



# Travaux pratiques

Série II : titrages, incertitudes, spectroscopie, calorimétrie, etc..

Guillaume LANDABURU      Martin VÉROT



# Table des matières

Rotation . . . . .	4
<b>1 Poste 1</b>	<b>5</b>
1.1 Stœchiométrie du complexe fer/thiocyanate par la méthode de Job . . . . .	5
1.1.1 Montage où cette manipulation peut convenir . . . . .	5
1.1.2 Protocole . . . . .	6
1.1.3 Quelques questions . . . . .	6
1.2 Résine échangeuse d'ions . . . . .	11
1.3 Diagramme $E-pNH_3$ pour l'argent . . . . .	11
1.3.1 Montage où cette manipulation peut convenir . . . . .	11
1.3.2 Protocole . . . . .	11
1.3.3 Quelques questions . . . . .	11
<b>2 Poste 3</b>	<b>15</b>
2.1 Le vocabulaire . . . . .	15
2.2 La chimie analytique . . . . .	16
2.2.1 Les dosages . . . . .	17
2.2.2 Les titrages . . . . .	17
2.3 Techniques . . . . .	17
2.3.1 La pH-métrie . . . . .	18
2.3.2 La conductimétrie . . . . .	19
2.4 Dosage de l'acide aspartique . . . . .	20
2.4.1 Montage où cette manipulation peut convenir . . . . .	20
2.4.2 Protocole . . . . .	21
2.4.3 Quelques questions . . . . .	21
2.5 Suivi cinétique de la décomposition de l'érythrosine . . . . .	24
2.5.1 Montage où cette manipulation peut convenir . . . . .	24
2.5.2 Protocole . . . . .	24
2.5.3 Quelques questions . . . . .	24

## Rotation

Poste	1	2	3
07/10	1,2	3,4	5,6
14/10	4,6	1,5	2,3
21/10	3,5	2,6	1,4

Tableau 1 – Permutation des binômes pour les différentes séances.

## Consignes de sécurité

Respecter les consignes élémentaires de sécurité rappelées lors de la première séance :

- port en permanence de la blouse et des lunettes ;
- les lentilles de contact sont interdites ;
- défense de manger en salle de TP ;
- ne pas forcer sur les pièces en verre (outre leur prix généralement élevé, cela peut être très dangereux ; prévenir l'enseignant) ;
- après usage, rincer la verrerie à l'eau ou, si nécessaire, à l'acétone ou à l'éthanol puis à l'eau ;
- faire bon usage des flacons de récupération des solvants organiques et solutions de sels toxiques (ions cyanures, métaux lourds, ...)

# Chapitre 1

## Poste 1

### 1.1 Stœchiométrie du complexe fer/thiocyanate par la méthode de Job [1, p 193] [2, p 151] [3, p 241] [4, p 145] [5, p 82,91]

#### 1.1.1 Montage où cette manipulation peut convenir

- MC Structures et propriétés physico-chimiques des complexes des métaux de transition.
- MC Spectrophotométrie IR, UV-visible.
- MC Déterminations de grandeurs standard de réaction
- MC Le fer et ses composés.
- MC Optimisation des conditions opératoires en synthèse.
- (MC Acido-basicité de Brønsted et de Lewis.)
- (MC Couleur et luminescence.)

## Références

- [1] Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique la chimie, une science expérimentale*. French. Bruxelles : De Boeck, 2012. ISBN : 978-2-8041-7154-4.
- [2] Danielle CACHAU-HERREILLAT et Marc LAFFITTE. *Des expériences de la famille acide-base*. French. Bruxelles : De Boeck, 2009. ISBN : 978-2-8041-1891-4.
- [3] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. French. Paris : Hermann, 2002. ISBN : 978-2-7056-6373-5.
- [4] Bruno FOSSET. *Chimie physique expérimentale*. French. Paris : Hermann, 2000. ISBN : 978-2-7056-6392-6.
- [5] Françoise BRÉNON-AUDAT et al. *Montages de chimie inorganique et générale : 34 thèmes et 70 expériences : montages commentés*. French. Paris : Dunod, 2007. ISBN : 978-2-10-051085-6.

### 1.1.2 Protocole

On utilise le protocole donné dans la référence [1, p 193].

La méthode de Job consiste à étudier une grandeur additive pour laquelle le lien entre concentration et grandeur est un lien de proportionnalité. On suppose également qu'une réaction est prépondérante pour former un unique complexe de stœchiométrie donnée.

### 1.1.3 Quelques questions

- À quoi sert l'acide ?
- Pourquoi parle-t-on de constante de formation apparente ?
- Pourquoi se place-t-on au maximum d'absorbance ?
- Comment marche un spectromètre UV-visible ?
- Pourquoi utilise-t-on des cuves en quartz/en verre ?
- Quelle est l'unité du coefficient d'extinction molaire ?
- Quelle est la source lumineuse ?
- Quelle est l'expression/l'unité de l'absorbance ?
- Dans quelle gamme d'absorbance se place-t-on usuellement ?
- De quoi dépend le coefficient d'extinction molaire ?
- Quelle type de transition peut-on observer ?
- À quoi sert le blanc ?
- Pourquoi observe-t-on des bandes et pas des raies ?

**Manipulation 14** Étude du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$ 
**Chapitre 5** Chimie des complexes des métaux de transition

Manipulation 14	Étude du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$	
Mise en œuvre : Facile		2 h
Niveau : ★★★★★		Coût : € € € €

Fiche	Thèmes	Techniques mises en œuvre
5	complexes des métaux de transition, stœchiométrie métal/ligand d'un complexe, constante de formation d'un complexe	spectroscopie UV-visible

**Objectifs**

- ◆ Déterminer la stœchiométrie du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$
- ◆ Déterminer la constante de formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$

**Produits**

Nom	Formule brute	Masse molaire	Sécurité
chlorure de fer (III) anhydre	$\text{FeCl}_3$	162,20	
solution d'acide nitrique à 0,2 mol.L <sup>-1</sup>	$\text{HNO}_3$	63,01	-
thiocyanate de potassium	$\text{KSCN}$	97,18	

**Matériel**

- 6 fioles jaugées 20 mL
- 4 fioles jaugées 100 mL
- 1 pipette graduée 1 mL
- 2 pipettes graduées 5 mL
- 1 pipette graduée 10 mL
- 10 béchers 10 mL
- 2 béchers 100 mL
- 1 bécher 250 mL
- 1 barreau aimanté
- 1 agitateur magnétique
- cuves pour spectrophotomètre
- 1 spatule en fer

**Mode opératoire**

**a) Préparation des solutions mères**

Introduire 32,4 mg (0,2 mmol) de trichlorure de fer (III)  $\text{FeCl}_3$  anhydre dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. Cette solution sera notée **A**.

Introduire 19,4 mg (0,2 mmol) de thiocyanate de potassium  $\text{KSCN}$  dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée **B**.

Introduire 324 mg (2 mmol) de trichlorure de fer (III)  $\text{FeCl}_3$  anhydre dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. Cette solution sera notée **C**.

Introduire 73,3 mg (0,75 mmol) de thiocyanate de potassium  $\text{KSCN}$  dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée **D**.

**b) Détermination de la stœchiométrie du complexe**

Dans des béchers de 10 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{solution A}}$ (mL)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$V_{\text{solution B}}$ (mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

Enregistrer le spectre UV-visible de la solution n° 4 entre 350 et 750 nm. En déduire la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  telle que l'absorbance de la solution soit maximale. Mesurer l'absorbance des dix solutions à cette même longueur d'onde,  $\lambda_{\text{max}}$ .

**c) Détermination de la constante de formation du complexe**

Dans des fioles jaugées de 20 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	11	12	13	14	15	16
$V_{\text{solution C}}$ (mL)	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
$V_{\text{solution D}}$ (mL)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Compléter jusqu'au trait de jauge avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>.

Faire le blanc du spectrophotomètre avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 0,2 mol.L<sup>-1</sup> puis mesurer l'absorbance des solutions à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  déterminée dans la partie précédente.

**Résultats expérimentaux**

Le spectre UV-visible de la solution n° 4 est représenté sur la figure 1 ci-dessous.

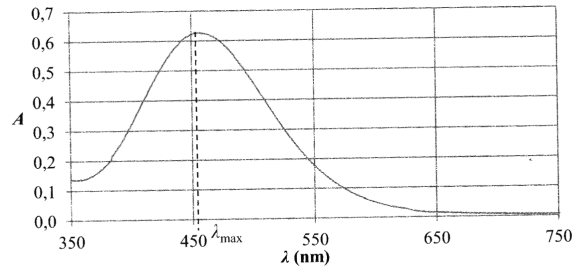


Figure 1 – Spectre d'absorption UV-visible de la solution n° 4 dans l'eau

La longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  pour laquelle l'absorbance de la solution est maximale est de 457 nm.

Les absorbances des solutions 1 à 16 mesurées à  $\lambda_{\text{max}} = 457$  nm sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0,277	0,453	0,553	0,624	0,673	0,281	0,460	0,568	0,627	0,672

Tableau 1 – Absorbances des solutions 1 à 10 mesurées à 457 nm

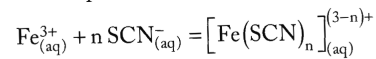
solution	11	12	13	14	15	16
A	0,396	0,537	0,652	0,713	0,801	0,855

Tableau 2 – Absorbances des solutions 11 à 16 mesurées à 457 nm

**Interprétation**

**a) Détermination de la stœchiométrie du complexe**

L'équilibre étudié dans cette partie est :



On admettra que seul le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$  absorbe à la longueur d'onde considérée. Dans ce cas, le tracé de l'absorbance en fonction de  $y = \frac{V_{\text{solution A}}}{V_{\text{total}}}$  admet un maximum en  $y = y_{\text{max}}$  tel que  $n = \frac{1 - y_{\text{max}}}{y_{\text{max}}}$ .

**Démonstration**

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c_{[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}}$$

Les concentrations en ions  $\text{Fe}^{3+}$  de la solution **A** et en ions  $\text{SCN}^{-}$  de la solution **B** sont identiques :  $c_{\text{Fe}^{3+}\text{A}} = c_{\text{SCN}^{-}\text{B}} = c_0 = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$

Par la suite, on note :

$$V_{\text{total}} = V_{\text{solution A}} + V_{\text{solution B}}, y = \frac{V_{\text{solution A}}}{V_{\text{total}}} \text{ et } x = c_{[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}}$$

L'expression de la constante de formation apparente  $K_f$  du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$  s'écrit :

$$K_f = \frac{c_{[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}} (c_{\text{SCN}^{-}})^n} (c^0)^n$$

Soit,

$$x = \frac{K_f}{(c^0)^n} c_{\text{Fe}^{3+}} (c_{\text{SCN}^{-}})^n$$

D'autre part, pour chaque solution (de 1 à 10), la conservation de la matière se traduit par les relations suivantes (en ne considérant qu'un seul complexe) :

$$c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}} = c_0 \cdot \frac{V_{\text{solution A}}}{V_{\text{total}}} = c_0 y$$

$$c_{\text{SCN}^{-}} + n c_{[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}} = c_0 \cdot \frac{V_{\text{solution B}}}{V_{\text{total}}} = c_0 (1 - y)$$

D'où,

$$x = \frac{K_f}{(c^0)^n} (c_0 (1 - y) - nx)^n (c_0 y - x)$$

L'extrémum de la fonction polynomiale  $x = f(y)$  est tel que  $\frac{dx}{dy} = 0$ .

