

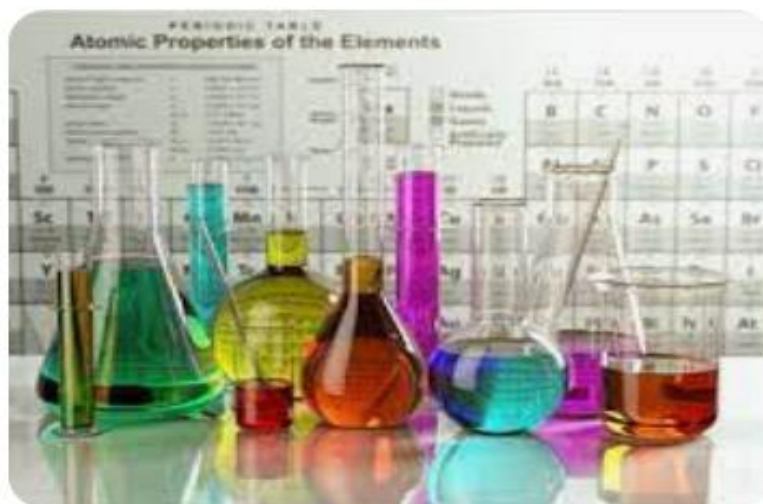
**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**



**Polycopié de cours
de Chimie Analytique**

Préparé par Dr. BRAHMI-INGRACHEN Daouia



Année Universitaire : 2022/2023

Préface

Le présent cours s'adresse aux étudiants de troisième année licence en chimie fondamentale, de deuxième année pharmaceutique et sciences technologiques. Il couvre en cinq chapitres les bases de la Chimie en Solution. Il s'inscrit dans le domaine de la « Chimie Analytique », discipline se situant à la base de tout domaine faisant intervenir des analyses qualitatives et/ou quantitatives. Par ailleurs, il constitue un approfondissement des connaissances acquises en chimie analytique au cours de la deuxième année licence en chimie fondamentale.

L'objectif de cet enseignement est de maîtriser la chimie en solution. Ainsi l'étudiant sera en mesure de faire tous les calculs et les interprétations nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes en solution.

Le présent travail est structuré en cinq chapitres :

Chapitre I : Paramètres statistiques de base ;

Chapitre II : Réactions Acido-Basiques ;

Chapitre III : Réactions de complexation ;

Chapitre IV : Réactions d'oxydo-réduction ;

Chapitre V : Gravimétrie.

Une liste de références est proposée à la fin de l'ouvrage pour les lecteurs qui désirent approfondir leurs connaissances des différents aspects de la chimie des solutions.

Sommaire

Chapitre 1 : Paramètres statistiques de base

I. Introduction	1
II. Paramètres statistiques de base.....	1
II.1 Valeur centrale, justesse et fidélité d'un ensemble de mesures.....	1
II.2 Valeur vraie, erreur absolue et erreur relative.....	1
III. Types d'erreurs dans les données expérimentales.....	2
III.1 Erreurs systématiques	2
III.1.1. les sources d'erreurs systématiques	2
III.1.2. L'effet des erreurs systématiques sur les résultats analytiques	3
III.2. Les erreurs aléatoires dans les analyses	4
III.2.1. Traitement statistique des erreurs aléatoires.....	4
III.2.1.1. L'échantillon et la population.....	4
III.2.1.2. Définition des termes utilisés en statistique.....	4
IV Intervalle de confiance de la moyenne.....	7
V. Comparaison des résultats - Tests paramétriques.....	8
V.1. Comparaison de deux variances, loi de Fisher-Snedecor.....	9
V.2. Comparaison de deux valeurs centrales \bar{X}_1 et \bar{X}_2	10
V.3. Test de rejet- Quotient Q ou test de Dixon.....	11
VI. Courbes d'étalonnage	12

Chapitre 2 : Réactions acido-basiques

Partie 1 : Aspect qualitatif

I. Définitions et rappels	16
II. Réactions acido-basiques.....	17
III. Produit ionique (produit d'autoprotolyse) d'un solvant.....	18
III.1. Cas de l'eau.....	18
III.2. Cas d'un solvant amphiprotique SH.....	18
IV. Force d'un acide, d'une base.....	19
IV.1. Equilibre de dissociation d'un acide faible.....	19
IV.2. Equilibre de dissociation d'une base faible.....	19

IV.3 Relation entre K_a et K_b	19
IV.4 Nivellement des acides forts et des bases fortes par le solvant.....	20
IV.5 Force relative de deux couples.....	20
IV.6. Loi de dilution d'OSTWALD.....	21
V. Domaines et diagrammes de prédominance et courbes de distribution.....	22
V.2 Courbes de distribution.....	23

Partie 2 : Aspect quantitatif

VI. pH des solutions d'acides et de bases	30
VI.1 Définitions	30
VI.2 Formule générale de calcul du pH	31
VI.2.1. En solution non aqueuse (solvant non aqueux SH).....	31
VI.2.2. Règles de simplification pour le calcul du pH en solution aqueuse (solvant H_2O).....	32
VI.2.2.1. Première simplification (règle N°1).....	32
VI.2.2.2. Deuxième simplification (règle N° 2).....	32
VI.2.2.3 Validité des approximations en fonction de la précision désirée.....	33
VI.2.3 pH d'une solution acide	33
VI.2.3.1. Solution d'acide fort.....	33
VI.2.3.2. Solution d'acide faible de concentration molaire C_a	34
VI.2.4. pH d'une solution basique.....	36
VI.2.4.1. Solution d'une base forte.....	36
VI.2.4.2. Solution d'une base faible de concentration C_b	37
VII. pH de mélanges d'acides ou de bases.....	37
VII.1. Mélanges d'acides (ou polyacides).....	37
VII.1.1. Mélanges d'acides forts : ($pK_a < 0$).....	37
VII.1.2. Acide fort et acide de force moyenne.....	38
VII.1.3. Acide fort + acide faible.....	38
VII.1.4. Mélange d'acides faibles	39
VII.2. Mélanges de bases	39
VII.2.1. Mélange de bases fortes	39
VII.2.2. Mélange de base forte B_1 (C_{B1}) et base de force moyenne B_2 (C_{B2}).....	39
VII.2.3. Mélange de base forte B_1 et base faible B_2	40

VIII. Solutions de sels.....	40
VIII.1. Sel d'acide fort et de base forte.....	40
VIII.2. Sel d'acide faible et de base forte.....	40
VIII.3. Sel d'acide fort et de base faible.....	40
VIII.4 Sel d'acide faible et de base faible.....	41
IX. Solutions tampons- Solution d'acide faible et de sa base conjuguée.....	42
IX.1 Définitions	42
IX.2. Propriétés des solutions tampons.....	42
IX. 3. Concentration (C_1) d'un tampon	42
IX.4. Calcul du pH d'une solution tampon	43
IX.5 Pouvoir tampon.....	44
X. Les indicateurs colorés.....	45
XI. Dosage acido-basique.....	47

Chapitre 3 : Réactions de complexation

I. Les complexes.....	54
I.1 Définitions.....	54
I.2 Charge d'un complexe.....	54
I.3 Les ligands.....	54
I.4. L'indice de coordination.....	55
II. Nomenclature des complexes.....	55
II.1 Les règles de nomenclature.....	55
III. Formation de complexes en solution.....	56
III.1 constantes caractéristiques.....	56
III.2. Diagramme de prédominance	58
III.3. Echelle de stabilité	61
III.4. Expression des concentrations en ligand L et en accepteur M.....	62
III.4.1 Formules générales.....	62
III.4.2. Approximations.....	63
III.4.2.1 Le donneur (complexe) est seul dans la solution ($C_A=0$).....	63
III.4.2.2. Le donneur et l'accepteur sont présents.....	63
III.4.2.3. Le donneur [ML] et l'accepteur M sont présents en quantités équivalentes	64

IV. Influence de l'environnement sur l'ionisation des complexes.....	65
IV.1. Influence de l'excès de réactif	65
IV.2. Influence de la dilution (ou de la concentration).....	65
IV.3. Influence du pH.	66
V. Mélanges de complexes	67
V.1. Deux ligands L_1 et L_2 réagissent sur le même métal M.....	67
V.2. Deux métaux M_1 et M_2 réagissent sur le même ligand (L).....	68
V.3. Mélange de plusieurs donneurs (complexes) correspondant au même ligand.....	68
VI. Titrage complexométrique.....	69
VI.1. Titrage de M à concentration C_0 par L(en négligeant les variations de volume).....	70
VI.2 formules exprimant pM ou pL au cours du titrage	70

Chapitre 4 : Réactions d'Oxydo-Réduction

I. Introduction.....	73
II. Définitions.....	73
II.1. Réactions d'oxydo-réduction. Couple redox.....	73
II.2. Potentiel d'équilibre (E). Equation de Nernst.....	75
II.3. Potentiel normal (E°) d'un système redox	76
II.4. Échelle des potentiels standards.....	76
II.5. Relation entre équilibres redox et équilibres acide-base.....	77
II.6. Réactions d'oxydo-réduction à une électrode.....	77
II.7. Echelle des potentiels normaux des couples redox.....	78
III. Potentiels au cours des réactions.....	78
III.1. Expression de K en fonction des potentiels normaux.....	79
IV. Influence de l'environnement sur le potentiel redox.....	80
V. Domaines de prédominance.....	83
V.1. Définitions	83
V.2. Application aux prévisions des réactions.....	83
VI. Titrage d'oxydoréduction.....	84
VI.1. Indicateurs colorés d'oxydoréduction	85

VI.1.1. Les indicateurs rédox généraux.....	85
VI.1.2. Les indicateurs spécifiques	85
VI.2. Dosage d'oxydo-réduction par potentiométrie.....	86

Chapitre 5 : Gravimétrie

I. Définition.....	93
II. Méthodes par volatilisation.....	93
III. Méthodes par précipitation.....	96
IV. Le facteur gravimétrique.....	97
IV.1. Points Clés.....	98

Références

Chapitre 1 : Paramètres statistiques de base.

I. Introduction

Il est impossible d'effectuer une analyse chimique qui soit totalement exempte d'erreurs ou d'incertitudes. Tout ce qu'on peut espérer est de minimiser ces erreurs et d'estimer leur grandeur d'une manière acceptable.

La nature des erreurs expérimentales ainsi que leurs conséquences sur les résultats des analyses font l'objet de ce chapitre.

II. Paramètres statistiques de base

II.1. Valeur centrale, justesse et fidélité d'un ensemble de mesures

Quand on répète une mesure faite sur un même échantillon, on obtient des valeurs légèrement différentes. Dans ce cas on estime que pour calculer le résultat final il est préférable de se baser sur :

- La moyenne arithmétique de ces n mesures, désignée par la valeur centrale \bar{X} ou moyenne.

$$\text{➤ } \bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} \quad (1.1)$$

- la médiane (rarement utilisée): après avoir classé les valeurs expérimentales par ordre croissant, on extrait celle qui est située au milieu de la série, sauf si le nombre de valeurs est pair auquel cas on prend la moyenne des deux valeurs situées au centre. La médiane a l'avantage de ne donner aucun poids particulier à une valeur aberrante.

Exemple : Si les valeurs de mesure d'une grandeur sont :

12,01- 12,03- 12,05- 12,68, la moyenne arithmétique est 12,19 et la médiane 12,04.

La médiane est une valeur meilleure que la moyenne arithmétique, car elle ne tient pas compte de la valeur 12,68 qui apparaît anormale (dispersion de 0,67).

II.2. Valeur vraie, erreur absolue et erreur relative

On considère que chaque mesure X_i représente la somme de la valeur vraie X_0 et d'une erreur expérimentale absolue E_a (ΔX). L'erreur absolue E_a sur la mesure i est donc exprimée par :

$$E_a = X_i - X_0 \quad (1.2)$$

L'exactitude (justesse, erreur absolue) d'un résultat est défini par E_a , plus E_a (ΔX) est faible et plus il y a de l'exactitude sur le résultat. L'**Exactitude** reflète, à quel point la valeur mesurée est en accord avec la vraie valeur ou la valeur acceptée. En d'autres termes, à quel point la valeur est correcte ? Très souvent, la valeur vraie ou acceptée d'une grandeur physique n'est pas connue, ce qui fait qu'il est parfois impossible de déterminer l'exactitude d'une mesure.

L'erreur relative (E_r) sur une mesure (ou sur la valeur centrale) correspond au quotient de la valeur absolue de l'écart correspondant $|E_a|$, par la valeur vraie, E_r peut s'exprimer en % ou en unité de la mesure.

$$E_r = \frac{X - X_0}{X_0} \quad (1.3)$$

Si on ne connaît pas X_0 , ce qui est en général le cas en analyse chimique, on calcule **l'erreur expérimentale** de la mesure i , soit E_i (ou ΔX_i), en remplaçant dans 2, X_0 par la moyenne \bar{X} :

$$E_i = X_i - \bar{X} \quad (1.4)$$

E_i représente l'écart algébrique entre la moyenne et la $i^{\text{ème}}$ mesure. L'erreur expérimentale moyenne \bar{d} , ou moyenne des écarts, calculée sur les n mesures, permet d'apprécier **la fidélité**.

$$\bar{d} = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{n} \quad (1.5)$$

III. Types d'erreurs dans les données expérimentales

On peut distinguer deux types principaux d'erreurs :

- Les erreurs aléatoires (ou indéterminées)
- Les erreurs systématiques (ou déterminées)

III.1. Erreurs systématiques

Les erreurs systématiques ont une valeur définie, on peut leur attribuer une origine et elles sont du même ordre de grandeur et de même signe pour une série de mesures effectuées de la même manière.

