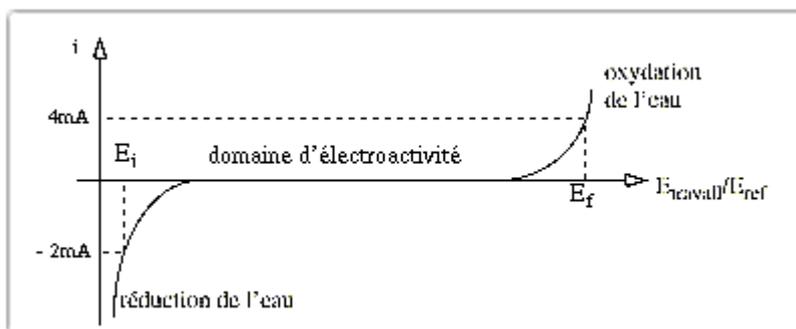


Cette réaction électrochimique est limitée par la diffusion des ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ; elle se traduit par une vague de réduction dont l'intensité limite est proportionnelle à la concentration des ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Si on continue à diminuer le potentiel de l'électrode de platine on rencontre la barrière correspondant à la réduction de l'eau en dihydrogène.

## Mode opératoire.

On utilise un montage à trois électrodes ; une électrode de référence au calomel saturée, une électrode de travail en platine et une électrode auxiliaire en platine. Ces trois électrodes sont immergées dans la solution à étudier.

On commence par déterminer les limites du domaine d'électroactivité; pour cela on utilise une solution de KCl à 1,0 mol/L. Par un balayage manuel on recherche la valeur de  $E_i$  ; (valeur de E pour laquelle l'intensité du courant d'oxydation de l'eau en dioxygène est égale à environ +4mA) puis la valeur de  $E_f$  (correspondant à une intensité du courant de réduction de l'eau en dihydrogène environ égale à -2mA). Pour une électrode de platine, des valeurs typiques sont  $E_i = -1,2\text{V}$  et  $E_f = +1,2\text{V}$ .



De ces mesures, on déduit :

- la valeur à partir de laquelle commence le balayage de potentiel ( $E_i$ )
- l'étendue du domaine de potentiel à balayer, de l'ordre de 2,5 V.

Un potentiostat ou polarostat permet de faire varier la différence de potentiel  $E_{\text{travail}} - E_{\text{référence}}$ ; la vitesse de balayage est fixée à  $10\text{mV/s}$ . Compte tenu des mesures précédentes, on en déduit la durée du balayage soit 250s.

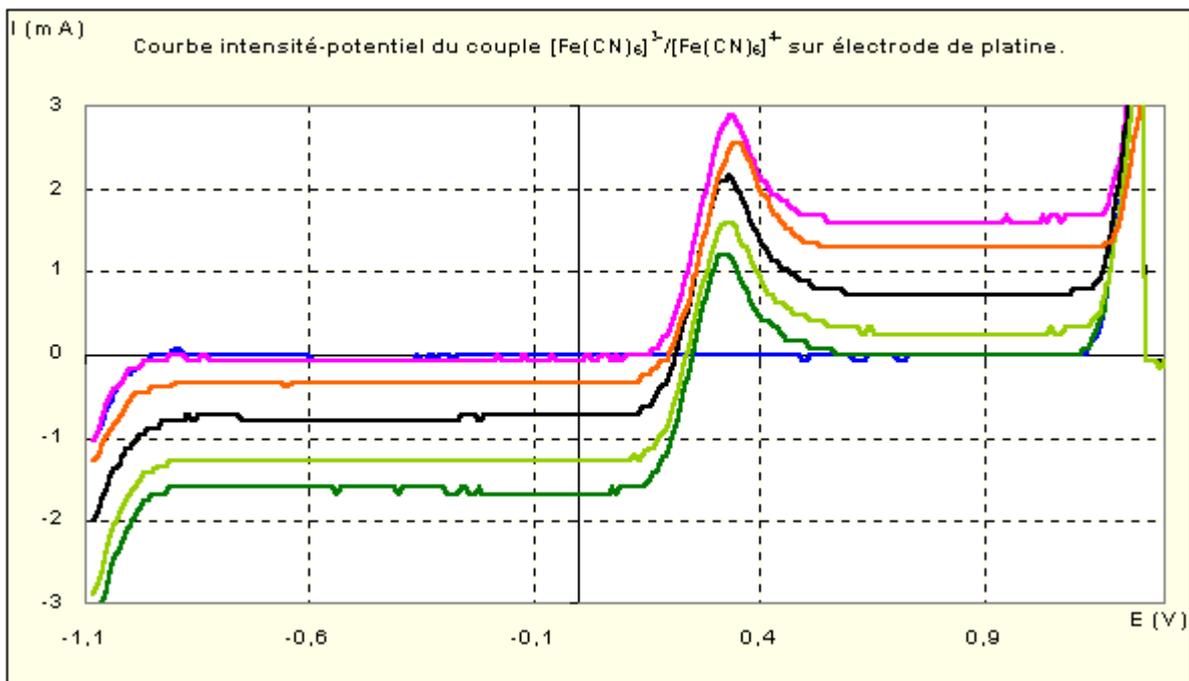
Les valeurs de l'intensité du courant sont enregistrées par un ordinateur par l'intermédiaire d'une interface. Le potentiostat utilisé dispose en effet d'une sortie analogique délivrant une tension  $U$  qui est l'image de l'intensité du courant. Sur le calibre utilisé ( $5\text{mA}$ ),  $U = k * I$  avec  $k = 1000\text{ V/A}$  (à un courant de  $1\text{mA}$  correspond une tension de  $1\text{V}$ ).

Le logiciel d'acquisition, est paramétré de façon à effectuer 250 mesures espacées de 1s.

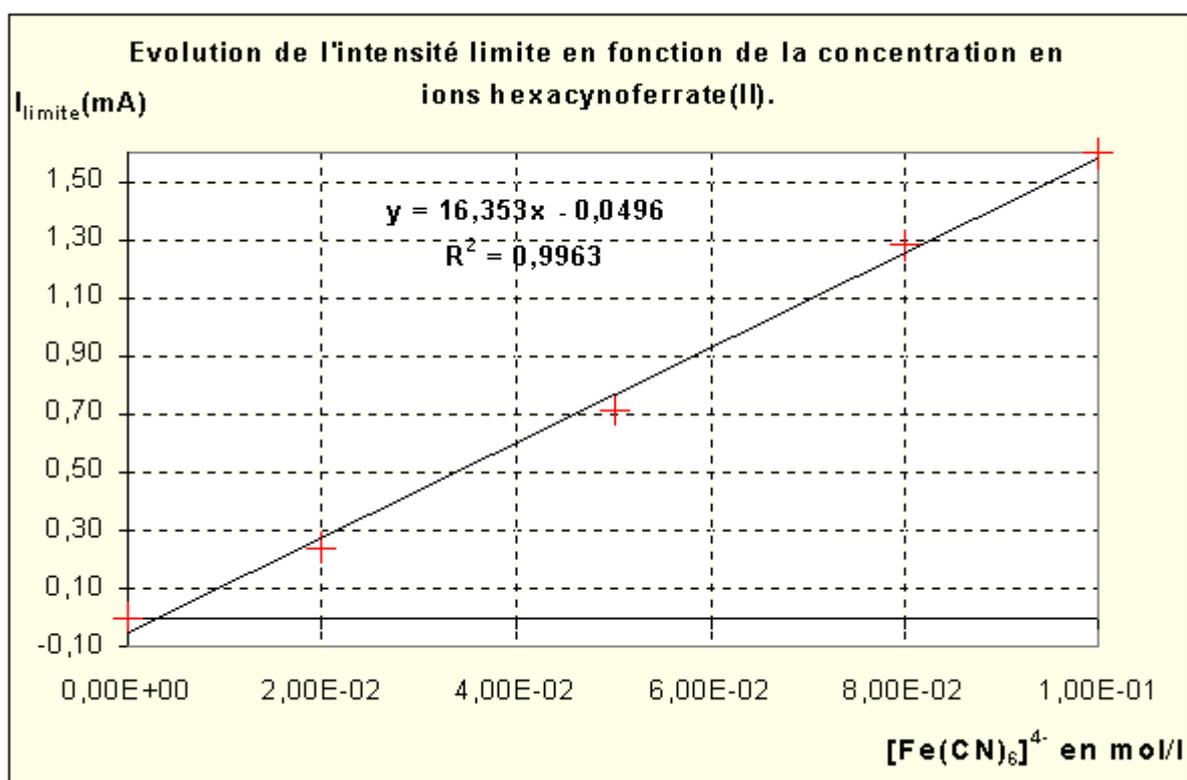
On relève les courbes intensités potentiel des solutions suivantes :

- solution de KCl à 1,0 mol/L,
- solution 1 d'hexacyanoferrate (III) de potassium à 0,10 mol/L dans KCl à 1,0 mol/L,
- solution 2 d'hexacyanoferrate (II) de potassium à 0,10 mol/L dans KCl à 1,0 mol/L,
- mélange de 25 cm<sup>3</sup> de la solution 1 de 25 cm<sup>3</sup> de la solution 2.
- mélange de 10 cm<sup>3</sup> de la solution 1 de 40 cm<sup>3</sup> de la solution 2.
- mélange de 40 cm<sup>3</sup> de la solution 1 de 10 cm<sup>3</sup> de la solution 2.

Sous le logiciel, il est important d'ouvrir une nouvelle page pour chaque acquisition afin de ne pas écraser les mesures précédentes. A la fin de la série d'acquisitions, les séries de mesures sont regroupées dans un même fichier puis sauvegardées au format xls afin d'être exploitées sous Excel. Seules les valeurs de  $i$  sont enregistrées puisque les valeurs de  $E$  peuvent être facilement générées ( $E_i$  et la vitesse de balayage sont en effet connues).



Tracé de la courbe montrant la variation du courant limite de diffusion des ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en fonction de leur concentration.



Passivation du fer :

a) Action de l'acide nitrique dilué sur le fer :

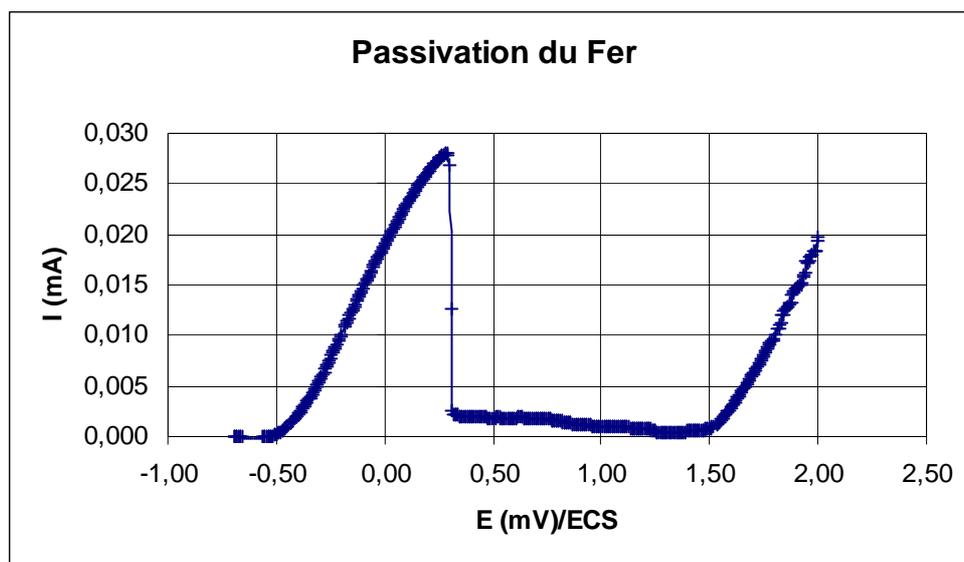
Dans un petit becher introduire de l'acide nitrique 5 M. A l'aide d'une pince en bois y plonger la moitié inférieure d'un clou pendant quelques secondes. On observe l'attaque rapide du fer, la solution prend une teinte rouille ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et d'abondantes vapeurs rousses ( $\text{NO}_2$ ) se forment. Retirer le clou et le rincer dans un becher d'eau. Garder le clou.

b) Action de l'acide nitrique fumant sur le fer :

Procéder exactement de la même manière que précédemment. Quand le clou entre en contact avec l'acide fumant l'attaque à lieu mais elle s'arrête presque immédiatement. Retirer le clou et comparer son aspect avec le précédant. On constate qu'il prend un aspect très brillant (presque argenté). L'oxydation à produit ici une pellicule d'oxyde magnétique de fer  $Fe_3O_4$  qui protège le fer et la réaction s'arrête, c'est le phénomène de passivation. Montrer cette protection en replongeant le clou dans l'acide dilué, l'attaque n'a plus lieu. On peut montrer la fragilité de cette protection, il suffit de percer la pellicule d'oxyde en touchant le clou avec une baguette de verre ou un fil métallique pour que l'attaque reprenne immédiatement. (il se produit un phénomène de micro-pile ). Cette passivation permet le transport de l'acide nitrique fumant dans des fûts de fer.

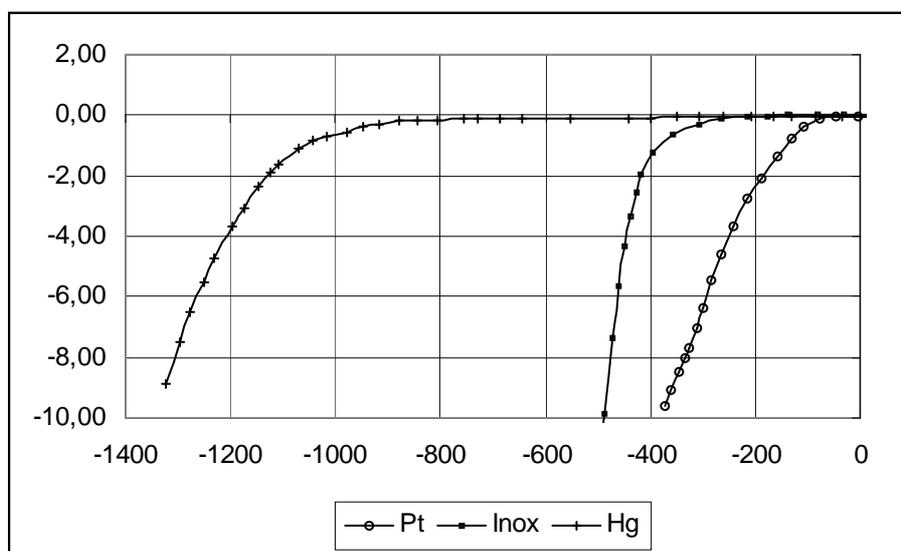
### Remarques :

Cette expérience est délicate à réaliser. Il suffit d'un peu d'humidité pour que la passivation n'ai pas lieu, surtout si l'acide utilisé n'est pas vraiment "fumant". S'exercer plusieurs fois pour bien la réussir. Utiliser des clous neufs et propres et bien les essuyer avec un papier filtre juste avant de les plonger dans l'acide. De même ne verser l'acide dans le becher qu'au dernier moment pour éviter qu'il ne prenne l'humidité. Enfin ne pas hésiter à changer le bain d'acide si on désire refaire l'expérience car au bout d'une ou deux fois l'acide ne sera plus assez pur pour que la passivation soit possible. Si l'acide utilisé est vraiment fumant et pas trop "éventé" l'expérience est plus facile.



### . Notion de vitesse réaction lente et rapide :

- Influence de la nature de la cathode sur la valeur de la surtension (cathode en Pt, inox, Hg).



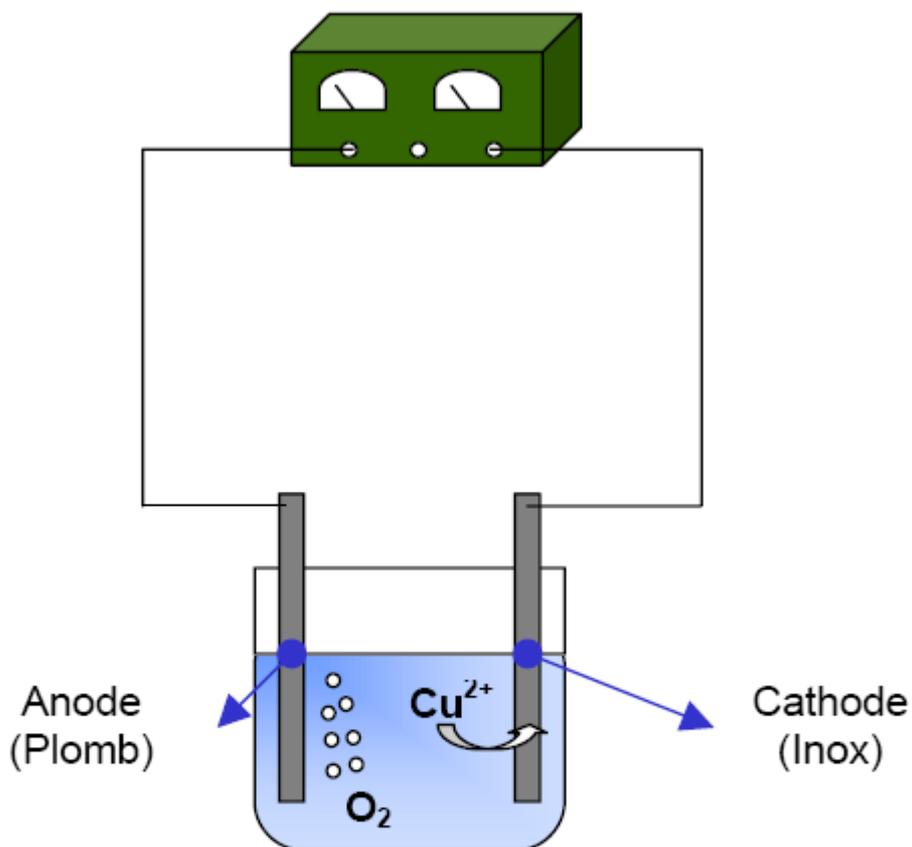
On remarque que certaines électrodes ont besoin de plus de tension que d'autres on parle donc de système lent, un système rapide est un système où l'on applique une faible surtension pour que la réaction démarre.

## Applications des courbes $i=f(E)$

### 1.Determination des conditions de travail dans différents procédés

#### . Electrodéposition, purification du cuivre :

On cherche à déposer une couche de cuivre sur une cathode en INOX on réalise donc une électrolyse de la manière suivante :



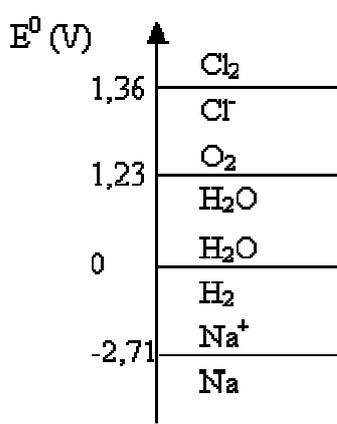
Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



#### . Electroaffinage des métaux principe de l'anode soluble du cuivre :

Pour cela se référer à la **manipulation n°18**.

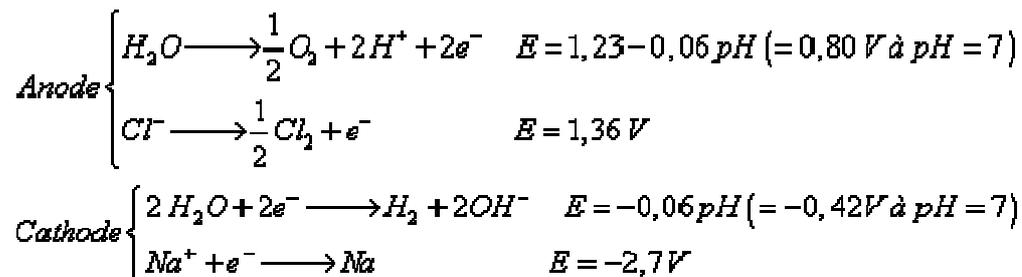
#### . Electrolyse de NaCl :



Le dichlore est un important produit industriel, il est surtout utilisé en chimie organique. 45 % sert à la fabrication de plastiques et élastomères (PVC, polyuréthanes...) ; 20 % sert à la fabrication de solvants chlorés (par action de  $\text{Cl}_2$  sur un alcane) ; 25 % sert en chimie minérale sous forme d'eau de Javel ou de chlorures.

Le dichlore (45 M t produits dans le monde par an) est principalement obtenu à partir de l'hydrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium.  $\text{NaCl}$  a deux origines : l'eau de mer (1 tonne d'eau de mer contient 30 kg de  $\text{NaCl}$ ) et les mines de sel.

Vues les valeurs des potentiels standard des couples mis en jeu, la première réaction à laquelle on s'attend lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium est l'électrolyse de l'eau.



*Expérimentalement :*

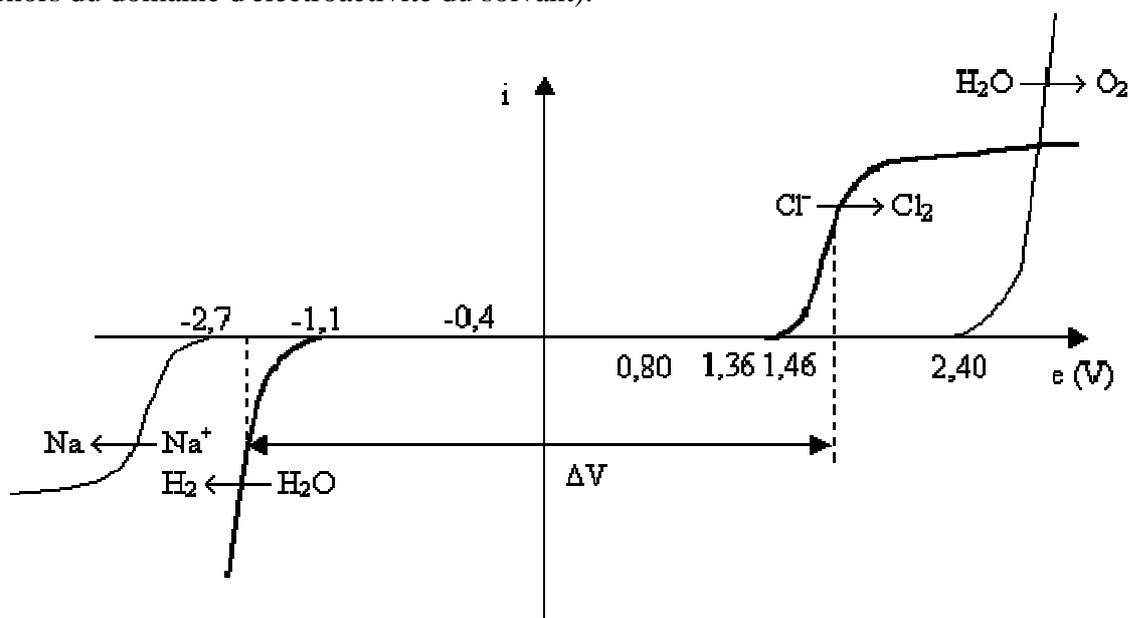
- on observe un dégagement de dichlore à l'anode bien que  $0,80 \text{ V} \ll 1,36 \text{ V}$
- suivant la nature de la cathode, on a ou on n'a pas dégagement de dihydrogène, bien que  $-2,7 \text{ V} \ll -0,42 \text{ V}$

Pour les réactions d'oxydation (anode de graphite ou de titane) les surtensions pour le dégagement de  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$  sont respectivement de 1,6 V et 0,1 V. On observe donc à partir de 1,5 V ( $1,36 + 0,1$ ) le dégagement de  $\text{Cl}_2$  qui précède le dégagement de  $\text{O}_2$  vers 2,4 V ( $0,80 + 1,6$ ).

Pour la réduction, la surtension pour le dégagement de  $\text{H}_2$  sur le fer vaut -0,7 V. Malgré tout, la réaction de réduction qui aura lieu est bien la réduction de l'eau.

Pour que l'électrolyse ait lieu, il faut  $\Delta V > 2,7 \text{ V}$ . Mais si  $\Delta V$  est trop important (ou I important), on risque d'avoir, à la fois dégagement de  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$  vue la position relatives des courbes.

Dans la zone de fonctionnement usuelle, il se dégage du dichlore. Le sodium n'intervient pas (la réduction de  $\text{Na}^+$  en lieu en dehors du domaine d'électroactivité du solvant).



. Exploitation du plateau limite à des fins de dosage, capteur ampérométrique :

Ainsi on étudie la limitation du courant par le transport (possible que pour des espèces en solutions). Sur une courbe intensité-potentiel on note un palier de diffusion qui permet d'en tirer :

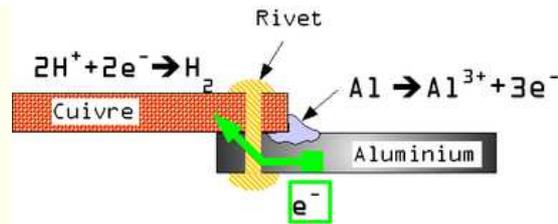
$$I_{lim0} = z.F\phi_{lim}$$

$I_{lim0}$  est donc proportionnel à  $C_0$ , concentration de l'espèce en solution responsable du palier de diffusion on peut donc en déduire que si  $C < C_0$  alors  $I_{lim} < I_{lim0}$  par une courbe d'étalonnage on peut donc déterminer des concentrations inconnues avec des intensités limites.

## 2. Détermination des conditions de corrosion

### . Qualitatif, couplage galvanique :

#### Généralités



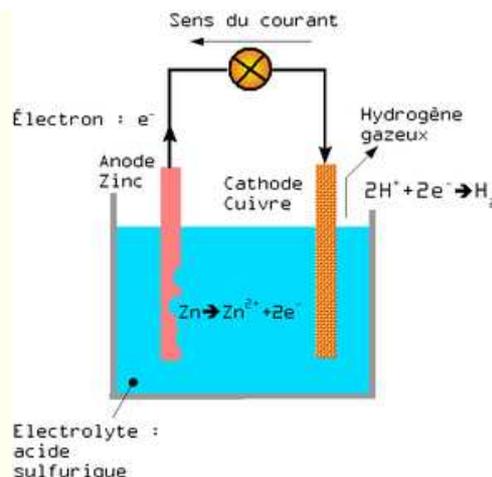
Exemple de corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation. Le potentiel de dissolution de l'aluminium étant inférieur à celui du cuivre, il y a corrosion.

Une pile électrochimique est créée lorsque deux métaux de natures différentes sont mis en contact. Un des métaux s'oxyde et se dissout (anode), tandis que sur l'autre métal a lieu une réduction (cathode), et éventuellement formation d'une couche de produits de réaction (des espèces chimiques de la solution se réduisent et se déposent, notamment dépôt calco-magnésien). On parle de **corrosion galvanique**. Ce phénomène explique :

- le principe de la « protection cathodique par anode sacrificielle » : on crée une pile électrochimique qui impose un sens de parcours aux électrons pour empêcher la réaction de corrosion ; l'anode se dissout (elle est sacrifiée) et la cathode reste stable, elle est de plus parfois protégée par une couche de produits de réaction ;
- le principe de la « protection cathodique par courant imposé » : à la place de l'anode sacrificielle, on peut imposer le sens de parcours des électrons en établissant une différence de potentiel entre la pièce et le milieu avec un générateur de tension, par exemple alimenté par des panneaux solaires ;
- pourquoi lorsque l'on met deux métaux différents en contact, l'un se corrodé très rapidement.

C'est exactement le même type de réactions qui ont lieu dans une pile d'alimentation électrique, une batterie ou un accu.

#### Principe



La pile de Volta : le zinc à l'anode est consommé en libérant des électrons qui alimentent le circuit électrique.

Pour avoir une corrosion galvanique, trois conditions sont nécessaires :

1. *Des métaux de nature différentes* : C'est la différence de potentiel de dissolution entre les deux métaux qui provoque le phénomène. L'expérience montre qu'il faut une différence de potentiel de 100 mV pour voir apparaître la corrosion.
2. *La présence d'un électrolyte* en général aqueux : La présence d'ions dans le milieu aqueux (exemple : eau de mer), accélère le phénomène. Ce type de corrosion peut également exister dans un milieu anhydre mais ionique comme l'ammoniaque liquide.
3. *La continuité électrique entre les deux métaux* : Le phénomène diminue très rapidement en éloignant les deux métaux. Il faut qu'il y ait transfert de charges électriques pour avoir le phénomène de corrosion.

La masse de métal consommé est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{(1)}{(96500)} \cdot \frac{A}{n} \cdot I \cdot t$$

- **m**: masse (g)
- **A** : masse atomique du métal
- **n** : valence (exemple : 3 pour l'aluminium)
- **I** : intensité électrique (A)
- **t** : temps (s)

L'intensité est fonction de :

- La nature de l'électrolyte : elle augmente si le milieu est salin,
- polarisation : certains produits de corrosion peuvent faire obstacle et ralentir ou bloquer les réactions chimiques,
- la surface relative de la cathode et de l'anode. On peut établir le ratio suivant :

$$K = \frac{(\text{Surface de la cathode})}{(\text{Surface de l'anode})}$$

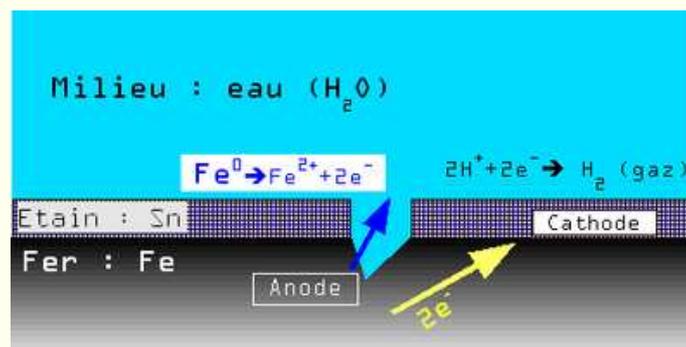
K augmente si la surface de la cathode augmente et/ou la surface de l'anode diminue. La corrosion galvanique sera donc très importante si l'on a une grande cathode et une petite anode.

### Exemple : cas des boîtes de conserve en tôle d'acier étamé

Une tôle étamée est une tôle d'acier sur laquelle a été appliquée une fine couche d'étain (Sn) pour la protéger.

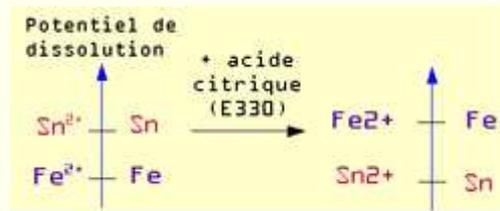
Le revêtement peut présenter de légères discontinuités.

En présence d'eau le potentiel de dissolution du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  est plus faible que celui du couple  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ . Il y a donc une très **petite anode** (Fe) et une très **grande cathode** (Sn) ce qui entraîne une *corrosion galvanique rapide* et une perforation de la boîte de conserve.



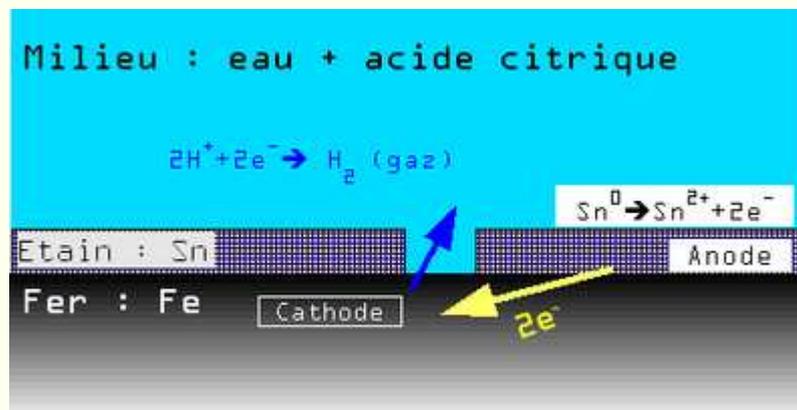
Corrosion galvanique d'une tôle étamée en milieu aqueux, sur une discontinuité de la couche d'étain, avec création d'une piqûre.

En présence d'acide citrique (Fréquent dans les liquides alimentaires) par complexation de différents éléments chimiques, la position relative des couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  s'inverse.



Positions relatives des couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  en milieu aqueux et en milieu aqueux + acide citrique (liquide alimentaire).

Il y a donc dans ce cas une **grande anode** (Sn) et une **petite cathode** (Fe), et dissolution par corrosion de l'étain. Mais compte tenu du rapport de surface, *cette dissolution est extrêmement lente* et sur une très grande surface, ce phénomène assurant la durabilité de la boîte de conserve.



Corrosion galvanique d'une tôle étamée dans un liquide alimentaire.

#### . Quantitatif, mesure d'un courant de corrosion :

Les phénomènes de corrosion mettent en œuvre des réactions d'oxydo-réduction, mais aussi des phénomènes de diffusion et d'adsorption. On peut modéliser la relation entre le courant de corrosion et le potentiel par un circuit RLC ; ainsi, en envoyant des perturbations sinusoïdales et en regardant la réponse du système, on peut définir une impédance  $Z$ , et déduire de cette impédance les phénomènes qui ont lieu.

# Mesure d'un courant de corrosion par les méthodes de Tafel et de Stern et Geary

La Fig. 1 présente la courbe  $I = f(E - E_{cor})$  tracée pour une électrode de fer dans une solution acide désaérée ainsi que la représentation de Tafel de la courbe précédente. On désire déterminer le courant de corrosion de l'électrode de fer par les méthodes de Stern et Stern et Geary.

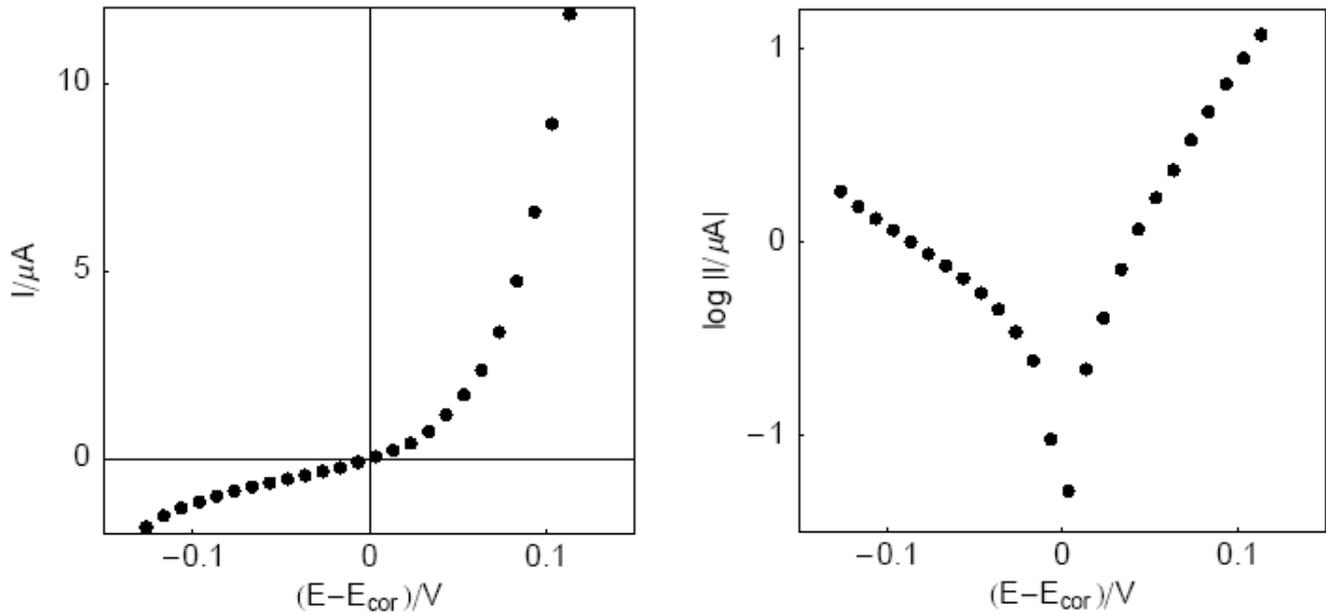


FIG. 1 – Courbes  $I$  vs.  $E - E_{cor}$  et  $\log |I|$  vs.  $E - E_{cor}$  tracées pour une électrode à disque tournant de Fe dans une solution désaérée d'HCl 0,1 M, en présence de KCl 0,9 M, à 25°C.  $S = 7,85 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>, vitesse de rotation de l'électrode :  $\Omega = 1000$  tr mn<sup>-1</sup>.