**Manipulation 14** Étude du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$

**Chapitre 5** Chimie des complexes des métaux de transition

En dérivant l'expression de  $x = f(y)$  par rapport à  $y$ , on trouve que :

$$\frac{dx}{dy} = -\frac{K_f}{(c^0)^n} n \left( c_0 + n \frac{dx}{dy} \right) (c_0(1-y) - nx)^{n-1} (c_0 y - x) + \frac{K_f}{(c^0)^n} (c_0(1-y) - nx)^n \left( c_0 - \frac{dx}{dy} \right)$$

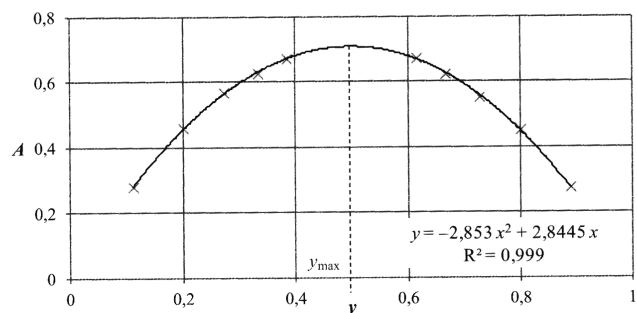
Soit,

$$\frac{dx}{dy} = \frac{K_f}{(c^0)^n} c_0 \frac{-n(c_0(1-y) - nx)^{n-1} (c_0 y - x) + (c_0(1-y) - nx)^n}{1 + n^2 \frac{K_f}{(c^0)^n} (c_0(1-y) - nx)^{n-1} (c_0 y - x) + \frac{K_f}{(c^0)^n} (c_0(1-y) - nx)^n}$$

$$\frac{dx}{dy} = 0 \Leftrightarrow -n(c_0 y - x) + (c_0(1-y) - nx) = 0 \Leftrightarrow n = \frac{1-y}{y}$$

D'après la loi de Beer-Lambert,  $x$  est proportionnel à l'absorbance  $A$ , on a donc :

$$y / \frac{dx}{dy} = 0 \Leftrightarrow y / \frac{dA}{dy} = 0$$



**Figure 2** – Évolution de l'absorbance  $A$  en fonction de  $y$

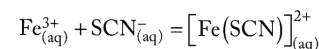
À partir des résultats expérimentaux, on remarque que l'absorbance est maximale pour  $y = 0,5$ . Cela correspond à une stœchiométrie  $\text{Fe}/\text{SCN} : 1/1$  ( $n = 1$ ).

Le complexe formé est alors  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .

*Remarque* : La présence d'acide nitrique dans les solutions évite la formation d'hydroxyde de fer.<sup>1</sup> De plus, cela permet également de fixer la force ionique des solutions. La constante de formation apparente est donc la même pour toutes les solutions.

**b) Détermination de la constante de formation du complexe**

L'équilibre étudié dans cette partie est :



La stœchiométrie du complexe ayant été déterminée dans la partie précédente, la constante de formation apparente du complexe s'exprime alors :

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{c_{\text{Fe}^{3+}} c_{\text{SCN}^-}}$$

En remplaçant les concentrations des espèces par leurs expressions en fonction de l'absorbance, la constante de formation apparente du complexe se réécrit :

$$K_f = \frac{\frac{A}{\epsilon l} c^0}{\left( c_M - \frac{A}{\epsilon l} \right) \left( c_L - \frac{A}{\epsilon l} \right)}$$

avec  $c_M$ , la concentration initiale en  $\text{Fe}^{3+}$

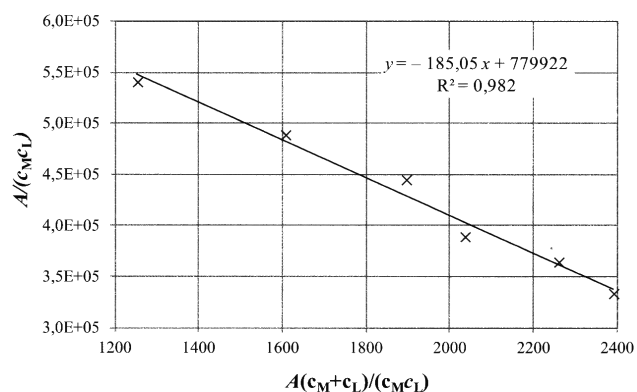
$c_L$ , la concentration initiale en  $\text{SCN}^-$

On peut négliger le terme en  $\left( \frac{A}{\epsilon l} \right)^2$  par rapport aux autres termes ( $\epsilon \gg 1$ ). La relation précédente devient alors :

$$\frac{A}{c_M c_L} = \epsilon l \cdot \frac{K_f}{c^0} - A \frac{(c_L + c_M) K_f}{c_L c_M c^0}$$

En traçant  $\frac{A}{c_M c_L} = f\left( A \frac{c_L + c_M}{c_L c_M} \right)$ , on peut en déduire les valeurs de  $K_f$  et  $\epsilon$ .

<sup>1</sup> Voir Annexe 7 : Diagramme potentiel-pH du fer p. 436.

**Manipulation 14** Étude du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$ 


**Figure 3** – Tracé de  $\frac{A}{c_M c_L} = f\left(A \frac{c_L + c_M}{c_L c_M}\right)$

Expérimentalement, on observe que l'évolution de  $\frac{A}{c_M c_L}$  en fonction de  $A \frac{c_L + c_M}{c_L c_M}$  est linéaire. On en déduit alors que  $K_f = 185$ , soit un  $\log(K_f) = 2,3$  (force ionique  $I = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et que  $\varepsilon = 4,2 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Ces valeurs sont en accord avec la valeur tabulée de  $\log(K_f) = 2,3$  pour ce complexe.<sup>2</sup> La grande valeur du coefficient d'absorption molaire justifie l'utilisation de ce complexe comme indicateur coloré.

*Remarque :* En solution aqueuse le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  est de couleur rouge intense. Ceci peut s'expliquer par un transfert de charge métal–ligand (TCML) car le ligand  $\text{SCN}^-$  présente des orbitales  $\pi^*$  vacantes basses en énergie.

### Compléments culturels

Les complexes du fer jouent un rôle primordial dans la biochimie des êtres vivants. Par exemple, l'hémoglobine est une molécule composée de quatre hèmes. Ces hèmes sont constitués d'ions fer complexés par une porphyrine. Les ions fer peuvent fixer réversiblement le dioxygène, assurant ainsi le transport de ce dernier dans le corps humain.

<sup>2</sup> Bernard M., Busnot F. *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, 1996 ; p. 214.

## 1.2 Résine échangeuse d'ions

Voir le polycopié de Thibault

### 1.3 Diagramme $E$ - $p\text{NH}_3$ pour l'argent[1, p 121] [2, p 149]

#### 1.3.1 Montage où cette manipulation peut convenir

- MC Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL.
- MC Techniques électrochimiques d'analyse
- (MC Acido-basicité de Brønsted et de Lewis.)

## Références

- [1] Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. *L'oxydoréduction : concepts et expériences*. French. Paris : Ellipses Marketing, 1991. ISBN : 978-2-7298-9122-0.
- [2] Bruno FOSSET. *Chimie physique expérimentale*. French. Paris : Hermann, 2000. ISBN : 978-2-7056-6392-6.

#### 1.3.2 Protocole

On suit le mode opératoire d'un article à paraître dans le BUP, en attendant la publication, il est disponible à l'adresse suivante : <http://agregationchimie.free.fr/cours.php#manipulations>. Vous remarquerez que cela conduit de prime abord au diagramme  $E$ -pH de l'argent en milieu ammoniacal... pas exactement ce que l'on cherche !

Pour obtenir le diagramme  $E$ - $p\text{NH}_3$ , il faut déduire de cette expérience  $[\text{NH}_3]$  pour remonter au potentiel.

#### 1.3.3 Quelques questions

- Donner, en fonction du pH de la solution, les espèces mises en jeu.
- Exprimer la concentration en ammoniac  $[\text{NH}_3]$  en fonction du pH. Vérifier que l'on a bien :

$$p\text{NH}_3 = -\log \left( \frac{K_a \left( [\text{NH}_4^+]_0 - 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \right)}{K_a + [\text{H}^+]} \right) \quad (1.1)$$

avec :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}]_0 - 10^{\frac{E-E^\circ}{0,06}} \quad (1.2)$$

- Déduire de cette expérience le diagramme  $E$ - $p\text{NH}_3$  de l'argent. Excel est le bienvenu.
- Quelles grandeurs thermodynamiques pouvez vous déterminer ?

# Diagramme E-pL de l'argent

Lyon : mercredi 6 décembre 2017

par **Martin Vérot, Clément Roizard, Clément Courtin**  
 ENS de Lyon – 69007 Lyon  
[martin.verot@ens-lyon.fr](mailto:martin.verot@ens-lyon.fr)  
[clement.roizard@ens-lyon.fr](mailto:clement.roizard@ens-lyon.fr)  
[clement.courtin@ens-lyon.fr](mailto:clement.courtin@ens-lyon.fr)

*Les diagrammes potentiel-pL (E-pL) sont des outils importants pour comprendre et prévoir les équilibres chimiques existants en solution selon le milieu. Bien que couramment traités conjointement avec les diagrammes E-pH, ils sont bien plus rarement étudiés sur le plan expérimental que leurs congénères. Nous proposons ici une méthode simple ne requérant pas d'électrode spécifique autre qu'une électrode de verre pour le tracé expérimental du diagramme E-pNH<sub>3</sub> pour l'argent. Cette activité expérimentale permet de faire le lien entre différentes notions liées à la chimie des solutions et à la thermodynamique.*

## INTRODUCTION

Sur le plan théorique, les diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL sont souvent traités simultanément vu que le principe du tracé et l'exploitation sont identiques pour les deux types de diagrammes – les diagrammes E-pH n'étant qu'un cas particulier des potentiels E-pL. Cependant, sur le plan expérimental, les diagrammes E-pL sont bien plus rarement étudiés [1, p. 149], [2, p. 121], [3, p. 308] ou décrits que leurs homologues impliquant le pH [4, p. 175], [5], [6, p. 180]. Cela s'explique probablement par la nécessité d'avoir accès à une électrode spécifique [7] pour avoir accès au pL alors que l'accès à une électrode de verre – pour le pH – ne présente généralement aucune difficulté. En effet, le prix, la difficulté d'entretien et la fréquence d'utilisation d'une électrode spécifique n'en justifient généralement pas l'achat.

Cet article présente le tracé expérimental du diagramme  $E=f(p\text{NH}_3)$  du système argent-ammoniac, c'est-à-dire l'évolution du potentiel de la solution contenant les ions argents lorsque la concentration en ammoniac varie. L'influence de l'ammoniac sur le potentiel est due à la complexation possible avec les ions argents. Contrairement au tracé d'un diagramme E-pH, il est plus difficile de remonter à la grandeur  $p\text{NH}_3$  sans électrode indicatrice de l'ammoniac – alors qu'une électrode de verre donne directement accès au pH. Cependant, dans ce cas précis, les propriétés acido-basiques de l'ammoniac permettent de faire le lien entre la grandeur pH et la grandeur pL à l'aide d'une simple électrode de verre via la relation de Henderson. L'avantage de ne pas avoir à acheter une électrode spécifique est légèrement contrebalancé par un traitement un peu plus long – celui-ci restant à la portée d'étudiants de licence et classes préparatoires. L'utilisation d'outils numériques permet également aux étudiants de mieux appréhender les réactions mises en jeu au cours de l'expérience. Cette expérience peut ainsi permettre de confronter les étudiants aux diagrammes E-pL expérimentaux tout en leur permettant d'assimiler et conforter leurs connaissances dans le domaine de la chimie des solutions.