III.1.1. les sources d'erreurs systématiques

Il y a trois types d'erreurs systématiques

✓ **Erreurs Instrumentales** : tous les dispositifs de mesures sont à l'origine d'erreurs systématiques. Ainsi les pipettes, les burettes et les fioles jaugées peuvent contenir ou délivrer des volumes légèrement différents de ce qu'indiquent leurs graduations.

✓ **Erreurs dues à la méthode** : le comportement chimique ou physique non idéal des réactifs et des réactions sur lequel repose une analyse peut être à l'origine d'erreurs systématiques dues à la méthode. Ces causes de non idéalité comprennent la lenteur de certaines réactions, le fait que d'autres ne soient pas complètes, l'instabilité de certaines espèces et l'existence éventuelle de réactions secondaires qui interfèrent avec la mesure.

Exemple : une erreur courante dans les méthodes volumétriques résulte d'un petit excès de réactif nécessaire pour qu'un indicateur subisse le changement de couleur qui signale que la réaction est complète. L'exactitude de ce type d'analyse est donc limitée par le phénomène même qui rend le titrage possible.

✓ **Erreurs personnelles** : beaucoup de mesures nécessitent des jugements personnels, comme l'estimation de la position d'une aiguille entre deux graduations, de la couleur d'une solution au point de fin de titrage Des jugements de ce type sont souvent l'objet d'erreurs systématiques individuelles.

Remarque : Parmi les trois types d'erreurs systématiques rencontrées dans une analyse chimique, les erreurs dues à la méthode sont habituellement les plus difficiles à détecter et à corriger.

III.1.2. L'effet des erreurs systématiques sur les résultats analytiques

Les erreurs systématiques peuvent être constantes ou proportionnelles.

- **Erreurs constantes** : sont d'autant plus gênantes que la grandeur mesurée est petite.

Exemple : Supposez qu'on perde 0,5mg de précipité lorsqu'on le traite avec 200 mL de liquide de lavage.

Si le précipité pèse 500mg, l'erreur relative due à la solubilité est égale à :

$$E_r = \frac{-0,5}{500} \times 100 = -0,1$$

Si l'on perd la même quantité à partir de 50mg de précipité dont : $E_r = 1\%$.

- **Erreurs proportionnelles** : la cause fréquente d'erreurs proportionnelle est la présence de contaminants interférant dans l'échantillon.

Exemple : une méthode largement utilisée pour le dosage du cuivre est basée sur la réaction de l'ion cuivre(II) avec l'iodure de potassium (KI) pour donner du diiode (I₂). On mesure ensuite la quantité de diiode qui est proportionnelle à la quantité de cuivre dans l'échantillon. Si l'ion fer (III) est présent, il peut aussi réagir avec l'iodure de potassium pour libérer du diiode.

Remarque : les erreurs constantes sont indépendantes de la taille de l'échantillon, les erreurs proportionnelles diminuent ou augmentent selon la taille de l'échantillon.

III.2. Les erreurs aléatoires dans les analyses

Les erreurs aléatoires, ou indéterminées, apparaissent lorsqu'un système de mesure est poussé à son maximum de sensibilité, ce type d'erreur est causé par les nombreux paramètres incontrôlables qui font inévitablement partie de toute mesure physique ou chimique. Seul ce type d'erreurs qui est pris en considération par l'étude statistique.

III.2.1. Traitement statistique

Les erreurs aléatoires, qui affectent les résultats d'une analyse peuvent être évaluées par des méthodes statistiques.

III.2.1.1. L'échantillon et la population

En statistique, on appelle échantillon de données un nombre fini d'observations expérimentales. Les statisticiens appellent le nombre de données infini théorique une population ou un univers de données. Les lois statistiques ont été établies pour une population de données ; elles doivent souvent être sérieusement modifiées quand on les applique à un petit échantillon parce qu'un petit nombre de données ne peut plus être représentatif de la population.

III.2.1.2. Définition des termes utilisés en statistique

✓ *Moyenne de la population μ et Moyenne de l'échantillon \bar{X}*

(Lorsque $N \rightarrow \infty$), la moyenne de la population est calculée selon l'équation (1.6)

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (1.6)$$

(Lorsque N est fini), la moyenne de l'échantillon

$$\bar{X} = \frac{\sum_1^N X_i}{N} \quad (1.7)$$

✓ **Ecart-type** : l'écart type est une mesure de dispersion la plus couramment utilisée en statistique lorsqu'on emploie la moyenne pour calculer une tendance centrale. Il mesure donc la dispersion autour de la moyenne.

✓ **Ecart type de la population** :

(Théorique) $N \rightarrow \infty$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^N (X_i - \mu)^2}{N}} \quad (1.8)$$

✓ **Ecart type de l'échantillon** :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (1.9)$$

Propriétés de l'écart-type :

- On n'utilise l'écart-type que pour mesurer la dispersion autour de la moyenne d'un ensemble de données, l'écart-type est parfois appelée **fluctuation**. Notez que, plus la valeur de l'écart type est grande plus les données sont dispersées autour de la moyenne.
- L'écart-type n'est jamais négatif.
- L'écart-type est sensible aux valeurs aberrantes.
- L'écart-type est nul si toutes les valeurs d'un ensemble de données sont les mêmes (parce que chaque valeur est égale à la moyenne).
- Dans le cas des données ayant approximativement la même moyenne, plus la dispersion est grande, plus l'écart-type est grand.

On peut utiliser l'écart-type parallèlement à la moyenne pour calculer des intervalles de données.

Environ 68% des données se situent à l'intérieur de l'intervalle :

$$\bar{X} - S < X < \bar{X} + S$$

$$95\% \text{ des données dans l'intervalle: } \bar{X} - 2S < X < \bar{X} + 2S$$

$$99\% \text{ des données dans l'intervalle: } \bar{X} - 3S < X < \bar{X} + 3S$$

La question la plus simple et la plus fréquemment posée est : “Quelle est la valeur typique représentant le mieux les mesures expérimentales, et à quel point est-elle fiable ?

Considérez un ensemble de $N (=9)$ mesures d’une certaine propriété (ex., une masse) placées en ordre croissant (c.-à-d., $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8$ et x_9). Plusieurs méthodes utiles et simples permettant de déterminer la valeur la plus probable et son intervalle de confiance et de comparer des résultats de ce type sont disponibles.

Cependant, lorsque le nombre de mesures N disponibles est restreint, l’utilisation de la **médiane** plutôt que de la **moyenne** est souvent plus appropriée. En plus de l’**écart-type**, l’**étendue** est aussi utilisée pour décrire la dispersion dans un ensemble de mesures ou d’observations. L’**étendue** est tout simplement la différence entre la plus grande et la plus petite des valeurs ou observations d’un ensemble de données.

L’**étendue** = $X_{\max} - X_{\min}$, ou X_{\max} et X_{\min} sont, respectivement, la plus grande et la plus petite observation d’un ensemble de données.

La **médiane** est définie comme la valeur partageant en deux l’ensemble ordonné de N observations, c.à.d c’est le point central dans un jeu ordonné de données. **Si N est impair**, alors $\frac{(N-1)}{2}$ mesures sont plus petites que la **médiane**, et la valeur immédiatement supérieure est appelée la médiane (c.-à-d., la **médiane** est le point central de cet ensemble de données). Dans l’illustration ci-dessus, la 5^{ème} mesure (c.-à-d., x_5) serait la **médiane**.

Si N est pair, la **médiane** sera la moyenne des deux points centraux.

Exemple : Pour $N = 6$ et $x = 2, 3, 3, 5, 6, 7$;

La **médiane** = $(3+5)/2 = 4$;

La **moyenne** = $(2 + 3 + 3 + 5 + 6 + 7)/6 = 4.33$; et l’**étendue** = $(7 - 2) = 5$.

Remarque : La **médiane** peut ainsi servir à vérifier la moyenne calculée. Dans les échantillons où les erreurs sont distribuées uniformément autour de la moyenne, la **moyenne** et la **médiane** auront la même valeur.

La variance (S^2) :

$$S^2 = \frac{\sum_1^N (X_i - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (1.10)$$

Notez que l'écart-type a les mêmes unités que les données. Alors que la variance a les unités des données élevées au carré.

Écart-type relatif (S_r) et coefficient de variation(CV)

Les chimistes utilisent souvent l'écart-type relatif plutôt que l'écart-type absolu. Il est souvent exprimé en parties pour mille ou en pour-cent (%).

$$S_r = \left(\frac{S}{\bar{X}} \right) \times 1000 \quad (1.11)$$

Lorsque l'écart-type relatif est multiplié par 100% on l'appelle le coefficient de variation

$$CV = \left(\frac{S}{\bar{X}} \right) \times 100\% \quad (1.12)$$

Souvent l'*écart-type relatif* est plus utile, dans un sens pratique, que l'*écart-type* car il donne immédiatement une idée du niveau de précision de l'ensemble de données relativement aux valeurs individuelles.

✓ **Erreur-type de la moyenne**

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (1.13)$$

La moyenne et l'écart-type d'un ensemble de résultats sont d'une importance primordiale dans tous les domaines de la science et des techniques. La moyenne est importante car elle constitue habituellement la meilleure estimation du paramètre recherché. L'erreur-type de la moyenne est tout aussi importante car elle fournit les informations relatives à la précision et à l'erreur-indéterminée associée aux résultats.

IV. Intervalle de confiance de la moyenne

$$\bar{X} - \frac{t S}{\sqrt{N}} \leq m \leq \bar{X} + \frac{t S}{\sqrt{N}} \quad (1.14)$$

Quand le nombre N de mesures est petit, (N compris entre 4 et 15 par exemple), et qu'il n'y a pas d'erreur systématique, la moyenne vraie m peut être assez différente de la valeur de la moyenne \bar{X} . On est donc réduit à faire son estimation en calculant un intervalle de confiance à l'intérieur duquel on se donne une probabilité que l'on s'impose (par exemple 95 %), que la moyenne vraie s'y trouve. Cette opération entraîne un risque d'erreur.

Les limites de confiance pour la moyenne \bar{X} de N mesures peuvent être tirées de **t** par l'équation suivante :

$$LC \% \text{ pour } m = \bar{x} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{N}} \quad (1.15)$$

t : Paramètre de Student est un facteur statistique qui dépend de N et du niveau de confiance choisi (tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Valeurs du coefficient de Student pour divers degrés de probabilité

N	niveau de confiance				
	80%	90%	95%	99%	99,9%
2	3.08	6.31	12.7	63.7	637
3	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
4	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
5	1.53	2.13	2.78	4.60	8.6
6	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
7	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
8	1.42	1.90	2.36	3.50	5.4
9	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
10	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
11	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
12	1.36	1.80	2.20	3.11	4.44
13	1.36	1.78	2.18	3.06	4.32
14	1.35	1.77	2.16	3.01	4.22
15	1.34	1.76	2.14	2.98	4.14
∞	1.29	1.64	1.96	2.58	3.29

V. Comparaison des résultats - Tests paramétriques

Quand il s'agit de comparer les résultats de deux méthodes de dosage sur un même échantillon ou les résultats de deux appareils appliquant la même méthode ou bien encore les

résultats de deux laboratoires pour un même échantillon, il est d'usage de faire appel à des tests statistiques. Les uns sont appelés tests paramétriques qui supposent que les données se distribuent selon une loi normale (telles les valeurs du tableau de Student, tableau 1.1), et les autres dits tests non paramétriques basés sur les statistiques dites robustes, c'est-à-dire peu sensibles à une valeur aberrante. En chimie analytique, on ne recueille pas souvent de grandes quantités de données, si bien que les tests présentent un certain risque, choisi traditionnellement sous forme de pourcentage de 10 ou 5 ou 1 %.

V.1. Comparaison de deux variances, loi de Fisher-Snedecor

Le test F constitue une méthode simple pour comparer la précision de deux séries de mesures. Il n'est pas nécessaire que les séries aient été obtenues à partir du même échantillon à condition que les échantillons soient suffisamment semblables pour que l'on puisse admettre que les causes d'erreur aléatoire soient les mêmes.

On recherche si l'écart-type S_1 du premier ensemble de résultats est significativement différent de celui du second ensemble, S_2 . C'est ce qu'on appelle le test d'égalité de variances. On calcule le rapport F en plaçant la plus grande variance au numérateur afin que $F > 1$:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (1.16)$$

L'hypothèse nulle (terminologie des statisticiens) consiste à dire que s'il n'y a pas de différence significative, le rapport doit être proche de 1. On va donc se reporter à la table des valeurs critiques de F, de Fisher-Snedecor (tableau 1.2), établie pour des nombres d'observations variées. Si la valeur calculée excède la valeur tabulée, les moyennes sont considérées comme significativement différentes. La variance S_1^2 étant supérieure à S_2^2 , la seconde série de mesures est donc plus précise.

Tableau 1. 2 : Valeurs critiques pour F au degré de probabilité de 5%

Nombres de mesures (dénominateur)	Nombre de mesures (numérateur)							
	3	4	5	6	7	13	21	∞
3	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.41	19.45	19.50
4	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.74	8.66	8.53
5	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	5.91	5.80	5.63
6	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.68	4.56	4.36
7	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.00	3.87	3.67
13	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.69	2.54	2.30
21	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.28	2.12	1.84
∞	2.99	2.60	2.37	2.21	2.1	1.75	1.57	1.00

Probabilité de 5% signifie que, si les écarts-types des deux mesures sont les mêmes, les valeurs de F ne seront dépassées que dans 5% des cas.