## 1 Corrosion du fer

La courbe  $I$  vs.  $E - E_{cor}$  ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode. Quelle est l'espèce responsable de la corrosion de l'électrode de fer? Écrire la réaction d'oxydation anodique du fer en supposant que l'espèce  $Fe^{2+}$  est stable dans le milieu de corrosion, ainsi que celle de réduction de l'espèce responsable de la corrosion. Justifier les réponses d'un point de vue thermodynamique.

## 2 Méthode de Stern

La relation de Stern est souvent écrite par les corrosionnistes :

$$I = I_{cor} \left( \exp \left( \frac{E - E_{cor}}{b_a} \right) - \exp \left( -\frac{E - E_{cor}}{b_c} \right) \right) \quad (1)$$

Déterminer le courant de corrosion  $I_{cor}$ , la densité du courant de corrosion  $i_{cor}$ , ainsi que les facteurs  $b_a$  et  $b_c$ , en utilisant la représentation de Tafel de la Fig. 1.

La relation de Stern se trouve parfois écrite :

$$I = I_{\text{cor}} \left( 10^{\frac{E-E_{\text{cor}}}{\beta_a}} - 10^{-\frac{E-E_{\text{cor}}}{\beta_c}} \right)$$

Donner les relations qui existent entre  $b_a$  et  $\beta_a$ , ainsi qu'entre  $b_c$  et  $\beta_c$ . Donner les valeurs de  $\beta_a$  et  $\beta_c$ .

### 3 Méthode de Stern et Geary

Donner, en utilisant l'Éq. (1), l'expression de la dérivée  $dI/dE$  du courant par rapport à la tension d'électrode.  $dI/dE$  est l'inverse de la résistance de polarisation définie par :

$$R_p(E) = \frac{1}{dI/dE}$$

Montrer que la résistance de polarisation s'écrit, à la tension de corrosion  $E_{\text{cor}}$  :

$$R_p(E_{\text{cor}}) = \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c) I_{\text{cor}}}$$

En déduire une méthode de mesure du courant de corrosion utilisable lorsque l'on connaît les coefficients  $b_a$ ,  $b_c$ . Est-il nécessaire pour utiliser cette méthode de tracer la courbe  $I$  vs.  $E - E_{\text{cor}}$  sur une grande plage de tension autour de la tension de corrosion ?

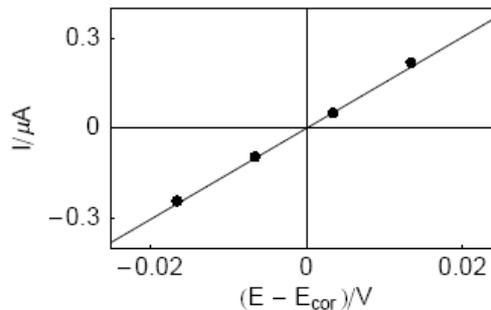


FIG. 2 – Courbe  $I$  vs.  $E - E_{\text{cor}}$  tracée au voisinage du potentiel de corrosion pour une électrode à disque tournant de Fe dans les conditions de la Fig. 1.

La Fig. 2 présente les quatre points de la courbe  $I$  vs  $E - E_{\text{cor}}$  mesurés au voisinage de la tension de corrosion ainsi que la droite de moindres carrés déterminée à partir de ces points. Cette droite a pour équation, avec les unités de la figure :

$$I = 15,2 (E - E_{\text{cor}})$$

En déduire la valeur de la résistance de polarisation puis celles du courant de corrosion et de la densité de ce courant. Comparer avec la valeur obtenue en utilisant la méthode de Stern.

### 4 Épaisseur de métal corrodé

Déterminer en  $\mu\text{m}$  l'épaisseur de métal consommé par heure d'immersion de l'électrode dans la solution considérée en supposant la corrosion uniforme et constante dans le temps. Quel est le pH de la solution au bout d'une heure d'expérimentation dans un bécher de volume  $V = 0,1 \text{ L}$  ?

Est-il possible de déterminer la vitesse de corrosion de l'électrode de fer par mesure de variation de pH au cours de cette expérience ?

*Données* : masse molaire du fer  $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g mol}^{-1}$ , masse volumique du fer :  $\rho_{\text{Fe}} = 7,9 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ V/ENH}$ .

## Conclusion

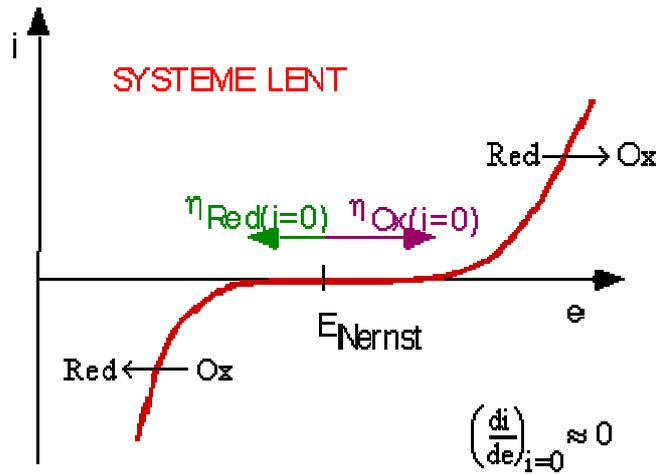
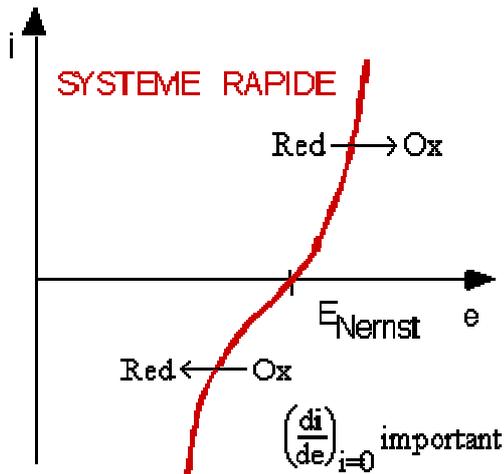
### 1. DEFINITIONS, CONVENTIONS

A l' ANODE : oxydation : électrolyte  $\xrightarrow{\text{electrons}}$  électrode :  $i > 0$

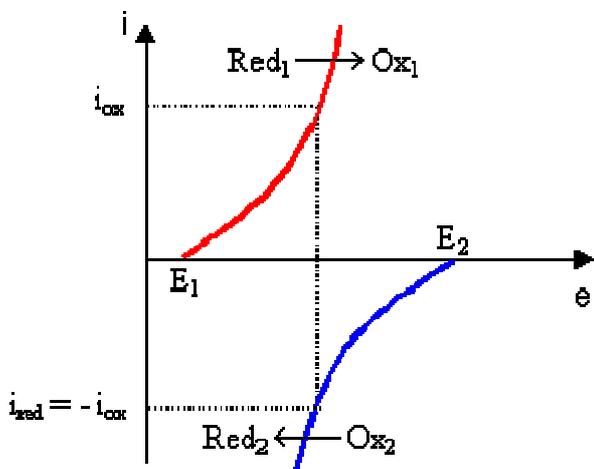
A la CATHODE : réduction : électrode  $\xrightarrow{\text{electrons}}$  électrolyte :  $i < 0$

Une électrode, traversée par un courant  $i$ , se polarise. Elle prend un potentiel  $e \neq e_{\text{Nernst}}$  ; on définit la surtension  $h(i)$  par  $h = e - e_{\text{Nernst}}$ . L'application du second Principe de la thermodynamique à la réaction chimique permet de montrer que : "une réaction électrochimique ne peut se dérouler que dans le sens d'une oxydation si  $h > 0$ , d'une réduction si  $h < 0$ ".

### 2. SYSTEME RAPIDE, SYSTEME LENT



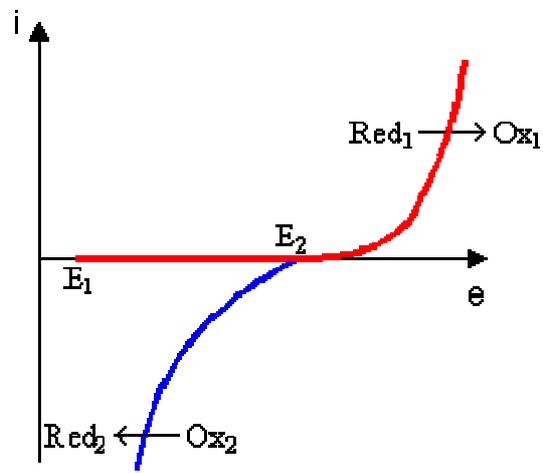
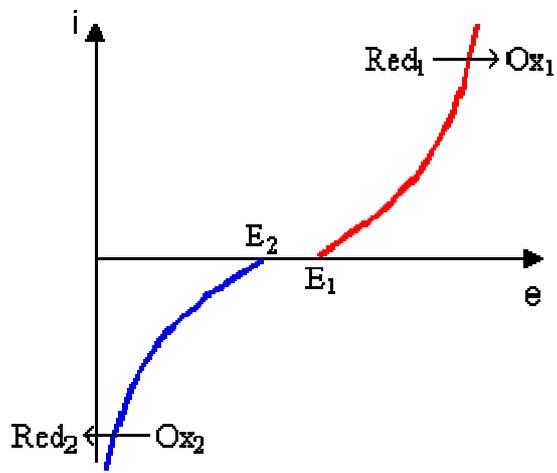
### 3. INTERPRETATION DES REACTIONS



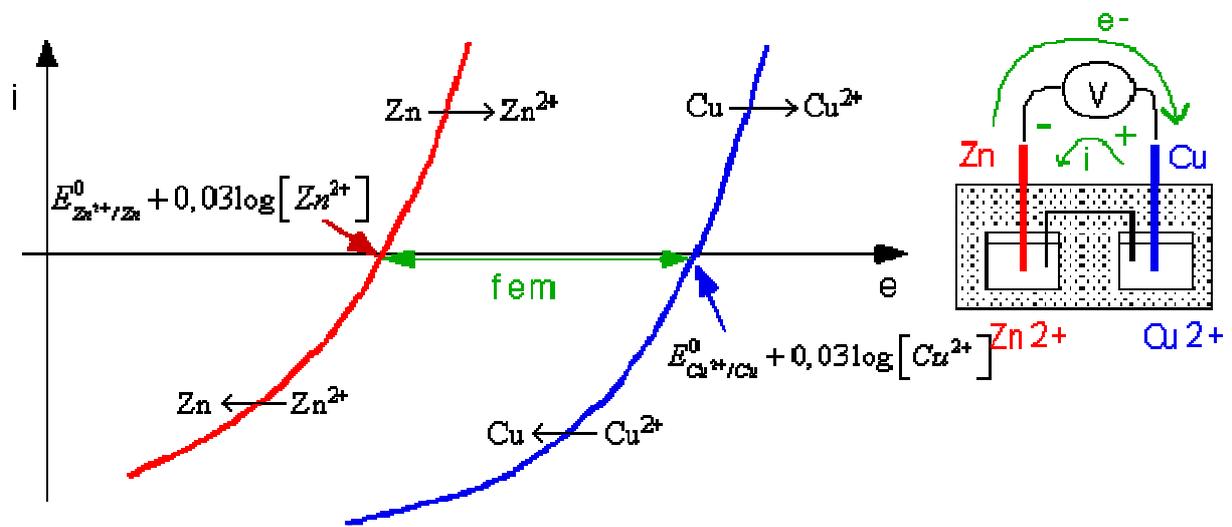
Plaçons un oxydant Ox<sub>2</sub> et un réducteur Red<sub>1</sub> dans un même récipient (ou considérons une pile en court circuit). Le potentiel du système est unique et, comme il n'y a pas d'accumulation d'électrons au niveau du système, il faut que l'intensité d'oxydation soit égale, en valeur absolue à l'intensité de réduction

Si la « branche » d'oxydation se trouve à gauche de celle de réduction, on peut effectivement rendre compte de l'oxydation de Red<sub>1</sub> par Ox<sub>2</sub>.

Si, par contre, la « branche » d'oxydation est à droite de celle de réduction, la réaction n'aura pas lieu (ou alors très lentement) soit pour des raisons cinétiques (à gauche), soit pour des raisons thermodynamiques (à droite).



#### 4. APPLICATION AUX PILES : EXEMPLE DE LA PILE DANIELL



**Expériences illustrant l'influence de différents facteurs sur les valeurs  
des potentiels des couples rédox en solution aqueuse**

**Introduction**

Une réaction chimique est caractérisée par des grandeurs thermodynamiques notamment l'enthalpie libre  $\Delta G$  avec lequel on en déduit le potentiel de la réaction  $E$  est on peut encore en déduire la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{R.T}{n.F} \ln \left( \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \right)$$

pour la réaction de demi-pile : a.(Réd)  $\rightarrow$  b.(Oxy) + n. (e<sup>-</sup>)

Dans laquelle :

E (Volt) : potentiel de la demi-pile électrique qui correspond à la réaction d'oxydation de l'espèce considérée,

E<sup>0</sup> : potentiel standard de réaction,

a et b : coefficients stoechiométriques de la réaction,

Réd : espèce réductrice (activité exprimée en unités SI),

Oxy : espèce oxydante (activité exprimée en unités SI),

n : le nombre de charges (e<sup>-</sup>) mis en jeu dans la réaction,

F (nombre de Faraday) : 96500 C (coulombs).

Le potentiel standard dépend de la *température*, les activités dépendent des *concentrations* et le deuxième terme de la loi de Nernst dépend du *pH* ainsi on va pouvoir étudier tous ces facteurs dans cette manipulation.

**Influence de la concentration**

Comme nous avons dit dans l'introduction si on change les concentrations de la solution contenue dans la demi pile, on change le potentiel de l'électrode.

*On peut étudier le couple du cuivre :*

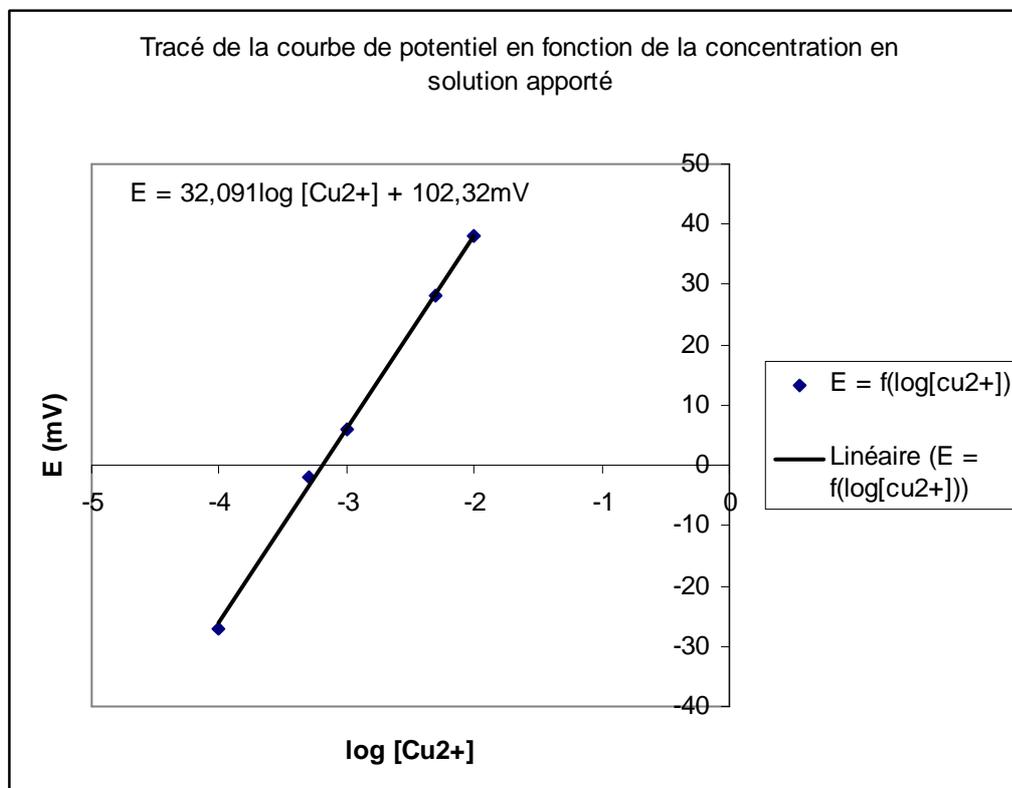
Soit une demi pile avec une solution de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) et une électrode de cuivre plongeant dans cette solution de concentration variables. On étudie donc le couple **Cu<sup>2+</sup>/Cu(s)**. D'après la loi de Nernst on peut écrire sachant que les espèces dissoutes leurs activités sont assimilées à leurs concentrations et que pour les solides leurs activités vaut 1, et enfin on mesure une différence de potentiel par rapport à l'électrode de calomel considérée comme référence :



$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{ECS} \\ &= E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - E_{ECS} + 0,059/2 \log [Cu^{2+}] \\ \Delta E &= 0,096 + 0,0295 \log [Cu^{2+}] \end{aligned}$$

On a pu relever une différence de potentiel pour les concentrations suivantes :

[Cu <sup>2+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	1,0E-04	5,0E-04	1,0E-03	5,0E-03	1,0E-02
ΔE (mV)	-27	-2	6	28	38
log [Cu <sup>2+</sup> ]	-4	-3,30103	-3	-2,30103	-2



On trouve bien une droite avec pour équation  $\Delta E = 32,091 \log [Cu^{2+}] + 102,32mV$  ainsi au lieu des **96mV** théorique pour l'ordonnée à l'origine on trouve **102.32mV** c'est assez proche. Pour la pente de la droite on a trouvé **32.091** en fait la théorie nous a donné **29.5**. Nos résultats concorde donc avec la théorie.

. On peut étudier le couple de l'argent :

Soit une demie pile avec une solution de nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ) et une électrode d'argent plongeant dans cette solution de concentration variables. On étudie donc le couple  $Ag^+/Ag(s)$ .

Pour cela il faut se référer à la *manipulation n°16*.

### . Influence du pH

Comme précédemment, un deuxième facteur peut être étudié : le pH ; en effet dès que dans les réactions rédox s'équilibrent avec des ions oxonium ( $H_3O^+$ ), ils interviennent dans l'équation de Nernst et ainsi on peut exprimer le potentiel d'une électrode à partir du pH

#### 1.Action du permanganate sur les halogénures

L'ion permanganate est un oxydant très fort il permet d'oxyder beaucoup d'éléments, notamment les halogénures :

Dans 3 tubes à essais on introduit quelques gouttes de permanganate de potassium  $KMnO_4$  avec quelques gouttes de  $I^-$  dans le 1<sup>er</sup> tube,  $Br^-$  dans le second et  $Cl^-$  dans le dernier tube. On observe les réactions suivantes :

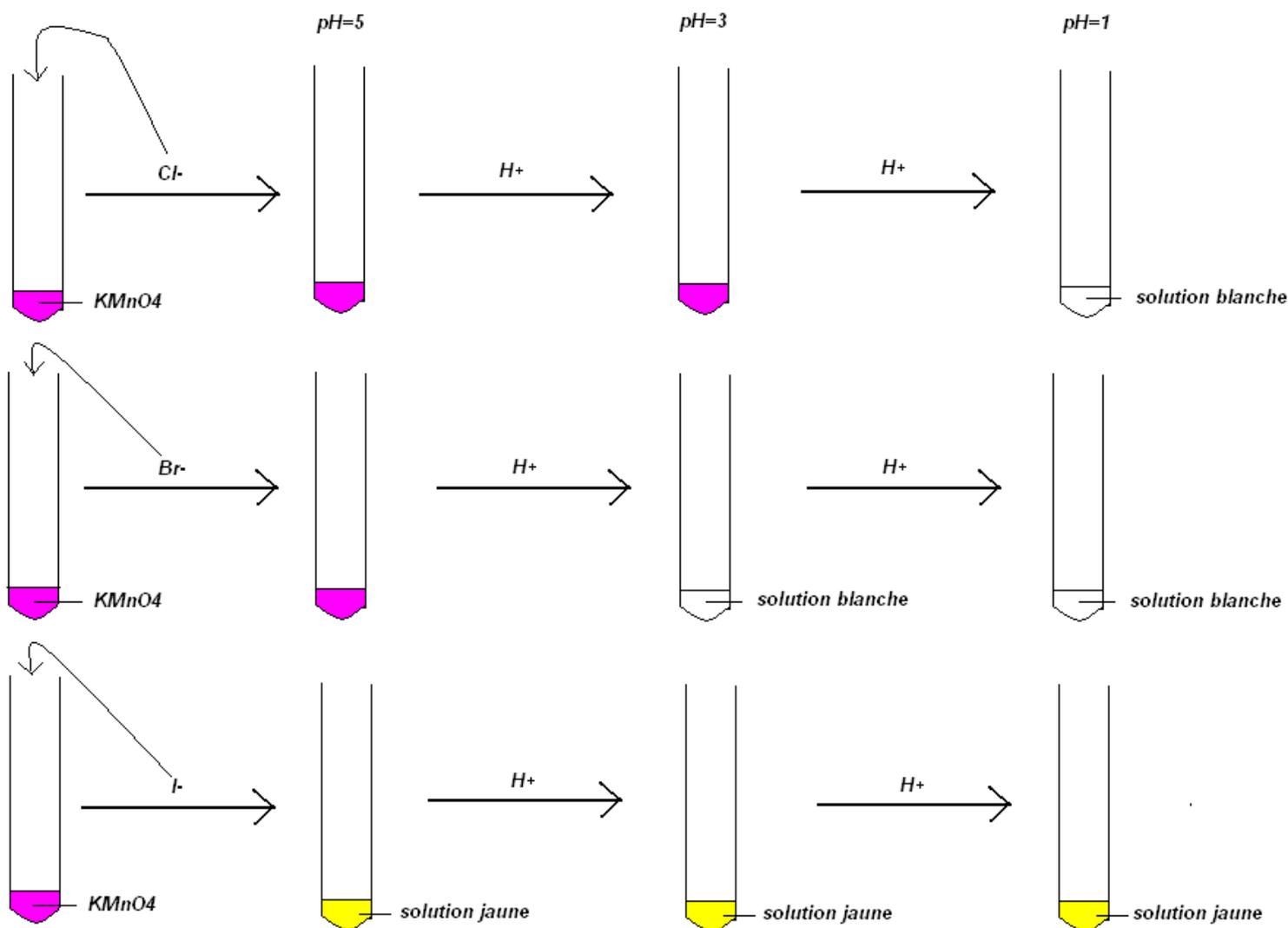
A  $pH = 5$  : seul l'iodure est oxydé :



A  $pH = 3$  : l'iodure est oxydé ainsi que le brome :



A  $pH = 1$  : tous les halogénures sont oxydés :



On notera que les gaz dégagés sont toxiques il faut donc se mettre sous la hotte. On a ainsi pu vérifié que les potentiels dépendent bien du pH. En effet on peut le vérifier dans l'équation de Nernst pour les halogénures :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{X}^-/\text{X}_2} \\ &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{X}^-/\text{X}_2} + 0,059/10 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{X}^-]^{10} \cdot [\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{X}_2]^5 \cdot (\text{P}_{\text{Cl}_2})^5} \\ &= E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{X}^-/\text{X}_2} + 0,059/10 \cdot 16 \log [\text{H}^+] + 0,059/10 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{X}^-]^{10}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{X}_2]^5 \cdot (\text{P}_{\text{Cl}_2})^5} \\ &= \boxed{\Delta E = 1.51 - E^\circ_{\text{X}^-/\text{X}_2} - 0.0944\text{pH} + 0,0059 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{X}^-]^{10}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 \cdot [\text{X}_2]^5 \cdot (\text{P}_{\text{Cl}_2})^5}} \end{aligned}$$

## 2. Réaction entre le permanganate et les ions iodures ou avec l'eau oxygénée

Pour cela il faut se référer à la *manipulation n°17*.

## 3. Tracé du diagramme potentiel-pH du fer

Pour cela il faut se référer à la *manipulation n°16*.

## 4. Réactions de dismutations

*. On peut étudier la dismutation du soufre dans l'ion thiosulfate :*

### a)- Expérience :

✋ Dans un bécher de 100 mL, on verse :

- 45 mL de thiosulfate de sodium de concentration  $C_1 = 0,13 \text{ mol / L}$ ,

- 5 mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol / L}$ .

- On observe la formation d'un précipité qui trouble peu à peu la solution. La transformation est lente, on peut observer son évolution.

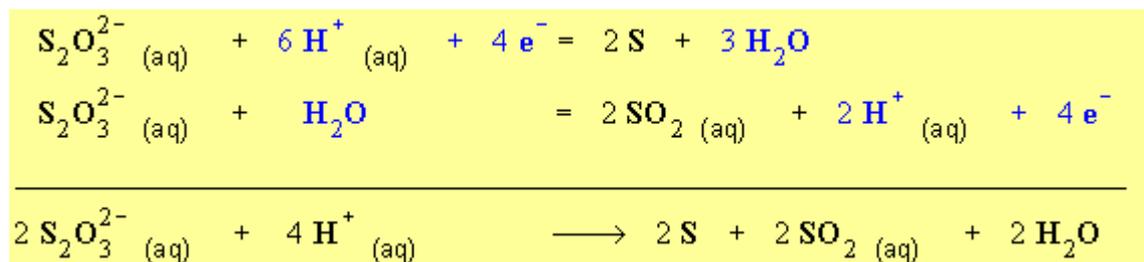
### b)- Interprétation.

- Le précipité obtenu est un précipité jaune de soufre.

- Couples mis en jeu :  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) / \text{S}$  et  $\text{SO}_2(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$

✍ Écrire l'équation de la réaction de dismutation.

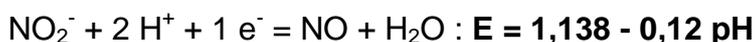
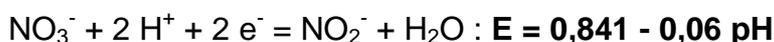
- On dit que l'ion thiosulfate se dismute car il apparaît dans deux couples différents en tant que réducteur dans un couple et oxydant dans l'autre couple.



- La réaction de dismutation de l'ion thiosulfate en milieu acide est une transformation lente.

*. On peut étudier la dismutation de l'ion nitrite:*

$\text{HNO}_2 / \text{NO} : E_0 = 1,00 \text{ v}$  -  $\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2 : E_0 = 0,94 \text{ V}$  -  $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^- : \text{pKa} = 3,3$



$$0,841 - 0,06 \text{ pH} = 1,138 - 0,12 \text{ pH}$$

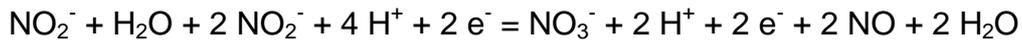
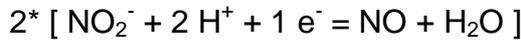
$$0,12 \text{ pH} - 0,06 \text{ pH} = 1,138 - 0,841$$

$$0,06 \text{ pH} = 0,297$$

$$\text{pH} = 0,297/0,06 = 4,95$$

$$\text{pH} = 4,95 \text{ et } E = 0,544 \text{ V}$$

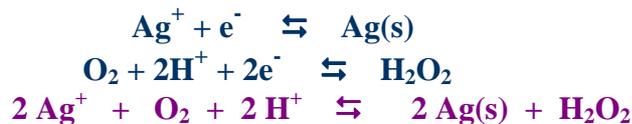
La réaction de dismutation de  $\text{NO}_2^-$  s'écrit :



## Complexation

### 1.Action de l'eau oxygénée sur l'argent en présence d'ammoniac

L'action d'eau oxygénée sur une électrode d'argent, il se passe une réaction d'oxydoréduction :



D'après la loi de Nernst on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} + 0,059/2 \log \text{PO}_2 \cdot [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2] \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} + 0,059/2 * 2 \log [\text{H}^+] + 0,059/2 \log \text{PO}_2 \cdot [\text{Ag}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2] \\ \Delta E &= 0,109 - 0,059\text{pH} + 0,00295 \log \text{PO}_2 \cdot [\text{Ag}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned}$$

Cependant lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque il y a une compétition entre le réaction d'oxydoréduction et celle de complexation suivante :



Ainsi la véritable réaction qui se passe dans le bécher est :



D'après la loi de Nernst et la constante de dissociation du complexe **Kd** on peut écrire :

$$\text{Kd} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3] / [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} + 0,059/2 * 2 \log [\text{H}^+] + 0,059/2 \log \text{PO}_2 \cdot [\text{Ag}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2] \\ \Delta E &= 0,109 - 0,059\text{pH} + 0,00295 \log \text{PO}_2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^2 \cdot \text{Kd}^2 / [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{NH}_3]^2 \end{aligned}$$

$$\Delta E = 0,109 - 0,059\text{pKd} - 0,059\text{pH} + 0,00295 \log \text{PO}_2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{NH}_3]^2$$

Ce qui est en rouge est appelé *potentiel apparent*. Cette valeur représente le potentiel standard du couple  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+/\text{Ag}$ .

## 2.Mesure du potentiel du couple fer II / fer III dans différents milieux



$$\Delta G^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \mu^\circ_{\text{Fe}^{2+}} - \mu^\circ_{\text{Fe}^{3+}} = (-84.85 + 10.57) \times 10^3 = -75.28 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -nFE^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = (-74.28 \times 10^3) / (-nF) = 0.770 \text{ volt.}$$

Dans différents milieux complexant le potentiel standard diminue comme précédemment :

### . En milieu d'acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4$ :

On désire connaître l'influence d'une réaction compétitive de complexation sur notre système. Pour cela, on ajoute de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Il y a alors une réaction entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ :



### . En milieu d'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

On désire connaître l'influence d'une réaction compétitive de complexation sur notre système. Pour cela, on ajoute de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Il y a alors une réaction entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ :



### . En milieu d'acide chlorhydrique $\text{HCl}$ :

On désire connaître l'influence d'une réaction compétitive de complexation sur notre système. Pour cela, on ajoute de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ . Il y a alors une réaction entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cl}^-$ :



### . En milieu d'acide perchlorique $\text{HClO}_4$ :

On désire connaître l'influence d'une réaction compétitive de complexation sur notre système. Pour cela, on ajoute de l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$ . Il y a alors une réaction entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{ClO}_4^-$ :



**Tous ces potentiels mesurés mettront en évidence la baisse du potentiel du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi plus le log  $\beta$  sera grand est plus le potentiel sera abaissé et donc la mesure de ddp sera faible jusqu'à devenir négative.**

## 3.f.é.m. de la pile Daniell

*Pour cela voir la manipulation n°21.*

## 4.Action des ions $\text{F}^-$ sur la réaction entre les ions $\text{Fe}^{3+}$ et les ions $\text{I}^-$

La formation de complexes agit sur les propriétés oxydo-réductrices. En général, il y a diminution du pouvoir oxydant en relation avec la stabilisation du complexe.

On traduit l'évolution du potentiel par un diagramme  $E'_0 = f(\text{pX})$ .

- Complexation de  $\text{Fe}^{3+}$  par les ions  $\text{F}^-$  : en milieu fluorure  $\text{F}^-$  :  $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{FeF}^{2+}$  avec  $\text{p}K_D = 5.2$ . On a donc les équilibres redox :



Si  $c_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}]$

$$c_{\text{Fe}^{3+}\text{total}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeF}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{F}^-]}{K_D}\right) \quad \text{car } [\text{FeF}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]}{K_D}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{avec } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{c_{\text{Fe}^{3+}\text{total}}}{1 + \frac{[\text{F}^-]}{K_D}}$$

soit 
$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{c_{\text{Fe}^{3+}\text{total}}}{\left(1 + \frac{[\text{F}^-]}{K_D}\right) \cdot c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{1}{1 + \frac{[\text{F}^-]}{K_D}} + 0.059 \cdot \log \frac{c_{\text{Fe}^{3+}\text{total}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{c_{\text{Fe}^{3+}\text{total}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

donc 
$$E_{\text{FeF}^{2+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 + 0.059 \cdot \log \frac{1}{1 + \frac{[\text{F}^-]}{K_D}}$$

⊕ pour  $\text{pF}^- > 5.2$   $1 \gg \frac{[\text{F}^-]}{K_D}$

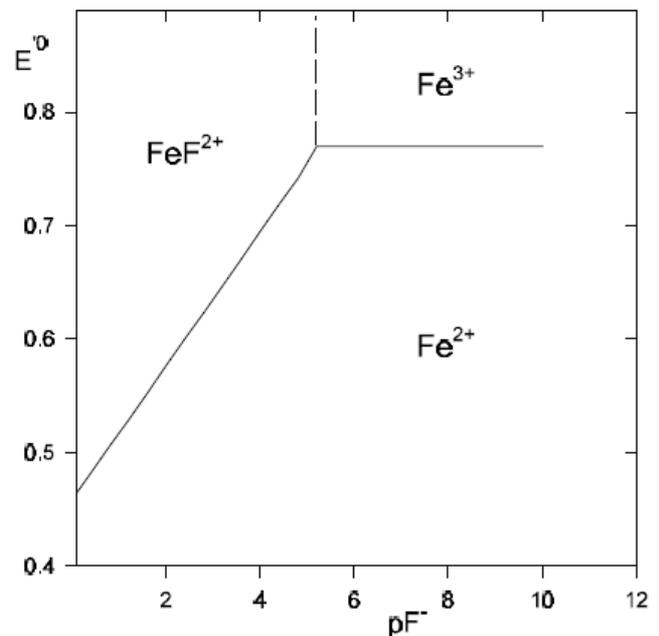
$$E_{\text{FeF}^{2+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ Volt}$$

⊕ pour  $\text{pF}^- < 5.2$   $1 \ll \frac{[\text{F}^-]}{K_D}$

$$E_{\text{FeF}^{2+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 + 0.059\text{pF}^- - 0.059\text{p}K_D$$

et  $E_{\text{FeF}^{2+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.463 + 0.059\text{pF}^-$

$E_{\text{FeF}^{2+}/\text{Fe}^{2+}}^0$  est le potentiel normal apparent pour  $\text{pF}^- < 5.2$ .



## Précipitation

### 1. Couple de l'argent

L'argent solide forme un couple rédox :  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . On plonge une électrode d'argent dans une solution de nitrate d'argent 0.1M On peut mesurer le potentiel standard de ce couple en mesurant une ddp part rapport à une électrode de calomel saturé de potentiel  $E_{\text{ECS}} = 0,241\text{V}$ .

En réalité on mesure  $\Delta E = 0.560\text{V}$  or  $\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{ECS}}$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = \Delta E + E_{\text{ECS}}$$

AN:  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,560 + 0,541$

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,801\text{V}$$

La théorie donne 0,799V on en est donc très proche. Cependant si dans la solution d'argent on rajoute des ions  $\text{Cl}^-$  par du chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ , on remarque un précipité blanc qui noircit à la lumière ; du chlorure d'argent. Ainsi les ions argents I sont en compétition :



Comme pour la complexation la constante d'équilibre  $K_s$  va intervenir dans le résultat de potentiel du couple argent et va donc le faire baisser de la même manière.

## 2.Oxydation de l'ion iodures par les ions cuivres II

Les ions  $\text{I}^-$  (iodures) peuvent formés un précipité avec les ions cuivres II de iodure de cuivre :



Ainsi comme cette réaction est compétitive avec la réduction du cuivre II, on observe une diminution du potentiel du couple du cuivre.

### .Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température sur le potentiel d'un couple, on peut étudier la pile suivante :



On peut étudier les réactions possibles dans ce système :



La réaction bilan est donc :  $\text{Zn}^{2+} + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn} + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Cette réaction est soumise à une constante d'équilibre  $K$  et on sait par la loi de Van't Hoff que

$$\frac{d(\ln(K^{\circ}))}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$$

Ainsi la température influt sur  $K$  et donc influe sur le potentiel.

### .Intéraction du solvant

Le solvant est un élément qui est susceptible de réagir avec des réactifs, ici on étudie la réaction de l'eau notre solvant avec le permanganate : il y a deux réactions possibles :



Le permanganate est ainsi en compétition dans deux réactions dont une avec le solvant qui fait diminuer le potentiel du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

. Introduction

**I ) Transfert d'électrons :**

On a constaté que le transfert spontané et direct d'électrons du réducteur vers l'oxydant est possible. Si on sépare les espèces chimiques, on peut réaliser un transfert spontané et indirect du réducteur vers l'oxydant en les reliant par un conducteur métallique. C'est le principe d'une pile

**II ) Constitution d'une pile électrochimique :**

**1) Définition :**

Une pile électrochimique est un générateur qui transforme de l'énergie chimique fournie par une réaction d'oxydoréduction spontanée en énergie électrique.