De manière générale, l'utilisation des diagrammes E-pL est largement employée dans le cas des ions cyanures (or) ou chlorures (nickel, cobalt, autres). L'ammoniac, peut – plus modestement – servir pour le nettoyage des bijoux en argent [8]. En effet, au contact de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), l'argent s'oxyde et forme du sulfure d'argent, composé noir. L'affinité des ions argents étant plus forte avec l'ammoniac qu'avec le sulfure, lors du nettoyage, les ions oxydés sont ainsi dissous – ce qui rend son aspect métallique brillant au bijou. Le complexe de diammine argent correspond également au réactif de Tollens qui permet de caractériser les aldéhydes en solution ou pour des procédés d'argenture.

## 1. PROTOCOLE DE TRACÉ DU DIAGRAMME

### 1.1. Principe

La concentration en ammoniac est modifiée par ajouts successifs de soude à une solution contenant initialement des ions ammonium. La mesure simultanée du potentiel et du pH lors des ajouts permet de remonter à la concentration en ammoniac libre et donc de pouvoir tracer le diagramme E-pNH<sub>3</sub>.

### 1.2. Matériel et produits

#### 1. Matériel

- ♦ pH-mètre (PHM 210 par exemple) avec un multimètre ;
- ♦ électrode d'argent ;
- ♦ électrode de verre ;
- ♦ électrode de référence (Ag/AgCl ou ECS) munie d'une allonge remplie de nitrate de potassium molaire ;

#### 2. Produits

Produits / Solution	Formule brute	Masse Molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	CAS
Nitrate de potassium	KNO <sub>3</sub>	101,10	7757-79-1
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	169,87	7761-88-8
Nitrate d'ammonium	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80,04	6484-52-2
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	1310-73-2

Tableau 1

#### 3. Mode opératoire

Introduire 50 mL d'une solution de nitrate d'ammonium (4·10<sup>-2</sup> M) et nitrate d'argent (1·10<sup>-2</sup> M). Placer une électrode d'argent, préalablement polie et décappée à l'acide nitrique, dans le bécher. Protéger l'électrode de référence avec une allonge remplie de nitrate de potassium molaire. Mesurer la différence de potentiel entre ces deux électrodes. De même, mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de verre et l'électrode de référence grâce à un pH-mètre. Le pH ayant une variation brusque lors des premiers ajouts, nous avons commencé avec une solution 10 fois moins concentrée pour les cinq premiers millilitres. L'ajout de soude 0,01 M puis 0,1 M est effectué via une burette.

Dans ce montage, ce n'est pas le volume versé qui importe mais d'avoir un relevé de point suffisant pour balayer une large gamme de pH/pL. Pour cela, il est possible de faire une prise de point toute les 0,2 à 0,5 unité pH entre 3,5 et 11. Noter le potentiel, le pH et le volume (à titre indicatif) pour chaque point.

#### 4. Résultats et exploitation

V (mL)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1,0	2,0	3,4	4,0	4,4
pH	4,9	5,12	5,22	5,34	5,43	5,5	5,6	5,73	6	6,2	6,27	6,48
E' (mV/ECS)	444	444	444	444	444	444	444	444	443	442	441	440
V (mL)	5,0(*)	6,5	7,8	9,4	10,7	11,5	12,5	13,3	13,9	14,7	15,3	16,1
pH	6,7	6,99	7,19	7,42	7,62	7,77	7,97	8,19	8,38	8,64	8,8	8,96
E' (mV/ECS)	437	430	424	413	402	392	378	359	343	319	305	291
V (mL)	17,2	18,5	19,5	20,5	21,8	22,7	23,3	23,9	24,6	25,2	26,2	27,7
pH	9,19	9,41	9,56	9,74	10,01	10,28	10,5	10,79	11,07	11,24	11,4	11,6
E' (mV/ECS)	274	261	253	246	238	233	230	227	225	224	224	223

**Tableau 2**- Résultats pour une expérience. Le potentiel est exprimé par rapport au potentiel de l'ECS.

(\*) Avant 5 mL, la soude est à une concentration de 0,01 M et de 0,1 M après.

Un exemple de résultats est donné Tableau 2. Les espèces considérées en première approximation sont les suivantes : les ions ammoniums, l'ammoniac, les ions argents et le complexe diammine argent  $[Ag(NH_3)_2]^+$ . La forme complexée ou libre des ions argents va directement dépendre de la concentration en ammoniac. C'est donc ce paramètre qui doit être maîtrisé. La concentration en ammoniac est directement reliée au pH puisqu'il y a un équilibre acido-basique entre les deux formes acido-basiques ion ammonium/ammoniac :

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) \Leftrightarrow [NH_4^+] = \frac{[NH_3][H^+]}{K_a}$$

De plus, il y a conservation en élément argent et azote donc :

$$n_{NH_4^+,0} = n_{NH_4^+} + n_{NH_3} + 2n_{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

$$n_{Ag^+,0} = n_{Ag^+} + n_{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

Pour finir, à l'équilibre et en l'absence de courant, le système  $Ag^+/Ag$  suit la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT \ln(10)}{F} \log \left( \frac{[Ag^+]}{c^\circ} \right)$$

Des deux équations précédentes, il est possible d'en déduire l'expression de la concentration en complexe diammine-argent :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{n_{Ag^+,0} - n_{Ag^+}}{V + V_0} = \frac{n_{Ag^+,0}}{V + V_0} - 10^{\frac{E - E^\circ}{RT \ln(10)}}$$

L'équilibre acido-basique permet d'exprimer la concentration en ion ammonium en fonction de la concentration en ammoniac. Il est alors possible de remonter à la concentration en ammoniac et donc à  $pNH_3$  :

$$[NH_3] = \left( \frac{n_{NH_4^+,0}}{V + V_0} - 2[Ag(NH_3)_2]^+ \right) \times \frac{K_a}{K_a + [H^+]}$$

où la concentration en complexe est une fonction implicite du potentiel. Il y a également une dépendance en pH.

#### 5. Précisions

Il faut veiller à exprimer le potentiel en terme de potentiel absolu et donc tenir compte du potentiel de l'électrode de référence choisie, soit 0,241 V pour une électrode au calomel à 25 °C[9].

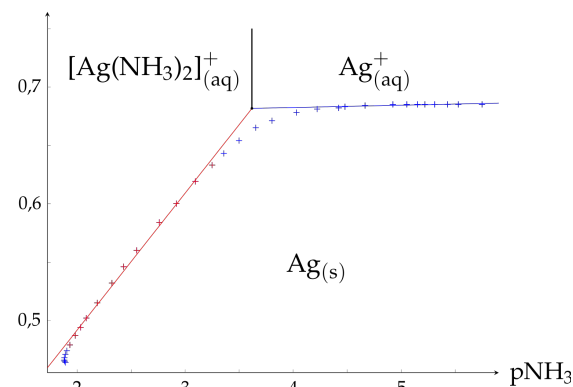
Dans l'exploitation, les activités ont toujours été assimilées aux concentrations. En pratique, la force ionique n'a pas été maintenue constante afin de fixer le coefficient d'activité pour ne pas encore alourdir l'exploitation des résultats.

Les ions ammonium ne peuvent pas complexer l'argent car la paire libre de l'ammoniac responsable de la complexation n'est plus disponible.

Il est possible de simplifier le traitement en négligeant la dilution – dans ce cas, il est possible de raisonner directement sur les concentrations dans les bilans de matière. La valeur de la pente est alors légèrement modifiée et l'approximation est forte.

#### 6. Analyse

$E^\circ$  (V/ESH)



**Figure 1** - Diagramme  $E$ - $pNH_3$  obtenu après traitement.

La courbe obtenue avec les données du tableau 2 est donnée en figure 1. Il est alors possible d'en extraire différentes informations :

- Retrouver le *potentiel standard* du couple  $Ag^+/Ag$  puisque le potentiel sur la frontière horizontale est donné par le potentiel de Nernst de ce couple avec la concentration en ion argent quasiment égale à celle introduite. La valeur trouvée expérimentalement de  $795 \pm 5$  mV/ESH est en bon accord avec la valeur théorique du potentiel standard qui est de 800 mV/ESH[9].
- Confirmer la *stœchiométrie du complexe* à partir de la pente de la frontière. En effet pour le couple  $Ag(NH_3)_n^+/Ag$  :

$$[Ag(NH_3)_n]^+ + e^- = Ag + nNH_3$$

$$E = E^\circ + \frac{RT \ln(10)}{F} \log \left( \frac{[Ag(NH_3)_n]^+}{[NH_3]^n} \right) = E^\circ + n \frac{RT \ln(10)}{F} pNH_3 + \frac{RT \ln(10)}{F} ([Ag(NH_3)_n]^+)$$

La pente expérimentale est de  $117 \pm 5$  mV/décade ce qui est bien cohérent avec  $n = 2$ , la valeur théorique attendue étant de 118 mV/décade à 298,15 K.

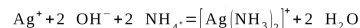
- Calculer la *constante de formation apparente* du complexe diammine argent grâce à l'intersection des deux droites. À la frontière, les concentrations en argent libre et complexées étant égales par convention,

la constante d'équilibre est alors égale à l'inverse de la concentration en ammoniac au carré. La constante calculée  $\log(\beta_2) = 7,2 \pm 0,1$  est en bon accord avec la valeur théorique de 7,4[9].

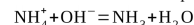
### 7. Interprétation

La courbe de dosage peut être simulée avec le logiciel dozzaqueux[10] pour mieux comprendre les transformations physico-chimiques ayant lieu lors de l'expérience (Figure 2). La concentration en soude utilisée lors de la simulation est constante. Cette simulation permet de découper l'expérience en quatre parties :

- ◆ Pour  $V < 10$  mL : Il y a formation quantitative du complexe, la réaction prépondérante est la suivante :



- ◆ Pour  $10 < V < 20$  mL : Il y a uniquement une réaction acido-basique :



- ◆ Pour  $20 < V < 28$  mL : Aucune réaction n'a lieu, il y a uniquement ajout de soude.

- ◆ Pour  $V > 28$  mL : Il y a une dissociation du complexe pour former un précipité d'hydroxyde d'argent :

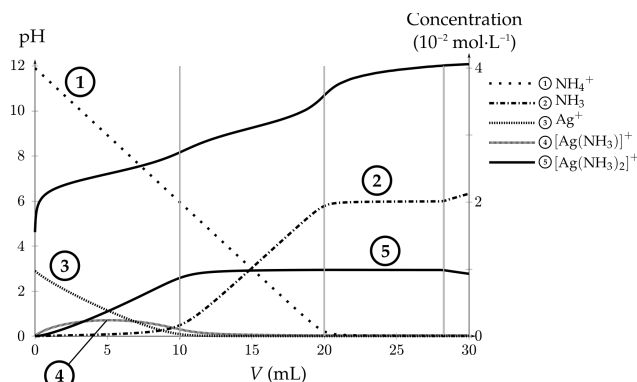
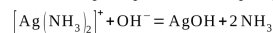


Figure 2 - Simulation avec le logiciel Dozzaqueux. Les concentrations ont été normalisées pour s'affranchir de l'effet de la dilution.

Cela permet d'en tirer différentes conclusions importantes pour l'expérience. Premièrement, il faut chercher à ne pas dépasser un pH de 11 pour éviter de former l'hydroxyde. Sans cette précaution le traitement effectué pour analyser l'expérience est trop simpliste puisqu'il manque l'hydroxyde dans les bilans de matière utilisés. De plus, l'apparition de l'hydroxyde correspond à une frontière verticale visible sur la figure 1 pour  $\text{pNH}_3 < 2$ .