V.2. Comparaison de deux valeurs centrales \bar{X}_1 et \bar{X}_2

Les résultats d'analyses chimiques sont souvent utilisés pour déterminer si deux matériaux sont identiques. Dans ce cas, le chimiste doit juger si la différence qu'il peut détecter entre les moyennes de deux séries d'analyses effectuées est réelle et constitue la preuve que les échantillons sont différents, ou si l'écart est simplement la conséquence d'erreurs aléatoires qui affectent les deux séries.

On cherche à savoir si les moyennes obtenues à partir de deux séries de résultats (n_1 et n_2 mesures) doivent être considérées comme significativement différentes sachant que l'on ignore la valeur vraie. On doit commencer par vérifier qu'il n'y a pas de différence significative concernant les précisions sur ces deux moyennes (équation 1.16). Ensuite on calcule selon l'expression 1.17 l'écart-type (S_p) groupé puis la valeur de **t** correspondante (équation 1.18) qu'il faut comparer à la valeur du tableau 1.1 (variable de Student) pour **$n = (n_1 + n_2 - 2)$ mesures** et pour le niveau de confiance choisi. Si la valeur de **t** dans la table est supérieure à la

valeur calculée, on peut conclure que ces deux moyennes ne sont pas significativement différentes.

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}} \quad (1.17)$$

$$t = \frac{|\bar{X}_1| - |\bar{X}_2|}{S_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (1.18)$$

$$\bar{X}_1 - \bar{X}_2 = \pm t S_p \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} \quad (1.19)$$

Exemple : le dosage de la teneur en alcool de deux tonneaux de vin pour déterminer s'ils avaient des origines différentes. Sur base de 6 analyses, on a évalué la teneur moyenne du premier tonneau à 12.61% en éthanol. 4 analyses du second tonneau ont donné une moyenne de 12.53%. Les 10 analyses ont donné une valeur groupée de $S = 0.07\%$. Ces données indiquent-elles une différence d'origine entre les vins ?

En utilisant t pour $N = 8 = (6+4-2)$. Au degré de confiance de 95%

$$\text{On a: } \bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm t S_{groupé} \sqrt{\frac{N_1+N_2}{N_1 N_2}} = 2,31 \times 0,07 \left(\frac{10}{24}\right)^{\frac{1}{2}} = \pm 0,1\%$$

La différence observée vaut : $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 12,61 - 12,53 = 0,08\%$

Ce n'est donc que dans 5% des cas que l'erreur aléatoire excédera 0,10%. À ce degré de confiance (soit 95%), on ne peut pas mettre en évidence de différence entre les teneurs en alcool des deux vins.

V.3. Test de rejet- Quotient Q ou test de Dixon

Il peut arriver qu'une valeur dans un ensemble semble aberrante. On peut être tenté de la rejeter, bien qu'une mesure ne soit aberrante qu'en référence à une loi de probabilité donnée. Il existe un critère statistique simple pour conserver ou rejeter cette valeur « hors-la-loi ». On fait le test de Dixon qui consiste à calculer le rapport suivant (à condition qu'il y ait au moins 7 mesures) :

$$Q_{calculé} = \frac{\text{valeur en question} - \text{valeur la plus proche}}{\text{valeur la plus grande} - \text{valeur la plus petite}} \quad (1.20)$$

On compare Q ainsi calculé à une table des valeurs critiques de Q (tableau 1.3) en fonction du nombre de données. Si $Q_{\text{calculé}}$ est supérieur à Q_{critique} , le résultat suspect sera rejeté ou non selon le degré de confiance que l'on s'est préalablement fixé.

Tableau 1 .3: valeurs critiques pour le quotient de rejet Q

Nombre de mesures N	Niveau de confiance bilatéral		
	95%	90%	99%
3	0.97	0.941	0.994
4	0.829	0.765	0.926
5	0.710	0.642	0.821
6	0.625	0.560	0.740
7	0.568	0.507	0.680
8	0.526	0.468	0.634
9	0.493	0.437	0.598
10	0.466	0.412	0.568

Exemple : L'analyse d'un échantillon de calcite fournit des fractions massiques en CaO de 55.95; 56.00; 56.00; 56.08 et 56.23. La dernière valeur semble anormale, faut-il la conserver ou la rejeter ?

L'étendu $W = 56,23 - 55,95 = 0,28$

$56,23 - 56,08 = 0,15$

Dès lors, $Q_{\text{calculé}} = 0,15 / 0,28 = 0,54$

Pour 5 mesures, Q_{crit} vaut 0,642 pour un degré de confiance de 90%. Si l'on satisfait de ce degré de confiance, on conserve la valeur 56,23 puisque $0,54 < 0,642$.

VI. Courbes d'étalonnage

L'analyse quantitative instrumentale est basée sur des méthodes comparatives. On admettra par exemple que l'échantillon qui contient l'analyte, et un standard qui contient la même quantité

de cet analyte donnent avec un instrument dont les réglages n'ont pas été modifiés, des signaux de sortie identiques. Dans la majorité des cas on préparera non pas une seule mais plusieurs solutions (ou spécimens solides) contenant des concentrations connues en analyte. Pour se mettre à l'abri d'effets de matrice, on pourra utiliser la méthode des additions standard. Les quelques valeurs de référence ainsi obtenues vont être reportées sous forme de points figuratifs sur un graphe dont les abscisses correspondent aux concentrations et les ordonnées aux valeurs de signaux. Suivant l'hypothèse choisie et sachant que la position de chaque point est entachée d'une erreur on va définir la courbe d'étalonnage. Autrement dit on modélise le signal de sortie de l'appareil (placé en Y) en fonction de la concentration (portée en X). On adopte une fonction modèle $Y = F(X)$ qui permet ensuite d'évaluer Y connaissant X et cette fonction. L'incertitude sur le résultat cumule l'incertitude liée à la mesure et sur la forme choisie pour la fonction (qui peut être trop simple ou trop complexe).

L'interprétation des résultats de l'étalonnage fait appel à des méthodes statistiques. Les logiciels d'analyse quantitative utilisent de nombreux modèles de calculs. On se bornera ici de donner les principaux résultats concernant la régression linéaire approche statistique la plus souvent rencontrée en analyse quantitative.

a. Régression linéaire simple

En supposant que la réponse du détecteur est rectiligne pour la variable à mesurer, compte-tenu des écarts dus aux conditions expérimentales ainsi qu'à l'appareil, le but est de déterminer les paramètres de la droite qui correspondent le mieux aux observations. Quelle erreur fait-on ? Tous les points expérimentaux doivent-ils intervenir avec le même poids ? L'ajustement par la méthode des moindres carrés considère a priori qu'une des deux variables est sans erreur et l'autre soumise à des fluctuations aléatoires. C'est la méthode la plus souvent appliquée. Les coefficients a et b de la droite de régression $Y = a X + b$, ainsi que l'écart-type sur **a** et l'estimation sur y, sont représentés par un certain nombre de formules présentes dans les logiciels tels que :

$$a = \frac{n \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} \quad (1.21)$$

$$b = \bar{Y} - a \bar{X} \quad (1.22)$$

$$R = \frac{n \sum X_i \sum Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{\sqrt{[n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2][n \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2]}} \quad (1.23)$$

La liaison entre les deux variables est caractérisée par l'estimation du coefficient de corrélation de Pearson, R, sans dimension. Une valeur de +1 ou de -1 traduit une forte liaison entre les deux variables. Cette méthode suppose au départ que les erreurs sur y suivent la loi de distribution Normale. R² est le coefficient de détermination. Il permet de savoir quel pourcentage des variations de X recouvre les variations de Y (tableau 1.4 et figure1.1)

Tableau 1.4 : Exemple d'une analyse (mesure de l'absorbance en fonction de la concentration)

Concentrations (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0.02	0.14	0.25	0.39	0.65	0.66	0.77

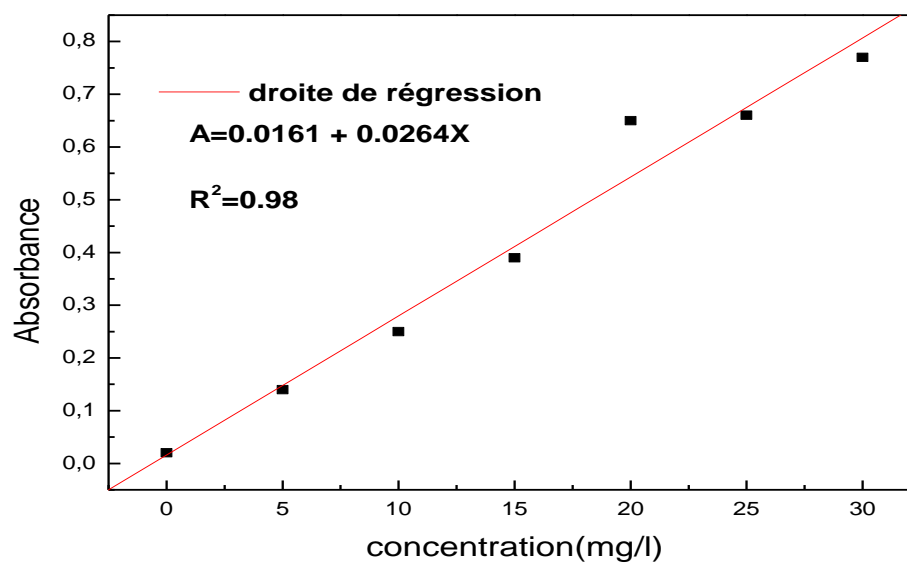


Figure 1.1 : Droite de régression correspondant aux données du tableau 1.4

Série N° 1

Ex01 : Une perte de 0,4mg de Zn se produit au cours d'une analyse de cet élément.

- Calculez l'erreur relative en pour-cent due à cette perte si la masse de Zn dans l'échantillon vaut ; a) 400mg ; b) 600mg conclure.

Ex02 : Les résultats suivants ont été obtenus lors de l'analyse de la teneur en plomb d'un échantillon de sang en ppm : 0.752 ; 0.756 ; 0.753 ; 0.760 ; 0.751

Calculer : la moyenne, l'étendue et la médiane

Calculer la variance, l'écart type relatif en partie pour mille et le coefficient de variation

Supposons que l'erreur relative pour la moyenne est de 5%, déterminer la valeur présumée (vraie) de la teneur en plomb.

Ex03 : 1) Un chimiste a obtenu les données suivantes pour la teneur en alcool d'un échantillon de sang : C_2H_5OH % = 0.084 ; 0.089 ; 0.079

Calculer les limites de confiance à 95% pour la vraie valeur.

2) La moyenne de quatre déterminations de la teneur en cuivre d'un échantillon d'alliage était de 8.27%, avec un écart type $S=0,17$.

Calculer la limite de confiance à 95% pour la valeur vraie.

Ex04 : On vérifie l'étalonnage d'absorbance d'un spectromètre à une longueur d'onde concrète utilisant une solution standard ayant une absorbance de 0.470. Dix mesures d'absorbance ont donné les résultats suivants : $\bar{X}=0.461$ $S=0.003$.

Trouvez l'intervalle de confiance à 95% de la moyenne et décidez s'il y a erreur systématique ?

Chapitre 2 : Réactions acido-basiques

Partie 1 : Aspect qualitatif

I. Définitions et rappels

En 1923 deux chimistes, J. N. Brønsted au Danemark et J. M. Lowry en Angleterre, ont indépendamment proposé une théorie de comportement acido-basique qui est particulièrement utile en chimie analytique.

Selon Brønsted –Lowry, un acide est un donneur de proton alors qu'une base est accepteur de proton. Pour qu'une espèce puisse agir comme acide, il faut qu'un accepteur de proton (ou base) soit présent, l'inverse est également vrai.

Une particularité importante du concept de Bronsted-Lowry réside dans l'idée que, lorsqu'un acide cède un proton, il se forme une entité qui est elle-même capable de capter un proton et qu'on appelle **la base conjuguée** de l'acide. Ainsi, lorsque l'espèce acide₁, cède un proton, l'espèce base₁ se forme, comme le montre la réaction

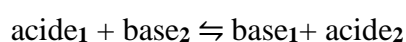


Dans ce cas, acide₁ et base₁ forment un couple acide-base conjugués.

De même toute base donne naissance à son acide conjugué lorsqu'elle accepte un proton

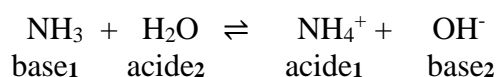


Lorsque les deux couples sont simultanément présents, il en résulte une réaction acido-basique, ou réaction de neutralisation :

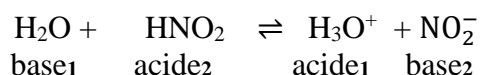


Cette réaction se poursuit jusqu'à un point qui dépend des tendances relatives des deux bases à capter un proton (ou des deux acides à céder un proton).

De nombreux solvants sont eux-mêmes donneurs ou accepteurs de proton, et peuvent donc conférer un comportement acide ou basique aux solutés qui y sont dissous. Par exemple, dans une solution aqueuse d'ammoniac, l'eau peut donner un proton et agit donc comme un acide par rapport à l'ammoniac.



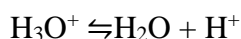
Par contre, l'eau se comporte comme un capteur de proton, c'est-à-dire comme une base, en présence d'acide nitreux :



Il est important de souligner qu'un acide qui a donné un proton devient une base conjuguée, capable d'en récupérer un pour former l'acide de départ ; l'inverse est également vrai.

Remarque :

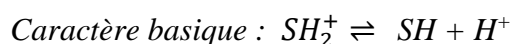
Le solvant peut également présenter des propriétés acido-basiques de Bronsted. Ainsi, H_2O est à la fois acide (puisqu'elle libère H^+) et base (puisqu'elle fixe H^+)



Cette propriété peut être généralisée au cas des solvants amphiprotiques noté **SH** tels que : méthanol, ammoniac, acide acétique, susceptible de libérer et de fixer un proton.