**2) Description :**

Une pile est composée de :

- 1) ➤ Deux compartiments séparés appelés demi-piles contenant chacun une électrode (matériau conducteur, en général des métaux ou du carbone) et une solution électrolytique
- 2) ➤ Un pont salin ou une paroi poreuse reliant les 2 demi-piles.

Chaque demi-pile est composée des espèces d'un couple oxydant/réducteur.

Souvent le couple est formé d'un ion métallique  $M^{n+}$  et du métal M.

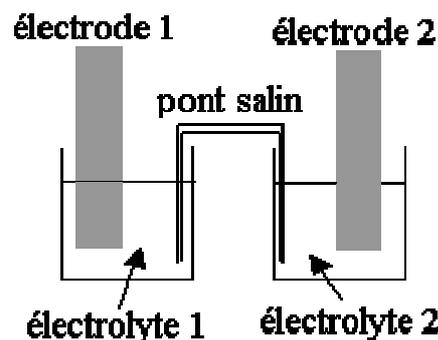
L'électrode alors constituée du métal M.

Dans certains cas, l'électrode est constituée d'un matériau conducteur inerte.

L'oxydant et le réducteur du couple sont alors dans la solution.

Le pont salin est constitué d'un tube en U creux rempli d'une solution gélifiée conductrice concentrée (ou d'une simple feuille de papier imbibé d'une solution conductrice).

Les ions présents dans le pont salin (en général  $K^+$  et  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$ ) n'interviennent pas dans la réaction d'oxydoréduction. Leur rôle est de permettre le passage du courant dans la pile et d'assurer la neutralité électrique des solutions.

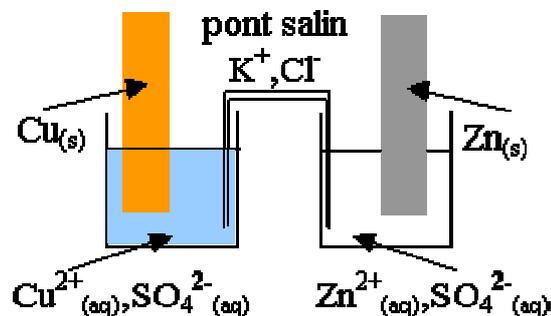


**3) Exemple : Pile Daniell**

On associe une demi-pile de couple  $Cu^{2+}/Cu$  et une demi-pile  $Zn^{2+}/Zn$  reliées par un pont salin .

Dans un bécher contenant une solution de sulfate de cuivre(II) à  $0,10\text{mol.L}^{-1}$  , trempe une lame de cuivre et dans un autre bécher contenant une solution de sulfate de zinc à  $0,10\text{mol.L}^{-1}$  , trempe une lame de zinc.

Dans la pile inventée par M. Daniell, le pont salin est remplacée par une paroi poreuse.

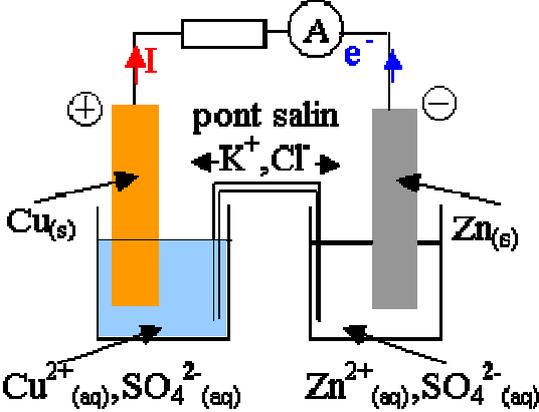


**III ) Fonctionnement de la pile :**

**1) Etude expérimentale :**

Si on relie les électrodes de la pile par un circuit comprenant en série, une résistance R et un ampèremètre , celui-ci indique le passage d'un courant, la pile débite. C'est un générateur .

On peut ainsi connaître le sens du courant et déterminer la polarité de la pile, pôle  $\oplus$  et pôle  $-$  pour chaque électrode.



Rappel : le courant sort du pôle  $\oplus$  du générateur et rentre au pôle - du générateur.

Dans le cas de la pile Daniell, le courant sort de l'électrode de cuivre, pôle  $\oplus$  et rentre à l'électrode de zinc, pôle -.

Attention, l'ampèremètre se branche en série, à la suite d'un composant. Le courant doit entrer par la borne A et sortir par la borne COM, sinon l'ampèremètre indique un signe -, cela signifie que le courant circule en sens inverse.

expérience : pile Daniell avec paroi poreuse :  $R = 10 \Omega$

$U_0 = 1,07 \text{ V}$  et  $I = 25 \text{ mA}$

## 2) Mouvement des porteurs de charges :

Les porteurs de charges sont des entités qui en se déplaçant, assurent le passage du courant.

Lorsque la pile débite, les porteurs de charges sont de deux sortes :

- 3) ➤ Dans le circuit extérieur à la pile, ce sont des électrons qui circulent dans les fils et les conducteurs de la borne - vers la borne  $\oplus$ .
- 4) ➤ Dans le pont salin et dans les solutions, ce sont des ions qui se déplacent. Le mouvement des ions dans le pont salin permet aux solutions de rester électriquement neutres.

Dans la demi-pile où se forment des cations (électrode négative) le pont salin apporte de anions et dans la demi-pile où les cations sont consommés (électrode positive) le pont salin apporte des cations.

La pile est bien un circuit fermé, condition indispensable pour le passage du courant.

## 3) Les réactions de chaque demi-pile et de la pile :

### a) Pile Daniell :

- d) ➤ L'électrode de zinc est le pôle -, elle donne des électrons  $e^-$  au circuit :  $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$   
Il y a oxydation de Zn en  $\text{Zn}^{2+}$ .
- e) ➤ L'électrode de cuivre est le pôle  $\oplus$ , elle capte les électrons cédés :  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$   
Il y a réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu.
- f) ➤ Bilan :  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$

### b) Généralisation : couples $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$

A la borne -, il y a oxydation du réducteur 1 :  $a \text{Red}_1 = b \text{Ox}_1 + n_1 e^-$

A la borne  $\oplus$ , il y a réduction de l'oxydant 2 :  $c \text{Ox}_2 + n_2 e^- = d \text{Red}_2$

Bilan :

$$(a \text{Red}_1 = b \text{Ox}_1 + n_1 e^-) \times n_2$$

$$(c \text{Ox}_2 + n_2 e^- = d \text{Red}_2) \times n_1$$

$$a.n_2 \text{Red}_1 + c.n_1 \text{Ox}_2 = b.n_2 \text{Ox}_1 + d.n_1 \text{Red}_2$$

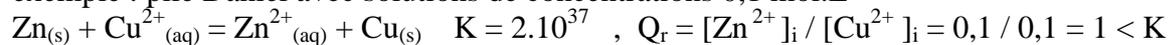
## 4) Critère d'évolution spontanée

On peut utiliser le critère d'évolution spontanée pour déterminer les pôles  $\oplus$  et - de la pile.

La réaction de la pile est caractérisée par une constante d'équilibre K.

Le système est caractérisé par le quotient de réaction  $Q_r$ . Lorsque la pile débite, les quantités des espèces chimiques changent,  $Q_r$  change, le système est hors équilibre.

exemple : pile Daniel avec solutions de concentrations  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



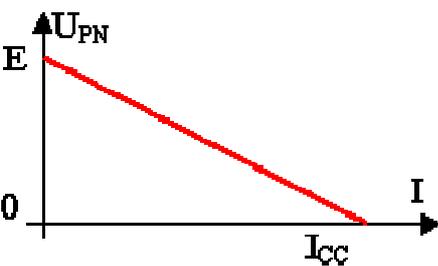
Le système évolue dans le sens direct. L'électrode de zinc donne des électrons, c'est le pôle -.

L'électrode de cuivre capte les électrons, c'est le pôle  $\oplus$ .

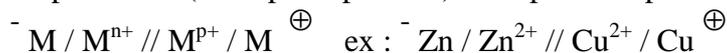
## 5) Représentation formelle d'une pile :

### a) Cas de couples de la forme $M^{n+} / M$ ( M métal servant d'électrode ).

La représentation formelle de la pile est obtenue en plaçant la borne - à gauche, la borne  $\oplus$  à droite et en indiquant les espèces chimiques rencontrées dans la pile.



Le pont salin (ou la paroi poreuse) est représenté par une double barre // .



### b) Cas de couples sans métal :

L'électrode est alors constituée d'un conducteur inerte (le platine Pt ou le carbone).



## III ) Grandeurs caractéristiques :

### 1) Force électromotrice E et résistance interne r :

La caractéristique intensité-tension d'une pile est le graphique représentant  $U_{PN}$  en fonction de I . ( voir T.P.)

Son équation est :  $U_{PN} = E - r I$ .

E est la force électromotrice (f.e.m) de la pile, mesurée en volt(V).  $E > 0$

C'est la tension aux bornes de la pile lorsqu'elle ne débite pas ( $I=0$  A). Pour la mesurer, on branche un voltmètre aux bornes de la pile hors circuit, E est la valeur absolue de la mesure.

r est la résistance interne de la pile, mesurée en ohm ( $\Omega$ ).

Elle est égale à l'opposé du coefficient directeur de la caractéristique intensité-tension.

$I_{CC}$  est le courant de court-circuit.

### 2) Capacité en charge de la pile :

#### a) Quantité d'électricité débitée :

Lorsqu'une pile débite un courant d'intensité I constante pendant une durée t , la quantité d'électricité Q vaut :  $Q = I \cdot t$ .  
Q en coulomb (C) (parfois en Ah) , I en ampère (A) et t en s.

On appelle capacité de la pile, la quantité maximale d'électricité fournie  $Q_{max}$  par la pile :

$$Q_{max} = I \cdot t_{max}$$

Lorsque la pile débite,  $Q_r$  évolue jusqu'à atteindre la constante d'équilibre K. La pile est alors usée.

Soit n la quantité de matière d'électrons échangés pendant  $t_{max}$ ,  $Q_{max} = n \cdot N_A \cdot e$

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ; e : quantité d'électricité transportée par un électron

Le produit  $N_A \cdot e$  est appelé faraday et noté F.  $1 \text{ F} = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 96320 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

On utilise souvent  $1 \text{ F} \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$   $Q_{max} = n \cdot F$

#### b) Calcul de n :

Pour les calculs, on utilise les demi-équations pour relier les quantités de matière consommées ou produites à n.

Demi-équations : : a  $\text{Red}_1 = b \text{Ox}_1 + n_1 e^-$  et c  $\text{Ox}_2 + n_2 e^- = d \text{Red}_2$

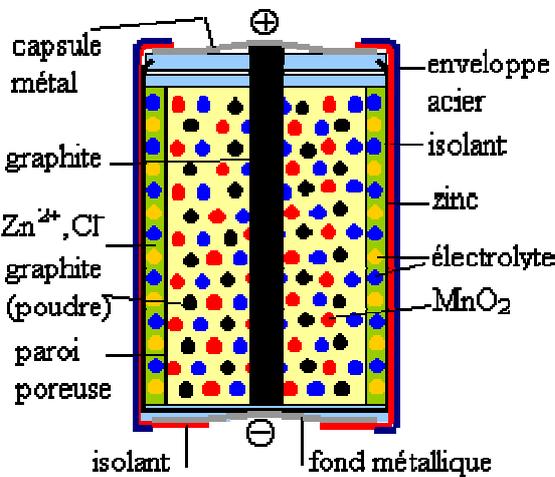
Si on tient compte de la disparition de  $\text{Red}_1$ ,  $n = n_1 \cdot n(\text{Red}_1)_{\text{consommés}} / a$

Si on tient compte de la disparition de  $\text{Ox}_2$ ,  $n = n_2 \cdot n(\text{Ox}_2)_{\text{consommés}} / c$

Si on tient compte de la formation de  $\text{Ox}_1$ ,  $n = n_1 \cdot n(\text{Ox}_1)_{\text{formés}} / b$

Si on tient compte de la formation de  $\text{Red}_2$ ,  $n = n_2 \cdot n(\text{Red}_2)_{\text{formés}} / d$

On peut alors calculer I :  $I = Q / t = n \cdot F / t$



Inversement, connaissant  $I$  et  $t$ , on peut calculer  $n$  et les quantités consommées ou formées.

Pour déterminer la capacité de la pile  $Q_{\max}$ , il faut déterminer  $x_f$  l'avancement final.

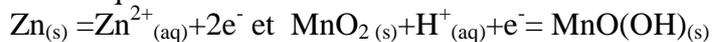
$x_f$  peut être atteint lorsque l'équilibre est atteint ( $Q_f = K$ ) ou lorsqu'un des réactifs a été complètement consommés, on tient alors compte de la quantité initiale du réactif limitant.

Remarque : Une pile n'est pas rechargeable contrairement à un accumulateur. Le terme "pile rechargeable" ne devrait pas être utilisé à la place d'accumulateur.

#### IV ) Exemple de pile : La pile Leclanché ou pile saline :

- a) ➤ Le pôle négatif est constitué par le métal zinc  $Zn$  qui est en contact avec du chlorure de zinc en solution aqueuse gélifiée  $Zn^{2+} + 2Cl^-$ . (couple  $Zn^{2+}/Zn$ )
- 1) ➤ L'électrolyte est une solution acide gélifiée de chlorure d'ammonium  $NH_4^+ + Cl^-$ .
- 2) ➤ Le pôle positif est un bâton de graphite (carbone). C'est une électrode inerte en contact avec du dioxyde de manganèse, oxydant du couple  $MnO_2 / MnO(OH)$ .
- 3) ➤ Le graphite en poudre assurent une meilleure conduction.

Demi-équations :



La force électromotrice proche de 1,5V. Le réactif en défaut est le dioxyde de manganèse.

Cette pile est dite "sèche" car elle ne contient pas de liquide mais un gel évitant à la pile de couler.

L'électrolyte de la paroi poreuse est un sel, pour cette raison, la pile est dite "pile saline".

Dans d'autres piles dites "piles alcalines", l'électrolyte est basique (alcalin), par exemple une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium ( $K^+ + HO^-$ ).

Les piles bouton plus énergétiques sont à l'oxyde d'argent :  $Zn / ZnO // Ag_2O / Ag / C^{\oplus}$

**Un accumulateur électrique** ou simplement un **accumulateur** pour les techniciens **accu**, est un dispositif destiné à stocker l'énergie électrique, sous forme électrique (condensateur) ou accumulateurs électrochimiques, parfois appelés à tort *pile rechargeable*.

On distingue aussi les accumulateurs électriques des dispositifs plus complexes, qui convertissent de l'énergie électrique pour la stocker sous une autre forme (par exemple cinétique) et qui peuvent ensuite reconvertir cette énergie dans l'autre sens pour générer de l'électricité (voir : stockage d'énergie).

**Lorsque l'on parle d'éléments rechargeables on utilise le terme d'accumulateur.** On les distingue des piles électriques qui ne sont par définition pas rechargeables. Les piles fournissent la quantité d'électricité prévue à leur fabrication (aucune charge, ni préparation n'est nécessaire avant utilisation).

#### Caractéristiques d'un accumulateur électrochimique

- La **tension** ou **potentiel** (en volt) est un paramètre important. Fixée par le potentiel d'oxydo-réduction du couple redox utilisé, elle est de l'ordre de quelques volts pour un élément. Comme en pratique on désire des tensions plus élevées, (typiquement 12, 24 voire 48 V), pour augmenter la tension on raccorde des éléments en série au sein d'une batterie d'accumulateurs ; (c'est sans doute l'origine du terme « batterie » comme synonyme courant d'« accumulateur » et, en anglais, de « pile » ; toutefois certains évoquent une autre source étymologique possible : l'effet de choc d'un courant électrique, comme si l'appareil électrique « battait » celui qui reçoit la décharge).

- La **capacité électrique** est généralement indiquée en **A.h** (Ampère(s) pendant une heure) par le constructeur. Elle se mesure dans la pratique par référence au temps de charge/décharge, en Ah (ampère-heure) ou mAh (milliampère-heure), mais l'unité officielle (SI) est le coulomb.

$$1 \text{ Ah} = 1\,000 \text{ mAh} = 3\,600 \text{ C} ; 1 \text{ C} = 1 \text{ Ah} / 3\,600 = 0,278 \text{ mAh}.$$

- L'**énergie** stockée se mesure usuellement en Wh (watt-heure) mais l'unité officielle (SI) est le joule.

$$1 \text{ Wh} = 3\,600 \text{ J} = 3,6 \text{ kJ} ; 1 \text{ J} = 0,278 \text{ mWh}.$$

- Le **débit maximum** d'un accumulateur se mesure en ampère.
- L'**impédance** interne, exprimée en ohm, impédance parasite qui limite le courant de décharge, ainsi que la fréquence de ce courant, en transformant en chaleur par effet joule une partie de l'énergie restituée. En pratique, on assimile souvent l'impédance à la seule résistance pure.
- La **densité massique** est une des caractéristiques importantes d'un accumulateur, elle correspond à la **quantité d'électricité (Ah/kg) ou d'énergie (Wh/kg)** qu'il peut restituer par rapport à sa **masse**.
- La **densité volumique** est une autre caractéristique qui peut avoir son importance, elle correspond à la **quantité d'électricité (Ah/ m<sup>3</sup>) ou d'énergie (Wh/ m<sup>3</sup>)** qu'il peut restituer par rapport à son **volume**.

## Couples oxydant et réducteur

On cherche à mettre en évidence les couples oxydants et réducteurs du zinc et du cuivre :

- 1- Dans un premier bécher on met du zinc en poudre dans une solution de sulfate de cuivre II de concentration quelconque (assez concentrée quand même). On ajoute dans le bécher de la soude molaire. Un précipité blanc apparaît c'est de l'hydroxyde de zinc, en effet avec le cuivre le précipité est bleu :



Pour le test de présence :  $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2$  précipité blanc

- 2- Dans un second bécher on met du cuivre en poudre dans une solution de sulfate de zinc de concentration quelconque. On ajoute de la soude molaire. Un précipité blanc apparaît c'est de l'hydroxyde de zinc, cela veut dire que le cuivre et le zinc n'ont pas réagi macroscopiquement.

Pour expliquer cela on se fie à la théorie. En effet la différence de potentiel entre les ions cuivreII/cuivre et les ions ZnII/Zn est telle que le zinc est plus réducteur que le cuivre car son potentiel est plus bas :  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 \text{ V}$  et  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$ . Ainsi d'après la *règle du gamma* les ions cuivre II ( $\text{Cu}^{2+}$ ) sont réduits par le zinc solide et non le contraire même si la réaction se passe mais la constante d'équilibre est si faible que cela n'est pas visible macroscopiquement.

## Générateurs électrochimiques

### 1.Pile Daniell

D'après la manipulation n°12 et l'introduction de cette manipulation on construit une pile Daniell avec : Des solutions de sulfate de cuivre et de zinc décimolaires :

On mesure  $\Delta E = 1.107 \text{ V}$ . Ainsi  $K = -2F\Delta E \rightarrow K = -214 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Influence de la nature de l'anion:

On remplace les ions sulfates par des ions nitrates : on prend donc des solutions de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  décimolaires.

On mesure  $\Delta E = 0.878 \text{ V}$ . Ainsi  $K = -2F\Delta E \rightarrow K = -169 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Un monoanion fait diminuer la constante d'équilibre de la pile. Ainsi le choix des ions en solutions est important car plus les ions portent de charges et plus ils sont conducteurs de courant.

Influence de la concentration:

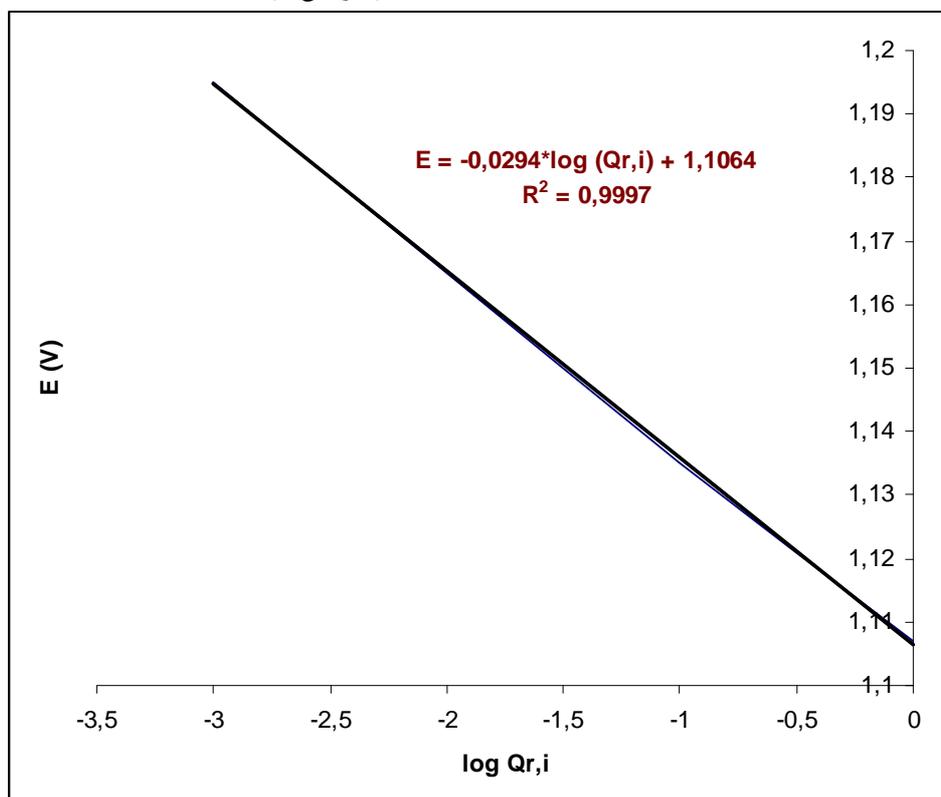
On reprend la pile Daniell originelle au sulfate de zinc et de cuivre et on fait varier la concentration d'une seule des demies piles : celle de zinc on a relevé expérimentalement :

$[\text{Zn}^{2+}] \text{ mol/L}$	1,0	0,10	0,010	0,0010
$[\text{Cu}^{2+}] \text{ mol/L}$	1,0	1,0	1,0	1,0
E (V)	1,10	1,13	1,16	1,18
$Q_{r,i}$	1	0,10	0,010	0,0010
$\log Q_{r,i}$	0	-1	-2	-3

On sait d'après la théorie de Nernst que  $E = E^0 - \frac{0,06}{n} \cdot \log(Q_{r,i})$

Avec  $n=2$  (c'est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction).

On peut donc tracer la courbe  $E = f(\log Q_{r,i})$  :



Ainsi on attribue la valeur  $E^\circ = 1.1064 \text{ V}$  (en théorie  $E^\circ = 0.337 - (-) 0.763 \rightarrow E^\circ = 1,1V$ )  
 $0.06/n = 0.0294$  donc  $n=2$  ce qui est vrai en théorie

On peut donc dire que la pile étudiée varie avec la concentration des ses constituants.

### . Influence de la complexation :

On reprend encore et toujours notre pile Daniell avec ses ions sulfates, on peut donc écrire que :

$$E = E^\circ - 0.03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Si on ajoute de l'ammoniac dans le bécher contenant la solution de sulfate de cuivre, la **f.é.m. diminue** et  
Si on ajoute de l'ammoniac dans le bécher contenant la solution de sulfate de zinc, la **f.é.m. augmente**

Explications :

Si on ajoute l'ammoniac dans le compartiment cuivré, il se produit une réaction de complexation :



$$K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

$$\text{Ainsi : } [\text{Cu}^{2+}] = K_d \cdot \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4}$$

Les ions cuivre II sont donc consommés par cette réaction et ainsi la constante d'équilibre de la pile augmente et la fém. diminue. Par un raisonnement analogue on en déduit l'inverse pour le zinc.

### . Influence de la précipitation :

Pour les mêmes raisons que précédemment les ions sont consommés donc on arrive aux mêmes conclusions pour une précipitation à la soude :

Les ions cuivre II sont donc consommés par cette réaction et ainsi la constante d'équilibre de la pile augmente et la fém. diminue. Par un raisonnement analogue on en déduit l'inverse pour le zinc.

## 2.Pile de concentration

On prend la pile d'argent et la mesure du pKs de l'hydroxyde de magnésium de la *manipulation n°12*.

## 3.Influence de la température

Si on prend l'exemple de la pile Daniell on peut démontrer expérimentalement que :

Le potentiel standard de la pile Daniell varie avec la température (T en °Celsius):

$$E^0 = 1,1 - 0,64 \cdot 10^{-3} T + 0,72 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Ainsi on peut en tirer  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  de la réaction :



F= 96500 faraday ; T en Kelvin  
 n = nombre d'électrons échangés

➤  $\Delta G = -n F E$

➤  $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$

$$\Delta S = nF \frac{\partial E}{\partial T}$$

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96500 \cdot (1,1 - 0,64 \cdot 10^{-3} \cdot 25 + 0,72 \cdot 10^{-5} \cdot 25^2)$$

$$\Delta G^0 = -210,08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 96500 \cdot (-0,64 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 0,72 \cdot 10^{-5} \cdot 25)$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 96500 \cdot (-0,64 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 0,72 \cdot 10^{-5} \cdot 25)$$

$$\Delta S^0 = -54,04 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = -210\,080 + 298 \cdot (-54,04) = -226,18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Autres exemples de piles

### 1. Pile Evans

Pour ceci se référer à la *manipulation n°22*.

### 2. Piles diverses

Il est envisageable de construire beaucoup de piles puisqu'il faut deux constituants appartenant à deux couples oxydo-réducteurs dont leurs potentiels doivent être différents

C'est pour cela que l'on peut créer par exemple une pile Ag/Cu - Ag/Zn avec

$$E^{\circ}_{\text{Ag/Zn}} = E^{\circ}_{\text{Ag/Cu}} + E^{\circ}_{\text{Cu/Zn}}$$

## Accumulateurs

On crée un accumulateur au Plomb simplifier afin de faire briller quelques instants une lampe.

### Les accumulateurs au plomb

Inventé en 1859 par Gaston Planté, c'est sans doute l'accumulateur le plus répandu, surtout dans les applications où sont demandés :

- une forte intensité (plusieurs centaines d'ampères au démarrage d'un moteur d'automobile)
- une grande capacité de stockage (alimentation électrique de secours...)

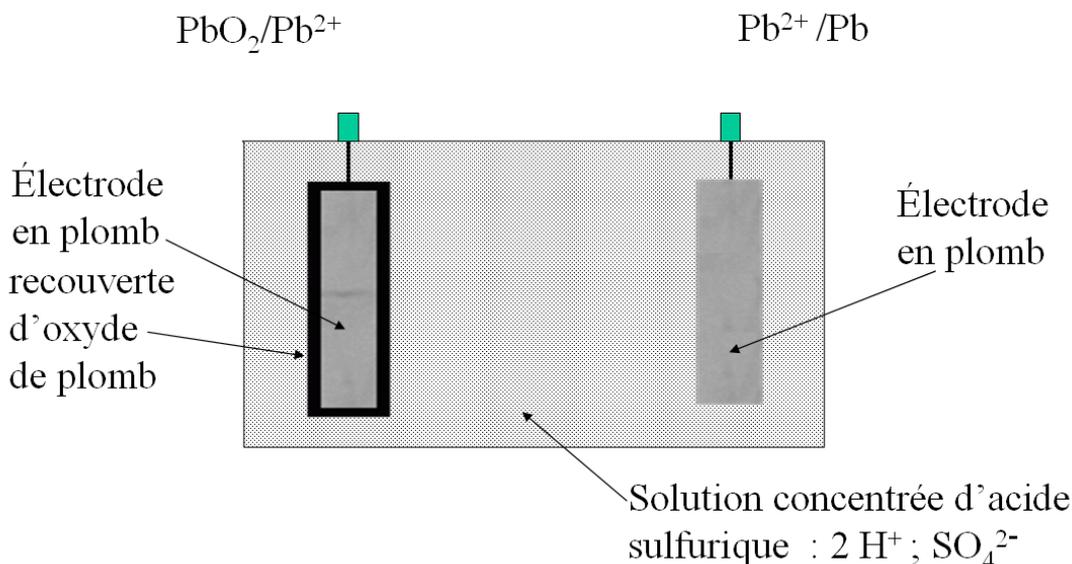
Son principal concurrent est l'accumulateur Cadmium-Nickel (ou Ni-Cd, Nicad...). Par rapport à ce dernier les caractéristiques principales sont :

- entretien plus contraignant
- plus fragile
- dégage de l'hydrogène inflammable
- ne peut être retourné (cas des batteries à électrolyte liquide)
- capacité massique plus faible (en Wh/kg)
- meilleur marché (à capacité égale)
- rendement plus élevé.
- résistance interne plus faible (quelques centièmes à quelques millièmes d'ohms).

Dans les accumulateurs au plomb sans entretien, l'électrolyte liquide est remplacé par un gel et il n'est plus nécessaire de contrôler le niveau de l'électrolyte.

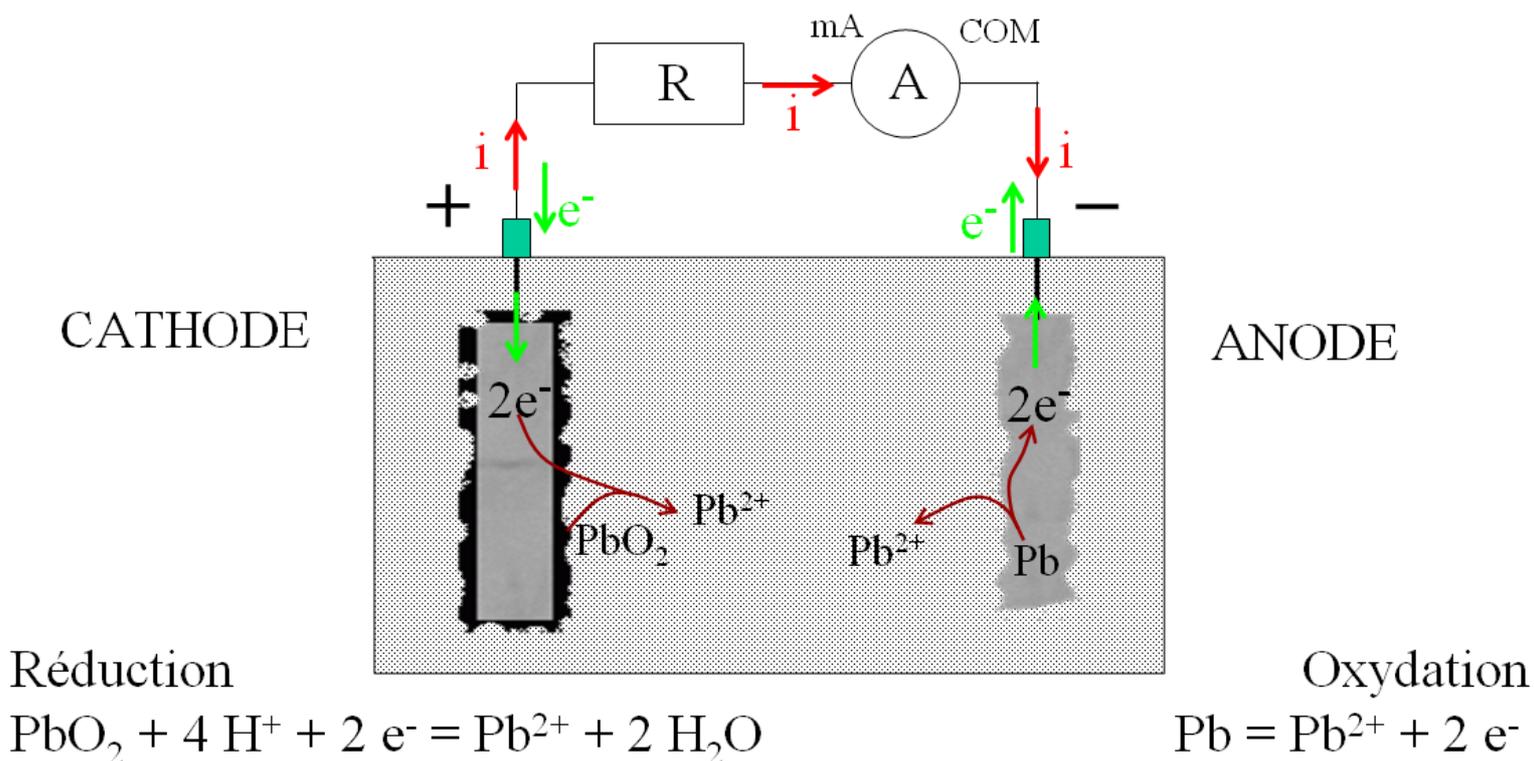
# L'accumulateur au plomb

Le fonctionnement met en jeu deux couples rédox

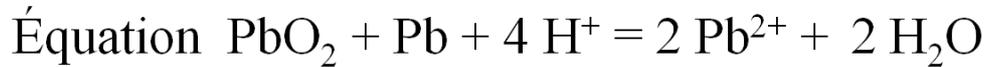
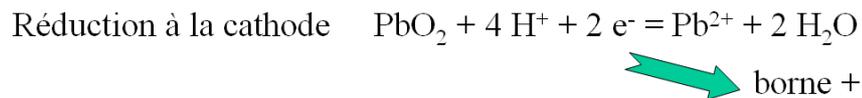
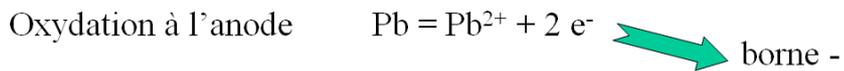


## Décharge de l'accumulateur au plomb

Cela permet de définir la nature des électrodes

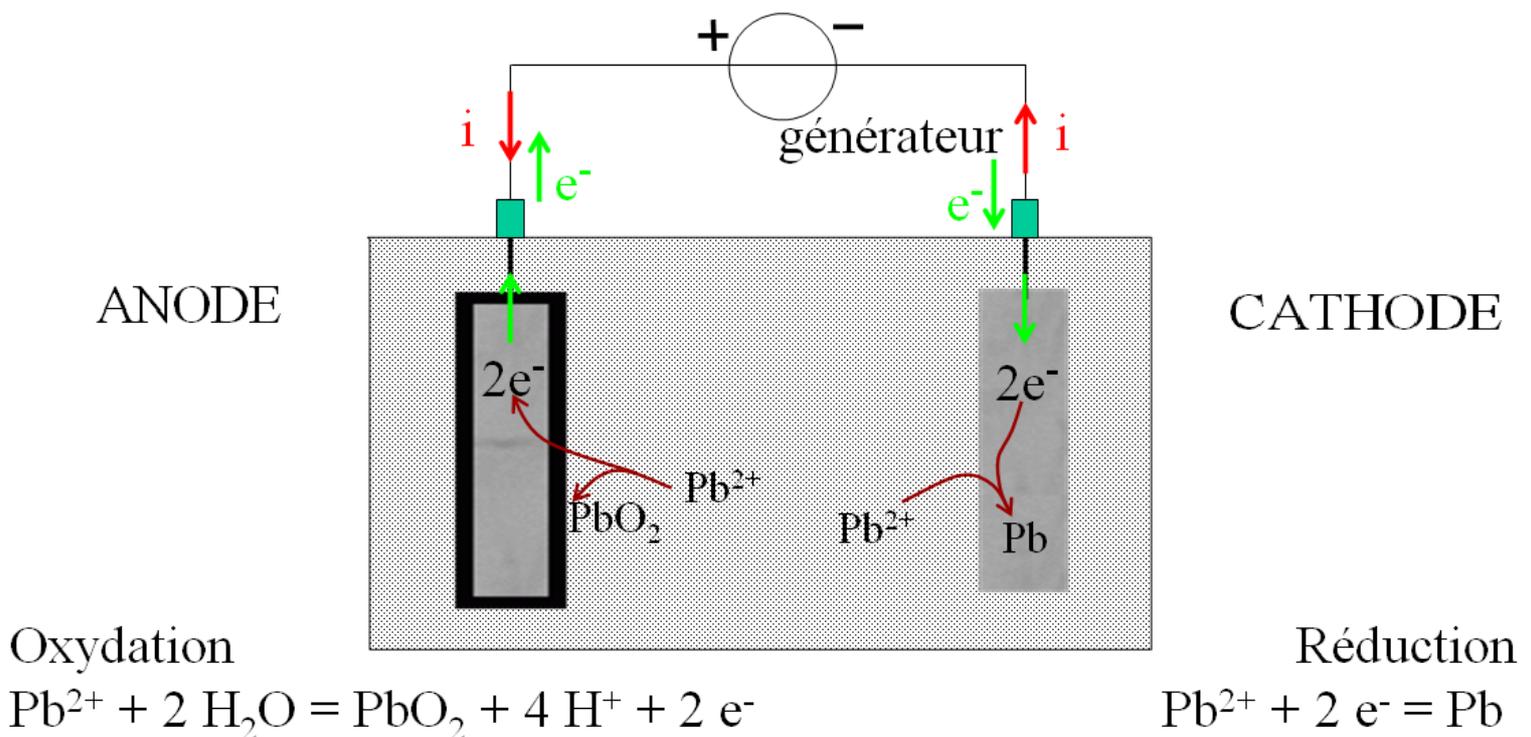


L'équation est celle du fonctionnement spontané :

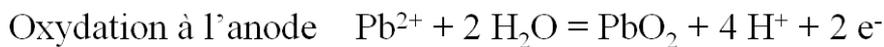


# Charge de l'accumulateur au plomb

Cela permet de définir la nature des électrodes



L'équation est celle du fonctionnement forcé :



Il faut noter toutefois que c'est les premières charges les plus importantes car se sont elles qui permettent la formation des ion  $\text{Pb}^{2+}$  et la réduction des protons en dihydrogène. Il existe une réaction parasite c'est l'électrolyse de l'eau avec du dégagement de dioxygène et de dihydrogène. On prend une solution d'acide sulfurique 3M avec 2 lames de plomb.