Deuxièmement, pour un volume compris entre 2 et 7 mL, bien que jamais prédominant, le complexe d'ammine argent  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  est présent en quantité suffisante pour devoir en tenir compte sur le plan quantitatif. Ainsi, au lieu d'avoir des portions de droites au niveau de l'intersection sur la figure 1, il y a une courbe pour une valeur de  $\text{pNH}_3$  comprise entre 3,5 et 4,5 liée au comportement réel du système : proche de la jonction des frontières, un équilibre entre les trois formes, complexées ou non, d'ions argents est à prendre en compte.

Ces deux remarques soulignent l'importance de la distinction entre diagramme théorique et comportement réel d'un système chimique :

- le nombre et la nature des espèces considérées pour le tracé théorique est souvent restrictive ;

- les espèces non prédominantes, bien que non apparentes, jouent un rôle important dans l'allure des courbes obtenues, notamment aux points de rupture ou de singularité.

### CONCLUSION

Nous avons pu montrer qu'il est possible d'obtenir un diagramme  $E-pL$  pour le couple argent/ammoniac sans avoir recours à des produits ou matériels spécifiques. La durée de l'expérience peut varier entre deux et trois heures, exploitation comprise. Cette expérience permet de remonter à différentes grandeurs thermodynamiques et implique plusieurs équilibres physico-chimiques. La simulation de l'expérience permet de mieux voir les limites d'un tracé théorique – souvent simplifié – face à la réalité expérimentale. Il est ainsi possible d'enrichir le dialogue théorie-expérience pour toucher aux limites des diagrammes de prédominance.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson et C. Mingotaud, *Chimie physique expérimentale*. Paris: Hermann, 2000.
- [2] J. Sarrazin et M. Verdagner, *L'oxydoréduction: concepts et expériences*. Paris: Ellipses Marketing, 1991.
- [3] D. Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Réd-Ox: réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques*. Bruxelles: De Boeck, 2011.
- [4] É. Martinand-Lurin et R. Grüber, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique la chimie, une science expérimentale*. Bruxelles: De Boeck, 2012.
- [5] D. Powell, J. Cortez, et E. K. Mellon, « A laboratory exercise introducing students to the Pourbaix for cobalt », *J. Chem. Educ.*, vol. 64, n° 2, p. 165, févr. 1987.
- [6] F. Porteu-de Buchère, *Épreuve orale de chimie*. Paris: Dunod, 2017.
- [7] R. Grüber, É. Goy, et É. Dumont, « Électrodes sélectives », *Bull. Un. Prof. Phys.*, vol. 109, n° 978, p. 1421-1430, 2015.
- [8] L. Chalumeau, « Dépôt électrolytique de l'or et de l'argent », *Tech. Ing.*, m1625, 2010.
- [9] M. Bernard et F. Busnot, *Usuel de chimie générale et minérale*. Paris: Dunod, 1996.
- [10] J.-M. Biansan, « dozzaqueux ». [En ligne]. Disponible sur: <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>.



**Martin VÉROT**  
Professeur Agrégé (PrAg)  
Département de chimie  
ENS de Lyon  
Lyon (Rhône)



**Clément ROIZARD**  
Étudiant en Master2  
Département de chimie  
ENS de Lyon  
Lyon (Rhône)



**Clément COURTIN**  
Technicien de laboratoire  
Département de chimie  
ENS de Lyon  
Lyon (Rhône)

# Chapitre 2

## Poste 3

### 2.1 Le vocabulaire

Le vocabulaire associé aux titrages est spécifique et peut laisser place à des confusions. Il faut être rigoureux sur les définitions utilisées, quitte à donner votre propre définition s'il n'y en pas de communément admise. De manière générale, pour toute précision de vocabulaire en chimie, il faut consulter le Golden book de l'IUPAC.<sup>a</sup>

**Dosage** Détermination d'une quantité de matière (ou une grandeur associée, comme la concentration, molalité, etc) précise dans une échantillon donné.

**Titration** Détermination de la quantité d'une substance A inconnue par l'ajout d'une quantité connue de substance B qui réagit avec A. Il doit y avoir un moyen de reconnaître le point de fin de titrage qui doit coïncider au mieux avec l'équivalence.

**Point de fin de titrage** Le point de fin de titrage correspond à une variation brusque d'une propriété physico-chimique.

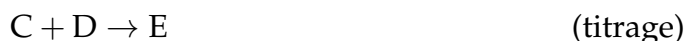
**Équivalence** L'équivalence correspond au moment où les réactifs ont été introduits en quantité stœchiométrique ;

**Titration directe** Titration où la quantité de A est directement reliée à sa consommation par B :



Exemple : titration du fer par le cérium.

**Titration indirecte** On titre la quantité de C formée par réaction entre A et B



Exemple : Dosage du dioxygène par la méthode de Winkler

**Titration/dosage en retour** On fait réagir A avec B en excès puis on titre la quantité de B n'ayant pas réagi pour en déduire la quantité de B ayant réagi avec A :



Exemple : Dosage en retour de la vitamine C par le diiode.

---

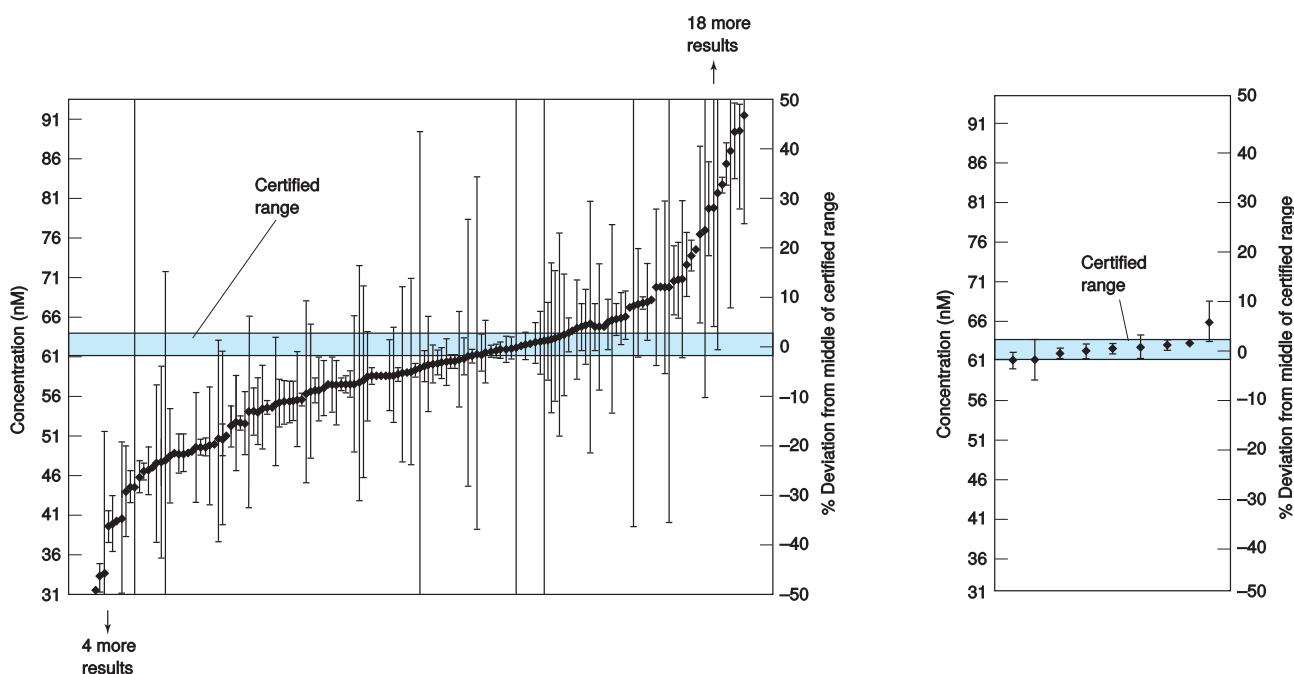
a. <http://goldbook.iupac.org/>

## 2.2 La chimie analytique

Il ne faut pas croire que la chimie analytique se réduit à la phase de dosage/titrage. Elle englobe également la phase de préparation de l'échantillon, la mise au point de méthodes analytiques et bien évidemment, la réalisation et le traitement de l'expérience.

Si les dosages sont de plus en plus essentiels dans le contrôle qualité au quotidien, seules des méthodes robustes avec des opérateurs qualifiés et des vérifications régulières de la chaîne complète de mesure permettent de valider l'ensemble de la mesure. D'autant plus que les scandales sanitaires et risques de pollution sont encore légion : pollution de l'eau de Flint aux États-Unis en 2016<sup>b</sup> (Barack Obama ayant dû agir devant l'ampleur de la catastrophe), affaire du lait contaminé en Chine en 2008<sup>c</sup>, toxicité des couches relevé par 60 millions de consommateurs en 2017, etc. La simple confiance ou non dans les autorités sanitaires pousse par exemple la Chine à faire fabriquer ses vaccins par Sanofi pour s'assurer de leur qualité.

Un exemple un peu plus parlant pour montrer les problèmes associés aux dosages et titrages est donné figure 2.1.[1, p 96]



**Figure 2.1** – Résultats du dosage du plomb dans de l'eau de rivière. La zone bleutée correspond à la valeur certifiée par une autorité de référence. À gauche, les résultats de 181 laboratoires privés munis de procédures de gestion de la qualité. À droite, les résultats fournis par 9 laboratoires de métrologie nationaux.

Parmi les différents résultats des laboratoires privés, 22 laboratoires donnent des résultats avec plus de 50 % d'erreur. Une proportion encore plus large donne un résultat qui ne contient pas l'intervalle certifié. À l'inverse, tous les laboratoires nationaux donnent un résultat qui recoupe l'intervalle attendu. De même, les incertitudes associées aux résultats sont très variables pour les laboratoires privés et bien plus faibles pour les laboratoires nationaux. Cela montre que seul des contrôles à l'aveugle rigoureux et périodiques avec des échantillons « inconnus » permet de vérifier la fiabilité des résultats donnés par la personne faisant les analyses.

b. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Crise\\_sanitaire\\_de\\_Flint](https://fr.wikipedia.org/wiki/Crise_sanitaire_de_Flint)

c. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Scandale\\_du\\_lait\\_frelat%27A9\\_en\\_2008](https://fr.wikipedia.org/wiki/Scandale_du_lait_frelat%27A9_en_2008)

### 2.2.1 Les dosages

Les dosages englobent toutes les manières de remonter à la quantité de matière ou dérivé. Ils sont physico-chimiques et peuvent donc aussi bien être faits par étalonnage que titrage ou tout autre méthode destructive (titrages, ...) ou non destructive (spectrophotométrie, conductimétrie, etc). Les titrages ne sont donc qu'une sous-catégorie des dosages.

En général, il faut limiter le plus possible les *effets de matrice* qui correspondent à toutes les interférences possibles sur la mesure lié à la nature complexe de l'échantillon analysé (espèces parasites qui peuvent altérer ou modifier la réponse donnée par la méthode de dosage). Pour cela, il est parfois nécessaire de procéder à des étapes de purification qui sont elles-même sources d'erreur. La chimie analytique vise très souvent à éliminer tous les effets de matrice pour rendre la mesure plus fiable, sélective et rapide. Les gains peuvent être considérables. Pour un même test sanguin, en une vingtaine d'années :

- Le volume nécessaire a été divisé par 35;
- Le temps d'analyse a été divisé par 15;
- Le nombre d'étapes nécessaire a été divisé par 58.