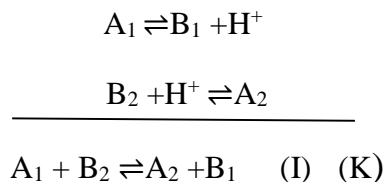
En revanche, le cas de solvants **protiques**, seulement capables de fixer un proton (ex : pyridine) ou de libérer un proton (chloroforme) est plus délicat à traiter. Les solvants *aprotiques* (ex : sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone) justifient une approche particulière qui ne sera pas abordée dans le cadre de ce cours.

Généralisation aux solvants amphiprotiques SH :



II. Réactions acido-basiques

Soit le transfert protonique entre 2 couples acide-base (A_i/B_i) identifiés par les indices 1 et 2 :



L'équilibre résultant est caractérisé par une constante K.

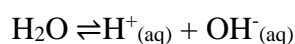
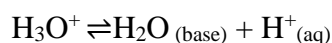
$$K = \frac{[A_2][B_1]}{[A_1][B_2]} \quad (2.1)$$

Si la constante K de l'équilibre (2.1) est très supérieure à l'unité, l'équilibre est très fortement déplacé vers la droite. On dit alors que l'acide A_1 libère plus facilement le proton que A_2 ou que l'acide A_1 est plus fort que l'acide A_2 . La grandeur K rend compte de l'importance du déplacement, et par conséquent de la force comparée des acides A_1 et A_2 .

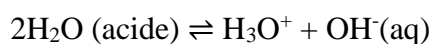
III. Produit ionique (produit d'autoprotolyse) d'un solvant

III.1. Cas de l'eau

La combinaison des deux équilibres suivants impliquant l'eau et dans lesquels H_3O^+ , symbole du proton solvaté souvent noté H_{aq}^+ , conduit à un équilibre dont la constante K_e est appelée produit d'autoprotolyse (ou produit ionique) du solvant H_2O .



Soit, globalement :



$$K_e = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ\text{C)}$$

Le produit ionique de l'eau K_e dépend de la température. Lorsque celle-ci s'élève, la dissociation de l'eau augmente, l'activité des ions formés également ainsi que K_e , tandis que $pK_e = -\log K_e$ décroît.

III.2. Cas d'un solvant amphiprotique SH

La démarche suivie est identique à celle qui a été observée dans le cas de l'eau, puisque SH est capable de libérer et de fixer un proton solvaté selon l'équilibre

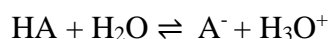


Dont la constante conduit au produit d'autoprotolyse K_i de SH, les valeurs numériques de $K_e = a_{(S^-)} \times a_{(SH_2^+)}$ dépendent de chaque solvant et de la température. Par exemple pour le méthanol, l'isopropanol ou l'ammoniac (liquide à -33°C), on admet respectivement pour les valeurs de pK_e : 16 ; 18 ; 33

IV. Force d'un acide, d'une base

IV.1 Equilibre de dissociation d'un acide faible

La constante d'acidité K_a est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau,

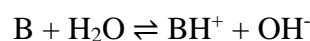


et :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.2) \quad \text{avec } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

On note : $\text{p}K_a = -\log(K_a)$

IV.2 Equilibre de dissociation d'une base faible



La constante K_b , associée à l'équilibre d'une base avec l'eau (avec $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) est :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (2.3)$$

On note : $\text{p}K_b = -\log(K_b)$

IV.3 Relation entre K_a et K_b



$K_a \cdot K_b = K_e$ Soit $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$

Puisque la constante K_b peut être calculée à partir de la valeur de K_a , un couple acide/base est caractérisé par la valeur de sa constante K_a .

- Plus la valeur de K_a est grande ($\text{p}K_a$ faible), plus l'acide est fort
- Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible ($K_b = \frac{K_e}{K_a}$)

La constante K_a (ou $\text{p}K_a$) caractérise un couple Acide/Base. Sa valeur est donnée par des tables à 25°C pour les couples acido-basiques usuels en solution aqueuse.

IV.4 Nivellement des acides forts et des bases fortes par le solvant

Les acides forts étant totalement dissociés dans l'eau, et donnent les ions H_3O^+ , on ne peut donc pas comparer leurs forces relatives. On dit qu'il y a nivellement de ces acides par le solvant.

En solution aqueuse, tout acide fort, se transforme, selon une réaction totale, en H_3O^+ . H_3O^+ est donc, l'acide le plus fort qui puisse exister en solution aqueuse.

De même, en solution aqueuse, toute base forte, se transforme, selon une réaction totale, en OH^- . OH^- est donc, la base la plus forte qui puisse exister en solution aqueuse.

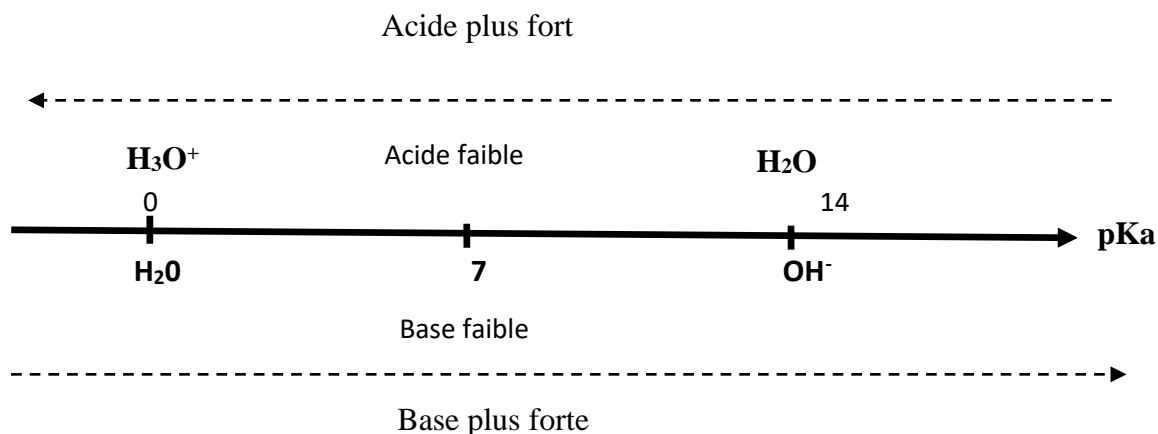
Tout acide faible est plus faible que H_3O^+ et toute base faible est plus faible que OH^- . En solution aqueuse, on ne peut comparer que les forces de couples ayant des pK_a compris entre 0 et 14.

Exemples : Acides forts : l'acide chlorhydrique HCl ; l'acide nitrique HNO_3 ...

Bases fortes : l'hydroxyde de sodium NaOH ; l'hydroxyde de potassium KOH ;

Acides faibles : l'acide éthanoïque CH_3COOH ; l'acide fluorhydrique HF ;

Bases faibles : l'ammoniaque NH_3 , la méthylamine CH_3NH_2 ...

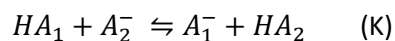


IV.5. Force relative de deux couples

Un acide HA_1 est plus fort qu'un acide HA_2 , si, à concentrations égales, le taux d'ionisation (α_1) de HA_1 dans l'eau est plus grand que celui de HA_2 . Soit $\alpha_1 > \alpha_2$.

(HA_1/A_1^-) K_{a1} ; (HA_2/A_2^-) K_{a2} , α_1 et α_2 les taux d'ionisation de HA_1 et HA_2 respectivement.

Considérons l'équilibre :



La constante de cet équilibre est : $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$

$$K = \frac{[\text{A}_1^-][\text{HA}_2]}{[\text{HA}_1][\text{A}_2^-]} \quad (2.4)$$

Si $K_{a1} > K_{a2} \Rightarrow K > 1$ donc A_1^- et HA_2 sont prédominants à l'équilibre.

On dit que l'acide HA_1 est plus fort que l'acide HA_2 , et la base A_2^- est plus forte que la base A_1^- .

Si on mélange HA_1 , A_1^- , A_2^- et HA_2 (avec les mêmes concentrations initiales), l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte pour donner l'acide et la base les plus faibles.

Règle du Gamma :

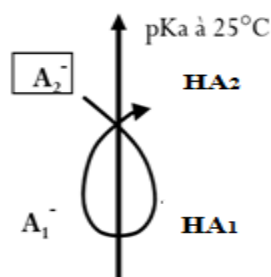
- l'axe des pKa étant orienté vers le haut, les bases sont placées à gauche de l'axe et les acides à droite.

- On encadre les espèces présentes initialement dans le mélange (les réactifs).

La réaction entre un acide HA_1 et une base A_2^- est considérée comme totale si :

- sur l'échelle des pKa, en commençant par le réactif placé le plus haut, un gamma direct peut relier les réactifs aux produits

- la différence des pka des deux couples est supérieure à 4 (on a alors $K > 10^4$).



Exemple : CH_3COOH/CH_3COO^- et NH_4^+/NH_3

$$K = \frac{[CH_3COO^-][NH_4^+]}{[CH_3COOH][NH_3]} \quad K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{4,4} \gggg 1$$

La réaction entre CH_3COOH et NH_3 est donc quasi-totale (quantitative).

IV.6. Loi de dilution d'OSTWALD

On considère l'équilibre d'ionisation de l'acide HA dans l'eau. On donne la composition du système à l'équilibre en fonction du coefficient d'ionisation α de l'acide HA (ou taux de dissociation ou fraction dissociée ou ionisée) de cet acide.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles ionisés}}{\text{nombre de moles initiales}} \quad (2.5)$$

	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
Nombre de moles à t_0	n_0	0
nombre de moles à t_{eq}	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$
Concentrations à t_{eq}	$C_0(1 - \alpha)$	$C_0\alpha$

La constante d'acidité peut alors s'exprimer en fonction du degré de dissociation α .

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

D'où

$$\alpha = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (2.6)$$

V. Domaines et diagrammes de prédominance et courbes de distribution

a. Diagramme de prédominance

Considérons le couple HA/A^- de constante K_a

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$-\log K_a = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log ([\text{A}^-] / [\text{HA}])$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \quad (2.7)$$

Si on considère qu'une espèce X est négligeable devant une espèce Y si $[X] < 10\% [Y]$ alors ; on peut évaluer la valeur de l'espèce majoritaire en solution en fonction de la valeur du pH par rapport au $\text{p}K_a$.

- Si $\text{pH} = \text{p}K_a$ alors $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$;
- Si $\text{pH} > \text{p}K_a$ alors $[\text{HA}] < [\text{A}^-]$ donc A^- est l'espèce prédominante ;
- Si $\text{pH} < \text{p}K_a$ alors $[\text{HA}] > [\text{A}^-]$ donc HA est l'espèce prédominante ;
- Si $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ alors $[\text{HA}] \lll [\text{A}^-]$ donc HA est négligeable devant A^- ;
- Si $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ alors $[\text{HA}] \ggg [\text{A}^-]$ donc A^- est négligeable devant HA .

Les domaines de prédominance des formes HA et A⁻ peuvent être visualisés simplement sur un diagramme horizontal gradué en unité de pH, comme présenté ci-dessous :

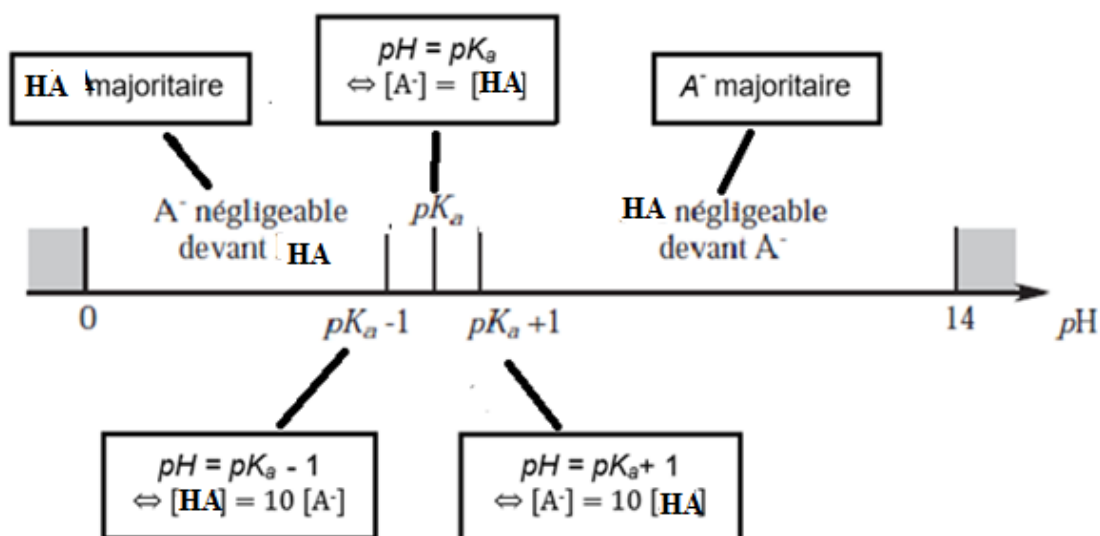


Figure 2.1 : diagramme de prédominance des espèces acides/bases

Dans le cas de l'eau, une solution est nettement acide si OH⁻ est négligeable devant H₃O⁺, soit, (à 10% près) :

$$[OH^-] < 0.1 [H_3O^+] \Leftrightarrow K_e / [H_3O^+] < 0.1 [H_3O^+] \Rightarrow 10 K_e < [H_3O^+]^2 \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_e - 1) = 6.5$$

De même une solution est nettement basique si H₃O⁺ est négligeable devant OH⁻, soit, (à 10% près) :

$$[H_3O^+] < 0.1 [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] < 0.1 K_e / [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+]^2 < 0.1 K_e \quad \text{donc} \\ pH > \frac{1}{2} (pK_e + 1) = 7.5$$

Ainsi pour des calculs à 10% près, l'apport des ions par l'autoprotolyse de l'eau pourra être négligé si pH < 6.5 ou pH > 7.5

V.2. Courbes de distribution

Pour avoir une idée plus précise de la distribution des formes acides et basiques d'une espèce en fonction du pH, on utilise les courbes de distribution des formes acide-base de cette espèce. Ces dernières sont des courbes qui décrivent l'évolution du pourcentage de chaque espèce acide ou base en fonction du pH (% espèce = f (pH))

Les pourcentages des espèces présentes en solution sont calculés en résolvant un système d'équations, établies à partir des équations de conservation de matière et des constantes d'équilibre.

a) Diagramme de distribution d'un acide faible et de sa base conjuguée

Etudions à présent certaines représentations graphiques qui peuvent s'avérer très utiles dans le cas des espèces faibles.