*Pour charger l'accumulateur il faut administrer un courant supérieur à 2,1V* car c'est la valeur de la fem. de la pile lorsqu'elle est totalement chargée.

$$E^\circ = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 2,1\text{V}$$

. Introduction

Le **fer** est un élément chimique, de symbole **Fe** et de numéro atomique **26**.

Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée. Le fer est le dernier élément pouvant être produit par les réactions de fusion au cœur des étoiles (si celles-ci pèsent au moins 5 masses solaires) et donc l'élément le plus lourd dont la formation ne nécessite pas un évènement cataclysmique comme une supernova.

**Propriétés physiques**

C'est un métal qui, en fonction de la température, se présente sous plusieurs formes allotropiques. Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (fer  $\alpha$  ou ferrite) ; à partir de 950°C, il devient cubique à faces centrées (fer  $\gamma$  ou austénite). Au-delà de 1 400°C, il redevient cubique centré (fer  $\delta$ ).

Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ.

Des courants de convection riches en fer liquide dans la couche externe du noyau terrestre (noyau externe) sont supposés être à l'origine du champ magnétique terrestre.

**Propriétés chimiques**

Laissé à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille  $Fe_2O_3$ . La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable.

En solution, il présente deux valences principales :

- $Fe^{2+}$  qui présente faible couleur verte ;
- $Fe^{3+}$  qui possède une couleur rouille caractéristique.  $Fe^{3+}$  peut être réduit par du cuivre métallique, par exemple, réaction à l'origine du procédé de gravure des circuits imprimés par le perchlorure de fer,  $FeCl_3$ .

L'hémoglobine du sang, qui permet aux globules rouges de transporter le dioxygène, contient du fer.

. Caractérisations

Le fer se présente dans plusieurs états notamment :

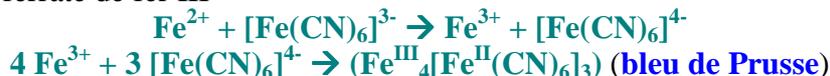
\_ le **fer solide** (que l'on ne caractérise par sa forme solide et le fait qu'on peut l'aimer).

\_ **l'ion  $Fe^{2+}$**  peut être caractériser par :

La soude :  $Fe^{2+} + 2 HO^- \rightarrow Fe(OH)_2$  c'est un **précipité vert pâle**.

L'orthophénantroline  $Fe^{2+} + 3 o\text{-phe} \rightarrow [Fe(o\text{-phe})_3]^{2+}$  c'est un **complexe rouge sang**.

L'hexacyanoferrate de fer III



\_ **l'ion  $Fe^{3+}$**  peut être caractériser par :

La soude :  $Fe^{3+} + 3 HO^- \rightarrow Fe(OH)_3$  c'est un **précipité brun**.

\_ **l'ion  $FeO_4^{2-}$**  peut être caractériser par :

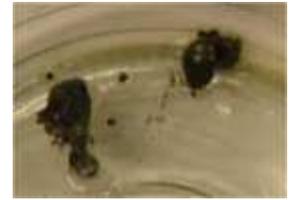
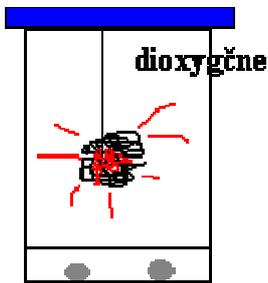
L'ion Baryum :  $FeO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaFeO_4$  c'est un **précipité rouge foncé**.

## Le fer métallique

### 1.Oxydation du fer solide en fer II

. Par voie sèche:

On dispose de paille de fer que l'on dispose dans un bocal rempli de dioxygène (COMBUSTION) :



De la paille de fer sert à enflammer du grillage ne brûlant pas dans l'air. Ce grillage brûle dans le dioxygène. Ne pas oublier le sable.

La réaction est très vive avec des étincelles.

Des globules d'oxydes de fer en fusion tombent au fond du bocal comme sur le dessin. L'eau sert à protéger le bocal.

**Quel est le rôle du sable ?** il sert à amortir les vibrations des parois du flacons lorsque les petites boules d'oxyde de fer viennent heurter les parois de celui-ci.

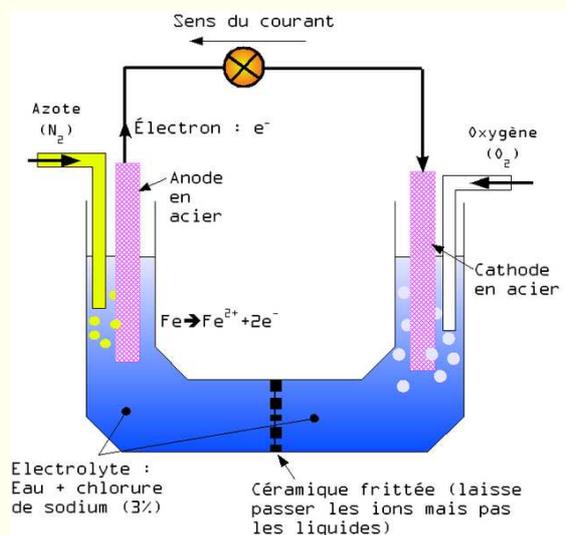
On obtient alors un mélange d'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mélange  $\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$ ).

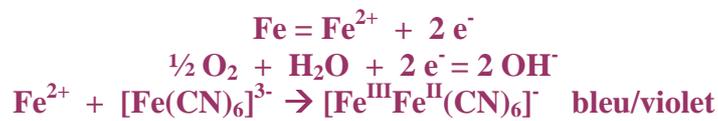
l'oxydation du fer qui produit la *rouille* (hématite) :  $4 \text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

. En solution :

En solution d'acide sulfurique : oxydation du fer solide en fer II  $\text{Fe(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

Par une pile EVANS : L'existence de la corrosion par aération différentielle a été démontrée en réalisant l'expérience suivante : Deux électrodes en acier strictement identiques sont plongées dans un bain salin (avec du chlorure de sodium par exemple). Ce bain est séparé en deux moitiés par une céramique qui laisse passer les ions mais pas les molécules. Comme pour une pile, les deux électrodes sont reliées par un conducteur électrique. Dans une moitié du bain, on fait barboter de l'oxygène et dans l'autre de l'azote. Un courant électrique apparaît alors, la cathode étant du côté où l'eau est plus riche en oxygène.

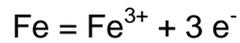




Par action du cuivre II : oxydation du fer solide en fer II  $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu(s)}$

## 2.Oxydation du fer solide en fer III

En présence d'acide nitrique 6M sur le fer solide on observe une réaction d'oxydoréduction:



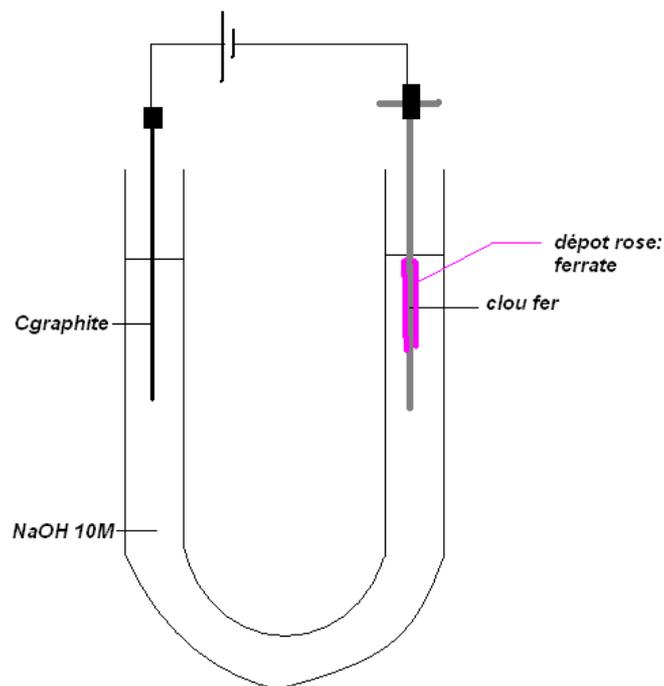
Equation bilan:



NO formé incolore entre en contact avec l'air et s'oxyde en vapeurs rousses de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ .

## 3.Oxydation du fer solide en fer VI

On réalise l'électrolyse d'une solution de soude 10M avec une anode de fer. On obtient un composé oxydé de fer l'ion ferrate rose:



On peut également obtenir l'ion tétraoxoferrate par action d'hypochlorite en milieu alcalin sur le fer solide.

## Le fer au degré d'oxydation II

La réduction est difficile on va donc s'intéresser à l'oxydation de celui-ci en fer III.

### 1.Dégradation d'une vieille solution de fer II

Une vieille solution de laboratoire de fer II est mise en présence d'ions  $\text{SCN}^-$ , la solution devient rouge, il y a donc présence d'ions Fer III, c'est une oxydation naturelle des ions fer II instables en solution, c'est pour cela que l'on prépare des solutions de sel de Mohr.

## 2. Anneau de Richmond

En présence d'acide sulfurique concentré, l'anion nitrate est réduit par les sels ferreux en NO, qui avec l'excès de sel ferreux, forme le cation complexe  $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$  **brun foncé**.



## 3. Oxydations courantes

Les ions fer II sont très facilement oxydables notamment avec les ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$ , avec le diiode  $\text{I}_2$ , ou encore l'eau oxygénée en ions  $\text{Fe}^{3+}$ .



## 4. Applications: dosages

On peut donc effectuer différents dosages (voire dans toutes les manipulations sur l'oxydoréduction et sur le fer) comme par le permanganate et le césium IV par exemple.

## . Le fer au degré d'oxydation III

L'oxydation du fer III est assez difficile et donc la réduction est assez simple et c'est ce que nous allons étudier.

### 1. Réduction par le zinc

On met dans un bécher une solution de  $\text{FeCl}_3$  auquel on ajoute du zinc en poudre, on observe la consommation de celui-ci et la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ .



### 2. Réduction par les ions iodures

On applique la réaction inverse d'oxydation courante du fer II et on obtient ainsi la réduction du fer III :



### 3. Applications: dosages

On peut donc effectuer différents dosages (voire dans toutes les manipulations sur l'oxydoréduction et sur le fer) comme par le thiosulfate et le complexe hexacyanoferrate(III) par exemple.

## . Conclusion

## Les oxydes à valence mixte

Oxydes de fer



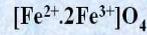
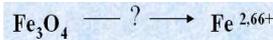
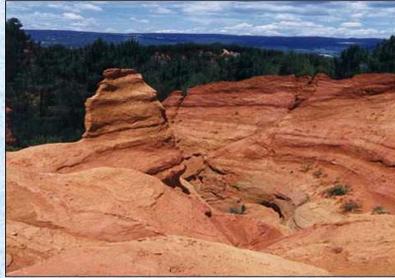
vert pâle



céladon

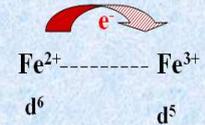


ocre



coloration noire intense

sauts électroniques

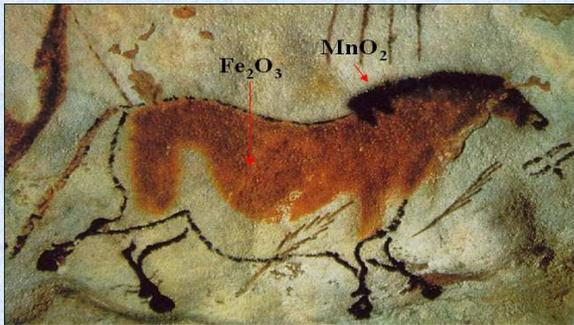


## Préhistoire, les peintures pariétales

2 pigments naturels  $\left\{ \begin{array}{l} \text{rouge} = \text{hématite } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{noir} = \text{charbon de bois ou } \text{MnO}_2 \end{array} \right.$

+ charge : argile, talc, feldspath

+ liant : graisse ou eau



## Poteries en rouge et noir

Philippe Boch

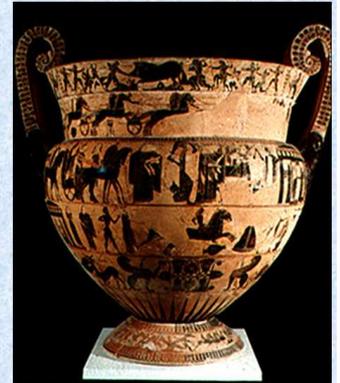
Iran - 4000 av. J.-C.



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  - rouge

$\text{Fe}^{3+}$

Grèce - 570 av. J.-C.



$\text{Fe}_3\text{O}_4$  - noir

$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$

traitement thermique réducteur

## Ilménite $\text{FeTiO}_3$ : noire

même structure que l'alumine  
Mais forte concentration de paires  
 $\text{Ti}^{4+} - \text{Fe}^{2+}$



## Bleu de prusse

Ferrocyanure ferrique  
Formule chimique :  $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$   
Période d'utilisation : 1710 - XX<sup>e</sup>

On trouve du bleu de Prusse aussi bien dans les tubes de peinture pour artistes que sur la carrosserie des automobiles, dans les encres d'imprimerie, le papier coloré, les matières plastiques et les cosmétiques. Il aurait été découvert en 1704 par un chimiste berlinois au cours d'expériences de calcination de sang de bœuf séché avec de la potasse. Le cristal de bleu de Prusse renferme des ions ferreux et ferriques et des ions cyanure. A l'heure actuelle, il est fabriqué en faisant réagir du ferrocyanure de sodium et du sulfate de fer. Le contrôle du pH et de la température permet d'obtenir des grains de la taille voulue. Ils sont filtrés dans de gigantesques presses, puis séchés et emballés.



PIGMENTS MINÉRAUX DE SYNTHÈSE MODERNES

. Introduction

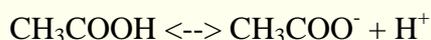
En chimie, une **solution tampon** est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide, d'une base ou d'une dilution. Si l'un de ces trois critères n'est pas vérifié alors la solution est un pseudo-tampon.

En général les tampons sont composés d'un acide faible et de sa base conjuguée, par exemple une solution de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{NH}_3$ . On trouve dans le sang humain un tampon d'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) et de hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) qui maintient le pH entre 7,35 et 7,45.

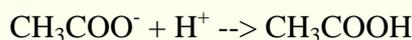
Le pouvoir tampon maximal d'une solution est obtenu pour un mélange équimolaire. Dans ce cas le pH est égal à la valeur du pKa du couple en solution. Plus la solution tampon est concentrée, plus son pouvoir tampon est important.

**Le pH d'une solution tampon**

Le pH est maintenu constant grâce à l'absorption ou à la libération d'un ion  $\text{H}^+$  par les espèces en présence dans la solution. Par exemple l'acide acétique (qui est un des constituants du vinaigre) donne :



Cette réaction est **réversible** et **en équilibre**. Lorsqu'un composé de ce type est présent dans une solution, les deux espèces moléculaires  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sont donc présentes. Ainsi, si vous ajoutez par exemple un acide à cette solution une partie de ceux ci vont être consommés dans la réaction suivante :



La proportion de molécules  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  va donc être modifiée, mais le pH quant à lui variera beaucoup moins que si ces molécules n'étaient pas présentes dans l'eau.

C'est ce que l'on appelle **l'effet tampon**.

. Propriétés des solutions tampons

1. Tampons acido-basiques

. Notion de pouvoir tampon:

Pour cette manipulation se référer à la manipulation n°13.

. Calcul du pouvoir tampon maximal:

Le pouvoir tampon que l'on note  $\beta$  a un maximum. Ceci a été mis en évidence mais pas calculer dans la manipulation n°13. Ici on s'intéressera à la quantification du maximum du pouvoir tampon. Prenons par exemple le tampon ammoniacal constitué d'ammonium et d'ammoniac : dans l'eau la réaction prépondérante est la suivante :

	$\text{NH}_3 +$	$\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	$\text{NH}_4^+$	$+ \text{H}_2\text{O}$
EI	C	xC	0	excès
EF	C(1-x)	0	xC	excès

On en déduit que  $K_a = [\text{NH}_3].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] = C(1-x).[\text{H}_3\text{O}^+] / xC = (1-x). [\text{H}_3\text{O}^+] / x$   
 $\text{pKa} = \text{pH} - \log ( (1-x)/x ) = \text{pH} + 1/ 2,3 ( \ln (1-x) - \ln x )$   
 $d\text{pH} = 1/ 2,3. (-dx/(1-x) - dx/x) = 1/ 2,3. (-1/x.(1-x))$   
 $d^2\text{pH}/dx^2 = 1/ 2,3 .[(1-2x)/(x^2.(1-x)^2)]$

Ceci vaut 0 pour  $x=0,5$ ...

Or on définit le pouvoir tampon par  $\beta = dx/dpH$  donc  $\beta = \beta_{max}$  si  $x=0,5$  soit si on se place à la demi-équivalence.

L'addition de  $C_0 dx$  mole de soude produit une variation de pH de :

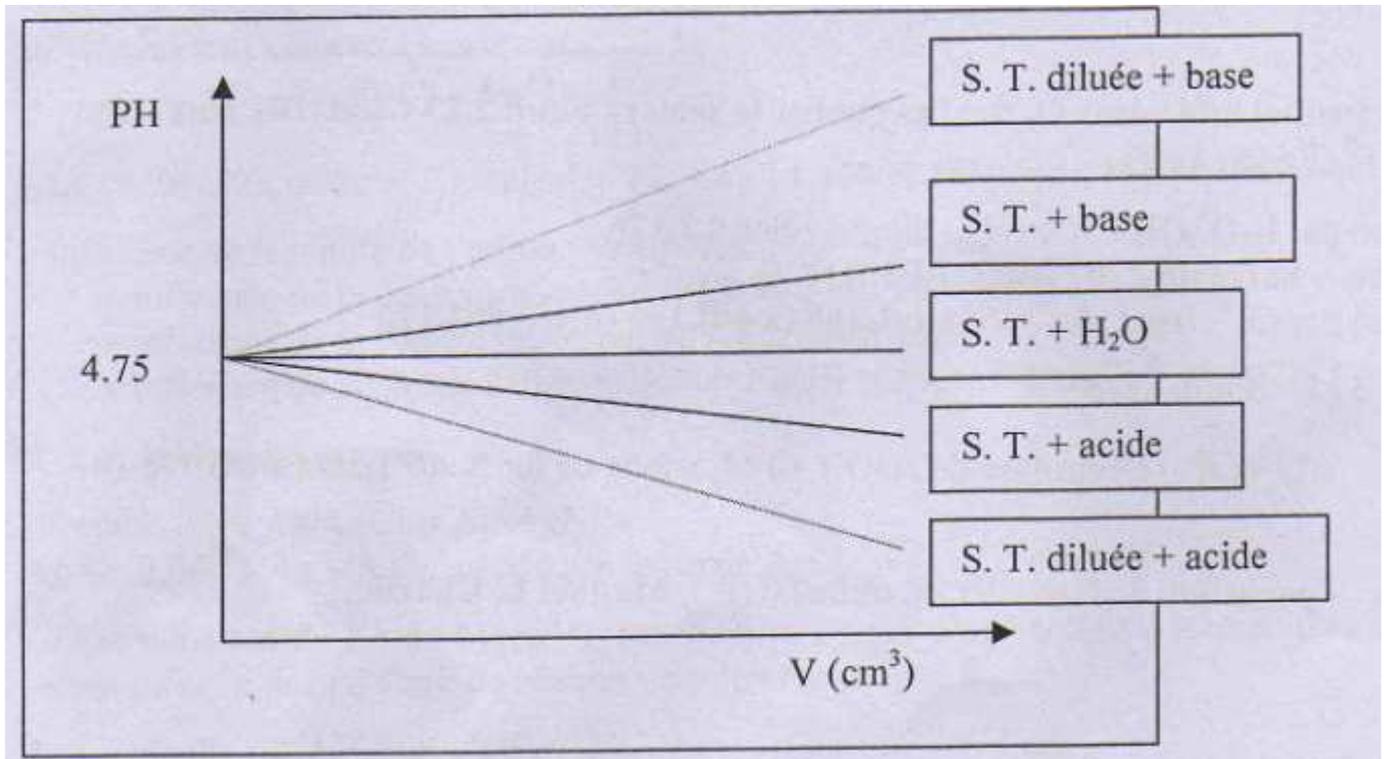
$$dpH = 1/2,3 \cdot (-1/x \cdot (1-x)) \cdot dx$$

$$d'où \beta = C_0 \cdot dx / [-dx/(2,3x \cdot (1-x))] = -2,3 C_0 \cdot x \cdot (1-x)$$

$$d\beta/dx = 0 \text{ si } x = 0,5$$

On peut en conclure pour un vrai tampon son pouvoir tampon est maximale à la demi-équivalence soit quand  $pH = pKa$ . On pourra mettre en évidence que ce pouvoir augmente également si la concentration de la solution augmente.

Bilan :



## 2. Tampons rédox

Les tampons acides sont les plus utilisés certes mais on est amené parfois à utiliser des tampons redox qui ont la particularité suivante :

le potentiel du couple du tampon varie peu dans une gamme d'étude raisonnable soit par ajout de réducteur ou d'oxydant, soit par dilution. Le meilleur tampon correspond à un mélange équimolaire concentré d'un oxydant et de son réducteur associé dans la zone d'Henderson :  $pKa-1$  et  $pKa+1$ .

Comme pour le tampon acido-basique le pouvoir tampon se note :

$$\beta = dC_{ox}/dpH = - dC_{red}/dpH$$

On peut donc utiliser le couple du fer :  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :

Si on considère  $[Fe^{2+}] = C_{ox} = x \cdot Cd$  et  $[Fe^{3+}] = C_{red} = (1-x) \cdot Cd$

$$dC_{ox}/dx = Cd = \text{constante}$$

D'après la loi de Nernst on peut écrire que :

$$\Delta E = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \log [x/(1-x)]$$

$$dE = 0,059/2,3 \cdot dx/[x(1-x)]$$

$$\text{Alors } \beta = 2,3/0,059 \cdot Cd \cdot x(1-x)$$

$$d\beta/dx = 0 \text{ si } x = 0,5$$

Comme pour les tampons acides bases *c'est à la demi-équivalence que le pouvoir tampon est maximal.*

On peut maintenant étudier si ce mélange ferreux-ferrique est bien un vrai tampon :

On se place dans une demi-pile avec une électrode de calomel saturé  $E_{ECS} = 0,241V$  avec une solution 1M de trichlorure de fer ( $FeCl_3$ ), et d'une solution de même concentration en fer II (provenant d'une solution de sel de Mohr

par exemple). Sur cette solution on note la variation de potentiel par ajout d'eau (dilution), ajout de réducteur et d'oxydant. On notera que  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$ . On obtient les résultats suivants :

Solutions	Fer III / fer II	ajout 25mL eau	ajout de 10mL de Ce <sup>4+</sup> 1M	ajout de 10mL de S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 1M
ΔE (mV)	468	473	472	474
E (mV)	709	714	713	715

On peut donc faire plusieurs remarques : tout d'abord la baisse du potentiel standard 0.709V au lieu de 0.77V ceci s'explique par la complexation de l'eau avec les ions fer III et fer II .

On remarque que ce couple rédox est un excellent tampon, la variation de potentiel entre l'ajout de réducteur ou d'oxydant est très faible, tout comme la dilution a peu d'influence sur la variation de potentiel du couple.

## . Applications

### 1. Etalonnage d'un pH-mètre

Il s'agit d'un millivoltmètre électronique qui mesure une différence de potentiel entre deux électrodes : une électrode de référence dont le potentiel est constant et indépendant du pH de la solution (à température constante) et une électrode de mesure dont le potentiel est fonction du pH de la solution. On utilise habituellement une électrode combinée en verre qui contient à la fois les deux électrodes.

L'appareil affiche les résultats en millivolts ou, après conversion, en unités pH.

En fait, comme tout appareil de mesure, le pH-mètre doit être préalablement étalonné pour que les résultats soient corrects.

Cet étalonnage doit être fait en agissant successivement sur les trois potentiomètres de réglage : la notice du pH-mètre jointe en annexe décrit la manière de régler ces potentiomètres.

La conversion en unités pH est basée sur l'équation de Nernst qui implique entre autre la température comme variable. Il est donc nécessaire d'afficher la température de l'échantillon sur l'appareil au moment du calibrage.

L'étalonnage s'effectue à l'aide de 2 solutions de pH connu :

- ✓ tampon pH 7,0 : réglage du point zéro de l'électrode,
- ✓ tampon pH 4,0 ou pH 10,0 suivant la zone de pH de l'échantillon : mesure de la pente ou du gain de l'électrode.

- Étape 1 : réglage du potentiomètre *température de travail*.

L'électrode est toujours dans le bécher repéré "stockage de l'électrode".

- Mesurer la température  $\theta$  de cette solution à l'aide d'un thermomètre
- Sélectionner sur le pH-mètre le mode *affichage de température de travail* .
- Régler le potentiomètre *température de travail* pour que l'afficheur du pH-mètre indique la même température que le thermomètre.

- Étape 2 : réglage du potentiomètre *étalonnage à pH 7,0* à l'aide d'une solution d'étalonnage tampon

- Étape 3 : réglage du potentiomètre *étalonnage de la pente* à l'aide d'une solution d'étalonnage.

- verser dans le bécher étiqueté "solution d'étalonnage pH 4,0", environ 40 mL de la solution tampon pH 4,0.
- rincer l'électrode du pH-mètre à l'eau distillée, puis essuyer la délicatement avec du papier absorbant.
- plonger l'électrode dans le bécher " solution d'étalonnage pH 4,0 " ;
- sélectionner le mode *mesure de pH* , remuer doucement l'électrode pendant une vingtaine de secondes puis attendre la stabilité de la mesure ;
- régler le potentiomètre *étalonnage de la pente* pour que l'afficheur indique un pH de 4,0.

## 2.Précipitation sélective d'hydroxydes

Les cations chargés ont une forte réactivité avec les ions hydroxydes en formant des complexes stables. Selon le type de cation et sa taille la réactivité est différente notamment par le pH de début de précipitation. On va donc étudier les cations suivants :  $\text{Fe}^{3+}$  ;  $\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Cr}^{3+}$  ;  $\text{Zn}^{2+}$  ;  $\text{Mn}^{2+}$  .

On prend pour chaque cation une solution 0,01M. On réalise 4 tampons de pH différent :

pH = 2	solution d'acide chlorhydrique 0.01M
pH = 5,2	solution de 0.1 mol d'acide acétique et de 0.275 mol d'acétate de sodium
pH = 6,5	non précisée
pH = 7,2	tampon phosphate
pH = 8,5	non précisée

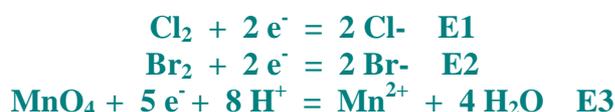
On observe les résultats suivants :

Tampons / Précipités	Fe(OH)3	Cr(OH)3	Zn(OH)2	Fe(OH)2	Mn(OH)2
pH = 2	oui	non	non	non	non
pH = 5,2	oui	oui	non	non	non
pH = 6,5	oui	oui	oui	non	non
pH = 7,2	oui	oui	oui	oui	non
pH = 8,5	oui	oui	oui	oui	oui

On observe que l'on peut faire précipité sélectivement les cations dans un domaine de pH bien défini en fonction de la solution tampon. On aurait pu également chercher avec d'autres tampons le pH de début de précipitation de chaque hydroxyde.

## 3.Oxydation sélective des halogénures

Les tampons sont très utilisés en industrie pour éviter toutes les réactions parasites acido-basiques ou d'oxydo-réduction par exemple. Ici on cherche à oxyder sélectivement le dibrome par rapport au dichlore avec du permanganate de potassium on note les équations de réaction suivantes :



La réaction bila est la suivante :



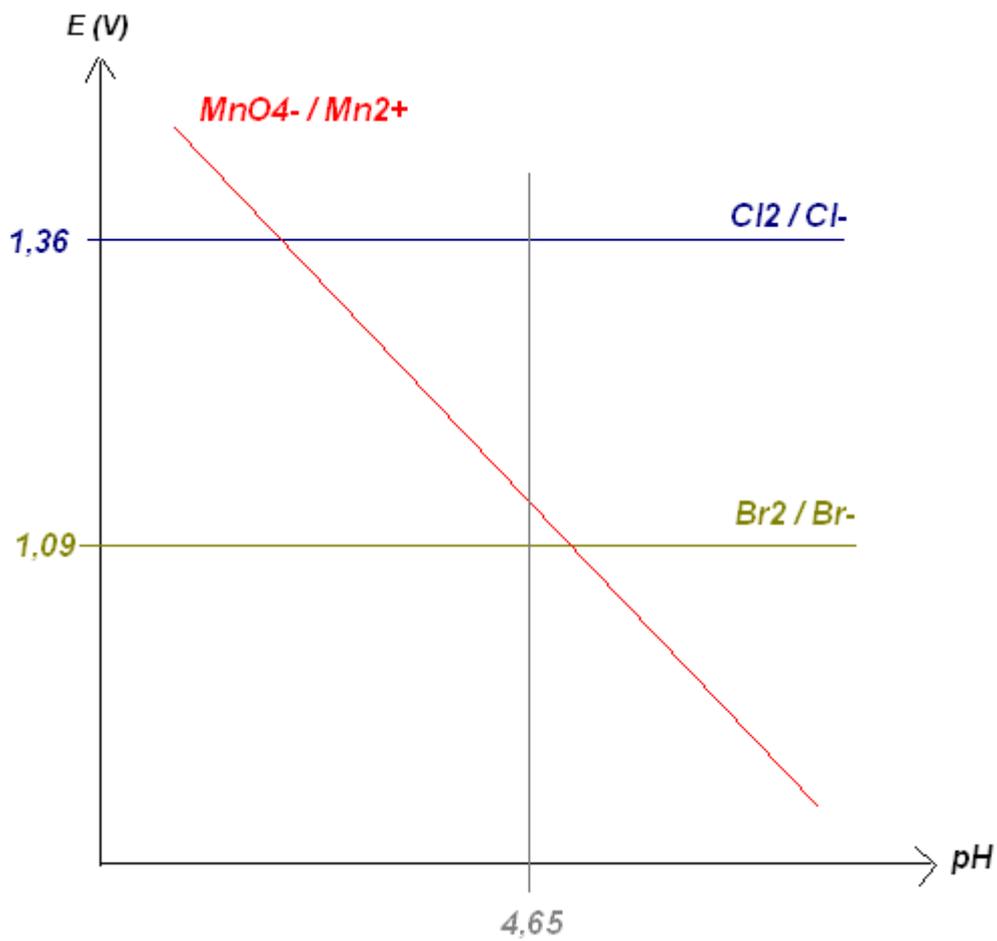
On fera attention au dégagement de dihalogènes lors de la réaction ces espèces sont très toxiques. D'après la loi de Nernst on démontre que le pouvoir oxydant du permanganate varie avec le pH : il diminue (Cf. manipulations précédentes) et que le pouvoir oxydant des halogènes ne dépend pas du pH (pas d'intervention d'ions oxonium dans les demies équations).

A pH = 0  $E_3 > E_1$  et  $E_3 > E_2$

A pH = 4,65 (tampon acétique)  $E_3 > E_2$  et  $E_3 < E_1$

Avec le tampon acétique on peut exclusivement oxyder les ions bromures car les ions chlorures ne sont oxyder par le permanganate qu'en milieu très acide.

On peut résumer cela par le diagramme suivant :

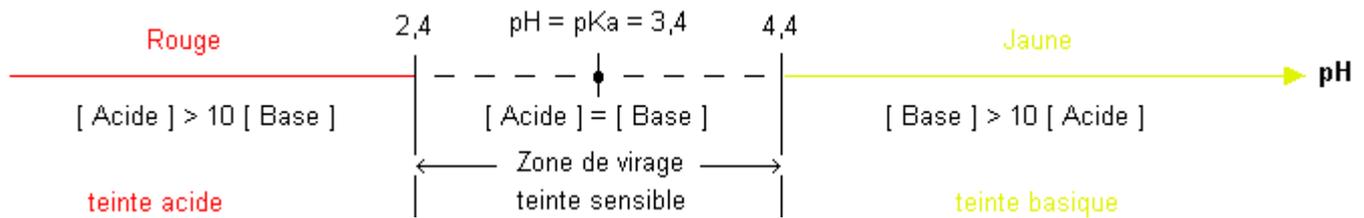


#### 4. Dosage des ions magnésium par l'EDTA et le NET

Ce type de dosage a besoin de s'effectuer dans un milieu tampon de  $pH = 10$  pour ne pas précipiter les ions magnésium avec les ions hydroxydes notamment. Pour cela se référer à la *manipulation n°27*.

**Introduction**

Un indicateur coloré est constitué par un couple acide faible / base faible dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. La couleur observée lorsqu'on met quelques gouttes d'indicateur coloré dans une solution dépend du pH de cette solution. Par exemple pour l'hélianthine dont le  $pK_a = 3,4$  la forme acide est rouge et la forme basique est jaune :



La zone de virage est comprise entre  $pK_a - 1$  et  $pK_a + 1$  environ ( soit entre 2,4 et 3,4 )

Voici les zones de virages de plusieurs indicateurs colorés :

Nom usuel de l' indicateur coloré	Couleur de la forme HA	Zone sensible, intervalle de pH	Couleur de la forme A <sup>-</sup>
Vert de malachite (premier virage)	Jaune	0.10-2.00	Vert
Bleu de thymol (premier virage)	Rouge	1.20-2.80	Jaune
Jaune d' alizarine R (premier virage)	Rouge	1.90-3.30	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3.00-4.60	Bleu
Hélianthine	Rouge	3.10-4.40	Jaune
Rouge d' alizarine S (premier virage)	Jaune	3.70-5.20	Violet
Vert de bromocrésol	Jaune	3.80-5.40	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4.20-6.20	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6.00-7.60	Bleu
Rouge de phénol	Jaune	6.80-8.40	Rouge
Rouge de crésol	Jaune	7.20-8.80	Rouge
Bleu de thymol (second virage)	Jaune	8.00-9.60	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8.30-10.00	Violet
Thymolphtaléine	Incolore	9.30-10.50	Bleu
Rouge d' alizarine S (second virage)	Violet	10.00-12.00	Jaune
Jaune d' alizarine R (second virage)	Jaune	10.10-12.10	Violet
Vert de malachite (second virage)	Vert	11.50-13.20	Incolore
Carmin d' indigo	Bleu	11.60-14.00	Jaune

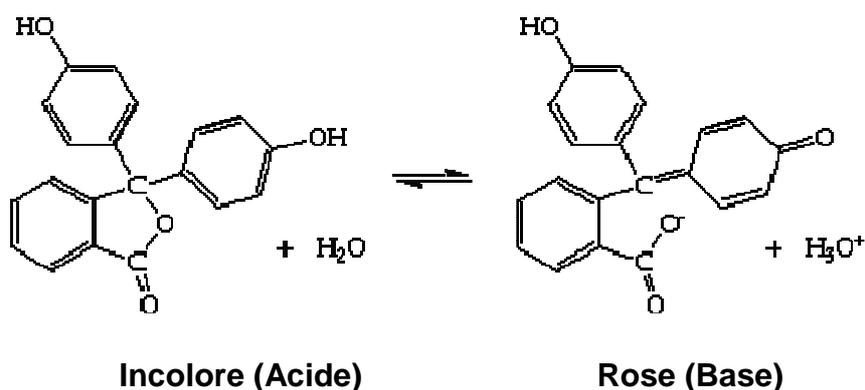
Les indicateurs Acide - Base (aussi connus comme indicateurs de pH ) sont des substances qui changent de couleur avec le pH. Ce sont généralement des acides ou des bases faibles, qui dans l'eau se dissocient faiblement et forment des ions.