### 2.2.2 Les titrages

Les titrages font intervenir explicitement une réaction chimique. Cependant, il doit y avoir une propriété mesurable qui doit être quantifiable pour remonter à la grandeur recherchée. De plus, pour qu'un titrage soit exploitable, il faut que :

- La réaction soit cinétiquement rapide;
- La réaction soit quantitative (il est rare qu'elle soit totale et **cela n'a rien à voir avec le fait** que  $K \gg 1$  ou non);
- Le *point de fin de titrage* doit être facilement détectable;

Le type de réaction impliqué (acide-base, précipitation, oxydo-réduction, complexation, ...) est totalement découplé de la méthode de détection (spectrophotométrie, pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie, gravimétrie, etc).

De plus, un des enjeux principaux est que le point de fin de titrage (*end-point* en anglais) coïncide le plus possible avec l'équivalence. (voir la partie 2.1) La différence entre les deux est appelée erreur de titrage (*titration error* en anglais). Il faut veiller à minimiser cette erreur pour que le titrage soit valide. Il faut savoir que l'erreur de titrage est non nulle dans les cas suivants (c'est à dire quasiment tout le temps) :

- En dosage d'oxydo-réduction si le dosage n'est pas de stœchiométrie 1 :1 alors le point de pente maximale n'est PAS égal à l'équivalence;
- En dosage acide-base si la courbe n'est pas symétrique (autre que dosage d'un acide fort par une base forte) le point de pente maximale n'est PAS égal à l'équivalence;[2][3][4]
- Idem, la méthode de Gran est auto-cohérente;[5]
- En dosage par précipitation, le point anguleux n'est pas égal à l'équivalence;[6][2]

Pour la partie (très) calculatoire sur la démonstration de certains de ces résultats, je vous renvoie aux références correspondantes. Il ne faut pas pour autant s'alarmer : le fait qu'il y ait une erreur non nulle ne veut pas dire que celle-ci est importante devant les autres sources d'incertitudes.

## 2.3 Techniques

Le livre d'Anne-Sophie Bernard[7] est à mon avis le premier livre vers lequel vous devez vous tourner : il est concis mais relativement complet pour expliquer les différentes

méthodes utilisées aussi bien en chimie générale qu'en chimie organique.

De manière générale, lors des branchements, il est préférable de faire tourner l'électrode/la cellule plutôt que le câble pour visser l'un sur l'autre.

### Les électrodes de référence

[8, p65][9, p 210] L'électrode de référence est en général séparé du milieu de mesure par un fritté. Les deux électrodes les plus couramment utilisées sont l'électrode au calomel saturé et l'électrode d'argent.

- Ces deux types d'électrodes font intervenir des ions chlorures, il faut donc **absolument les protéger si vous utilisez des solutions avec des ions  $\text{Ag}^+$** .
- On ne fait **jamais** passer de courant dans une électrode de référence (sauf cas exceptionnels pour des opérations de maintenance). Donc attention à ne pas faire d'électrolyse impliquant directement une électrode de référence.
- Pour une électrode au calomel saturé, il faut ... **saturer l'électrode**. Il faut donc toujours commencer par vérifier si l'électrode est saturée. Sinon, il faut ajouter du KCl solide jusqu'à saturation. S'il n'y a plus assez de liquide, il faut veiller à compléter avec une solution saturée (sinon il faudra mettre beaucoup de solide et le trou n'étant pas grand, c'est fastidieux). Pour le remplissage, comme en général on en met partout, il faut mettre un papier en dessous pour récupérer plus facilement le solide. De même, il faut **remplir le capuchon de l'ECS avec une solution saturée de KCl** (en mettant de l'eau distillée, on désature l'électrode).
- Pour une électrode Ag/AgCl, il ne faut **PAS** saturer l'électrode. En effet, si la concentration en ions chlorure est trop élevée, il y a redissolution du précipité. Il faut donc remplir avec une solution non saturée (en général à  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- Il arrive fréquemment qu'il y ait une bulle d'air sous l'électrode (lorsque l'électrode n'a pas été stockée à la verticale), il faut alors tapoter sur l'électrode (avec son doigt et pas un objet dur !) pour la chasser.

### 2.3.1 La pH-métrie

[7, p 59] [10, p 18] [8, p 64, 68][9, p 213] Pour la pH-métrie, il faut avant tout savoir que c'est une méthode potentiométrique. La différence de potentiel étant liée à la concentration en espèce dans le milieu extérieur. La relation entre potentiel mesuré et concentration en ion est la forme :

$$U = a + b\text{pH} \quad (2.3)$$

- Il faut systématiquement calibrer l'électrode de verre car les valeurs de  $a$  et  $b$  sont très sensibles à l'état de surface de l'électrode. Pour cela, il faut étalonner le pH-mètre avec les solutions tampons correspondant à la gamme de pH étudiée. Comme il y a deux inconnues, il faut utiliser au minimum ... deux tampons pour étalonner la solution. En règle générale, il faut veiller à faire en sorte que le tampon utilisé corresponde à celui pour lequel l'appareil est prévu (par exemple un tampon NIST si l'appareil connaît les valeurs de ces tampons).
- Il faut également rentrer la température (troisième paramètre) car l'appareil de mesure connaît la valeur du pH des solutions tampon en fonction de la température et en tient compte pour l'étalonnage.
- Lors de l'étalonnage, il ne faut pas oublier de bien faire tremper électrode de verre et électrode de référence dans la solution tampon. De même, devant un jury, il est

nécessaire d'utiliser un support et de ne surtout pas tremper ses électrodes en les tenant à la main.

- Pour nettoyer l'électrode de verre, il faut la rincer à l'eau distillée puis l'essuyer au papier Joseph en tapotant et sans la frotter (pour éviter tout phénomène de triboélectricité qui viendrait perturber la mesure).
- Lors de la mesure, il faut veiller à rapprocher les points lors de l'équivalence pour que le titrage soit précis – sauf si vous utilisez la méthode de Gran.

### 2.3.2 La conductimétrie

[7, p 65] [11] [12, p 85] La conductimétrie est en fait une mesure d'impédance. La mesure se fait en courant alternatif pour éviter de polariser les électrodes, c'est à dire atteindre un état où le système se comporte comme un condensateur par accumulation d'ions chargés à proximité des électrodes. Comme c'est une mesure d'impédance, la fréquence joue un rôle important sur la valeur mesurée.[11] Attention, ce qui est immergé dans la solution est une cellule et pas une électrode. Pour rappel, c'est généralement la loi de Kohlrausch qui est utilisé :

$$G = k\sigma = k \sum_i c_i \lambda_i^\circ \quad (2.4)$$

où  $k$  est la constante de cellule et dépend de la géométrie de la cellule,  $c_i$  est la concentration et  $\lambda_i^\circ$

- Il ne faut jamais toucher les plaques car elles sont en platine platiné et en les touchant, on peut altérer leur état de surface.
- L'école « française » recommande de ne jamais agiter lors d'une mesure de conductimétrie car les lignes de convections pourraient être différentes et fausser la mesure. Comme vous passez l'agrégation franco-française, il faudra donc ne pas agiter lors de la prise de mesure.
- Attention à veiller à étalonner le conductimètre seulement si cela à une réelle utilité (utilisation de la valeur et pas détection d'une rupture de pente).
- De même, il se peut que lors d'une mesure en continu, l'appareil change de calibre automatiquement, comme cela s'accompagne d'un changement de fréquence de mesure, il peut y avoir une discontinuité des mesures lors du changement de calibre. (Il est possible de forcer la gamme utilisée pour éviter ce genre de problèmes)
- En général, il est préférable de corriger des effets de dilution pour avoir de belles portions de droites lors de l'analyse. (Si le volume initial est de 20 mL et le volume équivalent aussi, la dilution correspond à un facteur deux et est nettement visible). Pour cela, il faut se ramener au volume initial. Le facteur correctif à utiliser est  $\frac{V + V_0}{V_0}$  qui est plus grand que 1 (la dilution ayant tendance à diminuer la concentration). Du coup, cela implique de connaître le volume initial, ce qui n'est pas toujours le cas si vous avez dû rajouter de l'eau pour que la cellule soit immergée. Il faut alors savoir quel volume d'eau a été ajouté (avec une burette, une pipette, au trait de graduation en fonction de la précision raisonnable souhaitée).
- Lors de la prise de point, il est possible d'espacer régulièrement vos point et il faut veiller à faire en sorte d'avoir suffisamment de point pour chaque portion de droite.

## 2.4 Dosage de l'acide aspartique [8, p 239]

### 2.4.1 Montage où cette manipulation peut convenir

- MC 6 Acido-basicité de Brønsted et de Lewis.
- MC 22 Titrages.
- MC 23 Techniques électrochimiques d'analyse.
- MC 31 Conductivité des électrolytes; mobilité des ions.

## Références

- [1] Daniel C HARRIS. *Quantitative chemical analysis*. English. OCLC : 901203226. New York, N.Y : Freeman, 2010. ISBN : 978-1-4292-1815-3.
- [2] James N. BUTLER. "Calculating titration errors". In : *Journal of Chemical Education* 40.2 (1963), p. 66. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed040p66. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ed040p66> (visité le 08/11/2013).
- [3] Carlo MACCA et G. Giorgio BOMBI. "Symmetry properties of potentiometric titration curves". In : *Journal of Chemical Education* 60.12 (1983), p. 1026. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed060p1026. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ed060p1026> (visité le 08/11/2013).
- [4] Yves CORTIAL. "Courbe de dosage acidobasique et méthode des tangentes". In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 85.734 (1) (1991), p. 767-782. DOI : 2248. URL : [http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une\\_fiche.php?ID\\_fiche=2248](http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=2248).
- [5] Lowell M. SCHWARTZ. "Uncertainty of a titration equivalence point : A graphical method using spreadsheets to predict values and detect systematic errors". In : *Journal of Chemical Education* 69.11 (nov. 1992), p. 879. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed069p879. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ed069p879> (visité le 08/11/2013).
- [6] R. C. BOWERS, Laura. HSU et J. A. GOLDMAN. "An Interpretation of the End Point Error in the Potentiometric Titration of Bromide and Chloride Mixtures with Silver Nitrate". In : *Analytical Chemistry* 33.2 (1961), p. 190-194. ISSN : 0003-2700. DOI : 10.1021/ac60170a008. URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ac60170a008> (visité le 08/11/2013).
- [7] Anne-Sophie BERNARD et al. *Techniques expérimentales en chimie*. French. OCLC : 946586729. 2014. ISBN : 978-2-10-071230-4.
- [8] Danielle CACHAU-HERREILLAT et Marc LAFFITTE. *Des expériences de la famille acide-base*. French. Bruxelles : De Boeck, 2009. ISBN : 978-2-8041-1891-4.
- [9] Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques*. French. Paris : Dunod, 2004. ISBN : 978-2-10-048461-4.
- [10] Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique la chimie, une science expérimentale*. French. Bruxelles : De Boeck, 2012. ISBN : 978-2-8041-7154-4.
- [11] Thomas ZABULON. "Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie". In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 104.926 (2010), p. 777-795. URL : [http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une\\_fiche.php?ID\\_fiche=20750](http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=20750).



- [12] Danielle CACHAU-HERREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques*. French. OCLC : 801648396. Bruxelles : De Boeck, 2011. ISBN : 978-2-8041-6333-4.

## 2.4.2 Protocole

On utilise le protocole donné dans la référence [8, p 239]. Faire le traitement des courbes sous Regressi et ne pas oublier de noter le point de fin de titrage pour l'indicateur de fin de réaction.