Grace au K_a , on peut exprimer le taux d'acide ou de base conjugué en fonction du pH. On a en effet :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \rightarrow [A^-] = \frac{K_a [HA]}{[H^+]}$$

Les taux de chacune des deux espèces s'écrivent respectivement :

$$HA(\%) = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} \quad ; \quad A^-(\%) = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]}$$

En substituant $[A^-]$ par son expression ci – dessus, il vient :

$$(HA)\% = \frac{[HA]}{[HA] + \frac{K_a [HA]}{[H^+]}} \quad ; \quad (A^-)\% = \frac{\frac{K_a [HA]}{[H^+]}}{[HA] + \frac{K_a [HA]}{[H^+]}}$$

Que l'on peut simplifier par $[HA]$ dans les deux cas et après une rapide manipulation on arrive :

$$HA(\%) = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad (2.8) \quad ; \quad A^-(\%) = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad (2.9)$$

La figure ci-dessous (figure 2.2) représente la courbe de distribution des espèces pour un acide faible de $pK_a=4$. Cette représentation permet de repérer les domaines de prédominance de chacune des espèces (HA pour $pH < pK_a$ et A^- pour $pH > pK_a$). On note que les courbes s'intersectent pour $pH = pK_a$, ce qui est logique puisqu'alors $[H^+] = K_a$ et il vient :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \Rightarrow K_a = \frac{[A^-]K_a}{[HA]} \Rightarrow 1 = \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\rightarrow [A^-] = [HA] \text{ donc } \% (HA) = \% (A^-) = 50 \%$$

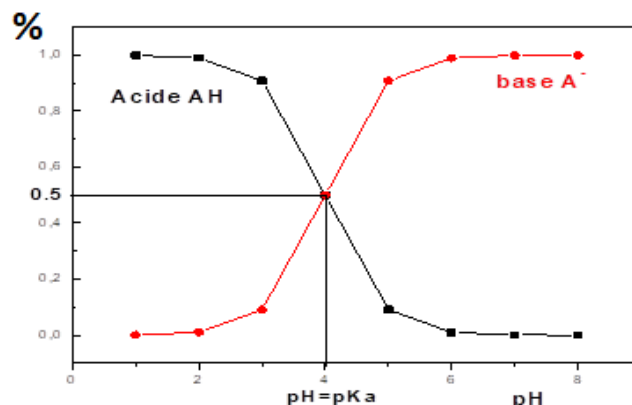


Figure 2.2 : Diagramme de distribution d'un acide faible $pK_a=4$

Ces courbes montrent la répartition des 2 formes d'un couple acide-base en fonction du pH.

Ici $pK_a (HA/A^-) = 4$

Ainsi, on remarque que :

- dans une zone de pH situé autour du pK_a , (sur notre exemple pour $3 < pH < 5$), les 2 formes coexistent en quantité non négligeable
- $pH = pK_a$: les 2 formes sont présentes en quantité égale
- $pH \ll pK_a$: la quantité de base est négligeable. On peut considérer que seul l'acide est présent
- $pH \gg pK_a$: la quantité d'acide est négligeable. On peut considérer que seule la base est présente

b) Diagrammes de distribution d'un polyacide

Pour un diacide H_2A de constante d'acidité K_{a1} et K_{a2} à la concentration C .

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H_2A] \left(1 + \frac{[HA^-]}{[H_2A]} + \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]} \right)$$

Soit, avec :

$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$$

On pose $h = [H_3O^+]$

$$C = [H_2A] \frac{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a2} K_{a1}}{h^2}$$

Alors :

$$\%H_2A = \frac{[H_2A]}{C} = \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} \quad (2.10)$$

$$\%HA^- = \frac{[HA^-]}{C} = \frac{K_{a1} \cdot h}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} \quad (2.11)$$

Et

$$\%A^{2-} = \frac{[A^{2-}]}{C} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot h + h^2} \quad (2.12)$$

Exemple 1 : Courbe de distribution des espèces acide-base pour l'acide molybdique H_2MoO_4 de $pK_{a1} = 2,5$ et $pK_{a2} = 3,9$.

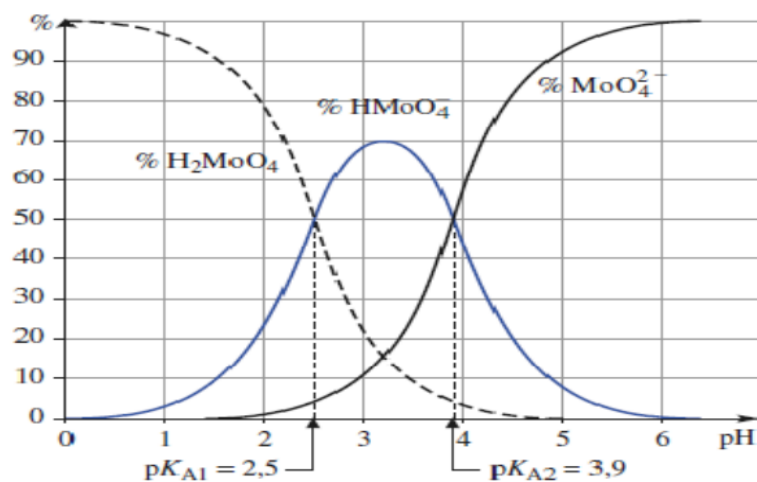


Figure 2.3 : Diagramme de distribution de l'acide molybdique H_2MoO_4

Exemple 2 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

L'acide citrique $C_6H_8O_7$ est un triacide (H_3A) ; avec $pK_{a1}=3.13$; $pK_{a2}=4.76$; $pK_{a3}= 6.40$. On a alors :

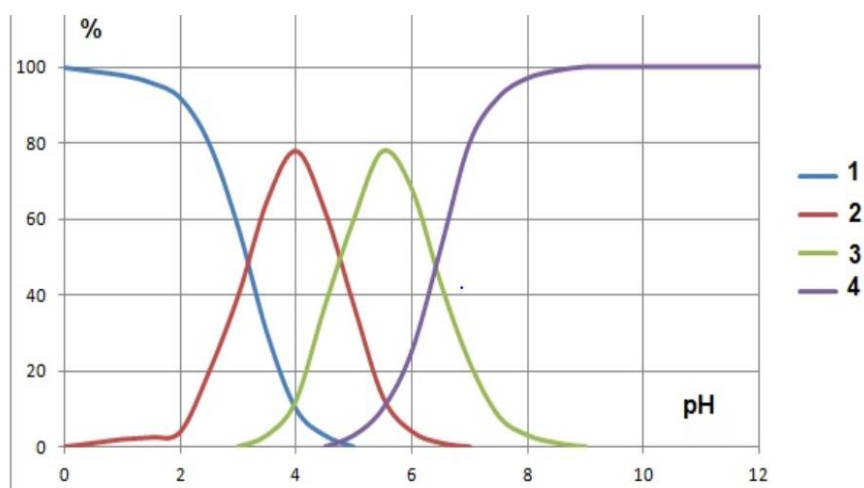
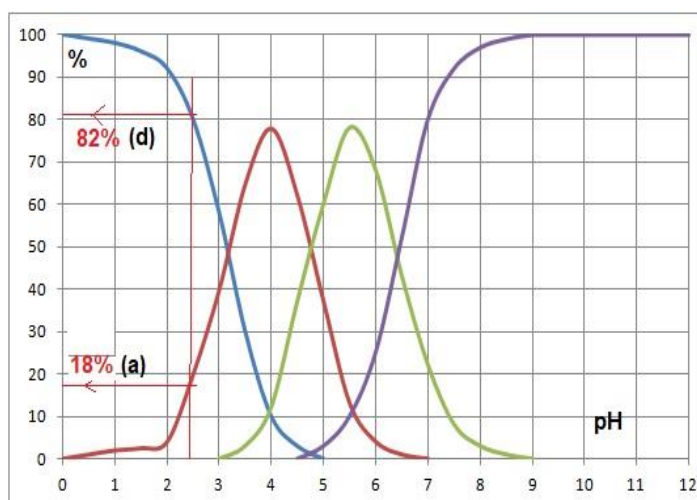


Figure 2.4 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

La courbe 1 \rightarrow H_3A , La courbe 2 \rightarrow H_2A^- , La courbe 3 \rightarrow HA^{2-} , La courbe 4 \rightarrow A^{3-}

Le pH d'une solution aqueuse d'acide citrique de concentration 15 mmol / L est environ 2,5. Quelles sont les formes prédominantes de l'acide citrique dans cette solution ? Estimer leurs proportions relatives.



Donc à $pH=2,5$: l'espèce H_3A est à 82% et l'espèce H_2A^- est à 18%

Série N°2

Exercice :1

On considère le tableau suivant :

Couple A/B/CH ₃ O ⁻	HPO ₄ ²⁻ /...	.../NH ₃	HCO ₂ H/...	.../H ₂ O	.../OH ⁻
pKa	16	12	9.25	3.7	0	14

1°/Compléter la notation des couples par la formule de la forme acide ou basique. Classer ces couples par ordre de force croissante de l'acide.

2°/Calculer la constante de basicité relative à chaque couple.

3°/Classer ces couples par ordre de force décroissante de la base.

4°/Comparer les deux classements. Conclure.

Exercice 2 : On dissout de l'acide perchlorique, HClO₄ dans l'eau. Il s'agit d'un acide fort.

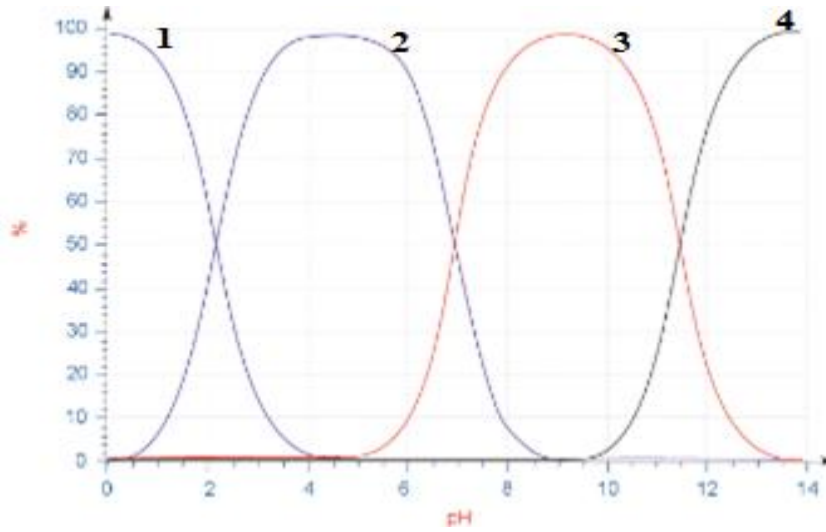
1. Ecrire la réaction de l'acide perchlorique avec l'eau. Cette réaction est-elle totale ou équilibrée ?
2. On dissout m=0,10g de cet acide dans 1L d'eau. On supposera que le volume de la solution obtenue fait V = 1L. Quelle est la composition du système à l'état final ?
3. En déduire la valeur du pH de la solution.
4. Quelle est alors la concentration des ions hydroxydes [OH⁻] ?

Exercice 3 : L'acide malonique ou acide propanedioïque de formule HOOC-CH₂-COOH est un diacide caractérisé par ses constantes d'acidité successives pK_{a1}=2,85 et pK_{a2}=5,80. Il sera noté H₂A par la suite.

1. Ecrire les équations des réactions de H₂A et HA⁻ avec l'eau : en déduire l'expression de K_{a1} et K_{a2}, puis le diagramme de prédominance des espèces.
2. Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions suivantes S₁, S₂ et S₃ caractérisées par :
 - a. pH_(S1)=3,20
 - b. [H₃O⁺]_{S2}=2,5.10⁻³ mol/L.
 - c. [HO⁻]_{S3}=5,2.10⁻¹⁰mol/L.
 - d. Déterminer la composition, en pourcentage des concentrations, de la solution S₂

Exercice 4 : l'acide arsénique est un triacide faible de formule H_3AsO_4 dont le diagramme de distribution des espèces est donné ci-dessous

- Attribuer à chacune des courbes de répartition une espèce de l'acide arsénique.
- Déterminer le pKa des couples de l'acide arsénique.