Considérons un indicateur qui est un acide faible, de formule HIn. A l'équilibre, l'équilibre suivant est établi avec la base conjuguée:



L'acide et sa base conjuguée ont des couleurs différentes. A un pH bas, la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  est grande et ainsi l'équilibre évolue vers la gauche et la solution a la couleur A. A pH élevé, la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  est faible, la position d'équilibre évolue vers la droite et la solution prend la couleur B.

La phénolphthaléine est un exemple d'indicateur coloré qui, en solution aqueuse, établit ce type d'équilibre:



La phénolphthaléine est incolore, c'est un acide faible qui se dissocie dans l'eau pour former des anions de couleur rose. En milieu acide, l'équilibre est déplacé vers la gauche, et la concentration en anions est trop faible pour donner une coloration rose. Toutefois, en milieu basique, l'équilibre est déplacé vers la droite, et la concentration en anions commence à être suffisante pour observer la coloration rose.

On peut appliquer les lois des équilibres chimiques à l'équilibre d'un indicateur coloré. En général l'indicateur est un acide faible:

$$K_{\text{In}} = \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right)_{\text{eq}}$$

$K_{\text{In}}$  est connue comme la [constante de dissociation de l'indicateur](#). La couleur de l'indicateur change de la couleur A à la couleur B ou vice versa au point de virage. En ce point:

$$[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$$

On aura ainsi :

$$K_{\text{In}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

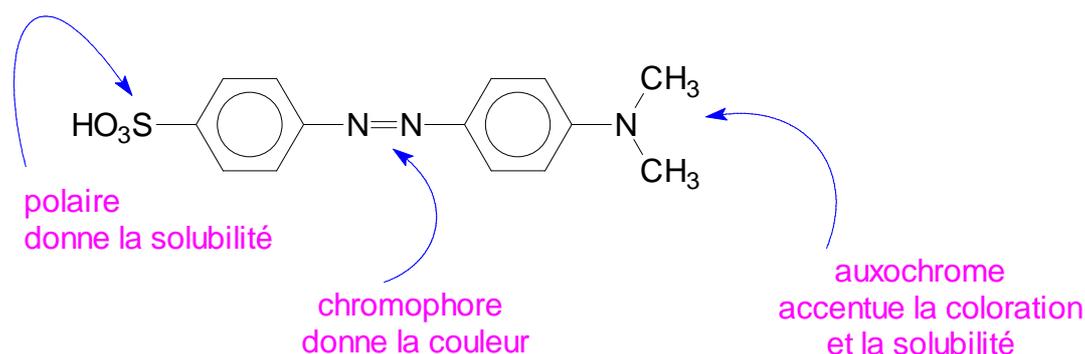
Le pH de la solution au point de virage est appelé le  $\text{p}K_{\text{In}}$ . On trouve aussi l'expression  $\text{p}K_{\text{A}}$  quand on représente l'indicateur par HA.

## Quelques Indicateurs

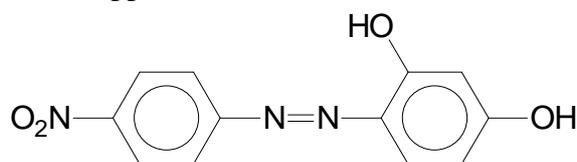
A bas pH, un indicateur (acide faible) est presque entièrement sous la forme  $HIn$ , sa couleur prédomine. Quand le pH croît, l'intensité de la couleur de  $HIn$  décroît et l'équilibre est déplacé vers la droite. En conséquence, l'intensité de la couleur de  $In^-$  croît. Un indicateur est d'autant plus efficace que son changement de couleur est franc et qu'il se fait sur un faible intervalle de pH. Pour la plupart des indicateurs colorés, la zone de virage est comprise entre  $pK_n - 1$  et  $pK_n + 1$  : Voir des exemples dans le tableau suivant: en glissant le curseur sur le nom de l'indicateur, vous pouvez voir le modèle moléculaire de sa forme acide.

L'hélianthine, autrement appelée méthylorange, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

Sa formule chimique est  $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ . Son nom date du XIX<sup>ème</sup> siècle et emprunte à la plante hélianthe (du latin helianthus - du grec hêlios, « soleil », et anthos, « fleur »).



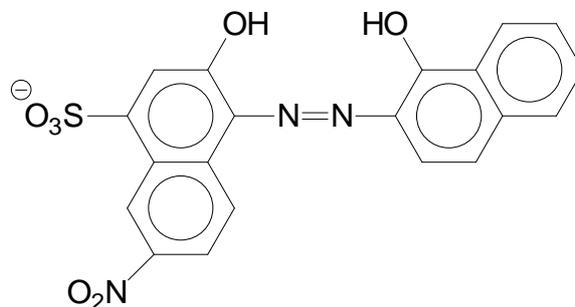
Le magnésion, est un indicateur coloré utilisé pour caractériser les ions magnésium en chimie analytique il donne avec ses ions une couleur bleue (avec les autres il apparaît violet).



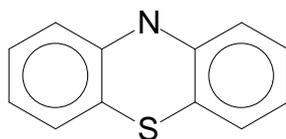
Le NET, autrement appelé Noir Eriochrome T, est un triacide coloré de  $pK_a$  0 ; 6.6 et 11.5 utilisé pour complexer des molécules comme l'EDTA et la définition de la dureté de l'eau minérale.

## Le Noir d'ERIOCHROME $H_3In$ : NET





Le Bleu de méthylène autrement appelé CHLORURE DE METHYLTHIONINIUM autre dénomination : BLEU DE METHYLENE autre dénomination : CHLORHYDRATE DE TETRAMETHYLTHIONINE autre dénomination : TETRAMETHYLTHIONINE CHLORURE est utilisé comme antiseptique en parapharmacie et comme bactéricide mais il a aussi la capacité à être de couleur bleue est donc d'être un indicateur coloré.



On peut remarquer que l'aspect de tels composés chimiques ont de grandes similitudes : des composés aromatiques avec des espèces qui propagent l'aromaticité et comme les énergies des transitions d-d sont assez faibles à cause de la grande conjugaison de ces composés ainsi les ondes émises sont grandes et absorbent dans le visible ce qui leur confère différentes couleurs. La perte d'un proton augmente la conjugaison et donc change la couleur du composé. On rappelle toutefois que :

$$\Delta E = hc/\lambda$$

On trouve donc des indicateurs colorés acido-basiques (les plus répandus) mais aussi des espèces rédox, complexométriques, de fin de précipitation... Ceci nous amène au plan d'étude suivant.

## Indicateurs colorés acido-basiques

### 1. Notion de zone de virage

Pour regarder à quoi correspond une zone de virage on peut étudier l'hélianthine (voir formule en introduction). On réalise un mélange de tampon acétique à pH = 4,66 avec quelques gouttes d'hélianthine le milieu est jaune-orangé. On acidifie le milieu avec de l'acide chlorhydrique 0,2M.

On a noté qu'à pH = 4,4 le milieu commençait à devenir rose jusqu'à pH = 2,4 où le milieu devient rose foncé. On établit ces valeurs à l'aide de 2 témoins neutre et acide.

On en déduit que :

$$2,4 \leq pK_a \leq 4,4$$

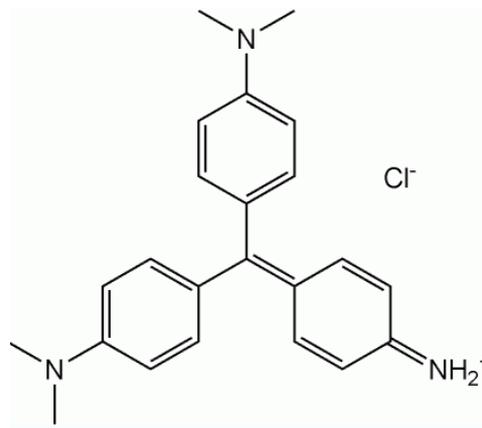
Ainsi on obtient un **pKa moyen de 3,4** (c'est d'ailleurs la valeur théorique). De plus la zone ci-dessus dans laquelle il est impossible de voir le changement de couleur est appelée **zone de virage ou zone sensible**.

### 2. Utilisation

#### Indication de la concentration:

Plusieurs solutions d'acide chlorhydrique de concentrations connues et différentes sont mises en présence de violet de méthyle : on observe les résultats suivants :

Concentration en HCl	2M	1M	0,2M	0,1M	0,01M
pH	0,09	0,27	0,85	1,12	2,15
Couleur de la solution	jaune	vert/jaune	vert	bleu	violet



. Comparaison de la force de différents acides:

En utilisant le bleu de thymol comme indicateur coloré, on peut dans cette expérience chercher à monter la force d'un acide par rapport à sa dissociation et donc de sa présence en ions oxonium (détecté par pH). On étudie plusieurs acides et on relève les résultats suivants :

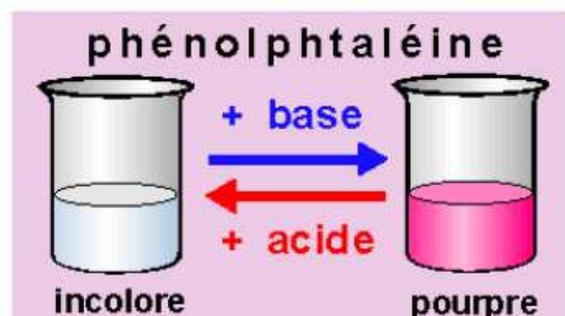
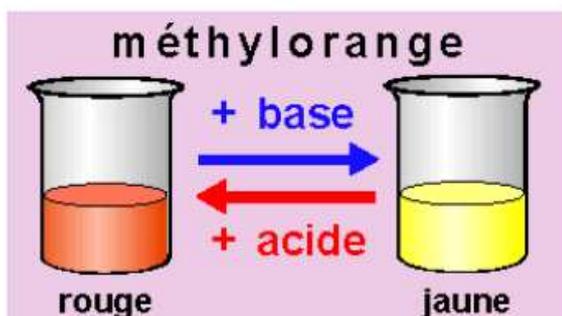
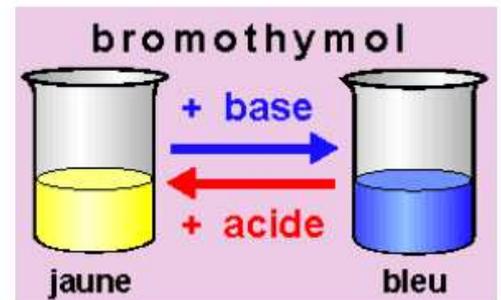
Acide 0,1M	HCl	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
pH	1,12	2,98	7	9,2
Couleur de la solution	rouge	jaune	jaune	bleu

L'acide le plus fort est l'acide chlorhydrique et l'acide le plus faible est l'ammoniac.

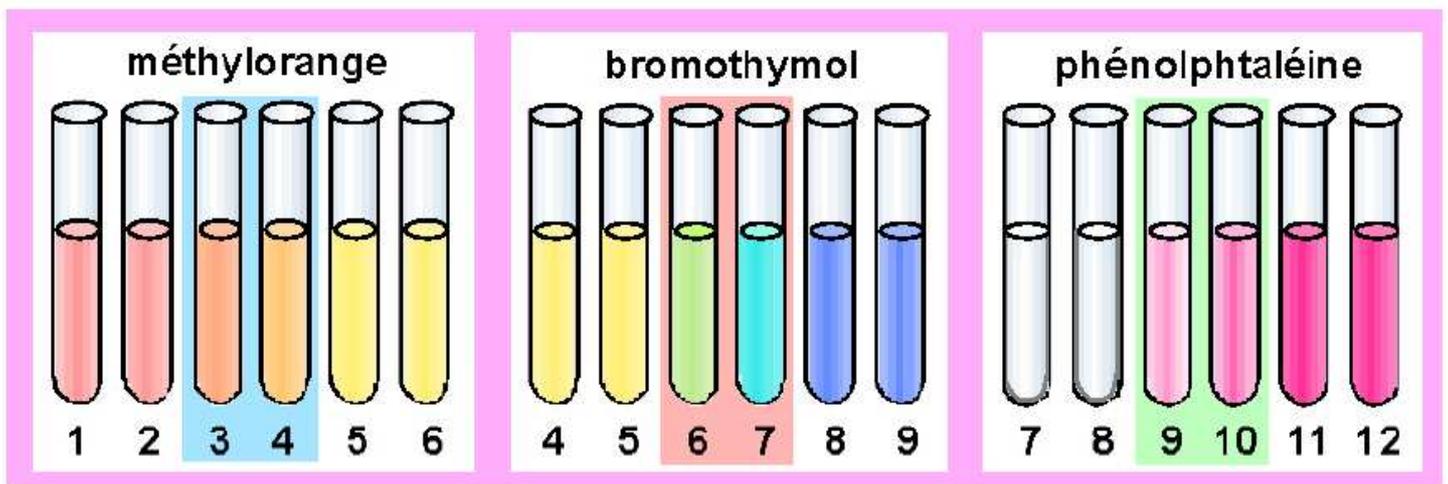
. Estimation d'un pH par échelle de teintes :

Pour mettre en évidence les acides et les bases, nous nous sommes servis jusqu'à présent de l'indicateur d'acidité **bromothymol** : il est bleu en milieu basique et jaune en milieu acide.

Il existe de nombreux autres indicateurs d'acidité. Présentons le **méthylorange** et la **phénolphtaléine** :



Préparons 3 séries de tubes à essai renfermant des solutions à valeurs de pH régulièrement croissantes. Ajoutons dans chaque série de tubes quelques gouttes de l'un des 3 indicateurs méthylorange, bromothymol et phénolphtaléine.



Nous voyons qu'il existe pour chaque indicateur un domaine de virage dans lequel la couleur change progressivement. Ce domaine de virage s'étend sur environ 2 unités de pH.

Il importe surtout de se rendre compte que **les domaines de virage des différents indicateurs se situent en des endroits différents de l'échelle des pH** ! Ainsi le méthylorange change de couleur déjà dans le domaine acide (pH 3 – 4) alors que la phénolphtaléine ne vire que dans le domaine basique (pH 9 – 10).

L'indicateur universel de pH est un mélange d'indicateurs individuels choisis de façon à ce que leurs domaines de virage se juxtaposent le long de l'échelle des pH. Ainsi l'indicateur universel prend pour chaque valeur de pH une teinte caractéristique déterminée par la superposition des couleurs des indicateurs individuels et qui permet d'apprécier le pH par comparaison avec une échelle de couleurs.

L'indicateur universel est utilisé :

- sous forme liquide : on en ajoute quelques gouttes au liquide dont on veut apprécier le pH
- sous forme de bandelettes de papier imbibé d'indicateur universel



. Dosage acido-basique avec indicateur coloré :

Se référer à la *manipulation n°14*.

3.Détermination du pKa du BBT par spectrophotométrie

Se référer à la *manipulation n°2*.

4.Electrolyse de l'eau

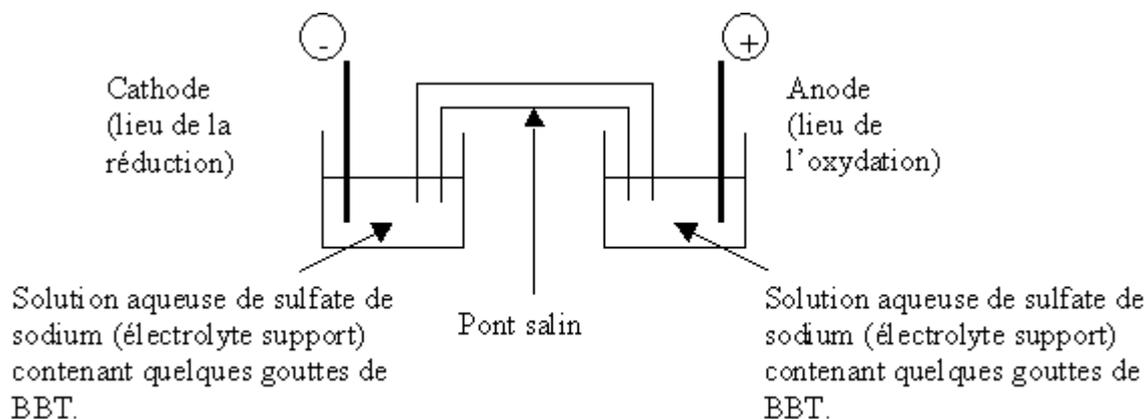
Cette expérience permet de mettre en évidence la possibilité de changer le sens d'évolution d'un système chimique en imposant un courant.

On va ici s'intéresser à l'électrolyse de l'eau (transformation forcée). A la fin de l'expérience, on mettra en évidence la production équivalente d'ions oxonium et d'ions hydroxyde au cours de l'électrolyse de l'eau.

## Expérience

### Protocole expérimental

On réalise le montage schématisé ainsi :



Deux petits cristallisoirs sont remplis d'une solution aqueuse de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) à laquelle on a ajouté quelques gouttes de Bleu de bromothymol (BBT). Ils sont reliés l'un à l'autre par un pont salin. Les deux électrodes, respectivement dans chacun des deux cristallisoirs, sont reliées à un générateur de courant.

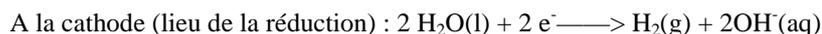
On allume le générateur et on laisse l'électrolyse se faire.

Après un long temps d'électrolyse, on éteint le générateur et on transvase les deux solutions, contenues dans chacun des cristallisoirs, dans un bécher.

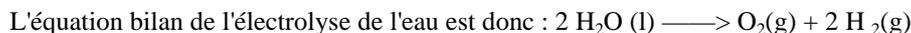
### Observations et interprétations

Avant d'allumer le générateur, on observe que les deux solutions contenues dans les cristallisoirs sont vertes, teinte prise par le BBT lorsque la solution est neutre ( $\text{pH}=7$ ).

Une fois l'électrolyse lancée, on observe que les solutions contenues dans les cristallisoirs prennent des teintes différentes. A la cathode, la solution devient bleue, teinte prise par le BBT en milieu basique, et à l'anode, la solution devient jaune, teinte prise par le BBT en milieu acide. Il y a donc production d'ions oxonium à l'anode et d'ions hydroxyde à la cathode. Voici les équations des réactions ayant lieu aux électrodes :



Comme il y a une quantité égale d'électrons transférés à l'anode et à la cathode, l'électrolyse de l'eau produit une quantité équivalente d'ions oxonium et d'ions hydroxyde. On le vérifie expérimentalement en mélangeant, à la fin de l'électrolyse, les solutions contenues dans chacun des cristallisoirs. En effet, on observe une teinte finale verte correspondant à la neutralité de la solution.



### [. Indicateurs colorés rédox](#)

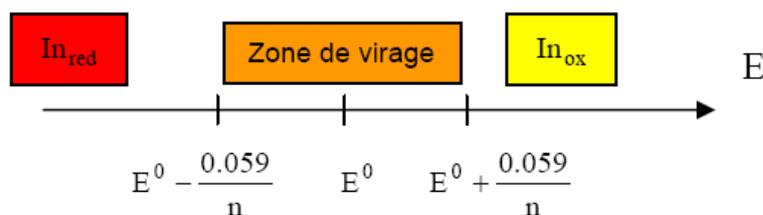
On en distingue deux types :

- ◆ les indicateurs rédox généraux c'est à dire des substances qui changent de couleur lorsqu'elles sont oxydées ou réduites
- ◆ les indicateurs spécifiques

## 2.1 Les indicateurs rédox généraux

La demi équation d'oxydo-réduction s'écrit :  $\text{In}_{\text{ox}} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}_{\text{red}}$

La relation de Nernst pour ce couple s'écrit :  $E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]}$  à 25°C et en identifiant les activités aux concentrations. La forme oxydée de l'indicateur prédomine, et sa couleur aussi lorsque  $\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]} \geq 10$ . La forme réduite prédomine lorsque  $\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]} \leq \frac{1}{10}$ . Ceci se traduit en terme de potentiel par le diagramme de prédominance ci-dessous :



Exemple : les complexes du fer II avec les orthophénantrolines :  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  complexe rouge et  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  complexe bleu.

## 2.2 Les indicateurs spécifiques

Ce sont des espèces chimiques qui en s'associant avec le réducteur ou l'oxydant forment des espèces colorées ; on peut citer l'amidon qui colore en bleu foncé les solutions contenant du diiode ou les ions thiocyanates SCN<sup>-</sup> qui colorent en rouge les solutions contenant des ions Fe<sup>3+</sup> par formation du complexe  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ .

### 1. Expérience de la bouteille bleue

#### **Expérience:**

Placer 50 mL de solution de potasse dans un erlen de 100 mL muni d'un bouchon. Ajouter 1 gramme de glucose puis 1 à 1,5 mL de solution de bleu de méthylène. Homogénéiser et boucher l'erlen. La solution initialement bleue devient rapidement incolore (en quelques dizaines de secondes au maximum).

Agiter le flacon: la solution devient bleue puis se décolore lentement. On peut recommencer le cycle jusqu'à épuisement de l'atmosphère au-dessus de la solution si le flacon est bouché ou jusqu'à épuisement du glucose. La solution devient progressivement jaunâtre.

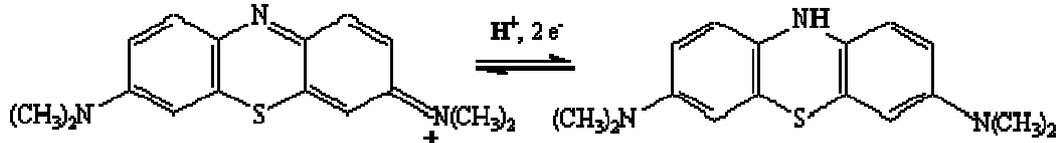
#### **Explications:**

C'est une réaction d'oxydation du glucose par l'oxygène dissous catalysée par les ions HO<sup>-</sup> et le bleu de méthylène. Le bleu de méthylène sert aussi d'indicateur redox: sa forme oxydée est bleue, sa forme réduite incolore.

Lorsqu'on agite le flacon, l'oxygène dissous oxyde le bleu de méthylène "en bleu" jusqu'à épuisement de l'oxygène dissous; il y a alors décoloration.

#### **Matière d'œuvre :**

- solution de potasse à 20 g/L
- solution de bleu de méthylène préparée ainsi : 0,125 g de bleu de méthylène dans 500 mL d'eau
- Le bleu de méthylène est une molécule organique, qui peut exister sous les deux formes :



- glucose

Le bleu de méthylène est initialement réduit par le glucose. La cinétique est observable à notre échelle (quelques secondes), et la couleur disparaît progressivement. Puis, lorsqu'on agite la fiole, du dioxygène gazeux présent dans l'air contenu dans la fiole s'y dissout (on augmente en agitant la cinétique de dissolution du dioxygène dans la solution :  $O_2(g) \rightleftharpoons O_2(d)$ ). Le dioxygène alors dissous réoxyde la forme réduite du bleu de méthylène, et la couleur bleue réapparaît ! Tant qu'il reste du glucose en solution et du dioxygène dans la fiole bouchée, le cycle peut reprendre...

Finalement, le bleu de méthylène sert de catalyseur à la réaction globale :  $HOCH_2(CHOH)_4CHO + O_2(g) + OH^- \longrightarrow HOCH_2(CHOH)_4CO_2^- + H_2O$ . En effet, son potentiel apparent à pH=14 (0,1 V) est compris entre ceux des deux autres couples ( $O_2/OH^-$  : 0,39 V et ion gluconate/glucose : -0,95 V).

## 2. Dosages

### . Dosage du fer II par le césium IV à l'aide de l'orthophénantroline

Se référer à la *manipulation n°16*. On rajoute simplement de l'orthophénantroline ferreuse qui forme un complexe stable en milieu acide de couleur rouge avec les ions  $Fe^{2+}$ . Ainsi après l'équivalence il y a changement de couleur car les ions  $Fe^{3+}$  forment un complexe bleu avec l'orthophénantroline.

### . Dosage par un autoindicateur

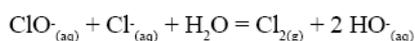
Un autoindicateur est une espèce qui se colore en milieu acide ou en étant oxydé et qui change de couleur en milieu basique ou quand elle est réduite. Il en existe plusieurs mais les plus connus sont les ions permanganate ( $MnO_4^-$  violet, le diiode ( $I_2$  jaune).

Pour la réaction du permanganate de potassium avec le fer par exemple se référer à la *manipulation n°16*.

### . Dosage par iodométrie et l'empois d'amidon

L'eau de Javel est un mélange d'hypochlorite de sodium ( $Na^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$ ) et de chlorure de sodium ( $Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ ).

Le degré chlorométrique d'une eau de Javel est le volume de dichlore gazeux (exprimé en L) que peut libérer 1 L de solution dans les conditions normales de température et de pression selon la réaction d'équation :



On désire connaître le degré chlorométrique d'une solution concentrée  $S_0$  d'eau de Javel.

La solution  $S_0$  étant agressive, on prépare une solution diluée  $S_1$  d'eau de Javel : prélèvement de 12,5 mL de la solution  $S_0$  dans une fiole jaugée de 100 mL.

La détermination de la concentration en ions  $ClO^-$  s'effectue par iodométrie. Le dosage est indirect :

- première étape : les ions  $ClO^-$  réagissent en milieu acide avec les ions  $I^-$  en excès d'une solution d'iodure de potassium. Du diiode se forme ;
- deuxième étape : le diiode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ ).

#### Mode opératoire :

Dans un bécher, on introduit 10 mL de solution  $S_1$ , 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 25 g.L<sup>-1</sup>. La solution obtenue est légèrement marron.

En ajoutant 2,5 mL de solution d'acide éthanoïque, la solution devient marron sombre. La solution obtenue est notée  $S_2$ .

On verse  $S_2$  dans une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c = 1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La teinte marron du diiode disparaît progressivement ; lorsqu'on atteint une teinte jaune pâle, on ajoute 1 mL d'empois d'amidon et on continue le dosage jusqu'à décoloration complète.

Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est  $V_e = 13,9 \text{ mL}$ .

## . Indicateurs colorés complexométriques

Certains indicateurs colorés sont complexométriques comme l'orthophénantroline ou encore le NET évoqué dans l'introduction pour cela on peut étudier la dureté d'une eau minérale en dosant le magnésium et le calcium contenus dans une bouteille par de l'EDTA avec le NET et donc il faut se référer à la *manipulation n°27*.

## . Indicateurs colorés de fin de précipitation

L'argentimétrie groupe un certain nombre de dosages faisant intervenir le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  ( totalement dissocié  $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ ). On utilise dans un premier temps la méthode de Mohr pour étalonner la solution de nitrate d'argent à l'aide d'une solution de chlorure de sodium de concentration connue.

### Méthode de Mohr :

Principe : on précipite à l'état de chlorure d'argent les ions chlorures d'une solution de chlorure de sodium par addition d'une solution de nitrate d'argent à étalonner.

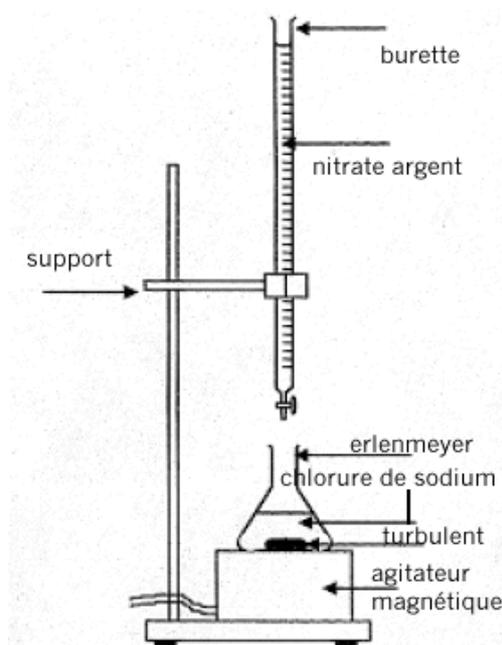


On doit posséder un indicateur de fin de réaction : les ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  qui donnent avec les ions argent un précipité rouge brique de chromate d'argent.



En milieu basique  $\text{pH} > 7,5$ , il y a précipitation des ion argent en hydroxyde d'argent  $\text{AgOH}(\text{s})$ . En milieu acide  $\text{pH} < 6,5$ , le chromate d'argent est soluble. La réaction de dosage ne doit pas être concurrencée par une autre réaction ( celle de précipitation de  $\text{AgOH}$ ). D'autre part l'indicateur coloré doit conduire à un changement de couleur ( précipitation chromate d'argent) à une goutte près pour être efficace. en conséquence le domaine d'utilisation de la méthode de Mohr est  $6,5 < \text{pH} < 7,5$ .

la méthode de Mohr correspond à un dosage direct, en une seule étape.



Dans un erlenmeyer de 100 mL à col large placer une prise d'essai  $V_1 = 20,0$  mL de la solution connue de chlorure de sodium de concentration  $c_1 = 4,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L.. Ajouter 5 gouttes de la solution de chromate de potassium. Faire couler la solution de nitrate d'argent contenue dans une burette jusqu'à l'obtention d'une coloration orange de la solution. Le virage est obtenu pour un volume de solution de nitrate d'argent versé  **$V_{eq1} = 18,2$  mL.**

Concentration de la solution de nitrate d'argent :

$$C_1 V_1 = C_2 V_{eq1} ; C_2 = C_1 V_1 / V_{eq1} = 0,04 * 20 / 18,2 = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

## Introduction

Au niveau microscopique, on décrit un **gaz** comme un ensemble d'atomes ou de molécules très faiblement liés et quasi indépendants (pour plus de détails, voir gaz réels).

D'un point de vue macroscopique, on caractérise la matière à l'état gazeux par les critères suivants :

- un gaz n'a pas de forme propre ;
- il n'a pas de volume propre, il tend à occuper tout le volume disponible.

Tout corps pur peut se trouver sous trois états (aussi appelés *phases*) : solide, liquide ou **gazeux**. Le passage de l'état liquide à l'état gazeux est appelé vaporisation. On qualifie alors le corps de *vapeur* (par exemple la vapeur d'eau).

La masse volumique d'un corps pur atteint son minimum à l'état gazeux. Elle décroît sous l'effet d'une baisse de pression (loi de Gay-Lussac et loi de Charles) ou d'une hausse de la température (on parle de dilatation des gaz). Les mouvements chaotiques des molécules qui composent le corps le rendent informe. Ils lui permettent d'occuper entièrement l'espace clos qui le contient.

## Etymologie

Le mot gaz vient du néerlandais *gas*, le mot a été proposé au **XVII<sup>e</sup>** siècle par le chimiste flamand Jan Baptist van Helmont. Le mot *gas* était utilisé en néerlandais depuis le **XVI<sup>e</sup>** siècle pour désigner l'air en général, il s'agit en fait de la transcription du mot grec chaos prononcé à la néerlandaise.

## Généralités

Les gaz sont miscibles entre eux : on parle de *mixage* pour l'action de mélanger et, de *mélange gazeux* pour l'état mélangé. **Exemple** : l'air sec, épuré de son gaz carbonique, est un mélange composé principalement de 78% de diazote (N<sub>2</sub>), de 21% de dioxygène (O<sub>2</sub>) et de 1% d'argon (Ar).

Un gaz peut se **dissoudre** dans l'eau (loi de Henry), ou d'autres liquides (comme le sang, exemple une embolie gazeuse).

Un gaz peut même se dissoudre (faiblement) dans un métal (absorption, désorption).

La **combustion** des gaz oxydables est très importante en chimie, en chimie organique et, donc dans la vie courante.

## Gaz et thermodynamique

Le passage direct de l'état solide à l'état gazeux est appelé *sublimation* (par exemple, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, ou neige carbonique) ; l'inverse s'appelle *condensation*.

Quand un liquide passe à l'état gazeux, il y a vaporisation (soit par évaporation, soit par ébullition). L'inverse s'appelle la liquéfaction. Ces transformations s'appellent des transitions de phase.

L'**atmosphère de la Terre**, ou *atmosphère terrestre* est la couche gazeuse entourant la Terre.

Elle est constituée de 78,11 % d'azote, 20,953 % d'oxygène et de 0,934 % d'argon pour les gaz permanents.

Les gaz dont la proportion varie avec l'altitude sont principalement l'eau, le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et l'ozone.

Certains gaz comme le gaz carbonique viennent de l'activité humaine on parle alors de pollution et surtout de l'effet de serre. Le dioxyde de soufre accélère la corrosion et est responsable des pluies acides.

## Obtention de gaz

### 1. Obtention de O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>

Il suffit de réaliser l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué. Pour cela se référer aux *manipulations n°18 et 19*.

### 2. Obtention de O<sub>2</sub>

On réalise l'oxydation de l'eau oxygénée par le permanganate.

On a les couple : O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>



### 3. Obtention de CO<sub>2</sub>

On réalise la combustion du carbone dans le dioxygène



## **Protocole expérimental pour le professeur**

**le fusain** = il est obtenu en chauffant le bois d'un arbuste appelé "fusain", ce chauffage, à l'abri de l'air, détruit la matière vivante du bois et ne conserve qu'un corps pur appelé "carbone". Le charbon de bois est aussi constitué de carbone.

- Amorçage de la combustion : on porte à incandescence un morceau de fusain que l'on introduit dans un flacon à combustion rempli de dioxygène.
- on verse de l'eau de chaux dans le flacon lorsque la combustion est terminée.

## **Protocole expérimental pour les élèves**

- **matériel utilisé** : lampe à alcool, briquet, pot à confiture rempli de dioxygène pur (sur son couvercle est monté un fil de fer qui permet de maintenir le morceau de fusain), eau de chaux dans un bécher.



Suivre le même protocole expérimental que celui du professeur.

### **ATTENTION : les risques peuvent provenir :**

- lors de l'amorçage de la combustion avec la lampe à alcool : s'attacher les cheveux, remonter ses manches surtout s'il s'agit d'un vêtement qui n'est pas en coton donc très inflammable comme un survêtement par exemple.
- lors de l'introduction du fusain enflammé dans le pot à confiture il est probable que celui-ci casse sous l'effet de la chaleur car il résiste moins à la chaleur qu'un flacon à combustion.

### **Observations**

- Le fusain enflammé à l'air brûle faiblement.



- Il brûle vivement dans le dioxygène pur en projetant des étincelles, le flacon devient très chaud.



- Au bout d'un moment la combustion cesse : le fusain a diminué de volume.



- Après agitation, l'eau de chaux se trouble car il s'est formé un précipité de carbonate de calcium blanc.



### **Interprétation**

- Le morceau de fusain est plus léger après sa combustion donc du carbone a disparu.
- La combustion du fusain cesse lorsqu'il n'y a plus de dioxygène dans le flacon : donc tout le dioxygène contenu dans le flacon a disparu.
- Le trouble de l'eau de chaux prouve que du dioxyde de carbone s'est formé lors de cette combustion.

Le carbone et le dioxygène disparaissent lors de la combustion pour former du dioxyde de carbone.

On dit qu'il y a eu **REACTION CHIMIQUE**

### **La réaction chimique**

Il y a eu une transformation de la matière : c'est à dire que les corps présents AVANT la réaction chimique appellés LES REACTIFS disparaissent pour former de nouveaux corps appelés LES PRODUITS.

On traduit cette réaction chimique par une EQUATION-BILAN qui s'écrit :

REACTIFS -----> PRODUITS

**carbone + dioxygène -----> dioxyde de carbone**

Le **combustible** est le carbone, le **comburant** est le dioxygène.

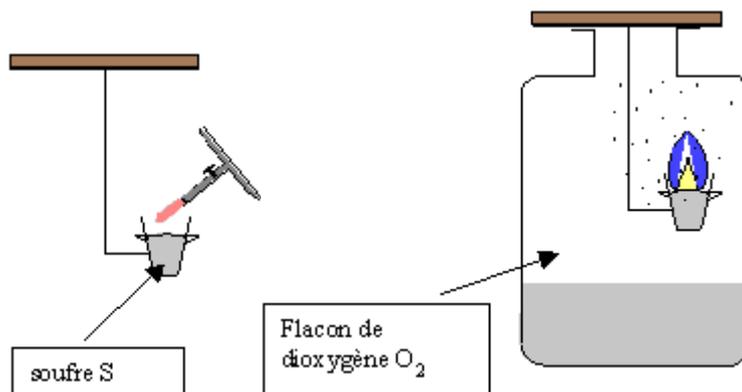
**Dans cette réaction chimique particulière un des réactifs est le dioxygène ( = comburant ) : il s'agit donc d'une combustion.**

### **4.Obtention de SO<sub>2</sub>**

Dans cette manipulation il faut travailler sous la hotte car le dioxyde de soufre est toxique et suffocant. On peut facilement obtenir ce gaz par combustion du soufre solide (jaune).