## 2.4.3 Quelques questions

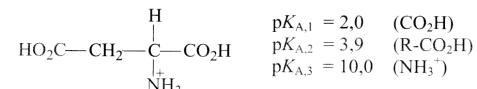
- Quelle est la formule de l'acide aspartique
- Comment marche un conductimètre ? Quelle est la fréquence de travail ?
- Pourquoi les plaques sont-elles noires et pas brillantes ?
- Quelle est la définition du pH ?
- Quelles sont les espèces acido-basiques en jeu ?
- À quoi sert l'électrode de référence ?
- Quelles sont les conductivité des espèces ? Est-ce que certaines conductivités sont notables pour certaines espèces ?
- Quelle est la différence entre un point de fin de titrage et le volume équivalent ?
- Qu'est-ce qu'une erreur de titrage ?
- Comment faut-il utiliser une électrode de verre ?

Dosage d'une solution d'acide aspartique (pH-métrie et conductimétrie)		3 F.10
<b>CAPES :</b> 3-14-(16)-26-28	<b>Durée :</b> Préparation 20 min Manipulation 10 min	<b>Bibliographie :</b> [M6]
<b>Prérequis</b>  Savoir : - fabriquer une solution étalon - effectuer et interpréter un dosage acido-basique.	<b>Objectifs</b>  - Comparer deux méthodes de dosage.	<b>Thème d'enseignement</b>  - Dosages - polyacides.
<b>Matériel</b>  <b>3 A + :</b>  bêcher de 250 mL, (ASP, NaOH) 2 fiolle jaugée de 100 mL, 1	<b>Réactifs</b>  NaOH <sub>(s)</sub> 1 g,  acide (±)-aspartique HO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> )CH(NH <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> H <sub>(s)</sub> , 0,2 g bleu de bromothymol à 0,1 % (alcool).	
<b>Principe</b> La mise en solution d'un acide α-aminé conduit à la formation d'un « zwitterion ». C'est le cas de l'acide aspartique, diacide aminé, qui peut être dosé par la soude suivant la réaction :		
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_3^+}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CO}_2^- \text{ (aq)} + 2 \text{HO}^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CO}_2^- \text{ (aq)} + 2 \text{H}_2\text{O} \text{ (l)}$		
<b>Mode opératoire</b> Dans ce protocole le dosage est effectué directement sur des masses pesées avec précision.		
<b>a) Préparation de 250 mL à environ 0,1 mol·L<sup>-1</sup> de soude et étalonnage</b> 		
Préparer et étalonner 250 mL d'une solution à environ 0,1 mol·L <sup>-1</sup> de soude d'après la fiche 3 B.1.		
<b>b) Préparation de l'échantillon d'acide aspartique à doser</b>		
Peser à la balance analytique environ exactement 0,135 g d'acide aspartique, et les dissoudre dans un bêcher de 250 mL avec 100 mL d'eau distillée.		
<b>c) Dosage de l'acide aspartique par colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie</b>		
Étalonner le pH-mètre, mettre la cellule de conductivité et les électrodes de pH-métrie dans la solution et doser l'échantillon préparé en b), en présence de bleu de bromothymol, avec la soude étalonnée placée dans la burette.		

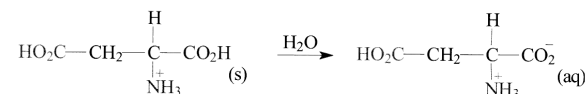
**Compléments théoriques**

**Réactions de dosage**

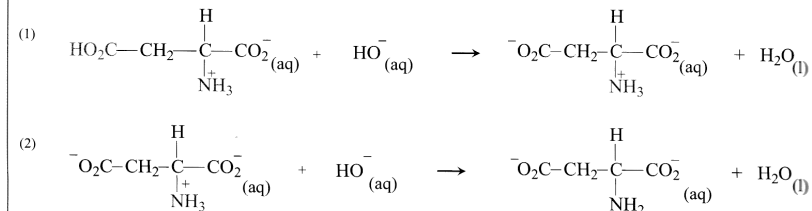
L'acide aspartique possède 3 groupements acido-basiques :



En solution aqueuse, une réaction acido-basique interne se produit et l'acide aspartique prend la forme d'un zwitterion, qui ne comporte plus que deux atomes d'hydrogène ionisables :



L'écart entre les deux derniers pK<sub>A</sub> de l'acide aspartique est suffisant pour que les acidités correspondantes soient dosées séparément. Au cours du dosage se produisent les deux réactions successives :



D'après la stœchiométrie de ces réactions, à la première équivalence, la quantité d'acide aspartique initialement présente est égale à la quantité d'ions hydroxyde ajoutée. À la seconde équivalence, la quantité d'acide aspartique initialement présente est égale à la moitié de la quantité d'ions hydroxyde ajoutée depuis le début du dosage.

Or, la 3<sup>e</sup> acidité de l'acide aspartique est faible (pK<sub>A,3</sub> = 10,0). Une étude théorique similaire à celle effectuée dans la fiche 3 F.6 pour l'acide borique montrerait qu'il n'y a pas de saut de pH pour l'équivalence correspondant à la réaction (2) et qu'elle n'est donc pas détectable par pH-métrie.

En revanche, par conductimétrie, il n'y a pas de raison pour que ce second point de fin de dosage ne puisse être détecté. Un suivi par conductimétrie est donc mieux adapté au dosage de l'acide aspartique : c'est ce que cette manipulation va mettre en évidence.

**Compléments pratiques**

L'acide aspartique est assez peu soluble dans l'eau (1 g dans 222,2 mL d'eau à 20 °C<sup>1</sup>) ; ce protocole propose donc d'effectuer le dosage sur des masses connues et non à partir d'aliquotes de solution.

<sup>1</sup> The Merck index [M47].

**Compléments culturels**

Les *acides α-aminés*, ou *α-aminoacides* sont des composés biologiques très importants puisqu'ils rentrent dans la composition des protéines. Leur molécule comporte un groupe amino -NH<sub>2</sub> et un groupe carboxylique -CO<sub>2</sub>H fixés sur le même atome de carbone : H<sub>2</sub>N-CH(R)-CO<sub>2</sub>H  
 En solution aqueuse, les acides aminés ont une structure dipolaire de zwitterion : <sup>+</sup>H<sub>3</sub>N-CH(R)-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>.  
 Le pH d'une solution aqueuse d'acide α-aminé est déterminé par la nature amphotère de ce zwitterion : on l'appelle « point isoélectrique », souvent noté pI.

Bien que l'on connaisse plus de 500 acides aminés naturels, les protéines de toutes les espèces, des bactéries aux êtres vivants, sont essentiellement constituées de seulement 20 aminoacides différents. Tous (sauf la glycine, où il n'y a pas de carbone *asymétrique*) sont de configuration S et optiquement actifs. Les êtres humains adultes peuvent en synthétiser la plupart, à l'exception de 8 d'entre eux, appelés acides aminés essentiels, qui doivent être fournis par l'alimentation [Leu, Thr, Lys, Trp, Phe, Val, Met et Ile] <sup>1</sup>.

**Mesures**

Masse d'acide aspartique utilisée  $m_{ASP} = (0,132 \pm 0,1) \text{ g}$

**Dosage**

1<sup>er</sup> volume équivalent par pH-métrie :  $V_{e1} = (9,7 \pm 0,1) \text{ mL}$   
 1<sup>er</sup> volume équivalent par conductimétrie :  $V_{e1} = (9,6 \pm 0,1) \text{ mL}$   
 2<sup>e</sup> volume équivalent par pH-métrie :  $V_{e2} = \text{pas visible}$   
 2<sup>e</sup> volume équivalent par conductimétrie :  $V_{e2} = (19,4 \pm 0,1) \text{ mL}$   
 Les dosages sont cohérents.

V / mL	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,5
pH	2,79	2,97	3,13	3,3	3,48	3,65	3,83	4	4,28	4,47
V <sub>moyen</sub> / mL		0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,35
ΔpH/ΔV		0,18	0,16	0,17	0,18	0,17	0,18	0,17	0,28	0,4
G / mS	28,25	26,4	27,41	30,05	33,93	38,8	43,6	49	54,1	56,8
V / mL	9,0	9,2	9,5	9,7	10,0	10,2	10,5	10,7	11,5	11,7
pH	4,72	4,87	5,22	6,36	8,02	8,58	8,95	9,11	9,5	9,5
V <sub>moyen</sub> / mL	8,85	9,1	9,35	9,6	9,85	10,1	10,4	10,6	11,4	11,6
ΔpH/ΔV	0,567	0,75	1,167	5,7	5,53	2,8	1,23	0,8	0,35	0,2
G / mS	59,4	59,8	61,8	62,8	64,9	67,3	69,4	71,3	78,3	78,5
V / mL	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5
pH	9,6	9,8	10,0	10,2	10,4	10,5	10,54	10,64	10,75	10,87
V <sub>moyen</sub> / mL	11,85	12,5	13,5	14,5	15,5	16,3	16,75	17,25	17,75	18,25
ΔpH/ΔV	0,2	0,23	0,21	0,17	0,19	0,18	0,18	0,2	0,22	0,24
G / mS	82,1	90,4	98,8	106	115	119	122,6	127,1	130,8	135,3
V / mL	19,0	19,5	20,0	20,5	21,0	21,5	22,0	23,0	24,0	25,0
pH	10,97	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,72	11,81	11,88
V <sub>moyen</sub> / mL	18,75	19,3	19,8	20,3	20,8	21,3	21,5	22,5	23,5	24,5
ΔpH/ΔV	0,2	0,22	0,28	0,22	0,22	0,18	0,16	0,12	0,09	0,07
G / mS	140,2	144	151	157	164	172	178,8	193,3	208,8	224,4

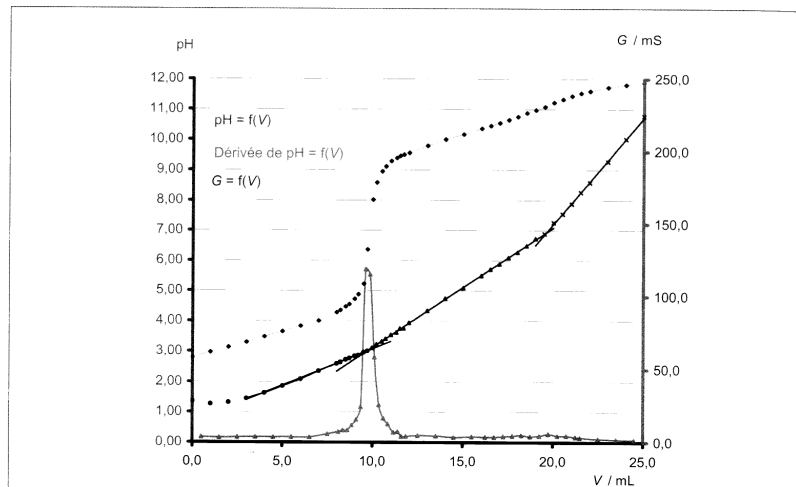


Fig. 3 F.10 : dosage de 0,134 g d'acide aspartique par une solution à 0,100 mol·L<sup>-1</sup> de NaOH.