Partie 2 : Aspect quantitatif

VI. pH des solutions d'acides et de bases

VI.1. Définitions

L'ion oxonium H_3O^+ est la forme hydratée du proton H^+ (qui n'existe jamais seul dans l'eau). L'activité des ions H^+ est celle des ions H_3O^+ donc, en solution aqueuse, le **potentiel hydrogène**, ou **pH**, est défini comme la valeur négative du logarithme décimal de l'activité du proton solvaté $a_{(H_3O^+)}$

Pour des solutions suffisamment diluées, $a_{(H_3O^+)} = [H_3O^+]$. Le pH alors défini par :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (2.13)$$

En pratique, cette formule est utilisable tant que $[H_3O^+] < 1M$ et $[OH^-] < 1M$, soit tant que $0 \leq pH \leq 14$

Dans le cas de l'eau pure, l'électroneutralité combinée avec le produit ionique de l'eau conduisent à :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7} mol/L$$

Ainsi, dans le cas de solutions aqueuses, on distingue différents cas :

- ✚ Une solution pour laquelle $pH < 7$ est qualifiée **d'acide**
- ✚ Une solution pour laquelle $pH = 7$ est qualifiée de **neutre**
- ✚ Une solution pour laquelle $pH > 7$ est qualifiée de **basique**

Remarque :

✚ On peut également définir le potentiel des ions OH^- dans l'eau par :

$pOH = -\log(a_{OH^-})$ Soit, en solution idéale, $pOH = -\log([OH^-])$. Cette définition n'est cependant que très peu utilisée car pH et pOH sont liés par la relation $pH + pOH = pK_e = 14$ (à 25°C).

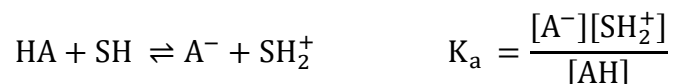
✚ Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non pas la force de l'acide ou la base en solution. Alors que le pK_a mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.

VI.2 Formule générale de calcul du pH

VI.2.1. En solution non aqueuse (solvant non aqueux SH)

Les espèces conjuguées HA et A⁻ sont introduites en solution dans un solvant SH en concentrations faibles (C_a et C_b respectivement), ce qui permet d'assimiler activité et concentration.

L'existence de l'équilibre de dissociation est traduite par la relation :



L'espèce anionique A⁻ est associée à un cation spectateur M⁺ (Ex : l'ion sodium pour l'acétate de sodium), ce qui permet de passer des bilans matière et charge corrects.

Bilan matière pour M⁺ : C_b = [M⁺]

Bilan matière pour A⁻ : C_a + C_b = [HA] + [A⁻]

Bilan électrique : [A⁻] + [S⁻] = [SH₂⁺] + [M⁺]

Produit ionique du solvant : K_e = [A⁻][SH₂⁺]

Nous disposons alors de 5 équations indépendantes qui relient les 5 concentrations inconnues : C_{A⁻}, C_{HA}, C_{S⁻}, C_{SH₂⁺}, C_{M⁺}, le problème a donc une solution définie.

En combinant les 5 relations :

$$[\text{SH}_2^+] = K_a \frac{C_{\text{A}^-} [\text{SH}_2^+] + \frac{K_i}{[\text{SH}_2^+]}}{C_{\text{B}} + [\text{SH}_2^+] - \frac{K_i}{[\text{SH}_2^+]}} \quad (2.14)$$

La résolution algébrique de l'équation du 3^{ème} degré résultante est possible, mais compliquée.

$$[\text{SH}_2^+]^3 + (C_{\text{B}} + K_a)[\text{SH}_2^+]^2 - (K_a C_{\text{A}} + K_i) [\text{SH}_2^+] + K_a K_i = 0$$

On est conduit à effectuer des approximations raisonnables qu'il convient de discuter avec soin.

Approximations et simplifications classiques

Lorsqu'il est légitime de négliger la concentration d'une espèce **1** devant celle de l'espèce **2**, on abaisse le degré de l'équation d'une unité.

On peut négliger C₁ devant C₂ si :

$$\frac{C_1}{C_2} \leq \frac{1}{10} \left(\text{ou } \frac{C_1}{C_2} \leq \frac{1}{100} \right)$$

On est alors conduit à poser des questions clefs :

- La solution considérée est-elle acide ? est-elle basique ?
- A-t-on alors $C_{H^+} \gg \gg C_{OH^-}$ ou $C_{H^+} \ll \ll C_{OH^-}$?
- La solution est-elle assez concentrée en A^- , en HA pour permettre de négliger les ions de l'eau (ce qui correspond à des concentrations $C_a, C_b > 10^{-4}$) ?

VI.2.2. Règles de simplification pour le calcul du pH en solution aqueuse (solvant H₂O)

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad (2.15)$$

VI.2.2.1. Première simplification (règle N°1)

✚ Si $[OH^-] \leq [H_3O^+]/10$: On néglige $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$, Cette simplification s'applique si $pH < 6.5$ ($[H_3O^+] > 10^{-6.5}$ mol/L)

Dans ce cas, la relation (2.15) devient :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a - [H_3O^+]}{C_b + [H_3O^+]} \quad (2.16)$$

✚ Si $[H_3O^+] \leq [OH^-]/10$: On néglige $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$, cette simplification s'applique si $pH > 7.5$ ($[OH^-] > 10^{-6.5}$ mol/L)

Dans ce cas :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a + [OH^-]}{C_b - [OH^-]} \quad (2.17)$$

VI.2.2.2. Deuxième simplification (règle N° 2)

✚ Dans le cas d'une **solution d'acide faible** ($C_b=0$) on néglige $[H_3O^+]$ devant C_a

Dans ce cas :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{[H_3O^+]} \quad (2.18)$$

✚ Dans le cas d'une **solution de base faible** ($C_a=0$) on néglige $[OH^-]$ devant C_b

Dans ce cas :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[OH^-]}{C_b} \quad (2.19)$$

VI.2.2.3. Validité des approximations en fonction de la précision désirée

Ces approximations doivent tenir compte de la précision exigée dans le calcul du pH. Si le résultat est rendu à 0.1 unité de pH près (soit un chiffre après la virgule), l'erreur maximale liée à cet arrondi est de 0.05 unité de pH, correspondant à une erreur sur la valeur de $[H_3O^+]$ de 11.5% ($\frac{\Delta[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 2.3\Delta pH = 0.115$).

L'utilisation des formules « approchées » est donc possible pour les acides ou pour les bases lorsque :

Acides faibles : $0 \leq \alpha \leq 0.115$, $pC_a - pK_a < -1.83$ ⁽¹⁾

Acides forts : $0.885 \leq \alpha \leq 1$, $pC_a - pK_a > 0.83$

Bases faible : $0 \leq \alpha \leq 0.115$, $pC_b + pK_a - pK_e < -1.83$

Bases fortes : $0.885 \leq \alpha \leq 1$, $pC_b + pK_a - pK_e > 0.83$

En revanche l'utilisation des formules approchées est impossible pour les acides ou pour les bases de force moyenne :

Acides de force moyenne : $0.115 \leq \alpha \leq 0.885$, $-1.83 \leq pC_a - pK_a \leq 0.83$

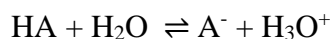
Bases de force moyenne : $0.115 \leq \alpha \leq 0.885$, $-1.83 \leq pC_b + pK_a - pK_e \leq 0.83$

VI.2.3. pH d'une solution acide

VI.2.3.1. Solution d'acide fort ($pC_a - pK_a > 0.83$)

Considérons une solution aqueuse **d'un acide fort** HA, c.-à-d. totalement ionisé, de concentration molaire initiale C_a .

Réactions chimiques qui ont lieu



Espèces chimiques présentes en solution

H_2O ; A^- ; H_3O^+ ; OH^- (il n'y a plus de HA car il est totalement ionisé)

Relations entre les concentrations

Loi d'action de masse : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

¹ $pC_a = -\log C_a$, $pC_b = -\log C_b$, $pK_a = -\log K_a$

Conservation de la masse (CM) : $[HA] = C_a = [A^-]$

Neutralité électrique : $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$

❖ **Cas d'une solution très diluée : $C_a < 10^{-6.5}M$ ($pH > 6.5$)**

La quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de l'ionisation de l'acide HA ;

Calculs : En combinant les relations entre les concentrations

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} + C_a = [H_3O^+]$$

Soit: $[H_3O^+]^2 - C_a[H_3O^+] - K_e = 0$ Équation de second ordre dont la résolution (racine positive) permet de calculer $[H_3O^+]$

On a donc :

$$[H_3O^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2}$$

$$pH = -\log \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_e}}{2} \quad (2.20)$$

❖ **Cas de solution de concentration pas non diluée $C_a \geq 10^{-6.5}$ ($pH \leq 6.5$)**

La quantité des ions H_3O^+ libérés par l'acide est plus importante par rapport à celle provenant de la dissociation de l'eau. On a donc $[OH^-] \ll [H_3O^+]$, $[OH^-]$ est négligeable devant $[H_3O^+]$. On dit que la solution est suffisamment acide et on néglige l'équilibre de dissociation de l'eau.

A partir des Relations entre les concentrations :

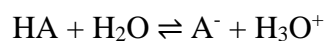
$$[A^-] = C_a$$

$$[A^-] \approx [H_3O^+] \quad \text{Donc } [H_3O^+] = C_a$$

$$pH = -\log C_a \quad (2.21)$$

VI.2.3.2. Solution d'acide faible de concentration molaire C_a

Réactions chimiques qui ont lieu :



Espèces chimiques présentes en solution : HA, A^- , H_3O^+ , OH^-

Relations entre les concentrations :

Loi d'action de masse : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$, $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$

BM: $[AH] + [A^-] = C_a$

NE: $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$

Donc :

$$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-], \quad [A^-] = [H_3O^+] - \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$[HA] = C_a - [A^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 - K_e}{C_a - [H_3O^+] + \frac{K_e}{[H_3O^+]}} \quad (2.22)$$

Soit, $[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_a C_a + K_e)[H_3O^+] - K_a K_e = 0$

On obtient une équation de troisième degré en $[H_3O^+]$, d'où la nécessité de faire des approximations.

Approximation 1 : le milieu est suffisamment acide $\Rightarrow [OH^-] \lll [H_3O^+]$.

Approximation 2 : l'acide peut être faiblement ionisé donc $[H_3O^+] \lll C_a$

❖ Cas où l'acide est faiblement ionisé (acide très faible) : $pC_a - pK_a \leq -1.83$ et $\alpha \leq 0.115$

Donc : $[A^-] \approx [H_3O^+]$

$$[HA] \approx C_a$$

Donc la relation (2.20) devient : $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$

On a alors : $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a) \quad (2.23)$$

❖ **Cas où l'acide n'est pas faiblement ionisé** (acide de force moyenne): $-1.83 < pC_a - pK_a < 0.83$

L'approximation 2 n'est pas vérifiée. Et on a :

$$[\text{HA}] = C_a - [\text{A}^-]$$

$$[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{On a alors} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

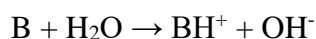
$$\text{Soit: } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

$$\text{D'ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}\right) \quad (2.24)$$

VI.2.4. pH d'une solution basique

VI.2.4.1. Solution d'une base forte



Les espèces présentes : BH^+ , OH^- et H_3O^+

Loi d'action de masse : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Conservation de la masse (CM) : $[\text{B}] = C_b = [\text{BH}^+]$

Neutralité électrique : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$

❖ **Cas d'une solution pas très diluée** : $C_b > 10^{-6.5} \text{M}$ ($\text{pH} < 7.5$)

Le milieu peut être suffisamment basique, dans ce cas, $[\text{H}_3\text{O}^+] \lll [\text{OH}^-]$

$$C_b = [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{Donc } \text{pH} = 14 + \log C_b \quad (2.25)$$

❖ **Cas d'une solution très diluée** $C_b < 10^{-6.5} \text{M}$ ($\text{pH} > 7.5$)

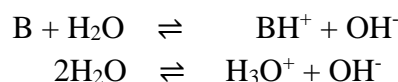
La quantité d'ions OH^- libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de la dissociation de la base. On ne fait pas d'approximation.

$$\text{Dans ce cas on obtient l'expression : } [\text{OH}^-] = \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_b + \sqrt{C_b^2 + 4K_e}}{2} \quad (2.26)$$

VI.2.4.2. Solution d'une base faible de concentration C_b



Les espèces présentes : B, BH^+ , OH^- , H_3O^+

L.A.M: $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ et $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

BM: $C_b = [BH^+] + [B]$

NE: $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

❖ **Cas ou la base est faiblement ionisée :**

Approximation 1 : le milieu est suffisamment basique $\Rightarrow [H_3O^+] \lll [OH^-]$.

Approximation 2 : la base peut être faiblement ionisée donc $[OH^-] \lll C_b$ car la dissociation est faible. ($0 \leq \alpha \leq 0.115$).

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}, \quad [OH^-]^2 = K_b C_b \quad \rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b C_b}, \quad pOH = \frac{1}{2} (pK_b - \log C_b)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b) \quad (2.27)$$

❖ **Cas où la base n'est pas faiblement ionisée (la base de force moyenne) c.-à-d.**

L'approximation 2 n'est pas vérifiée. Et on a:

$$[H_3O^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_a K_e C_b}}{2C_b} \quad (2.28)$$

VII. pH de mélanges d'acides ou de bases

VII.1. Mélanges d'acides (ou polyacides)

VII.1.1. Mélanges d'acides forts : ($pK_a < 0$)

On réalise le mélange des n solutions suivantes :

Une solution d'un acide fort (HA_1) de volume V_1 et de concentration C_1

Une solution d'un acide fort (HA_2) de volume V_2 et de concentration C_2

· · · · ·
 · · · · ·
 · · · · ·

Une solution d'un acide fort (HA_n) de volume V_n et de concentration C_n

Dans le mélange : $V_t = V_1 + V_2 + \dots + V_n$

$$[HA_1] = \bar{C}_1, [HA_2] = \bar{C}_2, \dots, [HA_n] = \bar{C}_n$$

$$pH = -\log(\bar{C}_1 + \bar{C}_2 + \dots + \bar{C}_n) \quad (2.29)$$

VII.1.2. Acide fort et acide de force moyenne

Un mélange d'un acide fort HA_1 de concentration C_1 et un acide de force moyenne HA_2 de concentration C_2 .