## Combustion du soufre dans le dioxygène.

On porte un morceau de soufre (**S**) à incandescence, puis on le place dans un flacon contenant de dioxygène (**O<sub>2</sub>**). Le soufre s'enflamme et une épaisse fumée blanche envahit le flacon : c'est du dioxyde de soufre (**SO<sub>2</sub>**).



Cette réaction se traduit par l'équation bilan suivante :



## Propriétés physiques

### 1.Solubilité dans l'eau.

On réalise l'expérience du jet d'eau avec de l'ammoniac gazeux.

## **Introduction**

Cette expérience a pour but de montrer de façon visuelle la très grande solubilité de l'ammoniac gazeux dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau à 25°C est d'environ 24 mol.L<sup>-1</sup>. On pourra également constater la nature acido-basique de l'ammoniac. Nous verrons enfin quelles sont les raisons de la forte solubilité de NH<sub>3</sub> dans l'eau.



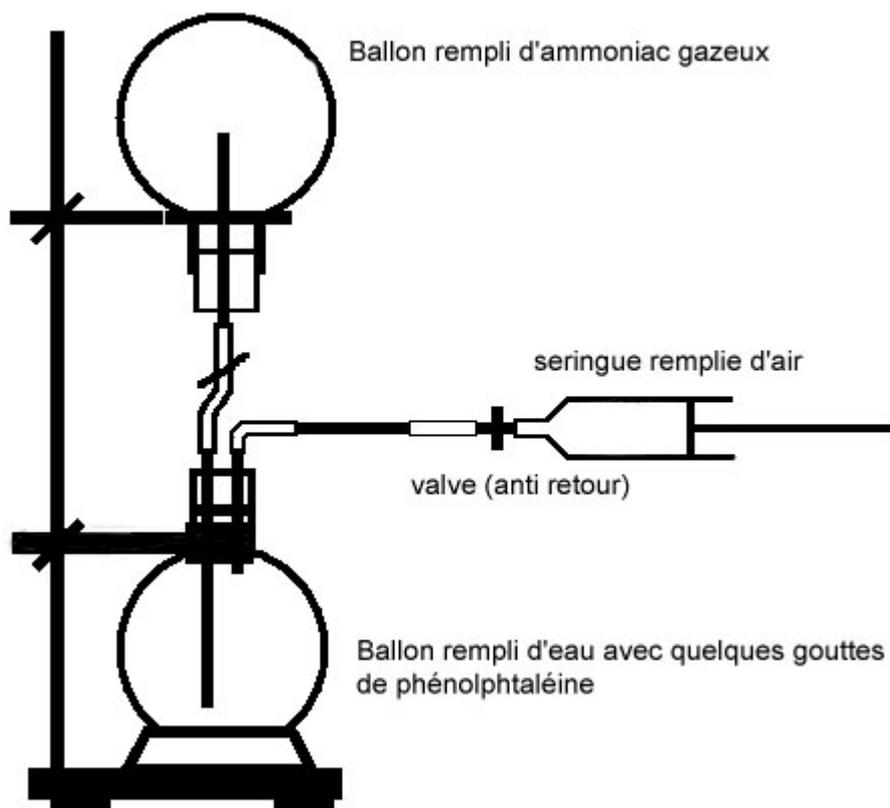
Attention, l'ammoniac est un gaz incolore à odeur piquante. Il est très corrosif et peut provoquer des irritations pour les voies respiratoires et de graves brûlures. C'est pourquoi, lorsqu'on le manipule, il est obligatoire de se mettre sous une hotte ventilée et de manipuler avec gants et lunettes.

## Sécurité.

## **Protocole expérimental**

Avant la réalisation de l'expérience à proprement parler, on introduit sous la hotte de l'ammoniac gazeux dans un ballon en plaçant celui-ci l'ouverture tournée vers le bas, car l'ammoniac gazeux a une densité inférieure à celle de l'air. L'ammoniac gazeux occupe ainsi la partie haute du ballon. On place une fois le ballon rempli, un bouchon percé par un tube flexible en caoutchouc et serré par une pince à son extrémité.

Le ballon est ensuite placé sur un anneau au dessus d'un autre ballon rempli d'eau et de quelques gouttes de phénolphtaléine, selon le montage suivant :



Une fois le montage réalisé, on enlève l'attache permettant d'éviter la communication entre les deux ballons. Puis on injecte de l'air dans le ballon inférieur, en appuyant sur le piston de la seringue remplie d'air. Une fois le piston arrivé en fin de course, on retire la seringue et on observe.

## ***Observations et interprétations***

### **Observations**

On observe que l'eau monte dans le ballon supérieur de façon spectaculaire en rosissant, tel un jet d'eau.

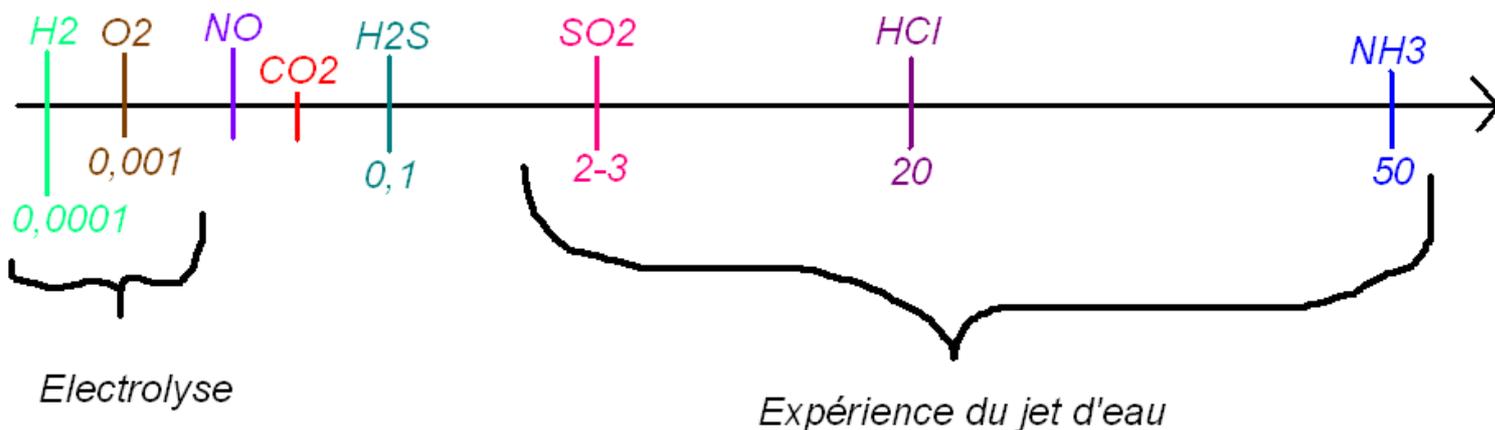
### **Interprétations**

La pression exercée par l'ajout d'air à l'aide de la seringue permet de transférer quelques gouttes d'eau dans le ballon supérieur. Les gouttes d'eau introduites dans le ballon supérieur permettent de solubiliser une grande quantité d'ammoniac. Cette dissolution provoque une légère dépression dans le ballon supérieur et par conséquent une aspiration de la solution. Ce phénomène s'amplifie jusqu'à dissolution de tout l'ammoniac gazeux contenu dans le ballon supérieur. La solution devient rose, car l'indicateur coloré a pris sa teinte basique, on peut donc en conclure que la solution d'ammoniaque obtenue est basique, elle a un pH largement supérieure à 9,2 ( $pK_i$  de la phénolphtaléine). La forte solubilité de l'ammoniac gazeux dans l'eau s'explique surtout par l'établissement de liaisons hydrogènes favorables entre les molécules d'eau et celles d'ammoniac. De plus, l'ammoniac tout comme l'eau est une molécule polaire. " Qui se ressemble s'assemble ".

La même expérience est réalisable avec du chlorure d'hydrogène gazeux et en changeant l'indicateur coloré. On peut prendre par exemple du bleu de bromothymol (BBT).

Pour les autres gaz on a pu déterminer approximativement une échelle de solubilité que voici :

## Solubilité dans l'eau de différents gaz (exprimé en mol/L d'eau)



NB: on donne la concentration de H<sub>2</sub>O : 55,5 mol/L d'eau

### 2. Densité.

Il existe une relation entre la masse molaire du gaz et sa densité :

$$d = M / 29$$

Avec  $d$  la densité du gaz,  $M$  sa masse molaire et 29 la masse molaire théorique de l'air.

Il est donc logique que le gaz est de plus en plus dense signifie que sa masse molaire est de plus en plus grande donc que la molécule est de plus en plus grosse.

On peut donc essayer de comparer expérimentalement la densité de différents gaz : l'Hélium (He), le dihydrogène (H<sub>2</sub>), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

Pour cela il suffit de gonfler 3 ballons avec ces gaz et de les laisser « s'envoler », on remarque que le ballon contenant l'hélium ( $d = 4/29 = 0,14$ ) s'envole vite, après le ballon contenant l'hydrogène ( $d = 2/29 = 0,07$ ) s'envole très vite et enfin le ballon contenant le dioxyde de carbone ( $d = 42/29 = 1,45$ ) ne décolle quasiment pas.

### 3. Volume molaire.

Un gaz peut également être caractériser par son volume molaire que l'on note  $V_M$ . On peut donc s'intéresser à chercher celui du dihydrogène grâce à l'électrolyse de l'eau acide (*manipulation n°18*).

On rappelle toutefois que le volume molaire d'un gaz à 25°C (considéré comme parfait) vaut :

$$V_M = 24,4 \text{ L.mol}^{-1}.$$

### 4. Diffusion des gaz.

On place dans un tube du dioxyde d'azote.

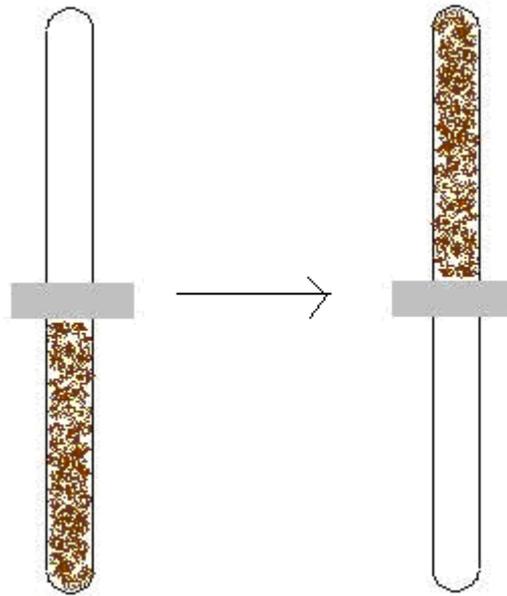
Le dioxyde d'azote est produit de la manière suivante :

- . Introduire du cuivre en tournure dans un ballon et adapter une ampoule à brome contenant de l'acide nitrique concentré
- . Disposer dans une cuve à eau un tube à essai retourné de grande dimension contenant de l'eau

. Ajouter goutte à goutte l'acide nitrique, ainsi le monoxyde d'azote formé se retrouve dans le tube à essai, par déplacement.

Par réaction avec le dioxygène de l'air, il se forme du monoxyde d'azote qui s'oxyde spontanément par le dioxygène de l'air en dioxyde d'azote (vapeurs rousses). En fait on obtient le dimère  $N_2O_4$ .

Une fois le dioxyde d'azote obtenu, retourner le tube, y placer un morceau de papier filtre à l'extrémité. Le gaz, moins dense que l'air, se retrouve ainsi dans le tube du dessus, par diffusion.



En fait le gaz occupe tout l'espace des 2 tubes à essais et pour avoir un tel résultat il faut attendre un bon moment...

### Théorie :

Nous allons maintenant essayer d'exprimer de manière plus calculatoire les observations que l'on a pu faire jusque maintenant.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la loi importante du phénomène de diffusion: la loi de Fick.

Afin de simplifier les calculs qui vont être effectués, on va se limiter à une diffusion de type monodimensionnelle, c'est à dire que les particules de gaz ne pourront se déplacer que suivant une seule direction par exemple celle des  $x$ .

Il paraît correct d'effectuer cette simplification puisque quelle que soit la direction choisie le problème ne changera pas, puisque le milieu est isotrope.

Pour décrire les phénomènes de diffusion, on définit la densité de courant de diffusion notée  $J_D$ :

$$J_D = \frac{1}{S} \frac{dn(x)}{dt}$$

$S$  correspond à la surface au travers de laquelle passent les particules de gaz.

$dn(x)$  correspond au nombre de particules du gaz considéré qui traversent la surface  $S$  pendant le temps  $dt$  à l'abscisse  $x$ .

$J_D$  s'exprime en  $m^{-2}.s^{-1}$ .

la loi de Fick (1855) permet d'exprimer la densité de courant de diffusion d'une autre manière. C'est une loi totalement phénoménologique, c'est à dire entièrement basée sur des vérifications expérimentales. L'expression en est la suivante:

$$J_D = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad D \text{ est le coefficient de diffusion qui s'exprime } m^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Le coefficient de diffusion  $D$  est une grandeur strictement positive, par conséquent l'analyse de la formule obtenue nous permet de dire que ce courant de particules se déplace depuis des zones où la concentration en particules est élevée, vers les zones où elle est plus faible.

Plus ce coefficient de diffusion est important, plus la vitesse à laquelle se déplacent les particules, afin d'uniformiser les concentrations, est importante.

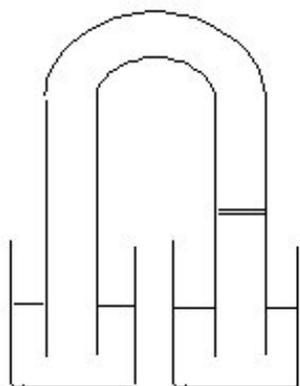
## Propriétés chimiques

### 1. Propriétés acido-basiques.

On peut réaliser l'expérience des anneaux de chlorure d'ammonium :

Formation d'anneaux de  $NH_4Cl$  dans un tube en U (HCl et  $NH_3$  concentrés)

On réalise l'expérience suivante :



Dans un bécher, on place une solution d'acide chlorhydrique molaire. Dans un deuxième bécher, on place une solution d'ammoniac concentré. Les vapeurs montent de part et d'autre du tube en U.

A la rencontre des deux gaz, se forment des anneaux blancs de chlorure d'ammonium, selon l'équation :  $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$

On remarque que les anneaux se forment du côté de l'ammoniac, ce qui signifie que les vapeurs d'acide chlorhydrique sont beaucoup plus volatils que les vapeurs d'ammoniac.

On peut caractériser le chlorure d'ammonium par le test de Nessler qui prend une coloration brune.

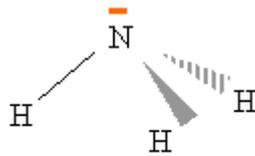
### 2. Propriétés acides.

Le **dioxyde de soufre** (ou *anhydride sulfureux*) est un composé chimique constitué de deux atomes d'oxygène et d'un atome de soufre ; sa formule brute est :  $SO_2$ . Le  $SO_2$  est un gaz dense, incolore et toxique, son inhalation est fortement irritante. En ajoutant un peu d'eau et d'hélianthine, le dioxyde de soufre est présent sous forme libre hydratée :  $H_2SO_3$  ou acide sulfureux. Grâce à l'indicateur coloré qui devient **ROUGE**. On est donc en présence d'un acide.

### 3. Propriétés basiques.

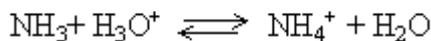
Pour montrer les propriétés basiques de certains gaz on peut faire par exemple le dosage de l'ammoniac par de l'acide chlorhydrique.

1. Les propriétés basiques de l'ammoniac et de sa solution aqueuse sont dues au doublet électronique libre de l'ammoniac.



Pyramide à base  
triangulaire

C'est une base au sens de Brönsted ( espèce susceptible de gagner un proton)

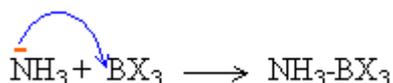


les solutions ammoniacales sont des bases faibles ( $\text{pK}_b = 4,75$  ou  $\text{pK}_a = 9,25$ )

Elles précipitent les hydroxydes insolubles des métaux mais certains se dissolvent par formation d'ions complexes.

L'ammoniac en solution donne avec les acides forts des sels. Au voisinage de la demi- équivalence on obtient une solution tampon.

L'ammoniac est une base au sens de Lewis : elle peut fournir des électrons à des molécules présentant une lacune électronique. Par exemple avec les trihalogénures de bore, ou d'aluminium, l'ammoniac conduit aux halogénoborammines ou aux halogénoaluminammines.



2. En Appliquant la loi d'action de masse à une solution contenant des molécules  $\text{NH}_3$  et des ions ammonium. On peut dire que :



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \text{ ou } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

si  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$  alors  $\text{pH} = \text{pK}_a = 9,25$

$K_a$  constante de dissociation de l'acide  $\text{NH}_4^+$ .

$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$  à  $25^\circ\text{C}$  donc  $\text{pK}_b = 4,75$ .

3. On peut calculer le pH des solutions aqueuses suivantes, à  $25^\circ\text{C}$ :
- 100 mL de solution obtenue avec 0,01 mol  $\text{NH}_3$  dans l'eau pure.
  - 200 mL de solution obtenue avec 0,01 mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans l'eau pure.

a) La concentration d'une solution qui contient 0,01 mol d'ammoniac dans 0,1 L est :  $c = 0,01 / 0,1 = 0,1$  mol /L.

conservation de la matière :  $c = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \rightarrow [\text{NH}_3] = c - [\text{NH}_4^+]$

solution électriquement neutre : ( $\text{H}_3\text{O}^+$  minoritaire en milieu basique)

$[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-] \rightarrow [\text{NH}_3] = c - [\text{HO}^-]$  voisin de  $c$  si on eut négliger  $[\text{HO}^-]$  devant  $c$ .

repport dans l'expression donnant  $K_a$  :

$$K_a \approx \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HO}^-]} \approx \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{10^{-14}} \text{ soit } \text{pH} \approx 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\log c$$

pH voisin de  $7 + 9,25 / 2 + 0,5 \log 0,1 = \underline{11,1}$ .

b) La concentration d'une solution qui contient 0,01 mol de chlorure d'ammonium dans 0,2 L est :  $c = 0,01 / 0,2 = 0,05$  mol /L.

conservation de la matière :  $c = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$  (1)

la réaction de l'ion  $\text{NH}_4^+$  avec l'eau est très limitée donc  $[\text{NH}_4^+]$  voisin de  $c$ .

$\text{NH}_4^+$  est un acide faible, donc le pH de la solution est inférieur à 7 et les ion  $\text{HO}^-$  sont minoritaires.

La solution est électriquement neutre :  $[\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = c$  (2)

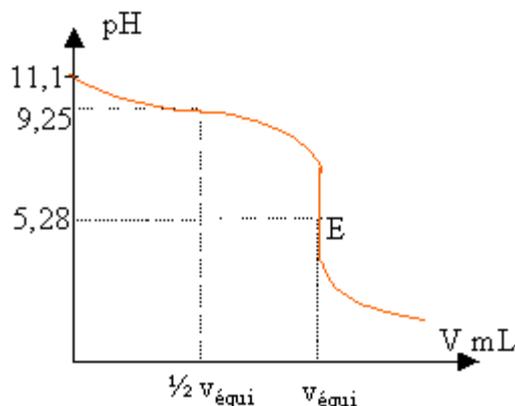
(1) et (2) donnent  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3]$

repport dans l'expression de  $K_a$  :

$$K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c} \text{ soit } \text{pH} \approx \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log c$$

pH voisin de  $0,5 * 9,25 - 0,5 \log 0,05 = \underline{5,28}$ .

4. Dans 100 mL d'une solution initialement décimolaire d'ammoniaque, on verse progressivement une solution décimolaire d'acide chlorhydrique. On trace l'allure de la courbe donnant la variation du pH de la solution en fonction du volume d'acide ajouté.



5. Quel est parmi les indicateurs colorés ci-dessous celui qui convient le mieux pour le dosage précédent?

La zone de virage de l'indicateur coloré doit contenir le pH à l'équivalence: donc le rouge de méthyle.

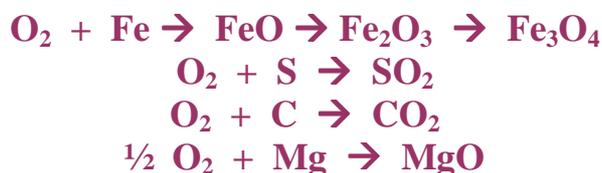
indicateur	zone de virage
hélianthine	3,1 - 4,4
rouge de méthyle	4,4 - 6
bleu de bromothymol	6 - 7,6
phénolphtaléine	8,3 - 10

#### 4. Propriétés oxydo-réductrices.

On peut étudier divers cas :

##### Action de gaz ( $O_2$ ) sur les corps simples :

On peut étudier les diverses réactions de combustion sur plusieurs métaux Fe, S, C, Mg...



Ces combustions se déroulent dans une cuve remplie d'eau et/ou de sable pour limiter les projections dans laquelle on chasse l'air pour y mettre que du dioxygène et enfin on referme cette cuve avec un bouchon sur lequel est suspendu un fil ou est suspendu le métal à combustionner.

##### Action de gaz ( $O_2$ ) sur les corps composés :

On peut réaliser l'expérience de la bouteille bleue, pour cela se référer à la *manipulation n°24*.

On peut réaliser également l'expérience de la lampe sans flamme, pour cela se référer à la *manipulation n°1*.

#### 5. Complexation.

On mélange en très faible quantité du cuivre II et de l'ammoniac. On obtient un complexe bleu céleste (*manipulation n°1*).



## . Introduction

En chimie organique et en chimie générale, nous avons besoin de connaître les concentrations exactes de solutions et de produits que nous utilisons tous les jours comme par exemple connaître une concentration de thiosulfate de sodium utilisé en laboratoire ou la concentration en acide citrique dans la limonade... Il est donc important d'avoir plusieurs méthodes de dosages pour vérifier nos résultats. Ainsi par les différentes propriétés des éléments étudiés on peut appliquer les dosages correspondant ainsi le plan suivant en découle.

## . Dosages acido-basiques

### 1. Dosage avec indicateurs colorés

Pour ceci se référer à la manipulation n°24.

### 2. Dosage pH-métrique

Pour ceci se référer à la manipulation n°3. Dosage de l'acide citrique dans la limonade.

### 3. Dosage calorimétrique

Une réaction acido-basique est généralement exothermique ainsi un suivi calorimétrique est possible (dès que la réaction n'est pas athermique ceci est possible). La chaleur produite au cours du dosage est proportionnel au nombre de moles d'hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) qui a réagit, ainsi la température s'élève tant qu'il reste des ions oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) jusqu'au point d'équivalence. On peut alors suivre selon les courbes et les protocoles suivants :

On étudie d'abord la réaction entre l'acide chlorhydrique qui est un acide fort à 0,1M avec de la soude de même concentration. La réaction est la suivante :



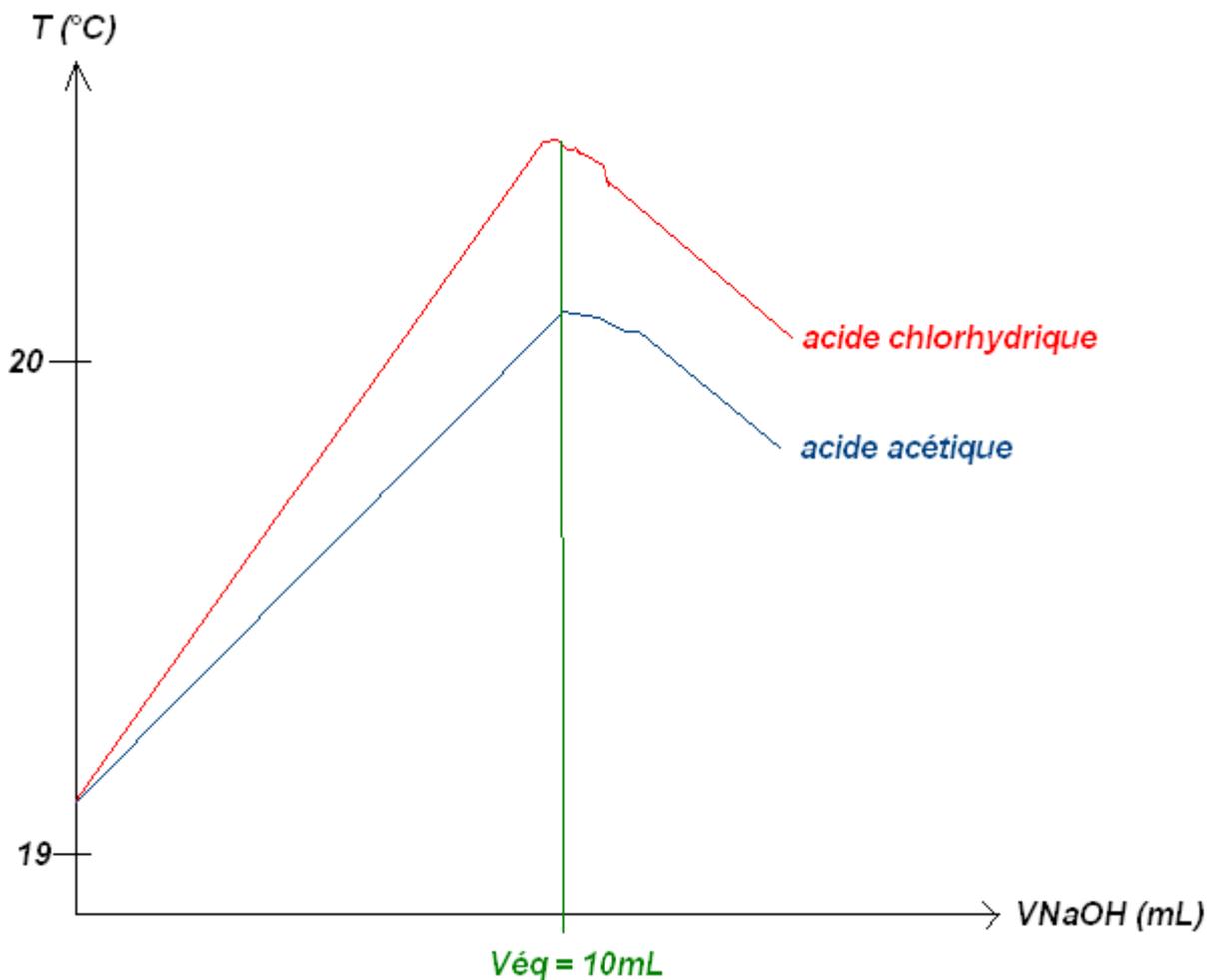
Dans un vase Dewar on place 20mL de soude et on mesure la température de l'eau. On y verse progressivement l'acide et on referme le tout hermétiquement. On relève la température finale.

On étudie ensuite la réaction entre l'acide éthanoïque qui est un acide faible à 0,1M avec de la soude de même concentration. La réaction est la suivante :



Dans un vase Dewar on place 20mL de soude et on mesure la température de l'eau. On y verse progressivement l'acide et on referme le tout hermétiquement. On relève la température finale.

On peut tracer les courbes suivantes :



On obtient les même allures de courbes une forte progression linéaire jusqu'au volume équivalent puis une chute de la température synonyme de disparition de l'ion oxonium. On vérifie aussi par ce graphique que l'acide chlorhydrique est un acide plus fort que l'acide acétique.

## . Dosages rédox

### 1. Dosage potentiométrique avec indicateur coloré

Pour ceci se référer à la *manipulation n°16*. Dosage des ions fer II par les ions cérium IV.

### 2. Dosage avec indicateur coloré

Pour ceci se référer à la *manipulation n°24*. Dosage des ions fer II par les ions cérium IV avec l'orthophénantroline ferreuse.

### 3. Dosage auto-indicateur

Pour ceci se référer aux *manipulations n°27 et n°24*.

## . Dosages par précipitation

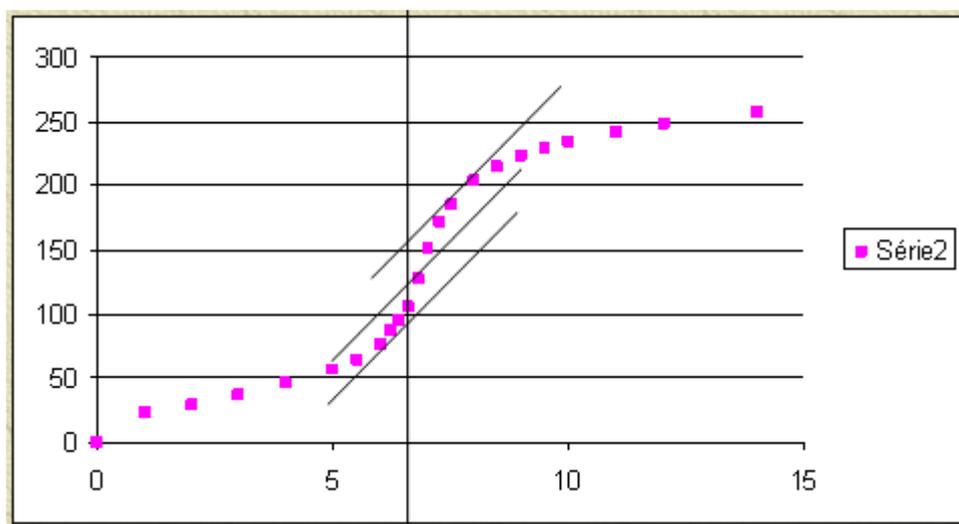
### 1. Dosage conductimétrique

Pour ceci se référer à la *manipulation n°27*.

### 2. Dosage potentiométrique

On se propose de déterminer par potentiométrie la quantité de chlorures contenus dans le lait selon le protocole suivant :

- ✳ On prélève à la pipette 20,0 mL de lait.
- ✳ On ajoute 2 mL de la solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à 150 g/L, on agite.
- ✳ On ajoute 2 mL de la solution d'acétate de zinc à 300 g/L. On agite. On laisse reposer 10 à 15 minutes. On ajoute ensuite environ 200 mL d'eau distillée et on filtre soigneusement cette solution sur buchner en lavant bien le précipité.
- ✳ On ajoute au filtrat 4 mL d'acide nitrique à environ 4 mol/L.
- ✳ On réalise ensuite le dosage potentiométrique sur la totalité du filtrat acidifié obtenu. La concentration de la solution de nitrate d'argent est 0,080 mol/L.



On trouve un volume équivalent de 6,5 mL ce qui signifie que le lait est frais

### 3. Dosage à l'aide d'un indicateur de fin de précipitation

Les ion chromate sont de très bon indicateurs de fin de précipitation on s'en utilise pour la manipulation n°16.

#### . Dosages par indicateurs de complexation d'ions

Pour ceci se référer à la manipulation n°27 avec le dosage de la dureté de l'eau.

#### . Dosages par spectrophotométrie

Pour ceci se référer aux manipulations n°2.

Introduction

La chimie permet d'accéder à la détermination de concentrations ou de quantités de matière d'espèces chimiques données (solides, liquides et gazeuses). L'élève est d'abord sensibilisé, à partir de quelques exemples pris dans la vie courante, à la nécessité de disposer de différentes techniques de mesure. Puis il est amené à mesurer des grandeurs physiques liées aux quantités de matière, d'une part pour la préparation de solutions électrolytiques et d'autre part pour le suivi de transformations chimiques.

La détermination des concentrations est d'abord réalisée par une méthode directe d'étalonnage, sans intervention de réactions chimiques (analyses non destructives) ; la méthode de mesure proposée est la conductimétrie. En classe de première, la conductimétrie est choisie parce qu'elle met en jeu, dans certaines limites de concentration, une grandeur physique, la conductance, proportionnelle à la concentration d'espèces ioniques présentes en solution. Lorsqu'il n'est pas possible ou trop long de procéder par étalonnage, les quantités de matière sont déterminées à partir de dosages mettant en jeu une transformation chimique n'impliquant qu'une réaction chimique (analyses destructives). Les réactions chimiques de dosage que l'on aborde en classe de première sont limitées à des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydoréduction. Les objectifs sont la maîtrise du bilan de matière, la compréhension du dosage qui permet la mesure sélective de la quantité de matière d'une espèce chimique donnée et la compréhension de l'équivalence.

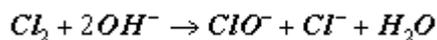
**Ainsi dans de nombreux produits quotidiens on peut quantifier des éléments chimiques bénéfiques en certaines quantités et toxiques lorsqu'elles sont en excès ; c'est pour cela qu'on dispose de contrôles de qualité pour vérifier si les entités chimiques respectent les normes en vigueur.**

Contrôle quantitatif du principe actif1. Dosage des ions  $\text{ClO}^-$  dans l'eau de Javel

On souhaite effectuer le **contrôle du degré chlorométrique** de l'eau de Javel commerciale par iodométrie classique (oxydation des iodures).

L'eau de Javel a été découverte en 1785 par Claude Louis Berthollet dans un village nommé Javel qui se trouve maintenant dans le 15<sup>ème</sup> arrondissement de Paris. Ses propriétés désinfectante et blanchissantes sont dues à l'oxydation des ions hypochlorites ( $\text{ClO}^-$ ).

L'eau de Javel est obtenue par action du dichlore  $\text{Cl}_2$  (gaz) sur l'hydroxyde de sodium par la réaction suivante :



La réaction suivante permet de définir le degré chlorométrique. Celui-ci est égal au volume de dichlore (exprimé en litres) produit par 1L d'eau de javel.



Ce volume est mesuré à 0°C sous une pression de 1,013 bar. Pour vérifier l'indication portée sur une bouteille d'eau de Javel (9 °chl) on réalise un titrage. Mais cette concentration conservée à 20°C pendant 6 mois divisée par 2 le degré chlorhydrique.

I- Principe de la manipulation :

-On prépare une solution S d'eau de Javel 9°chl diluée dix fois. Dans un erlenmeyer, introduire 10mL de la solution S, ajouter précisément 20mL de solution de iode de potassium (KI) de concentration  $C=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , ainsi que 20mL d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2M, un barreau aimanté et de l'empois d'amidon ou de thiodène indicateur coloré. En ajoutant un excès d'ion iodure  $\text{I}^-$  à un volume connu de solution d'eau de javel. Les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  oxydent en milieu acide les ions iodures :



## II- Titrage

-On dose le diiode par du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) de concentration  $C=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  : le diiode formé (couple redox  $\text{I}_2/\text{I}^-$ ) est dosé par les ions thiosulfate, réducteur du couple ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).



On mesure  $V_{\text{éq}} = 8,0 \text{ mL}$ .

A l'équivalence on en déduit :  $n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  or  $n(\text{I}_2) = n(\text{ClO}^-)$  donc  $n(\text{ClO}^-) = \frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ . On obtient :

$$[\text{ClO}^-] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2 \cdot V_{\text{eau de Javel}}}$$

$$[\text{ClO}^-] = (0.1 \times 8.0 \cdot 10^{-3}) / (2 \times 1. \cdot 10^{-3}) = 0.40 \text{ mol.L}^{-1}$$

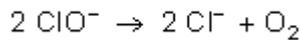
Sachant que le volume molaire du dichlore est de  $22.4 \text{ mol.L}^{-1}$  on peut produire par litre d'eau de Javel  $0.40 \times 22.4 = 9 \text{ L}$  de gaz toxique.

Ainsi **D= 9°chl**.