**Calculs**

Titre de la soude :  $C_b = (0,100 \pm 0,001) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Masse molaire de l'acide aspartique  $M_{ASP} = 133,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse d'acide aspartique dans l'échantillon

$$m'_{ASP} = \frac{C_b V_{e2} 10^{-3} M_{ASP}}{2} \quad \Delta C_{ASP} = C_{ASP} \left[ \frac{\Delta C_b}{C_b} + \frac{\Delta V_{e2}}{V_{e2}} + \frac{\Delta m_{ASP}}{m_{ASP}} \right]$$

$m'_{ASP} = (0,129 \pm 0,002) \text{ g}$  soit 98 % de la quantité pesée.

**Remarques**

La figure 3 F.10 montre que le suivi par pH-métrie ne met bien en évidence que la réaction (1) (de la page 240) alors que le suivi par conductimétrie montre clairement deux points de fin de dosage.

Lorsqu'on met l'acide aspartique en solution dans l'eau, il est sous forme de zwitterion. Le pH de la solution (ou point isoélectrique, pI) est celui d'un composé amphotère. Le pH initial devrait donc être égal à  $pH_i = 1/2[pK_{A,1} + pK_{A,2}]$  soit ~ 3. La courbe de la figure 3 F.10 montre que, l'acide étant déjà très dissocié, le pH initial est nettement inférieur à la valeur calculée. Il n'est donc pas possible de déterminer les valeurs de  $pK_{A,2}$  et  $pK_{A,3}$  de l'acide aspartique à partir du graphe.

À partir de la solution d'acide aminé préparée selon b) du mode opératoire, que se passerait-il si l'on ajoutait une solution de chlorure d'hydrogène, de même concentration que celle de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée <sup>1</sup> ?

<sup>1</sup> À partir de la forme amphotère en solution, l'ajout d'une solution de chlorure d'hydrogène permet le dosage du zwitterion pour conduire à la forme : HO<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)-CO<sub>2</sub>H. On devrait retrouver un volume équivalent de l'ordre de 10 mL. En évaporant la solution obtenue lorsque l'on est à l'équivalence du dosage, on pourrait récupérer, s'il est stable, le chlorhydrate de l'acide aspartique. On appelle « chlorhydrate » un composé analogue à un hydrate, dans lequel une (ou plusieurs) molécule(s) HCl jouet(n) le même rôle que H<sub>2</sub>O dans un hydrate. Il existe, par exemple, un chlorhydrate de cystéine à une molécule d'eau, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S.HCl.H<sub>2</sub>O ou un chlorhydrate de lysine, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.HCl.

<sup>1</sup> Cf. Annexe 6 pour la représentation symbolique des α-aminoacides et Annexe 14 pour leur structure.

## 2.5 Suivi cinétique de la décomposition de l'érythrosine [1, p 131]

### 2.5.1 Montage où cette manipulation peut convenir

- MC Caractéristiques cinétiques de la réaction chimique
- MC Spectrophotométrie IR, UV-visible.
- MC Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL.
- (MC Couleur et luminescence.)

## Références

- [1] Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique la chimie, une science expérimentale*. French. Bruxelles : De Boeck, 2012. ISBN : 978-2-8041-7154-4.

### 2.5.2 Protocole

On utilise le protocole donné dans la référence [1, p 131].

### 2.5.3 Quelques questions

- Pourquoi l'érythrosine est colorée ?
- À quelle famille de colorant appartient l'érythrosine ?
- Pourquoi faut-il doser l'eau de javel ?
- De quelle type de réaction s'agit-il ?
- Quelles autres méthodes peut-on utiliser pour déterminer la cinétique de la réaction ?

Manipulation 7		Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B	
Mise en œuvre : Facile		🕒 1 h 30	
Niveau : ★★★★★		Coût : €€€€	
Fiche	Thèmes		Techniques mises en œuvre
5	cinétique chimique, détermination de l'ordre d'une réaction, dégénérescence de l'ordre, colorants alimentaires		titrage colorimétrique, spectroscopie UV-visible

### Objectif

- ◆ Déterminer la constante de vitesse et les ordres partiels de la réaction entre l'érythrosine B et les ions hypochlorite.

### Produits

Nom	Formule brute	Masse molaire	Sécurité
érythrosine B	$C_{20}H_{14}Na_2O_5$	879,86	⚠
solution d'hypochlorite de sodium à 10-15 % <sup>1</sup>	NaClO	74,44	☠ ☢
solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol.L <sup>-1</sup>	$Na_2S_2O_3$	-	-
solution d'iodure de potassium à 15 %	KI	-	-
solution d'acide éthanoïque à 3,0 mol.L <sup>-1</sup>	$C_2H_4O_2$	60,05	☠ ☢

### Matériel

- 3 fioles jaugées 100 mL
- 1 pipette graduée 2 mL
- 2 pipettes jaugées 5 mL
- 2 pipettes jaugées 10 mL
- 2 pipettes graduées 10 mL
- 5 béchers 25 mL
- 6 béchers 50 mL
- 1 burette graduée 25 mL
- 1 éprouvette graduée 10 mL
- cuves en plastique pour spectrophotomètre
- 1 barreau aimanté
- 1 agitateur magnétique
- support pour burette
- 1 chronomètre
- 1 spatule en fer

1 Exprimé en chlore actif, c'est-à-dire la masse de dichlore équivalente contenue dans 100 g de solution.

### Mode opératoire



#### a) Préparation de la solution d'érythrosine B

Introduire 15,0 mg (17 μmol) d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser la solution.<sup>2</sup> Diluer cette solution mère par un facteur 20 (5,0 mL de solution mère dans 95 mL d'eau distillée). Cette solution fille de concentration  $8,5 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> sera notée  $S_1$  par la suite. Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille  $S_1$  entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

#### b) Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale<sup>3,4</sup>

Prélever 2,0 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (dilution par un facteur 50). Prélever 10,0 mL de cette solution fille et les verser dans un bécher de 50 mL. Ajouter environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 15 % en masse<sup>5</sup> et 5,0 mL d'acide éthanoïque à 3,0 mol.L<sup>-1</sup>. Homogénéiser la solution puis procéder au dosage par une solution de thiosulfate de sodium à  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Déterminer la concentration de la solution commerciale d'hypochlorite.

#### c) Suivi cinétique

Dans des béchers de 50 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4
$V_{\text{hypochlorite}}$ (mL)	3,0	5,0	8,0	10,0
$V_{\text{eau distillée}}$ (mL)	17,0	15,0	12,0	10,0

Verser la solution 1 dans un bécher de 50 mL puis ajouter rapidement 10,0 mL de la solution d'érythrosine B et mesurer. Déclencher le chronomètre dès l'ajout de la première goutte d'érythrosine B et mesurer le plus rapidement possible l'absorbance de la solution puis suivre l'évolution de l'absorbance au cours du temps (pendant environ 4 minutes).<sup>6</sup> La mesure de l'absorbance se fait à longueur d'onde fixée, correspondant au maximum d'absorption de l'érythrosine B (*déterminée dans la partie a*). Faire de même pour les trois autres solutions.

2 Cette solution a un fort pouvoir colorant : mettre des gants et manipuler proprement.

3 Les solutions d'hypochlorite de sodium sont conservées dans des récipients opaques pour éviter leur photodissociation induite par les rayons UV.

4 Cachau-Herreilat D., *Des expériences de la famille Réd-Ox*, De Boeck Université, 2010 ; pp. 391-394.

5 La concentration de cette solution n'a pas besoin d'être précise. Les ions iodure doivent juste être en excès.

6 Avec certains logiciels d'acquisition, il est possible de mesurer automatiquement l'absorbance d'une solution à intervalles de temps réguliers (mode « suivi cinétique »).

*Remarque :* Cette réaction de décoloration par de l'hypochlorite de sodium peut également être réalisée en remplaçant l'érythrosine B par du bleu brillant FC (colorant alimentaire E133).<sup>7</sup>

### Résultats expérimentaux

Le spectre UV-visible de la solution S<sub>1</sub> d'érythrosine B représenté sur la figure 1 ci-dessous présente un maximum d'absorption à 530 nm et un épaulement vers 490 nm

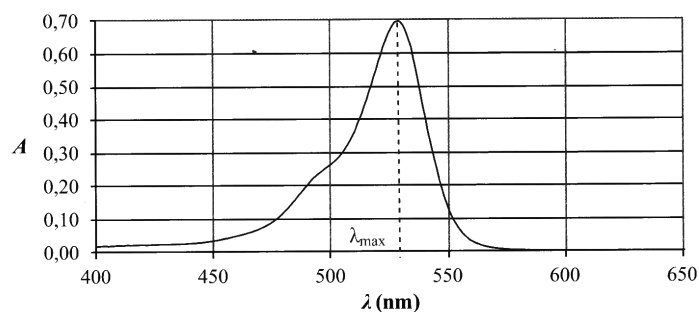


Figure 1 – Spectre UV-visible de l'érythrosine B dans l'eau

Lors du dosage de la solution d'hypochlorite, la décoloration a été observée pour un volume de thiosulfate de sodium de 15,8 mL.

Pour les solutions de 1 à 4 l'absorbance a été mesurée régulièrement toutes les 20 secondes. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

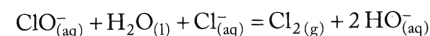
t <sub>1</sub> (s)	A <sub>1</sub>	t <sub>2</sub> (s)	A <sub>2</sub>	t <sub>3</sub> (s)	A <sub>3</sub>	t <sub>4</sub> (s)	A <sub>4</sub>
14	0,222	11,5	0,228	12	0,217	13,4	0,222
34	0,215	31,5	0,216	32	0,190	33,4	0,203
54	0,207	51,5	0,204	52	0,166	53,4	0,182
74	0,198	71,5	0,192	72	0,142	73,4	0,164
94	0,189	91,5	0,180	92	0,122	93,4	0,148
114	0,180	111,5	0,169	112	0,105	113,4	0,130
134	0,171	131,5	0,158	132	0,091	133,4	0,116
154	0,164	151,5	0,148	152	0,077	153,4	0,104
174	0,158	171,5	0,138	172	0,067	173,4	0,093

<sup>7</sup> Arce J., Betancourt R., Rivera Y., Pijem J. J. *Chem. Educ.* 1998, 75 ; pp. 1142–1143.

t <sub>1</sub> (s)	A <sub>1</sub>	t <sub>2</sub> (s)	A <sub>2</sub>	t <sub>3</sub> (s)	A <sub>3</sub>	t <sub>4</sub> (s)	A <sub>4</sub>
194	0,152	191,5	0,129	192	0,058	193,4	0,083
214	0,146	211,5	0,120	212	0,049	213,4	0,074
234	0,140	231,5	0,112	232	0,042	233,4	0,066
254	0,134	251,5	0,105	252	0,036	253,4	0,060
274	0,128	271,5	0,098	272	0,032	273,4	0,053
294	0,123	291,5	0,092	292	0,028	293,4	0,047
314	0,117	311,5	0,085	312	0,024	313,4	0,042
334	0,111	331,5	0,079	332	0,021	333,4	0,037
354	0,106	351,5	0,074	352	0,019	353,4	0,033
374	0,101	371,5	0,069	372	0,017	373,4	0,030
394	0,097	391,5	0,064	392	0,015	393,4	0,027

Tableau 1 – Évolution de l'absorbance des solutions de 1 à 4 au cours du temps<sup>8</sup>

*Remarque :* À partir d'un certain temps, on remarque que l'absorbance augmente et que les solutions deviennent légèrement jaunes. Cela est dû à la rétrodismutation partielle des ions hypochlorite partiellement dissous en solution.