Il faut tenir compte des deux acidités : $[H_3O^+]_{Total} = [H_3O^+]_1 + [H_3O^+]_2$

- pour l'acide fort : $[H_3O^+]_1 = \bar{C}_1$ (ionisation totale)
- pour l'acide de force moyenne, à concentration \bar{C}_2 ,
- l'équilibre d'ionisation doit tenir compte de l'ionisation de HA_2

$$Ka_2 = \frac{[H_3O^+]_T [A_2^-]}{[HA_2]}$$

On trouve :
$$[H_3O^+]_2 = \frac{-(Ka_2 + \bar{C}_1) + \sqrt{(Ka_2 + \bar{C}_1)^2 + 4Ka_2\bar{C}_2}}{2} \quad (2.30)$$

$$pH = -\log(\bar{C}_1 + [H_3O^+]_2) \quad (2.31)$$

Remarque : $\bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots, \bar{C}_n$ sont des concentrations dans le mélange.

VII.1.3. Acide fort + acide faible

Si la concentration en acide fort C_1 est suffisamment grande par rapport à la concentration de l'acide faible C_2 , l'ionisation de l'acide faible est négligeable, donc le pH est principalement fixé par l'acide fort.

$$pH = -\log\bar{C}_1 \quad (2.32)$$

VII.1.4. Mélange d'acides faibles

Dans un mélange d'acides faibles HA_n de concentration C_{An} , si on applique la loi d'action de masse pour chaque acide et si on considère que leur ionisation est très faible, on aura alors :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}\bar{C}_{A1} + K_{a2}\bar{C}_{A2} + \dots + K_{an}\bar{C}_{An}} \quad (2.33)$$

Exemple : Mélange de 25mL de HCOOH $C_1=0.1M$ ($pK_{a1}=3.75$) et 50mL de CH₃COOH $C_2=0.01M$ ($pK_{a2}=4.75$)

Dans le mélange : $V_T=75mL$, $\bar{C}_1 = C_1V_1/V_T = 0.033M$, $\bar{C}_2 = C_2V_2/V_T = 0.0066M$

$$[H_3O^+] = (10^{-3.75}0.033 + 10^{-4.75} 0.0066) = 10^{-2.6}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-2.6} = 2.6$$

Polyacides

Chaque acidité peut être envisagé séparément si les pK_a sont suffisamment différents ($\Delta pK_a > 4$) : la solution d'un polyacide est alors considérée comme un mélange de plusieurs monoacides de même concentration.

VII.2. Mélanges de bases

Les raisonnements utilisés sont comparables à ceux utilisés dans le cas des mélanges d'acides.

VII.2.1. Mélange de bases fortes

$$pH = 14 + \log(\bar{C}_{b1} + \bar{C}_{b2} + \dots + \bar{C}_{bn}) \quad (2.34)$$

VII.2.2. Mélange de base forte B₁ (C_{B1}) et base de force moyenne B₂ (C_{B2})

Il faut tenir comptes des ions OH⁻ libérés par les deux bases

$$[OH^-]_T = [OH^-]_1 + [OH^-]_2$$

$$[OH^-]_2 = \frac{-(K_{a2}\bar{C}_{B1}+K_e)+\sqrt{((K_{a2}\bar{C}_{B1}+K_e)^2+4K_{a2}K_e\bar{C}_{B2})}}{2K_{a2}} \quad (2.35)$$

$$pOH = -\log (\bar{C}_{B1} + [OH^-]_2), \quad pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 + \log (\bar{C}_{B1} + [OH^-]_2) \quad (2.36)$$

VII.2.3. Mélange de base forte B₁ et base faible B₂

Si la concentration C_{B1} en base forte est suffisamment élevée par rapport à la concentration C_{B2} de la base faible, l'ionisation de la base faible est négligeable, et c'est la base forte qui fixe le pH.

$$pH = 14 + \log \bar{C}_{B1} \quad (2.37)$$

VIII. Solutions de sels

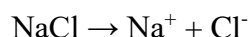
On appelle sel toute espèce neutre qui, en solution, est dissociée en ions de signes contraires qui ne sont ni H⁺ ni OH⁻. Ce sont généralement des composés ioniques.

Les sels rencontrés dans ce chapitre sont totalement dissociés dans l'eau.

Exemples: NaCl, NH₄NO₃, CH₃COONa

VIII.1. Sel d'acide fort et de base forte

Donne en solution des ions indifférents (ne sont pas susceptibles de donner ou capter un ion H⁺) :

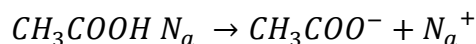


La solution est neutre, pH = 7

Exemple : calculer le pH de chlorure de sodium (NaCl) 0.2M

Ce sel est totalement dissocié dans l'eau, Na⁺ et Cl⁻ sont respectivement un cation et un anion de forces nulles, le pH est donc celui de l'eau.

VIII.2. Sel d'acide faible et de base forte : Il donne en solution de cations indifférents (aprotiques) et des anions basiques :

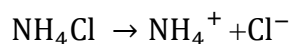


La solution est basique, pH > 7

Le pH est calculé soit par la formule des bases faibles, soit par la formule des bases de force moyenne.

VIII.3. Sel d'acide fort et de base faible :

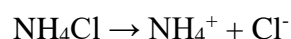
Exemple : le sel NH₄Cl, il donne en solution des cations acides NH₄⁺ et des anions indifférents (aprotiques) Cl⁻.



La solution est acide, $\text{pH} < 7$. Le pH est calculé en utilisant, soit la formule des acides faibles, soit la formule des acides de force moyenne.

Exemple : calculer le pH d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) 0.01M

Le sel se dissocie totalement dans l'eau



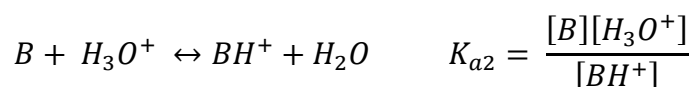
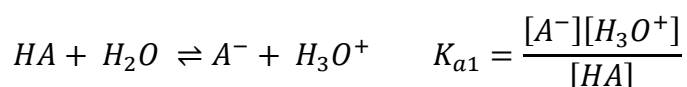
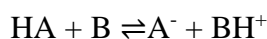
Le pH est imposé par le cation acide NH_4^+ , il est calculé en utilisant la formule des acides faibles car $\text{pCa} - \text{pK}_a = -7.2 < -1.83$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log \text{Ca}) = \frac{1}{2}(9.2 - \log 0.01) = 5.6$$

VIII.4 Sel d'acide faible et de base faible

Donne en solution des anions basiques et des cations acides :

HA acide faible, B base faible



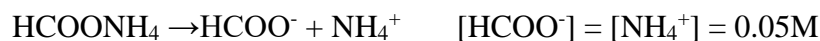
$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{A}^-][\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}][\text{BH}^+]}$$

$$[\text{HA}] = [\text{B}] \quad \text{et} \quad [\text{BH}^+] = [\text{A}^-]$$

$$\text{Donc } K_{a1} K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) \quad (2.38)$$

Le pH est indépendant de la concentration

Exemple : Calculer le pH du formiate d'ammonium (HCOONH_4) de concentration 0.05M



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = \frac{1}{2} (3.8 + 9.2) = 6.5$$

IX. Solutions tampons- Solution d'acide faible et de sa base conjuguée

IX.1 Définitions

On appelle **solution tampon**, une solution dont le pH varie peu lorsque l'on ajoute de faibles quantités d'acides ou de bases. Elle peut être fabriquée en utilisant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

La composition d'une solution tampon correspond à la partie sensiblement rectiligne des courbes de réaction entre un acide faible et une base forte ou d'une base faible et d'un acide fort au voisinage de demi- équivalence.

Exemples de solutions tampons :

- Mélange équimolaire de CH_3COOH et CH_3COONa
- Mélange équimolaire de NH_3 et NH_4Cl

Une solution tampon est préparée

- Par mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée,
- A partir de l'acide faible sur lequel on fait réagir une base forte pour donner la forme basique conjuguée de cet acide,
- A partir de la base faible sur laquelle on fait réagir un acide fort pour donner la forme acide conjuguée de cette base.

IX.2. Propriétés des solutions tampons

- Le pH de tels mélanges est indépendant de la dilution.
- Le pH d'une solution tampon varie peu si on ajoute des quantités modérées d'acide fort ou de base forte.

IX. 3. Concentration (C_t) d'un tampon

Elle est définie comme la somme des concentrations de l'acide et de la base conjuguée constitutifs du tampon, exprimée en molarité.

Soit une solution d'un acide faible HA , de concentration apportée C_{HA} et de sa base conjuguée A^- de concentration apportée C_{A^-} telle que : $C_{HA} + C_{A^-} = C$

Exemple : calculer la concentration C_t d'un tampon obtenu par dissolution de 0.05mol d'acétate de sodium dans 1litre d'acide acétique 0.075M.

Corrigé:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.075\text{M} \quad , \quad [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.05/1 = 0.05\text{M}$$

$$C_t = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.075 + 0.05 = 0.125\text{M}$$

IX.4. Calcul du pH d'une solution tampon

Une solution ne jouera le rôle d'un tampon que si C_{HA} et C_{A^-} sont suffisamment grandes. Si le pH n'est, ni trop élevé, ni trop bas, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ peuvent alors être négligées devant C_{HA} et C_{A^-} . On a alors

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad , \quad -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.39)$$

Une solution tampon est surtout efficace lorsque $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ ou lorsque

$$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \approx \log(1) \approx 0 \quad \text{Donc} \quad \text{pH} \approx \text{p}K_a$$

Un système tampon est donc surtout efficace lorsque $\text{pH} \approx \text{p}K_a$

Efficacité d'une solution tampon : Nous comparons ici des ajouts d'acide ou de base à une solution tampon avec les mêmes ajouts à de l'eau pure.

- Soit un litre d'une solution tampon 1 M en acide acétique, CH_3COOH et 0,3 M en acétate de sodium, CH_3COONa .

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,75 + \log \frac{0,3}{1} = 4,23$$

<p>Après ajout de 100mL de HCl 1M</p> $CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$ $[CH_3COOH] = \frac{1 + 0,1}{1,1} = 1M$ $[CH_3COO^-] = \frac{0,3 - 0,1}{1,1} = 0,18M$ $pH + 4,76 + \log \frac{0,1}{1} = 4,02$	<p>Après ajout de 100 mL de NaOH 1M</p> $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$ $[CH_3COOH] = \frac{1 - 0,1}{1,1} = 0,82M$ $[CH_3COO^-] = \frac{0,3 + 0,1}{1,1} = 0,36M$ $pH = 4,76 + \log \frac{0,36}{0,82} = 4,40$
--	---

Soit un litre d'eau neutre pH=7

<p>Après ajout de 100 mL de HCl 1M</p> $[H_3O^+] = \frac{0,1}{1,1} = 0,091M$ $pH = -\log(0,091) = 1,04$	<p>Après ajout de 100 mL de NaOH 1M</p> $[OH^-] = \frac{0,1}{1,1} = 0,091M$ $pH = 14 + \log 0,091 = 12,96$
---	---

IX.5 Pouvoir tampon

Une solution tampon est caractérisée par son **pouvoir tampon β** .

Le pouvoir tampon représente le nombre de moles d'acide ou de base forte à ajouter à 1 L de solution tampon pour faire varier le pH d'une unité.

$$\beta = \left| \frac{dC_b}{dpH} \right| = \frac{|dC_a|}{dpH}$$

Où dC_b et dC_a sont respectivement les variations des concentrations de base forte ou d'acide fort qui produisent les variations dpH du pH de la solution.

Le pouvoir tampon β s'exprime comme dC_b , en mol. L⁻¹.

Plus β est grand, plus le tampon est efficace ; β dépend des espèces acides et basiques considérées et de leurs concentrations.

Exemple : Calculer la variation de pH dans les deux cas suivants :

- a) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'eau,
- b) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'une solution contenant un mélange d'acide acétique (1 mol/l) et d'acétate de sodium (1 mol /l).

a) Eau pure : pH initial 7, après addition de HCl la solution contient 0,1 mole de H_3O^+ son pH vaut 1. Le pH a donc varié de 6 unités.

b) Solution d'acide acétique 1M et d'acétate de sodium 1M

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4.75 + \log \frac{1}{1} = 4.75$$

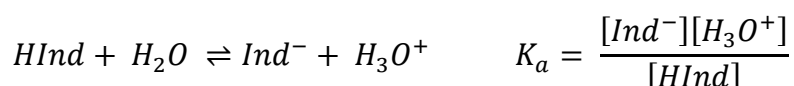
Après addition d'HCl, l'équilibre de dissociation de l'acide acétique. Il s'est formé pratiquement 0,1 mole de CH_3COOH et il a disparu 0,1 mole de CH_3COO^- .

$$pH = 4.75 + \log \frac{0.9}{1.1} = 4.66 \text{ Le pH a donc varié de } 0,09 \text{ unité, ce qui est négligeable.}$$

X. Les indicateurs colorés

Une méthode plus simple pour déterminer le point d'équivalence consiste à utiliser un indicateur coloré. C'est un acide (base) faible dont la base (acide) conjugué(e) change de couleur au voisinage de son pK_a . Le domaine de pH dans lequel se produit ce changement de couleur est appelé zone de virage de l'indicateur coloré.