## Rq : Réaction de décomposition de l'eau de Javel.

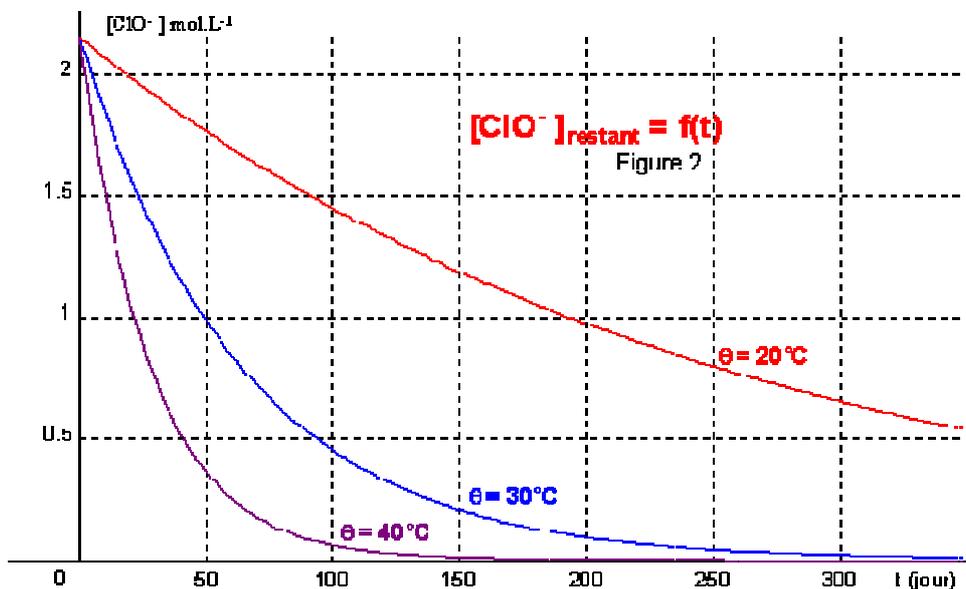
L'eau de Javel se décompose en oxydant l'eau par l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .

Pour  $\text{pH} = 12$  (ce qui est le cas de l'eau de Javel) on donne les potentiels des couples d'oxydo-réduction suivants :  $\text{ClO}^- / \text{Cl}^- E = 1,0 \text{ V}$   $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} E = 0,52 \text{ V}$ .



## Etude de la cinétique de la décomposition de l'eau de Javel.

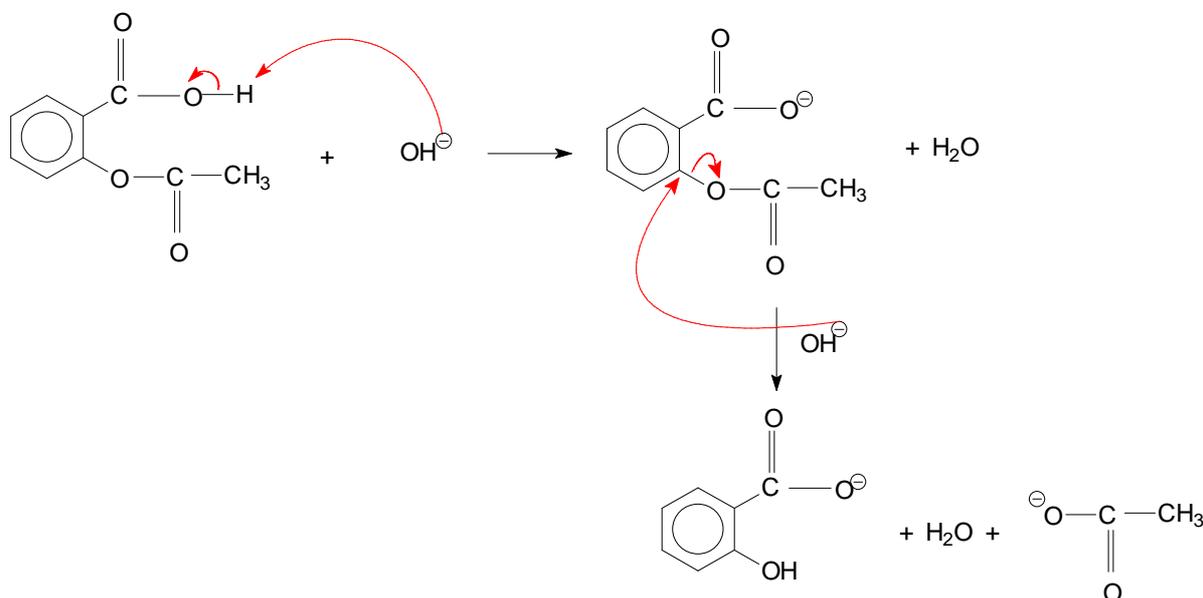
On étudie la cinétique de décomposition de l'ion hypochlorite dans une solution commerciale d'eau de Javel de  $48^\circ\text{chl}$ , conservée à la température de  $20^\circ\text{C}$ . Le dosage des ions hypochlorite restant dans la solution commerciale à différentes dates à partir de sa fabrication, permet de tracer la courbe donnant la concentration en ions  $\text{ClO}^-$  restant en fonction du temps.



## 2. Dosage de l'acide acétylsalicylique de l'aspirine

On cherche à connaître la quantité d'acide acétylsalicylique contenu dans l'aspirine 500 non tamponnée par pHmétrie (on pourrait aussi étudier le dosage conductimétrique).

L'aspirine est un solide blanc très soluble dans l'éthanol. On introduit donc un comprimé d'aspirine 500 dans un erlenmeyer de 50mL. On dose cet acide faible par une solution de soude à 0,100M suivi par pHmétrie (pKa=3,5) suivant la réaction acido-basique qui suit ainsi qu'une substitution nucléophile :

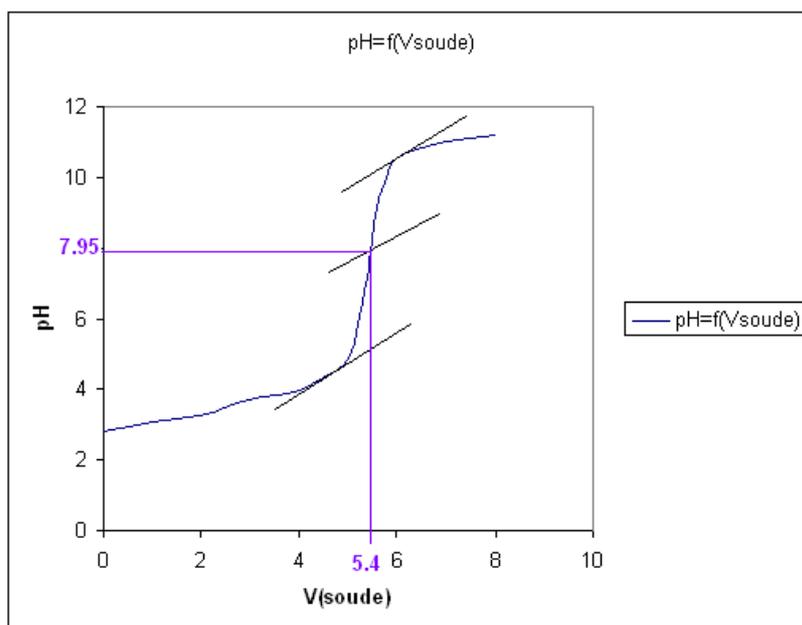


$$K = K_a / K_e = 10^{(14-3.5)} = 3.2 \cdot 10^{10} \gg 1. \quad M_{\text{aspirine}} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On obtient les valeurs suivantes :

V(OH <sup>-</sup> ) mL	0	1	2	3	4	4,5	5	5,2	5,4	5,6	5,8	6	6,5	7	8
pH	2,81	3,09	3,27	3,7	3,98	4,33	4,85	5,84	7,17	9,11	10	10,52	10,82	11,03	11,19

On en déduit la courbe pH=f(V(OH<sup>-</sup>))



On lit sur la courbe  $V_{\text{éq}} = 5,40 \text{ mL}$

A l'équivalence on a  $n(\text{aspirine}) = \frac{1}{2} n(\text{OH}^-)$

$$n(\text{aspirine}) = ([\text{OH}^-] \times V_{\text{éq}}) / 2 = 0,1 \times 5,4 \cdot 10^{-3} / 2 = \mathbf{2,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$m(\text{aspirine}) = n(\text{aspirine}) \times M(\text{aspirine}) = 2,70 \cdot 10^{-4} \times 180 = \mathbf{0,486 \text{ g}}$$

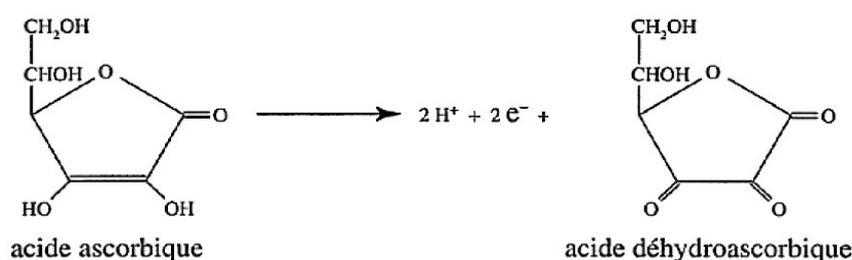
**On trouve qu'il y a dans un comprimé d'aspirine 500 environ 486mg d'acide acétylsalicylique. En théorie on en a 500mg (d'où le nom).**

### 3. Dosage de la vitamine C dans le vitascorbol 500 non effervescent

Le but de ce TP est de contrôler la teneur en acide ascorbique dans un comprimé de vitascorbol 500 non effervescent par iodométrie.

On prend un comprimé de cette vitamine C que l'on pille et que l'on dissout avec de l'eau distillée pour obtenir une solution de 200mL.

On dose 10mL de cette solution avec une solution de diiode de concentration  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , avec de l'empois d'amidon comme indicateur coloré. La réaction se passe de la façon suivante :



A l'équivalence on repère  $V_{\text{éq}} = \mathbf{9,40 \text{ mL}}$  et  $n(\text{vit.C}) = n(\text{I}_2)$

$$n(\text{vit.C}) = ([\text{I}_2] \times V_{\text{éq}}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \times 9,4 \cdot 10^{-3} = \mathbf{1,41 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$m(\text{vit.C}) = n(\text{vit.C}) \times M(\text{vit.C}) = 1,41 \cdot 10^{-4} \times 173,13 = \mathbf{24,4 \text{ mg (dans 10 mL de solution)}}$$

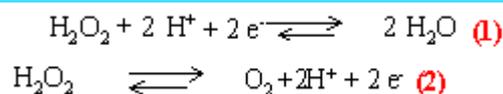
**Donc dans le comprimé on retrouve 20 fois plus d'acide ascorbique soit 488mg de vitamine C dans le comprimé 500 (d'où le nom).**

### . Contrôle de la conservation ou de l'aldutération

#### 1. Dosage de l'eau oxygénée 20 volumes

On souhaite doser l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 20 volumes par oxydation par l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ , ou par iodométrie.

Une solution d'eau oxygénée 20 volumes correspond au volume de dioxygène ( $\text{O}_2$ ) que peut dégager 1L de cette solution par dismutation à  $0^\circ\text{C}$  et 1.013 bar.



Ainsi on dilue 20 fois la solution mère pour obtenir la solution S. On prend 10mL de la solution S, 10mL d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1M et 40mL d'eau distillée on laisse reposer quelques minutes que l'on dose par une solution de KI de concentration  $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  (dosé par le thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ou de  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  avec l'empois d'amidon comme indicateur coloré selon les réactions suivantes :

<i>réaction 1</i>	<i>réaction 2</i>
<i>Oxydant : ions <math>MnO_4^-</math></i>	<i>Oxydant : <math>H_2O_2</math></i>
<i>Réducteur : <math>H_2O_2</math></i>	<i>Réducteur : ions <math>I^-</math></i>
$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- = 2 H_2O$
$H_2O_2 = O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	$2 I^- = I_2 + 2 e^-$
$2 MnO_4^- + 5 H_2O_2 + 6 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + 5 O_2 + 8 H_2O$	$H_2O_2 + 2 I^- + 2 H^+ \rightarrow I_2 + 2 H_2O$

Pour le permanganate on verse la solution de permanganate de potassium dans la solution à doser et on note le volume nécessaire pour que la coloration rose persiste. On note  $V_{\text{éq}} = 17.8 \text{ mL}$ .

A l'équivalence on a  $n(MnO_4^-) = 2/5 n(H_2O_2)$ .

$$n(\text{eau ox.}) = 5x([MnO_4^-] \times V_{\text{éq}}) / 2 = 5/2 \times 1.10^{-1} \times 17.8.10^{-3} = 4,45.10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{eau ox.}) = n(O_2) = 4.4510^{-3} \text{ mol}$$

$$V(O_2) = V_m \cdot n(O_2) = 22.4 \times 4.4510^{-3} = 0.0997 \text{ L}$$

Donc dans la solution mère il y a 200 fois plus de degré volumique donc  $D = 200 \times 0.0997 = 19.94 \text{ volumes}$ . On trouve un degré volumique très proche de la théorie.

Pour la iodométrie on verse la solution acidifiée car si le milieu n'est pas suffisamment acidifié, ce ne sont pas les ions  $Mn^{2+}$  qui se forment mais de l'oxyde de manganèse  $MnO_2$  qui est un solide brun.

Le diiode formé lors de cette réaction est ensuite réduit à nouveau à l'état d'anion iodure  $I^-$  par le thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ .

La connaissance de la quantité de thiosulfate versé permet de connaître la quantité de diiode formé et, partant, la quantité de peroxyde de dihydrogène  $H_2O_2$ , présent dans la prise d'essai. La réaction de dosage est la suivante :



Couple redox  $H_2O_2 / H_2O$   $E^\circ = 1.77 \text{ V}$ .

Couple redox  $I_2 / I^-$   $E^\circ = 0.53 \text{ V}$ .

Pour la première réaction on attend 15 minutes.  $V_{\text{éq}} = 17.7 \text{ mL}$ .

$$n(I_2) = 1/2 n(S_2O_3^{2-}) \text{ or } n(I_2) = 1/2 n(I^-) = n(H_2O_2). \text{ Donc } 1/2 n(S_2O_3^{2-}) = n(H_2O_2).$$

$$n(\text{eau ox.}) = 1/2 \times ([S_2O_3^{2-}] \times V_{\text{éq}}) = 1/2 \times 5.10^{-1} \times 17.7.10^{-3} = 4,425.10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{eau ox.}) = n(O_2) = 4.42510^{-3} \text{ mol}$$

$$V(O_2) = V_m \cdot n(O_2) = 22.4 \times 4.42510^{-3} = 0.0912 \text{ L (voir réaction 2)}$$

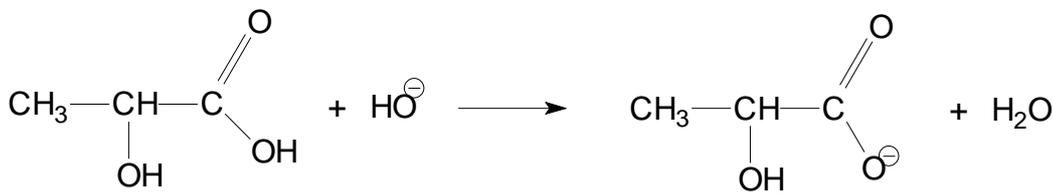
Donc dans la solution mère il y a 200 fois plus de degré volumique donc  $D = 200 \times 0.0912 = 19.82 \text{ volumes}$ . On trouve un degré volumique très proche de la théorie.

## 2. Dosage de l'acide lactique du lait

Dans cette manipulation on souhaite contrôler la teneur en acide lactique dans le lait par pHmétrie volumétrique. Un lait frais ne contient pas d'acide lactique, celui-ci se forme après plusieurs jours et est à l'origine du caillage du lait.

On prélève un volume de 20 mL du lait à contrôler et on dose l'acide lactique (qui est considéré comme le seul acide présent) par de la soude de concentration  $5.10^{-2} \text{ M}$ . On suit l'évolution du pH de la solution.

La réaction acido-basique est la suivante :



On obtient les valeurs suivantes :

$V_B$ (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	11	11,5	12	12,5	13	14	16
pH	2,9	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	4,9	6,3	8,0	10,7	11,0	11,3	11,5

Données : couples acide/base :

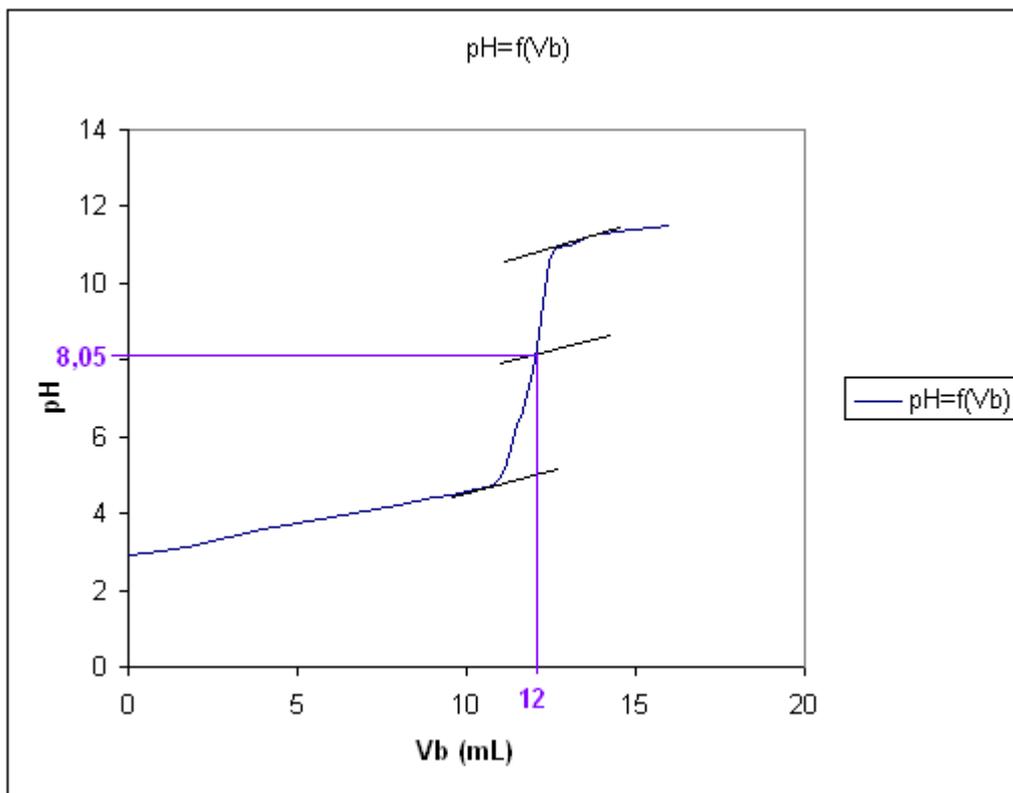
$$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-_{(\text{aq})} : \text{pK}_{A1} = 14,0$$

$$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O} : \text{pK}_{A2} = 0,0$$

$$\text{HA}_{(\text{aq})}/\text{A}^-_{(\text{aq})} : \text{pK}_{A3} = 3,9$$

$$M(\text{HA}) = 90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On considère qu'un lait frais a une concentration en acide lactique inférieure à  $1,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .



On lit sur la courbe  $V_{\text{éq}} = 12,0 \text{ mL}$

A l'équivalence on a  $n(\text{AH}) = n(\text{OH}^-)$

$$n(\text{AH}) = [\text{OH}^-] \times V_{\text{éq}} = 5,00 \times 10^{-2} \times 12,0 \times 10^{-3} = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol (dans 20 mL de lait)}$$

$$t_{\text{HA}} = \frac{m_{\text{HA}}}{V_A} = \frac{n_{\text{HA}} \cdot M(\text{HA})}{V_A} = \frac{6,00 \times 10^{-4} \times 90}{20,0 \times 10^{-3}} = 2,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} > 1,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ donc le lait n'est pas frais.}$$

Dans l'industrie agroalimentaire cette concentration est donnée en **degré Dornic** qui est égal au dixième de millilitres de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à la concentration N/9 qui sont nécessaire à neutraliser l'acide lactique dans 10 mL de lait. **Un °D correspond à 0.01% d'acide lactique. La norme donne 18°D pour un lait frais ici on a 27°D donc le lait n'est pas frais et est impropre à la consommation.**

### 3. Dosage de l'acidité libre d'une huile alimentaire

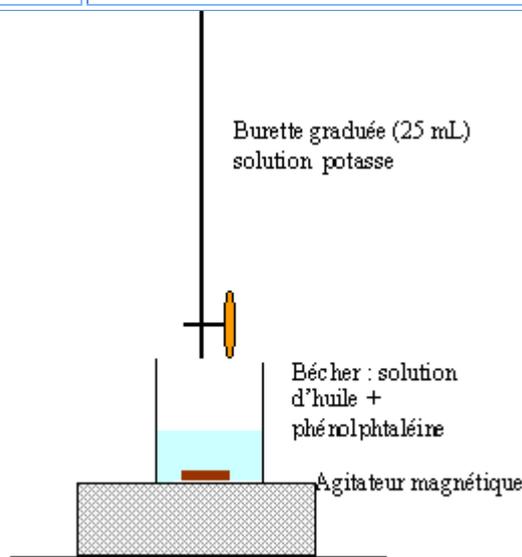
L'objectif de ce TP est de contrôler l'indice d'acidité d'une huile alimentaire et vérifier qu'il répond aux normes européennes.

Pour qu'une huile soit consommable, on admet que sa teneur en acide « libre » ne doit pas dépasser 1% en masse. Pour chiffrer cette teneur, on utilise l'indice d'acide. L'indice d'acide est la masse de potasse (KOH) exprimée en mg, nécessaire au titrage de l'acide libre contenu dans 1g de corps gras.

On effectue donc les opérations suivantes :

Dans un erlenmeyer on verse successivement : 20mL d'éthanol à 95% (rôle de solvant l'éthanol assure un meilleur contact entre les réactifs; il dissout à la fois l'acide gras et la potasse), 0.5g d'huile d'olive, quelques gouttes de phénophtaléine. On dose le mélange avec une solution de potasse de concentration  $10^{-2}$ M. On rappelle que la réaction du titrage en solution alcoolique a les mêmes propriétés qu'en solution aqueuse. Voici les principaux acides contenus dans l'huile d'olive :

huile d'olive		
acide oléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	78 %
acide linoléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	10 %
acide palmitique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	9 %
acide stéarique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	3 %



On notera la somme des ces acides A-H ainsi l'équation de dosage donne :



Ainsi on obtient  $V_{\text{éq}} = 12,0 \text{ mL}$

A l'équivalence on a  $n(\text{AH}) = n(\text{OH}^-)$

$$n(\text{AH}) = [\text{OH}^-] \times V_{\text{éq}} = 10^{-2} \times 12,0 \times 10^{-3} = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol (dans 0,5g d'huile).}$$

Donc il y a  $2,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  dans 1g de cette huile. On peut donc calculer la masse de potasse qu'il faudrait pour neutraliser l'acidité d' 1g de cette huile et ainsi obtenir l'indice d'acide.

$$m_{\text{potasse}} = n_{\text{potasse}} \times M_{\text{potasse}} = 2,40 \cdot 10^{-4} \times 56,1 = 13,5 \text{ mg}$$

**Indice d'acide : IA=13,5** Masse d'hydroxyde de potassium exprimée en milligramme nécessaire au dosage de l'acide libre contenu dans un gramme de corps gras. Quand il est déterminé sur un acide gras pur, il permet de déterminer sa masse molaire (donc sa structure).

$$M_{CG} = \frac{M_{KOH} \times 10^3}{IA}$$

$$m_{acide} = n_{acide} \times M_{ac.oléique} = 2,40 \cdot 10^{-4} \times 282 = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{g}$$

On a donc **6,8% d'acide libre** dans cette huile n'est donc pas bonne à la consommation.

## Contrôle d'additifs

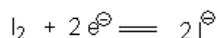
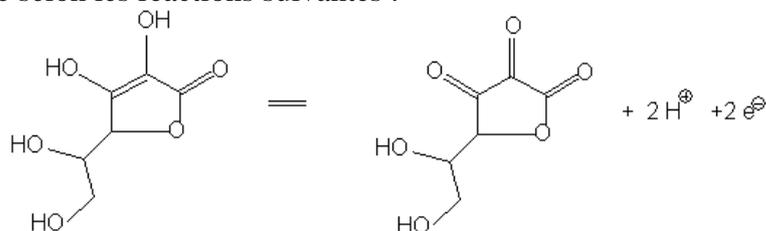
### 1. Dosage de la vitamine C du jus de citron commerciale

On souhaite doser par iodométrie la quantité d'acide ascorbique (vitamine C ou E300) contenu dans le jus de citron commerciale.

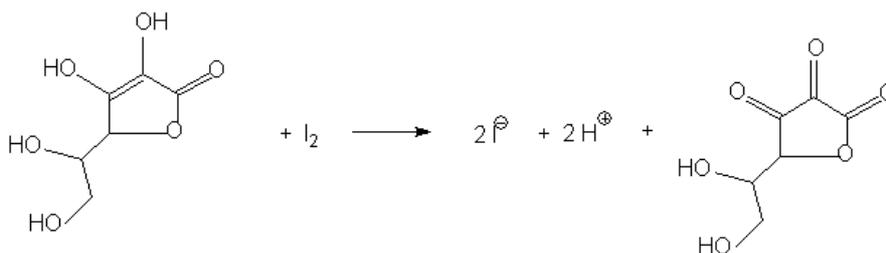
Pour cela on prélève 10mL de jus de citron avec une pipette et les placer dans un bécher. Ajouter dans le bécher, exactement 10mL d'une solution de diiode de concentration  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La transformation est lente on laisse 60 minutes sous agitation et à l'abri de la lumière ou on met 5% d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Le diiode est en excès.

On dose le diiode en excès par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute de l'empois d'amidon (Solution d'empois d'amidon: Mélanger 0,5 g d'amidon soluble, 10 g de sel et 100 ml d'eau distillée. Faire bouillir environ 10 minutes et laisser refroidir.)

on observe l'équivalence selon les réactions suivantes :



Equation bilan



### Réaction de dosage



On mesure  $V_{\text{éq}} = 6,6 \text{ mL}$ .

$$E^{\circ} (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,13 \text{ V}$$

\_On introduit la quantité  $n(\text{I}_2)$  départ :

$$n(I_2)_{\text{départ}} = C_{\text{diiode}} \times V_{\text{diiode}}$$

$$n(I_2)_{\text{départ}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3}$$

$$n(I_2)_{\text{départ}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

\_Avec le volume de thiosulfate apporté à l'équivalence, on calcule  $n(I_2)_{\text{excès}}$   
 A l'équivalence on a  $\frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-}) = n(I_2)_{\text{excès}}$ .

$$n(I_2)_{\text{excès}} = \frac{1}{2} C(S_2O_3^{2-}) \times V_{\text{éq}}$$

$$n(I_2)_{\text{excès}} = (5,0 \cdot 10^{-3} \times 6,6 \cdot 10^{-3}) / 2$$

$$n(I_2)_{\text{excès}} = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

\_On ne déduit la quantité de diiode qui a réagi avec l'acide ascorbique

$$n(I_2) = n(I_2)_{\text{départ}} - (I_2)_{\text{excès}}$$

$$= 5 \cdot 10^{-5} - 1,65 \cdot 10^{-5}$$

$$n(I_2) = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

\_D'après la réaction d'oxydoréduction entre le diiode et l'acide ascorbique on en déduit :

$$n_{\text{vitamine C}} = n(I_2) = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$C_{\text{vitamine C}} = n_{\text{vitamine C}} / V$$

$$= 3,35 \cdot 10^{-5} / 10 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\text{vitamine C}} = 3,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

\_On peut en déduire la concentration massique en vitamine C la législation donne 52g de vitamine C pour 100g de jus de citron et l' AJR (apport journalier recommandé) donne entre 60 et 90mg par jour.

$$t_{\text{vitamine C}} = C_{\text{vitamine C}} \times M_{\text{vitamine C}}$$

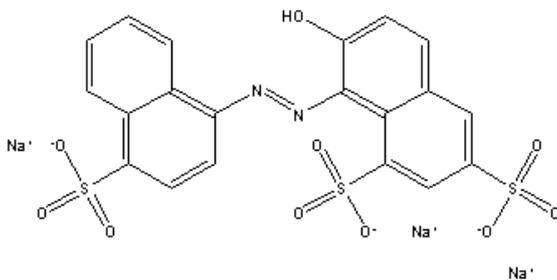
$$= 3,35 \cdot 10^{-3} \times 173,13$$

$$t_{\text{vitamine C}} = 580 \text{ mg.L}^{-1}$$

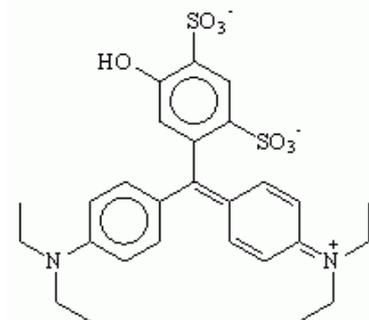
Il faut donc 15,5 cL de jus de citron par jour pour répondre au besoin de notre corps soit un verre

## 2.Recherche par CCM de colorants interdits du vin rouge

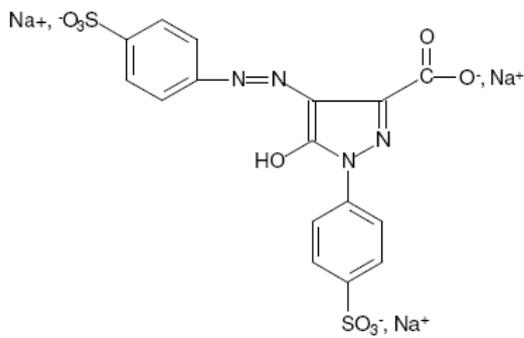
Le vin rouge apparaît normalement à la couleur qui fait son nom. Pour contrôler qu'il ne contient pas de colorants interdits on pratique une CCM (chromatographie sur couche mince) de ce vin avec différents colorants alimentaires très utilisés sachant que le E124 et le bleu d'aniline sont interdits à la consommation.



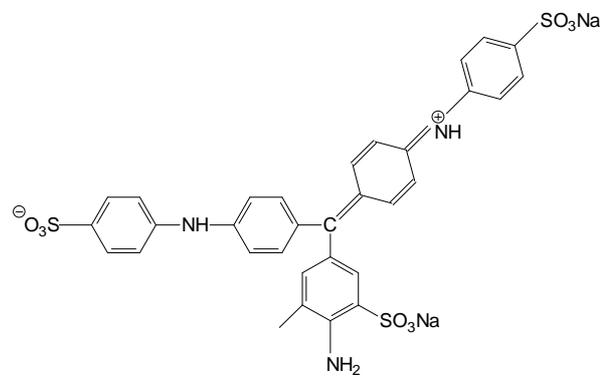
E124 Rouge de cochenille



E131 Bleu patenté



E102 Jaune de tartrazine



Bleu d'aniline

Ce sont tous des composés multi benzéniques avec des groupements azotés et soufrés. On effectue une CCM et on remarque après de s'être débarrasser des tanins du vin par mise en contact de charbon actif, que le vin est incolore et ne présente aucun de ces colorants, sa couleur est donc naturelle.

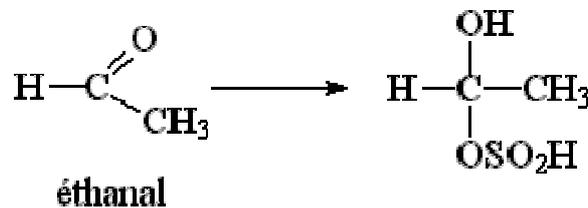
### 3. Dosage du SO<sub>2</sub> d'un vin blanc ou d'un vin rouge par du diiode

Le dioxyde de soufre (encore appelé en oenologie anhydride sulfureux) dissout dans le vin est connu depuis l'Antiquité, il sert de conservateur car c'est :

- \_ un antioxygène il réagit avec le dioxygène dissout, il prévient la madérisation
- \_ un stabilisant il empêche le développement des microorganismes (levures, bactéries) et des fermentations responsables de diverses maladies.
- \_ un solvant il améliore la macération en renforçant la teneur en tanins et en arômes : le vin a une plus grande finesse.

Mais trop de dioxyde de soufre est mauvais pour la santé, il peut donner des maux de tête.

Dans le vin, le dioxyde de soufre se présente à l'état libre et à l'état combiné à l'éthanal.



On ne dose d'abord que le SO<sub>2</sub> libre avec une solution de diiode de concentration 10<sup>-2</sup>M. On prélève 25mL de vin blanc auquel on ajoute 1mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour catalyser et acidifier le mélange et enfin un peu d'empois d'amidon comme indicateur coloré qui devient bleu en présence de diiode en excès.

$$\begin{array}{l}
 E^\circ(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2) = 0,17 \text{ V} \\
 E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,62 \text{ V}
 \end{array}$$



On observe **V<sub>éq</sub> = 4,8 mL**.

A l'équivalence on a **n(I<sub>2</sub>) = n(SO<sub>2</sub>)libre**

$$n(\text{SO}_2)\text{libre} = C(\text{I}_2) \times V_{\text{éq}}$$

$$n(\text{SO}_2)\text{libre} = 10^{-2} \times 4,8 \cdot 10^{-3}$$

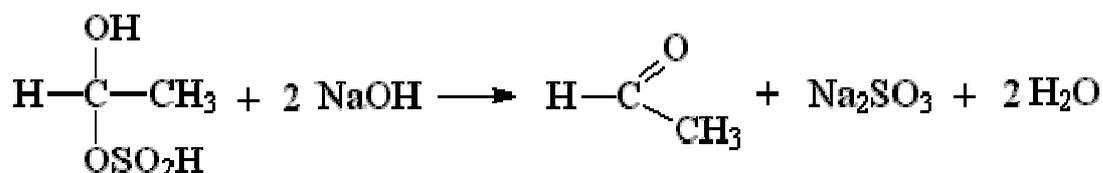
$$n(\text{SO}_2)\text{libre} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$\begin{array}{l}
 C(\text{SO}_2)\text{libre} = n(\text{SO}_2)\text{libre} / V_{\text{vin}} \\
 = 4,8 \cdot 10^{-5} / 25 \cdot 10^{-3}
 \end{array}$$

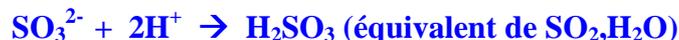
$$\mathbf{C(\text{SO}_2)\text{libre} = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

On dose ensuite le SO<sub>2</sub> total en prélevant 25 mL de vin blanc auquel on ajoute 12mL de NaOH 1M pour libérer le soufre combiné. On attend 15 minutes et on ajoute 15mL d'acide sulfurique et quelques gouttes d'empois d'amidon.

Equation de libération de SO<sub>2</sub> par NaOH :



Avec l'ajout d'acide on obtient :



On dose donc comme tout à l'heure par le diiode le soufre totale

On observe  $V_{\text{éq}} = 6,6 \text{ mL}$ .

A l'équivalence on a  $n(\text{I}_2) = n(\text{SO}_2)\text{totale}$

$$n(\text{SO}_2)\text{totale} = C(\text{I}_2) \times V_{\text{éq}}$$

$$n(\text{SO}_2)\text{totale} = 10^{-2} \times 6,6 \cdot 10^{-3}$$

$$n(\text{SO}_2)\text{totale} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$C(\text{SO}_2)\text{totale} = n(\text{SO}_2)\text{totale} / V_{\text{vin}}$$

$$= 6,6 \cdot 10^{-5} / 25 \cdot 10^{-3}$$

$$C(\text{SO}_2)\text{totale} = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit facilement que :

$$C(\text{SO}_2)\text{combine} = C(\text{SO}_2)\text{totale} - C(\text{SO}_2)\text{libre}$$

$$= 2,64 \cdot 10^{-3} - 1,92 \cdot 10^{-3}$$

$$C(\text{SO}_2)\text{combine} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour calculer cela on ne tient pas compte de la réaction suivante



$$E^\circ (\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

## Contrôle de pollution et de pureté

### 1. Dosage des ions chlorures dans une eau minérale

Pour effectuer ce contrôle qualité il existe plusieurs méthodes possibles :

- \_ par précipitation en présence de nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) et suivi conductimétrique
- \_ par précipitation de chromate de sodium (Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)

Une eau minérale contient des espèces minérales dissoutes (d'où son nom) et notamment des ions chlorures (Cl<sup>-</sup>). La législation française fixe à 200mg.L<sup>-1</sup> pour l'eau du robinet et 322mg.L<sup>-1</sup> pour l'eau de St Yorre dégazée que l'on a à doser.

On va donc effectuer un suivi conductimétrique par précipitation en présence de nitrate d'argent.