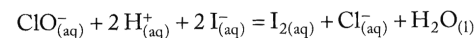


### Interprétation

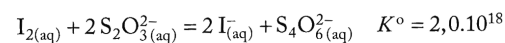
#### a) Titrage des ions hypochlorite

La solution d'hypochlorite de sodium est titrée selon la méthode de Bunsen consistant à faire réagir les ions hypochlorite ClO<sup>-</sup> sur des ions iodure I<sup>-</sup> en milieu acide puis en titrant le diiode ainsi formé.

En présence d'iode de potassium, les ions hypochlorite réagissent pour former du diiode et des ions chlorure selon :



Le titrage du diiode se fait ensuite par une solution de thiosulfate de sodium :



<sup>8</sup> Les valeurs des temps t<sub>i</sub> sont les valeurs corrigées (temps entre l'ajout de l'érythrosine B et la mesure de l'absorbance pris en compte).

À l'équivalence, il n'y a plus de diiode dans le bécher (disparition de la coloration jaune brun caractéristique<sup>9</sup>) et :

$$n_{S_2O_3^{2-}, \text{consommé}} = 2 n_{I_2, \text{formé}}$$

Or, la réaction d'oxydoréduction entre les ions hypochlorite et les ions iodure est quantitative. On a alors :

$$n_{S_2O_3^{2-}, \text{consommé}} = 2 n_{I_2, \text{formé}} = 2 n_{ClO^-}$$

Soit, en notant  $V_{eq}$  le volume équivalent et  $V_0$  le volume initial,

$$c_{S_2O_3^{2-}} V_{eq} = 2 c_{ClO^-} V_0$$

Ainsi en tenant compte du facteur de dilution initial, la concentration en ions hypochlorite dans la solution de départ,  $c_{ClO^-, \text{com}}$  vaut :

$$c_{ClO^-, \text{com}} = 50 \frac{c_{S_2O_3^{2-}} V_{eq}}{2 V_0}$$

**Application numérique**

$$c_{ClO^-} = 1,98 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration de la solution commerciale en hypochlorite de sodium est de  $1,98 \text{ mol.L}^{-1}$  ce qui correspond bien à l'intervalle de concentration indiqué sur le flacon (10-15 % correspond à environ 1,4 - 2,1  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

**b) Suivi cinétique**

Lors de l'ajout de la solution d'hypochlorite de sodium à la solution d'érythrosine B, il se produit une réaction d'addition nucléophile 1,6 de l'hypochlorite sur l'érythrosine B pour former l'énolate correspondant (voir Figure 2 ci-dessous).

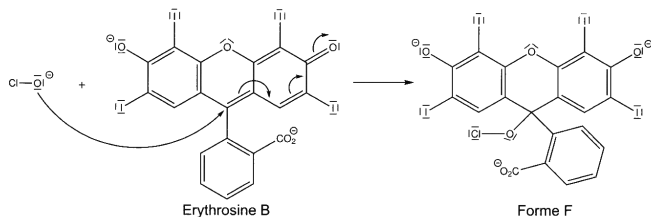


Figure 2 – Réaction des ions hypochlorite sur l'érythrosine B

<sup>9</sup> On peut utiliser de l'empois d'amidon ou du thiodène pour mieux visualiser l'équivalence.

L'érythrosine B absorbe dans le domaine du visible (colorant de couleur rose) ; la bande d'absorption centrée à 528 nm correspond à une transition électronique  $\pi-\pi^*$ . Or, l'addition nucléophile de l'hypochlorite entraîne la rupture d'une partie de la conjugaison dans le système  $\pi$  de l'érythrosine B. Ceci se traduit par l'augmentation de l'écart énergétique entre les orbitales HO et BV (voir Figure 3 ci-dessous), qui est à l'origine du déplacement de la longueur d'onde d'absorption de la forme F vers l'UV. Expérimentalement, cela correspond à la décoloration progressive de la solution d'érythrosine B.

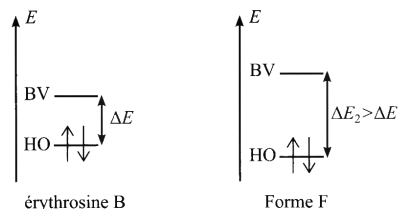


Figure 3 – Écarts énergétiques entre les orbitales HO et BV de l'érythrosine B

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration en érythrosine B et s'exprime de la manière suivante<sup>10</sup> :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c_{\text{érythrosine}}$$

Connaissant la concentration de la solution fille  $S_1$ , on peut alors déterminer le coefficient d'absorption molaire de l'érythrosine B, noté  $\epsilon$  :

$$\epsilon = 8,2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Cette grande valeur du coefficient d'absorption molaire est en accord avec une transition électronique  $\pi-\pi^*$  conjuguée.

En supposant que la réaction de décoloration de l'érythrosine B admet un ordre, la loi de vitesse s'exprime a priori selon la relation suivante :

$$v = k (c_{\text{érythrosine}})^\alpha (c_{ClO^-})^\beta$$

avec  $v$ , la vitesse de réaction  
 $\alpha$  (resp.  $\beta$ ), l'ordre partiel par rapport à l'érythrosine (resp. hypochlorite)

<sup>10</sup> On considère que l'érythrosine B est la seule espèce qui absorbe en solution à cette longueur d'onde.

De plus, dans les solutions de 1 à 4, la concentration en ions hypochlorite est très supérieure à celle de l'érythrosine B. On considère alors que la concentration en ions hypochlorite  $c_{\text{ClO}^-}$  reste globalement constante au cours de l'étude cinétique : il s'agit de la méthode de dégénérescence de l'ordre (ou méthode d'Ostwald).

La loi de vitesse se réécrit :

$$v = k_{\text{app}} (c_{\text{érythrosine}})^\alpha$$

avec  $k_{\text{app}} = k (c_{\text{ClO}^-})^\beta$  la constante de vitesse apparente

Afin de déterminer l'ordre partiel  $\alpha$ , il faut faire une hypothèse sur cet ordre et la vérifier expérimentalement. Dans le tableau 2 ci-dessous sont rassemblés les cas où

$\alpha = 0, 1$  ou  $2$ , avec  $k'_{\text{app}} = (\epsilon l)^{1-\alpha} \times k_{\text{app}}$ .

ordre partiel $\alpha$	relation
0	$A = A_0 - k'_{\text{app}} \cdot t$
1	$\ln(A) = -k'_{\text{app}} \cdot t + \ln(A_0)$
2	$\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = k'_{\text{app}} \cdot t$

Tableau 2 – Évolution de l'absorbance en fonction de l'ordre partiel

**Démonstration**

La vitesse volumique de réaction, pour un réacteur fermé parfaitement agité, se définit comme :

$$v = - \frac{dc_{\text{érythrosine}}}{dt}$$

En utilisant l'expression issue de la dégénérescence de l'ordre, on en déduit que :

$$\frac{dc_{\text{érythrosine}}}{(c_{\text{érythrosine}})^\alpha} = k_{\text{app}} dt$$

Or, d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c_{\text{érythrosine}}$$

D'où,

$$\frac{dA}{A^\alpha} = k'_{\text{app}} dt$$

avec  $k'_{\text{app}} = (\epsilon l)^{1-\alpha} \cdot k_{\text{app}}$

En intégrant l'équation, on retrouve les résultats du tableau 2 p. 137.

En traçant  $\ln(A)$  en fonction de  $t$ , on s'aperçoit que  $\ln(A)$  est une fonction affine du temps (voir Figure 4 ci-dessous).<sup>11</sup>

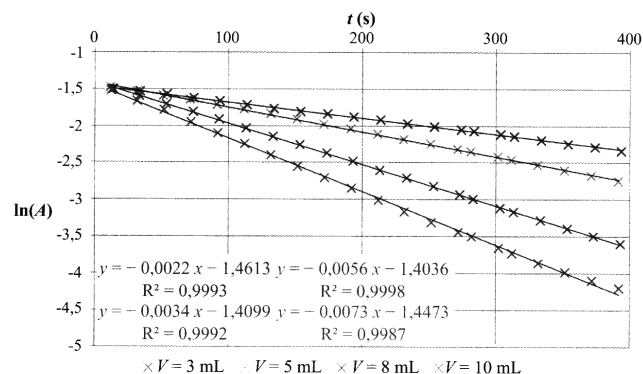


Figure 4 – Évolution du logarithme népérien de l'absorbance en fonction du temps

On en conclut donc que l'ordre partiel  $\alpha$  par rapport à l'érythrosine B est égal à 1. De plus, à partir des équations des droites de régression linéaire, on peut en déduire les valeurs de  $k_{\text{app}} = k'_{\text{app}}$  (coefficients directeurs des droites de régression).

Solution	1	2	3	4
$c_{\text{ClO}^-}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,0792	0,132	0,211	0,264
$k_{\text{app}}$ (s <sup>-1</sup> )	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$5,61 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3 – Valeur de  $k_{\text{app}}$  pour les solutions de 1 à 4

<sup>11</sup> En traçant  $A = f(t)$  et  $A = f(1/t)$ , l'évolution n'est pas linéaire. On vérifie donc que l'ordre partiel  $\alpha$  n'est pas égal à 0 ou 2.

En traçant  $k_{app} = f(c_{ClO^-})$  (voir Figure 5 ci-dessous) on remarque que  $k_{app}$  évolue linéairement avec la concentration en ions hypochlorite  $ClO^-$ .

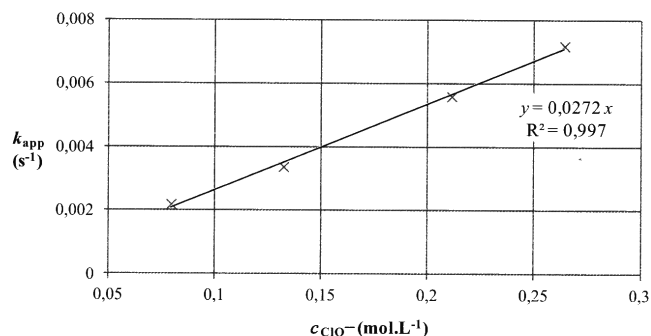


Figure 5 – Évolution de la constante cinétique apparente avec la concentration en  $ClO^-$

Par conséquent, on en conclut que l'ordre partiel  $\beta$  par rapport aux ions hypochlorite est égal à 1. De plus, le coefficient directeur de la droite de régression linéaire permet d'accéder à la constante de vitesse  $k$  de la réaction.

$$k = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Finalement l'ordre global de la réaction ( $\alpha + \beta$ ) est égal à 2, ce qui correspond bien à un mécanisme réactionnel bimoléculaire décrit dans la figure 2 p. 135.

### Compléments culturels

L'érythrosine B est un colorant (E127) utilisé dans l'agroalimentaire et dans le domaine pharmaceutique.<sup>12</sup> C'est un colorant de la famille des azoïques qui peut être synthétisé par iodation de la fluoroscéine.

Il existe un grand nombre de colorants ; en voici quelques familles :

- ◆ les colorants azoïques présentant une double liaison N=N comme le rouge cochenille (E120) ou l'azorubine (E122) ;
- ◆ les caroténoïdes comme le  $\beta$ -carotène ou la zéaxanthine ;

<sup>12</sup> L'érythrosine B est un composé apparenté à l'éosine : tous les atomes de brome ont été remplacés par des atomes d'iode.

- ◆ les anthocyanes ;
- ◆ les anthraquinones comme le bleu d'indanthrène (PB60) ou le jaune anthraquinonique (PY108).

### Bibliographie

Henary M. M., Russell A. A. *J. Chem. Educ.* 2007, 84 (3) ; p. 480.

Burrows A., Holman J., Parsons A., Pilling G., Price G. *Chimie*<sup>3</sup>, De Boeck, 2011 ; Chapitre 8 ; pp. 339–398.