La réaction est la suivante :



On pourrait se demander pourquoi le précipité de chlorure d'argent se forme :

$$\text{pKs à } 25^\circ\text{C} : \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)} \quad \text{pKs} = 9,76.$$

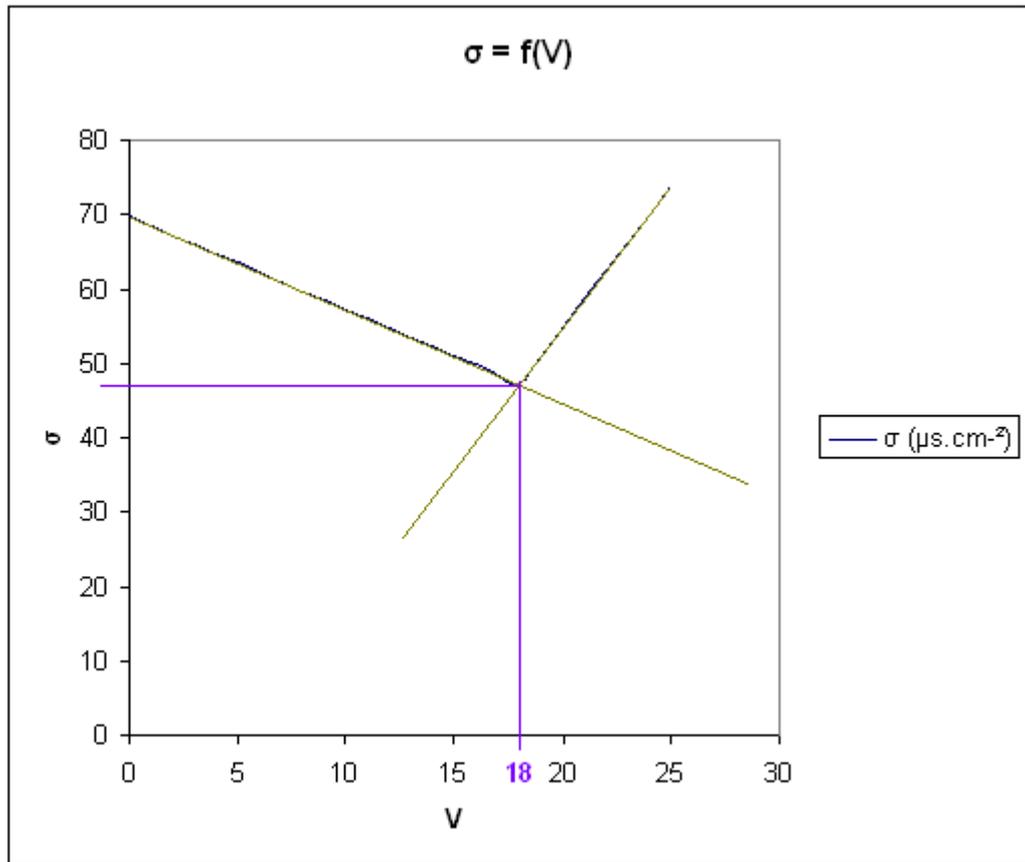
Ce précipité noircit à la lumière. On remplit une burette graduée de solution de nitrate d'argent de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans un bécher, introduire 50mL d'eau minérale à l'aide d'une éprouvette.

Par suivi conductimétrique on obtient les résultats suivants :

Conductivité molaire ionique

$$\lambda(\text{Ag}^+) = 61.9 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad \lambda(\text{NO}_3^-) = 71.4 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad \lambda(\text{Cl}^-) = 76.3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

V(mL)	$\sigma$ ( $\mu\text{s.cm}^{-2}$ )
0	69,7
1	68,5
2	67,2
3	66
4	64,7
5	63,5
6	62,2
7	61
8	59,7
9	58,5
10	57,3
11	56
12	54,8
13	53,5
14	52,3
15	51
16	49,8
17	48,5
18	47,3
19	51,1
20	54,9
21	58,7
22	62,5
23	66,3
24	70,1
25	73,9



On observe  $V_{\text{éq}} = 18,0 \text{ mL}$ .

A l'équivalence on a  $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$

$$n(\text{Cl}^-) = [\text{Ag}^+] \times V_{\text{éq}}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 2.5 \cdot 10^{-2} \times 18 \cdot 10^{-3}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$[\text{Cl}^-] = n(\text{Cl}^-) / V_{\text{eau}}$$

$$= 4,5 \cdot 10^{-4} / 50 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$t_{(\text{Cl}^-)} = [\text{Cl}^-] / M_{\text{Cl}^-}$$

$$= 9,0 \cdot 10^{-3} \times 35,45$$

$$t_{(\text{Cl}^-)} = 319 \text{ mg.L}^{-1}$$

On obtient environ la valeur indiquée sur l'étiquette. Pour remarquer l'équivalence on ajoute quelques gouttes de solution de chromate de sodium la solution devient rouge le précipité de chlorure d'argent est dilué. Nous allons maintenant expliquer la théorie conductimétrique :

Avant l'équivalence : présence majoritaire des ions  $\text{NO}_3^-$  et des ions  $\text{Cl}^-$  de l'eau qui n'ont pas encore réagi, les ions argent sont complexés au chlorure d'argent  $[\text{NO}_3^-]$  augmente  $[\text{Cl}^-]$  diminue, la pente est négative:

$$\sigma_{\text{sol}} = \lambda(\text{Cl}^-) \times [\text{Cl}^-] + \lambda(\text{NO}_3^-) \times [\text{NO}_3^-]$$

Après l'équivalence : présence majoritaire des ions  $\text{NO}_3^-$  et des ions  $\text{Ag}^+$ , les ions chlorures sont complexés au chlorure d'argent  $[\text{NO}_3^-]$  augmente  $[\text{Ag}^+]$  diminue, la pente est positive:

$$\sigma_{\text{sol}} = \lambda(\text{Ag}^+) \times [\text{Ag}^+] + \lambda(\text{NO}_3^-) \times [\text{NO}_3^-]$$

## 2. Contrôle de la santé du lait

Le lait est un produit de consommation journalière il est donc important qu'il respecte des normes strictes afin de préserver la santé de ses consommateurs. Par exemple les mammites sont une pathologie affectant les vaches laitières qui affecte l'équilibre ionique du lait (diminution de  $K^+$ , augmentation en  $Na^+$  et en  $Cl^- > 1,2g.L^{-1}$ ). Pour cela on fait un dosage conductimétrique des ions chlorures par du nitrate d'argent.

*On prépare le même protocole que la manipulation précédente. On peut aussi faire un dosage par titrage colorimétrique avec dans un bécher 50mL d'un filtrat d'une solution contenant 8g de lait en poudre et de l'eau dans une fiole jaugée de 200mL. Dans ce bécher on ajoute 10mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration  $5.10^{-2} mol.L^{-1}$ , 10mL d'une solution d'acide sulfurique concentrée. On titre avec du thiocyanate de potassium de concentration  $5.10^{-2} mol.L^{-1}$  et 1mL de nitrate de fer III notre colorant : en présence d'excès de thiocyanate il se forme un complexe rouge sang  $FeSCN^{2+}$ . On trouve un volume équivalent de 6,6mL.  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$ . On en déduit que  $n(Cl^-)=[Ag^+].V_{eq}=3,310^{-4} mol$  et donc  $t(Cl^-)=n(Cl^-)/V_{sol}.M(Cl)=0,23g.L^{-1}$ . Le lait respecte donc la législation.*

### 3.Dosage des ions fer III dans le vin blanc

Au cours de l'élaboration d'un vin blanc ou au cours de son stockage, un trouble peut apparaître. Ce trouble, appelé casse ferrique ou casse blanche, constitué d'un précipité de phosphate de fer (III), est peu attrayant et gênant sur le plan gustatif. Un vin représente un risque de casse lorsque sa teneur globale en élément fer (ions fer (II) et ions fer (III)) dépasse, selon le type de vin, 10 à 20  $mg.L^{-1}$ . Pour déterminer cette teneur, on utilise ici un dosage spectrophotométrique.

Pour effectuer cette manipulation on dose les ions  $Fe^{3+}$  par complexation avec les ions thiocyanates ( $SCN^-$ ) en présence d'acide sulfurique et d'eau oxygénée à 20%.

On prend un échantillon de vin blanc de 30mL, on ajoute 2 à 3 spatules de noir de carbone. On agite jusqu'à dissolution on laisse reposer quelques instants et on filtre sur 2 épaisseurs de papier filtre. Le filtrat est incolore.

*On va maintenant préparer une échelle de teintes :*

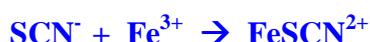
échantillon	t(Fe) mg.L <sup>-1</sup>	A
0	0	0
1	2,5	0,201
2	5	0,376
3	7,5	0,584
4	10	0,78
5	12,5	0,97
6	15	1,18

Prendre 1,75g de sel de Mohr  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ . ( $M=392.1g.mol^{-1}$ ) que l'on introduit dans une fiole de 500mL, on ajoute 50mL de d'acide sulfurique 2M on complète à l'eau distillée tout en homogénéisant. C'est notre solution  $S_0$ . On s'en servira pour fabriquer les échantillons 1 2 3 4 5 et 6 par dilution en cascade.

Pour  $S_0$  la teneur en fer est de :

$$\begin{aligned}
 t_{(Fe^{2+})} &= m_{sel\ de\ Mohr} / M_{sel\ de\ Mohr} \times M_{Fe} / V_{sol} \\
 &= 1,75 / 392,1 \times 55,84 / 500.10^{-3} \\
 t_{(Fe^{2+})} &= 498mg.L^{-1}
 \end{aligned}$$

Réaction du dosage spectrophotométrique donne un complexe rouge :

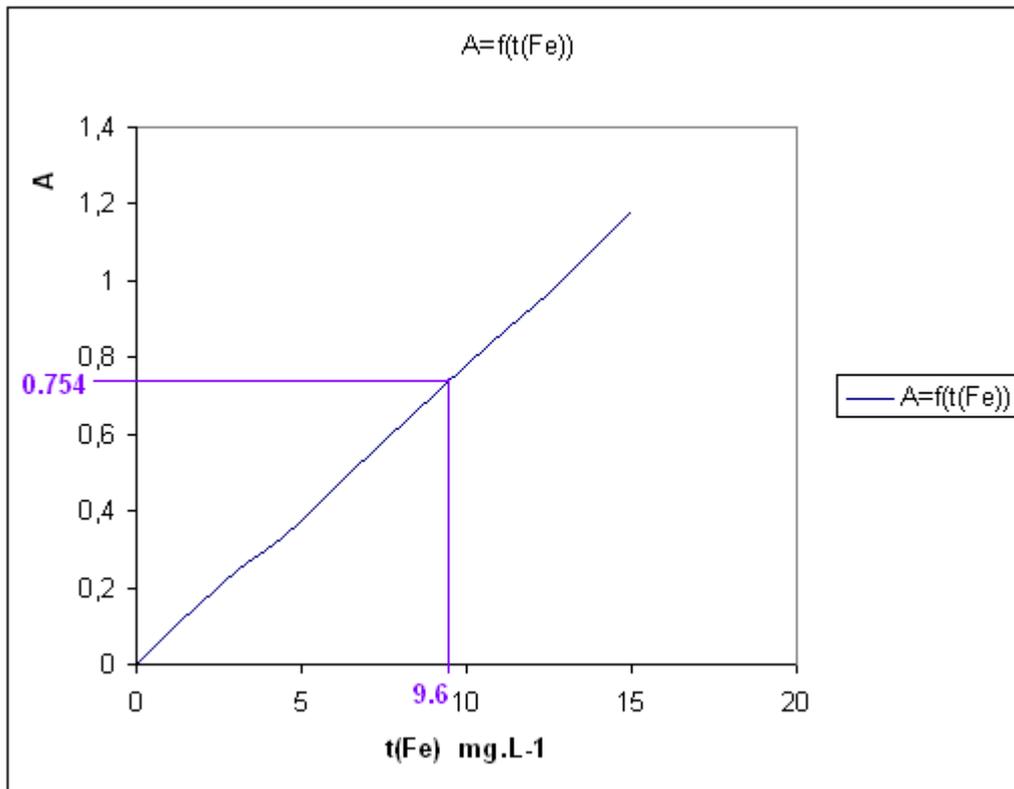


Principe du dosage spectrophotométrique.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une substance colorée. Une fois l'appareil réglé, si la substance étudiée est la seule substance colorée de la solution, l'absorbance est proportionnelle à sa concentration massique. On prendra une longueur d'onde de 480nm.

Ici l'absorbance de notre échantillon de vin est de  $A = 0.754$  on en déduit depuis la courbe que :

$$t_{\text{Fe(III)}} = 9.6 \text{ mg.L}^{-1}.$$



Ce vin peut subir la casse ferrique, la valeur trouvée est inférieure à 10 mg / L. mais on n'a pas calculer celle des ions fer II qui a mon avis la teneur totale en fer est supérieure a 10mg.L<sup>-1</sup>.

C'est un dosage par étalonnage. Pour ce TP on se sert de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l c$$

$\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée ici 480 nm en L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>,  $l$  l'épaisseur traversée en cm et  $C$  la concentration en mol.L<sup>-1</sup>.

La courbe tracée ci-dessus est une droite passant par l'origine de pente  $k = \epsilon l$ .

Introduction

La **conductivité électrique** est la grandeur caractérisant l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement en son sein, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m<sup>2</sup> de section.

**Conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique**

La valeur de la **conductance G** d'une solution ionique dépend de la nature de la solution, ainsi que de la géométrie de la cellule de mesure. Elle peut être déterminée par la relation :

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

avec **G** en siemens (S), **S** en mètre carré (m<sup>2</sup>), **l** en mètre (m) et  $\sigma$  en siemens par mètre (S.m<sup>-1</sup>).

Par ailleurs la conductance est l'inverse de la résistance :  $G = \frac{1}{R}$  avec **G** en siemens (S) et **R** en ohms ( $\Omega$ ).

On peut donc à l'aide d'une simple cellule, d'un générateur de tension **U** et d'un ampèremètre branché en série, déduire

la conductance à l'aide de la loi d'Ohm :  $U = R \cdot I = \frac{I}{G}$  avec **U** en volts (V), **R** en ohms ( $\Omega$ ), **I** en ampères (A) et

**G** en siemens (S). On peut aussi écrire :  $G = \frac{I}{U}$ .

On appelle  $\sigma$  la **conductivité** de la solution. Cette grandeur est caractéristique de la solution : elle dépend de la concentration et de la nature des ions qui la composent, ainsi que de la température.

Un conductimètre, préalablement étalonné, permet d'afficher directement la valeur de la conductivité  $\sigma$  de la solution.

La conductivité vérifie l'égalité suivante:  $\sigma = k \cdot G_{\text{ou}} = \frac{G \cdot l}{S}$

$\sigma$  en S.m<sup>-1</sup>, k constante de cellule, G en S, l espace entre les deux cellules du conductimètre immergés dans la solution en m, S surface de ces cellules en m<sup>2</sup>.

**Conductivité molaire ionique  $\lambda_i$** 

La valeur de la conductivité  $\sigma$  peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des ions qui composent cette solution (voir tableau ci-dessous donné à titre indicatif), ainsi que de leur concentration  $[X_i]$  :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$$

avec  $\sigma$  en S.m<sup>-1</sup>,  $\lambda_i$  en S.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> et  $[X_i]$  en mol.m<sup>-3</sup>.

Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les métaux pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres » et, les solutions d'électrolytes (ayant des ions en solution). Pour ces dernières, la valeur de la conductivité dépend de la nature

des ions présents dans la solution et de leurs concentrations. La conductivité d'une solution peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre.

Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière, etc. Ces propriétés sont de plus en plus mise à profit pour réaliser des capteurs. Son unité dans le Système international d'unités (SI) est le siemens par mètre ( $A^2 s^3 m^{-3} kg^{-1}$ ). C'est le rapport de la densité de courant par l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de celle de la résistivité. Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque *sigma* :  $\sigma$ .

La loi de Nernst-Einstein permet de calculer la conductivité en fonction d'autres paramètres fondamentaux du matériau :

$$\sigma = \frac{Dz^2e^2c}{kT}$$

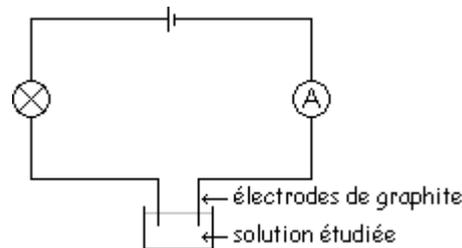
où

- $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce chargée considérée ;
- $z$  est le nombre de charges portées par l'espèce ;
- $e$  est la charge élémentaire ;
- $c$  est la concentration de l'espèce ;
- $k$  est la constante de Boltzmann ;
- $T$  est la température absolue.

## Courant électrique dans les solutions

### 1.Nature du courant

Expérience :



1 - eau du robinet	8 mA	éteinte
2 - eau sucrée	17 mA	éteinte
3 - eau salée	200mA	allumée

Interprétation :

L'eau douce et l'eau sucrée ne sont pratiquement pas conductrices et ne contiennent quasiment que des molécules. L'eau salée est conductrice et contient des ions sodium  $Na^+$  et chlorures  $Cl^-$ .

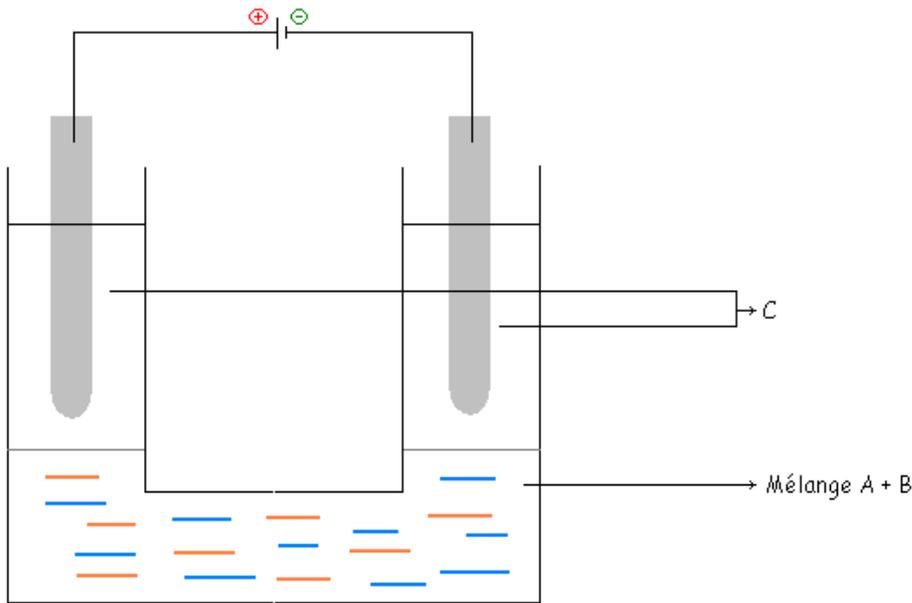
Formule :  $H_2O$   
 $C_{12}H_{22}O_{11}$

*Une solution est conductrice si elle contient des ions.*

### 2.Mobilité des ions

Expérience :

## Dispositif :



- 
- 
- 1 tube en U
- 3 solutions A, B et C
- 2 électrodes de graphite
- 1 générateur de tension continue

On fait passer un courant pendant quelques minutes...

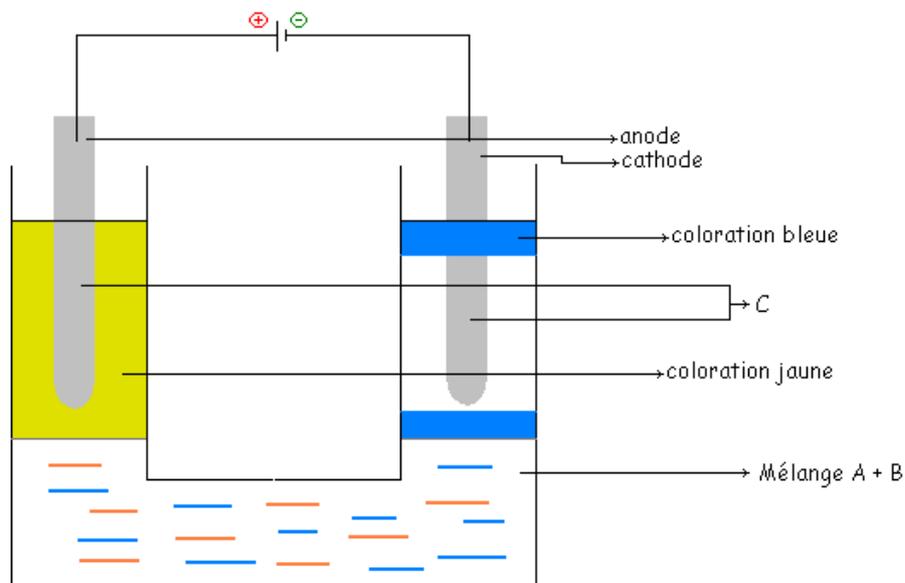
## Les 3 solutions :

A sulfate de cuivre  $\rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

B dichromate de potassium  $\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{K}^+$

C acide sulfurique dilué  $\rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

## Observations :



L'électrode reliée à la borne  $\oplus$  est appelée anode  
L'électrode reliée à la borne  $\ominus$  est appelée cathode.

## Interprétation :

Les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  sont attirés par la cathode.

Les ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sont attirés par l'anode.

## Conclusion :

La cathode qui est reliée à la borne  $\ominus$  attire les ions  $\oplus$  ou cations.

L'anode qui est reliée à la borne  $\oplus$  attire les ions  $\ominus$  ou anions.

Il y a double circulation d'ions dans la solution.

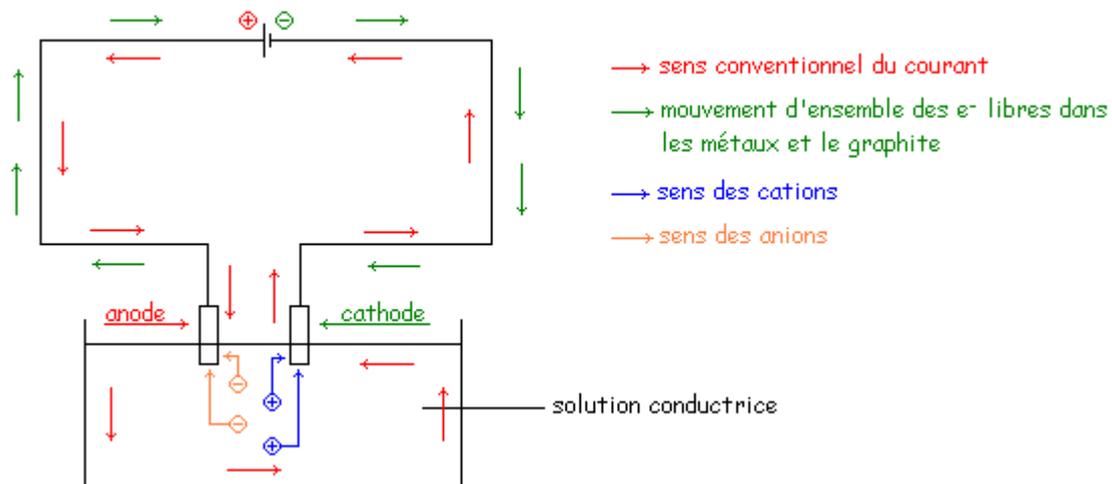
Le courant électrique dans une solution est un déplacement d'ions.

Les ions + ou cations se déplacent vers la cathode.

Les ions - ou anions se déplacent vers l'anode.

Sens conventionnel = sens des cations = sens inverse des anions

## C - Sens du courant électrique dans une solution



remarque : quand une solution est traversée par un courant, il se produit une électrolyse, c'est l'ensemble de 2 réactions chimiques :

- à la cathode, une réaction qui consomme des  $e^-$
- à l'anode, une réaction qui libère des  $e^-$

Dans un métal, le sens conventionnel du courant est le sens inverse de déplacement des électrons libres.

Dans une solution, le sens conventionnel du courant est le sens de déplacement des cations et le sens inverse de déplacement des anions.

## . Conductance et conductivité

### 1. Etablir les relations

. Relation  $G = k.S/L$ :

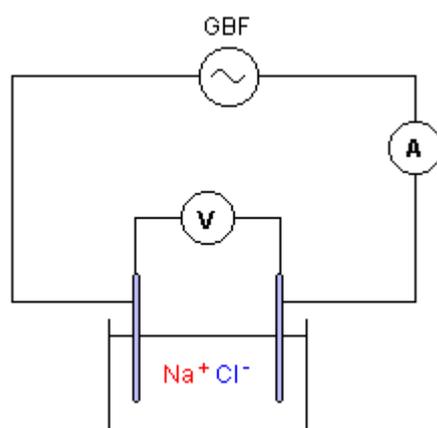
Pour obtenir cette relation on a besoin...

. Relation  $G = k.C$ :

On commence par tracer la **courbe d'étalonnage** du conductimètre contenant des solutions de concentration connue.

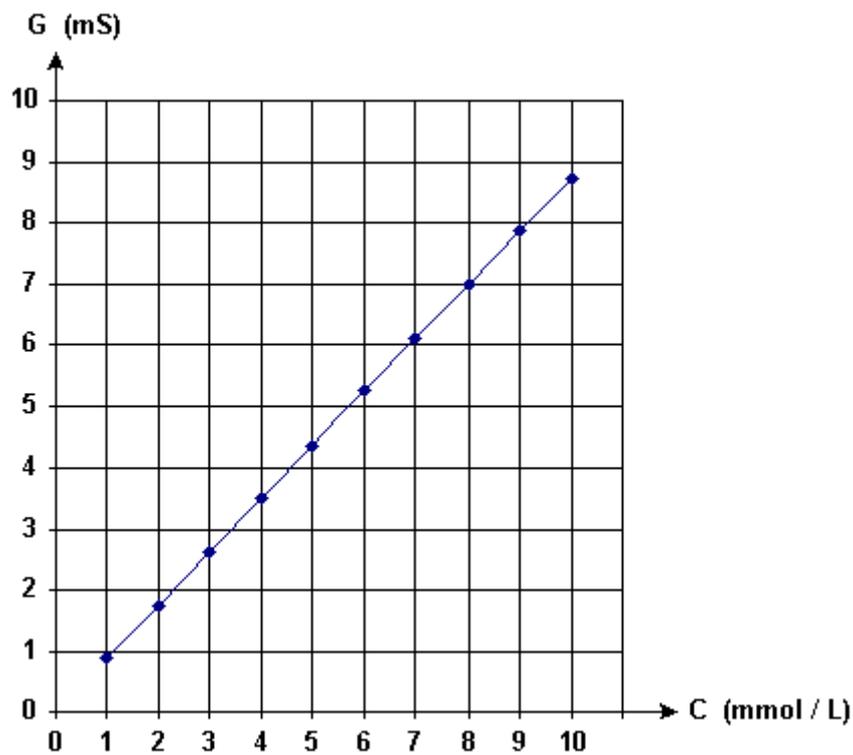
Dans un bécher contenant une cellule de conductimètre, on verse successivement des solutions de chlorure de sodium de concentration  $C$  variant de 1,0 mmol / L à 10 mmol / L. Toutes ces solutions sont à la même température  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

On applique entre les électrodes de la cellule une tension sinusoïdale de valeur efficace  $U = 1,50\text{ V}$  (fréquence  $f = 100\text{ Hz}$ ) délivrée par un GBF. On mesure pour chaque solution l'intensité efficace  $I$  du courant électrique qui traverse la cellule.



On obtient les résultats suivants :

concentration $C$ (mmol / L)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10
tension $U$ (V)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
intensité $I$ (mA)	1,31	2,63	3,92	5,25	6,54	7,85	9,16	10,5	11,8	13,1
conductance $G = \frac{I}{U}$ (mS)	0,87	1,75	2,61	3,50	4,36	5,23	6,11	7,00	7,87	8,73



En traçant la courbe  $G = f(C)$  on remarque une proportionnalité de facteur  $k$  qui résulte en fait d'une constante de la cellule et de la somme des conductivités molaires ioniques  $k = \sum \lambda_i S/L$ .

Comparaison des conductivités molaires ioniques des ions:

ions	H <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
$\lambda$ (S.m <sup>2</sup> /mol) à 25 °C	$35,0 \times 10^{-3}$	$20,0 \times 10^{-3}$	$16,0 \times 10^{-3}$	$11,9 \times 10^{-3}$	$7,63 \times 10^{-3}$	$7,35 \times 10^{-3}$	$7,14 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-3}$

On remarque que les conductivités molaires ioniques sont différentes selon les ions.

La mesure de la conductivité d'une solution ionique de concentration inconnue C permet de déterminer celle-ci en appliquant la relation :

$$\sigma = \lambda_1 [X_1] + \lambda_2 [X_2] + \lambda_3 [X_3] + \lambda_4 [X_4] + \dots$$

- Par exemple la détermination, à 25 °C, de la conductivité d'une solution d'acide chlorhydrique a donné :

$$\sigma = 4,3 \times 10^{-2} \text{ S / m par application de la relation } G = \sigma \frac{S}{L}, \text{ après mesure de } G.$$

La solution d'acide chlorhydrique contient autant d'ions H<sup>+</sup> que d'ions Cl<sup>-</sup>. On peut écrire, si c désigne la concentration de l'acide chlorhydrique :

$$[H^+] = [Cl^-] = c$$

$$\sigma = \lambda_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times c$$

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times c$$

Le tableau ci-dessus donne  $\lambda_{\text{H}^+} = 35,0 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2 / \text{ mol}$  et  $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2 / \text{ mol}$

$$4,3 \times 10^{-2} = (35,0 \times 10^{-3} + 7,63 \times 10^{-3}) \times c$$

$$c = 1,01 \text{ mol} / \text{ m}^3$$

Mais  $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

$$c = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol} / \text{ L}$$

## 2.Facteurs physiques modifiant la conductivité d'une solution

### . Effet de la température:

On cherche maintenant à étudier l'effet de la température sur la conductivité d'une solution. Pour cela on mesure à différentes températures la conductivité d'une solution de chlorure de potassium KCl et on obtient les résultats suivants :

On a ici, sous forme de tableau, les valeurs des conductivités, exprimées en  $\text{mS.cm}^{-1}$ , de solutions de chlorure de potassium, à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ , à diverses températures.

Température ( ° C )	Conductivité $\sigma$ ( $\text{mS.cm}^{-1}$ )
17	10.95
18	11.19
19	11.43
20	11.67
21	11.97
22	12.15
23	12.39
24	12.64
25	12.88

On observe une *augmentation de la conductivité avec la température*.

### . Effet des électrolytes forts et faibles:

Un **électrolyte** est un milieu conducteur ionique. Un électrolyte est obtenu par dissolution ou fusion d'un sel, d'un acide ou d'une base. Il est constitué d'un solvant polaire (eau ou solvant organique) et d'un soluté (sel, acide, base). Le solvant polaire, par phénomène de solvation des ions par une ou plusieurs molécules de ce solvant, assure à la fois la dissolution du soluté et sa dissociation ionique en anions chargés négativement et en cations chargés positivement. La solution électrolytique étant électriquement neutre, les charges positives et les charges négatives s'équilibrent. La dissociation en ions d'un sel, d'une base, ou d'un acide en solution est assurée par l'énergie de solvation des ions par le solvant polaire.

Un électrolyte fort est une substance dissociée ( ionisée ) à 100% en solution: la solution d'électrolyte fort conduit fortement l'électricité. Ex. HCl

Un électrolyte faible est une substance peu dissociée en solution: la solution d'électrolyte faible conduit faiblement l'électricité. Ex. CH<sub>3</sub>COOH.

On peut mesurer la conductance de solutions décimolaires d'acide chlorhydrique et d'acide acétique :

$$\sigma_{\text{(HCl)}} = 35\text{mS.cm}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{(CH}_3\text{COOH)}} = 0.47\text{mS.cm}^{-1}$$

*La conductivité d'un électrolyte fort tel HCl est plus grande que la conductivité d'un électrolyte faible tel l'acide acétique.*

. Effet de la dissociation des électrolytes:

Afin de pouvoir comparer la conductivité des différents électrolytes entre eux on définit la conductivité équivalente  $\Lambda$  par:

$$\Lambda = \sigma / C$$

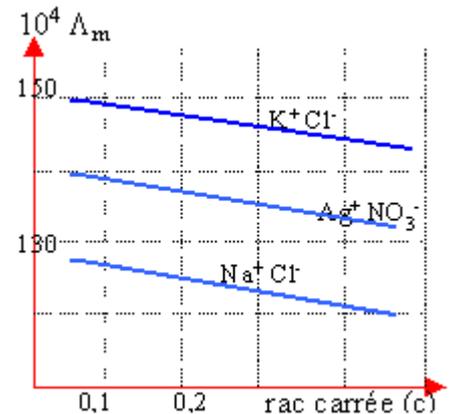
la loi de KOHLRAUSCH s' énonce par:

La conductivité d' un électrolyte est la somme des conductivités propres, indépendantes, de chacun de ses ions.

électrolyte fort

- mis en solution aqueuse, il fournit totalement des ions hydratés.
  - la conductivité molaire varie peu avec la concentration.
  - loi de migration indépendante des ions (Kohlrausch)

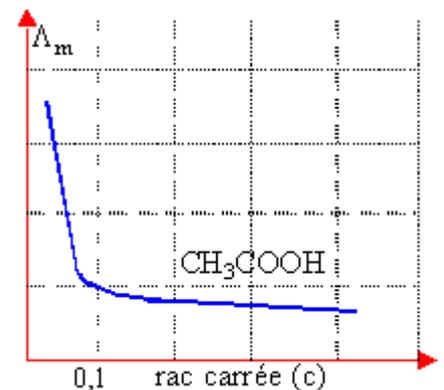
la conductivité molaire à dilution infinie est la somme des conductivités molaires de chaque ion.



électrolyte faible

- mis en solution aqueuse, il fournit en partie des ions hydratés.
- la conductivité molaire augmente brusquement lorsque la concentration tend vers 0.

*A faible concentration un électrolyte faible se comporte comme un électrolyte fort*



## . Applications

### 1. Détermination du pKa de l'acide acétique, acide faible

On rappelle que pour un acide faible HA, tel que l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , on a la relation de dilution d'Ostwald suivante entre  $K_a$ , constante d'acidité,  $\alpha$ , degré de dissociation, et C concentration de l'acide:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

La concentration C est exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Pour une solution  $10^{-2}$  mol/L d'acide acétique on a relevé :

$$G_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 0.175 \text{ mS}$$

$$\text{Or } G = \sigma / k = (\lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+}) \cdot C \alpha / k$$

On en déduit  $\alpha$  :  $\alpha = G \cdot k / (\lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+})$

$$\text{AN : } \alpha = 0.042$$

$$K_a = 1.84 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pKa} = 4.73$$

Le pKa théorique est de 4.75 on en est proche.

### 2. Dosages conductimétriques

Pour cela se référer à la *manipulation n°13*.

### 3. Dosages de précipitation

Pour cela se référer à la *manipulation n°27*.

## Bibliographie

- . Experiences Chimie Capes Sciences Physiques T.1 Orga Génè Auteur : **Souil** Editeur : Breal
- . Experiences Chimie Capes Sciences Physiques T.2 Orga Génè Auteur : **Souil** Editeur : Breal
- . 100 manipulations de Chimie Organique et Inorganique Auteur : **Mesplede, Saluzzo** Editeur : Breal
- . 100 manipulations de Chimie Générale et Minérale Auteur : **Mesplede, Randon** Editeur : Breal

- . <http://perso.univ-st-etienne.fr/lafon/capes-pc/>
- . <http://marsal.univ-tln.fr/TPdos/TP.htm#SommaireTP>
- . [http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/tribollet/RegionR-A/Rubriques/ac-Versailles/ts\\_chispe.htm](http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/tribollet/RegionR-A/Rubriques/ac-Versailles/ts_chispe.htm)

## Un grand merci à

. Tous les sites internet de facultés de sciences de la France entière

. Des prépas de CAPES :

site de la prépa Capes  
d'Aix-Marseille

<http://agregation.capes.free.fr>

site de la prépa Capes de  
St Etienne

<http://perso.univ-st-etienne.fr/lafon/capes-pc/>

site de la prépa Capes d'un  
prof

[http://gwenaelm.free.fr/Physique/Cadre/index\\_capes.html](http://gwenaelm.free.fr/Physique/Cadre/index_capes.html)

site des concours du  
second degré

<http://www.education.gouv.fr/siac/siac2/default.htm>

B.O. de physique/chimie  
(collège, lycée)

<http://eduscol.education.fr/D0017/LLPKPR01.htm>

programme du CAPES

[ftp://trf.education.gouv.fr/pub/edutel/bo/2004/special5/capes\\_externe2005.pdf](ftp://trf.education.gouv.fr/pub/edutel/bo/2004/special5/capes_externe2005.pdf)

. Aux professeurs et préparateurs

. A mes deux « binômes » inconditionnels : Samantha et Michael (qui a un site formidable : <http://pcm13.free.fr/> et dont quelques petites manips sont venues élargir les miennes)...