Un indicateur coloré est généralement noté $HInd$ (forme acide) et Ind^- (forme basique). L'indicateur en solution participe à un équilibre de transfert de protons :



Les changements de couleur peuvent être généralement perçus pour des rapports de concentration acide / base de :

$$\text{Couleur acide si : } \frac{[HInd]}{[Ind^-]} > 10 \rightarrow pH < pK_a - 1$$

$$\text{Couleur basique si : } \frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10 \rightarrow pH > pK_a + 1$$

Zone de virage : $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$, (mélange des couleurs des deux formes).

Cours et Exercices de Chimie Analytique

L'intervalle $[pK_a-1, pK_a+1]$ où aucune des deux couleurs ne prédomine, s'appelle domaine de virage de l'indicateur. Les zones de virage effectivement observés diffèrent souvent un peu de ces prévisions théoriques, parce que certaines couleurs sont mieux visibles que d'autres, même à faible concentration :

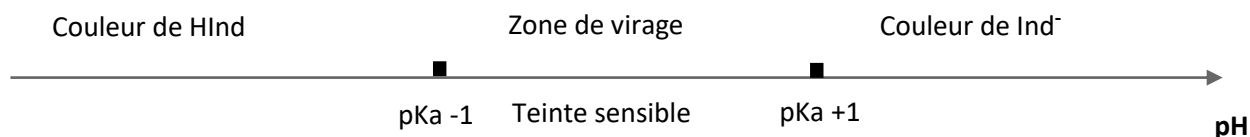


Tableau 2.1 : Zone de virage, pK_a et teintes de quelques indicateurs colorés acidobasiques.

Indicateur	Zone de virage	pK_a	Forme acide	Forme basique
Violet de méthyl	0,0-1,6	0,8	Jaune	Bleu
Bleu de thymol	1,2-2,8	1,7	Rouge	Jaune
	8-9,6	8,9	Jaune	Bleu
Hélianthine	3,2-4,4	3,4	Rouge	Jaune
Bleu de bromophénol	3,0-4,6	3,9	Jaune	Bleu
Vert bromocrésol	3,8-5,4	4,7	Jaune	Bleu
Rouge de méthyl	4,8-6,0	5,0	Rouge	Jaune
Bleu de bromothymol	6,0-7,6	7,1	Jaune	Bleu
Tourne-sol	5,0-8,0	6,5	Rouge	Bleu
Rouge de phénol	6,6-8,0	7,9	Jaune	Rouge
Phénolphtaléine	8,0-10,0	9,4	Incolore	Pourpre
Jaune d'alizarine R	10,1-12,0	11,2	Jaune	Rouge
Alizarine	11,0-12,4	11,7	Rouge	Violet

Remarque :

Le bleu de bromothymol correspond parfaitement pour le titrage des acides (ou bases) forts par des bases (ou acides) fortes car le pH du point d'équivalence se situe dans son domaine de virage (6,0 - 7,6). Pour le titrage d'une base faible par un acide fort (pH du point d'équivalence < 7), l'hélianthine est indiquée, alors que pour le titrage d'un acide faible par une base forte (pH du point d'équivalence > 7), la phénolphtaléine est souvent employée. Pour réaliser un dosage, on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage se situe dans la zone du saut de pH, ce qui implique un proche voire incluant le $pH_{\text{éq}}$.

XI. Dosage acido-basique

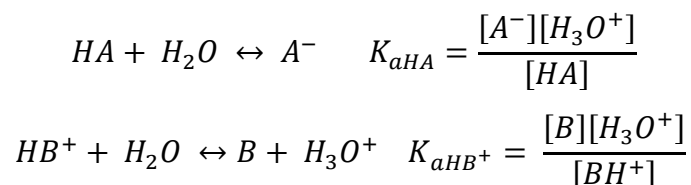
a. Définitions

Le dosage ou titrage est la détermination du titre d'une solution acide ou basique par une autre solution de titre connu. Le titre peut être donné en molarité (concentration molaire), normalité ou en concentration massique.

Le titrage acide-base correspond à la mise en présence d'un acide (HA) et d'une base (B) afin de déterminer la concentration de l'un des antagonistes.

Au cours de titrage on ajoute une base dans une solution d'acide (ou inversement) et on génère le sel correspondant BHA (lequel est ionisé en BH^+ et A^-). L'équation du dosage est alors la suivante : $HA + B \leftrightarrow A^- + BH^+$ (I) $K = \frac{[A^-][BH^+]}{[HA][B]}$

L'équilibre (I) peut se décomposer en deux équilibres de solvolysse correspondant aux deux couples acide-base mis en jeu :



La constante K de l'équilibre acide-base peut donc être exprimée selon :

$$K = \frac{K_{aHA}}{K_{aBH^+}} \quad \text{Ou } pK = pK_{aHA} - pK_{aBH^+} \quad (2.40)$$

La réaction acido-basique mise en jeu doit être :

- **Unique** afin qu'une seule relation relie les quantités de réactifs mis en jeu.
 - **Quasi totale** c'est-à-dire quantitative.
 - **Rapide** afin que l'équivalence puisse être repérée avec précision dans un délai assez bref.
- D'autre part, l'**équivalence**, c'est-à-dire l'instant où **les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage**, doit pouvoir être déterminée facilement.

Seul l'utilisation d'une base (ou d'un acide) **forte** peut nous permettre d'atteindre ce but.

b. Point d'équivalence

Le point d'équivalence correspond à la neutralisation de l'acide par la base (ou inversement), c'est-à-dire la mise en présence de quantités équivalentes d'acide et de base (stœchiométrie). À l'équivalence du titrage, ces deux espèces sont complètement consommées et donc leur quantité de matière est nulle.

Détection par les méthodes chimiques

La détection du point d'équivalence se fait en suivant un changement de couleur ou une formation d'un précipité :

- Changement de couleur (titrage colorimétrique) :

✓ Sans ajout d'un indicateur coloré : dans quelques réactions chimiques, la solution change de couleur au point d'équivalence. C'est souvent le cas des titrages redox quand les états d'oxydation différents du produit et du réactif produisent des couleurs différentes. Par exemple, un titrage redox utilisant le permanganate de potassium (KMnO_4) comme titrant n'exige pas d'indicateur. En solution acide, les solutions violettes de permanganate de potassium peuvent être réduites pour former une solution légèrement rosée contenant des ions manganèse à l'état d'oxydation $+II \text{Mn}^{2+}$,

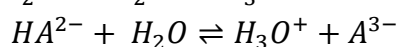
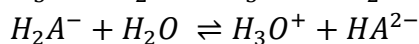
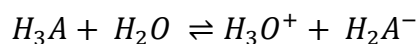
✓ Avec ajout d'un indicateur coloré ;

- Précipitation : si la réaction forme un solide, un précipité se formera pendant le titrage. Un exemple classique est la réaction entre Ag^+ et Cl^- pour former le sel insoluble chlorure d'argent (AgCl).

Dosage d'un triacide faible par une base forte

Pour distinguer trois sauts de pH, lors de dosage d'un triacide faible, il faudrait que les trois valeurs de pK_a ne soient pas trop proches d'une de l'autre et que la troisième acidité ne soit pas trop faible.

Considérons un **triacide faible H_3A** (titré) de constantes d'acidité K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} , de concentration inconnue C_a et un volume V_a



Base forte NaOH (titrante) de concentration C_b , volume V_b à verser de la burette



On peut définir trois équivalences :

La première : $n_0(H_3O^+) = n(OH^-)_{\text{versé}}$ c-à-d $C_a V_a = C_b V_{b,eq1}$

La seconde pour laquelle : $2n_0(H_3O^+) = n(OH^-)_{\text{versé}}$ c-à-d $2C_a V_a = 2C_b V_{b,eq1} = C_b V_{b,eq2}$

La troisième, dite équivalence globale, pour laquelle $3n_0(H_3O^+) = n(OH^-)_{\text{versé}}$ c-à-d

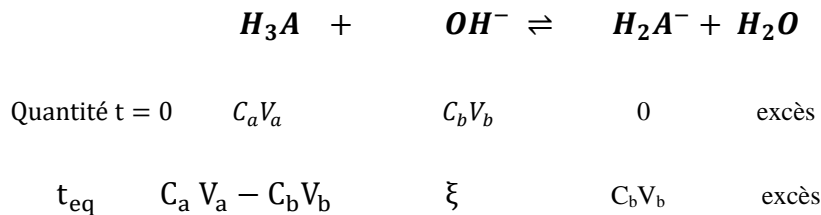
$$3C_a V_a = 3C_b V_{b,eq1} = C_b V_{b,eq3}$$

Pour étudier la variation du pH en fonction de V_b , on utilise $x = \frac{V_b}{V_{b,eq1}} = \frac{C_b V_b}{C_b V_{b,eq1}} = \frac{C_b V_b}{C_a V_a}$

- $x=0, V_b=0$; solution de triacide faible. La seconde et la troisième acidité sont négligées devant la première. Le pH est alors égal à celui d'une solution de monoacide faible.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$$

- $0 < x < 1$; $0 < V_b < V_{b,eq1}$:



$$[H_2A^-] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} \text{ et } [H_3A] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}$$

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{x}{1-x} \quad (2.41)$$

On remarque qu'à la première demi-équivalence, $x=1/2$, $pH = pK_{a1}$

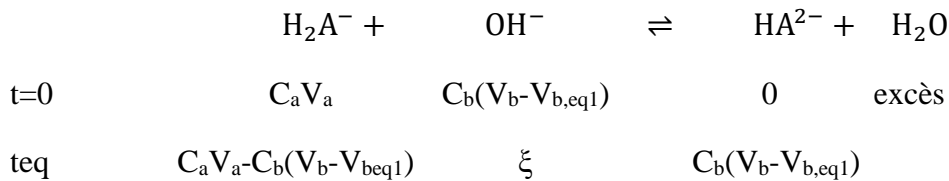
Cette relation n'est exacte que si la première acidité est peu dissociée initialement et si les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} ne sont pas trop proches sinon la neutralisation de la seconde acidité pourrait commencer avant que la première ne soit totalement neutralisée.

- $x = 1$, $V_b = V_{b,eq1}$ la première acidité est totalement neutralisée si elle n'était pas trop faible.

La solution à l'équivalence est donc une solution ampholyte H_2A^- :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (2.42)$$

- $x < 2$, $V_{b,eq1} < V_b < V_{b,eq2}$



$$[H_2A^-] = \frac{C_a V_a - C_b(V_b - V_{b,eq1})}{V_a + V_b}, \quad [HA^{2-}] = \frac{C_b(V_b - V_{b,eq1})}{V_a + V_b}$$

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_b V_b - C_a V_a}{2C_a C_a - C_b C_b}$$

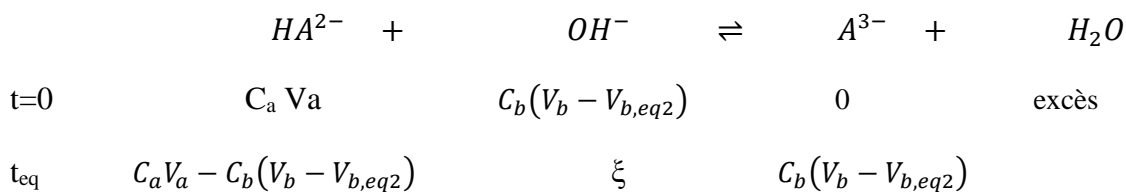
$$pH = pK_{a2} + \log \frac{x - 1}{2 - x} \quad (2.43)$$

On remarque qu'à la deuxième demi équivalence, pour $x=3/2$ on a $pH = pK_{a2}$

- $x = 2$, $V_b = V_{b,eq2}$ la seconde acidité est totalement neutralisée. La solution à l'équivalence est donc une solution d'ampholyte HA^{2-} :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3}) \quad (2.44)$$

- $2 < x < 3$; $V_{b,eq2} < V_b < V_{b,eq3}$



$$[HA^{2-}] = \frac{C_a V_a - C_b (V_b - V_{b,eq2})}{V_a + V_b} \quad ; \quad [A^{3-}] = \frac{C_b (V_b - V_{b,eq2})}{V_a + V_b}$$

$$pH = pK_{a3} + \log \frac{x - 2}{3 - x} \quad (2.45)$$

Cette acidité n'est exacte que si la troisième acidité n'est pas trop faible sinon la réaction de neutralisation n'est pas quantitative.

A la troisième demi équivalence, pour $x=5/2$ $pH = pK_{a3}$

- $x = 3$; $V_b = V_{b,eq3}$

$$[A^{3-}] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

$$pH = \frac{1}{2} \left(pK_{a3} + pK_e + \log \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} \right) \quad (2.46)$$

- $x > 3$; $V_b > V_{b,eq3}$

$$n_{OH^-,restant} = n_{OH^-,ayant reagit} = C_b (V_b - V_{b,eq3})$$

$$[OH^-] = \frac{C_b (V_b - V_{b,eq3})}{V_a + V_b} = \frac{C_b C_b - 3C_a C_a}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = K_e \frac{V_a + V_b}{C_b V_b - 3C_a V_a}$$

$$pH = 14 + \log \frac{C_a V_a}{V_b + V_b} + \log(x - 3) \quad (2.47)$$

Ici aussi, cette relation (2.47) n'est exacte que si la troisième acidité n'est pas trop faible. Si elle l'est, la réaction de neutralisation n'est pas quantitative et la quantité d'ions hydroxyde ayant réagi n'est pas égale au triple de la quantité d'acide initiale.

- **Courbe de titrage** : dosage pH métrique de l'acide phosphorique pK_a ; 2.1 ; 7.2 ; 12.1

On choisit arbitrairement une solution d'étude de concentration connue : 10 mL dosés par OH^- molaire (c.à.d. à 1 mol.L^{-1}).

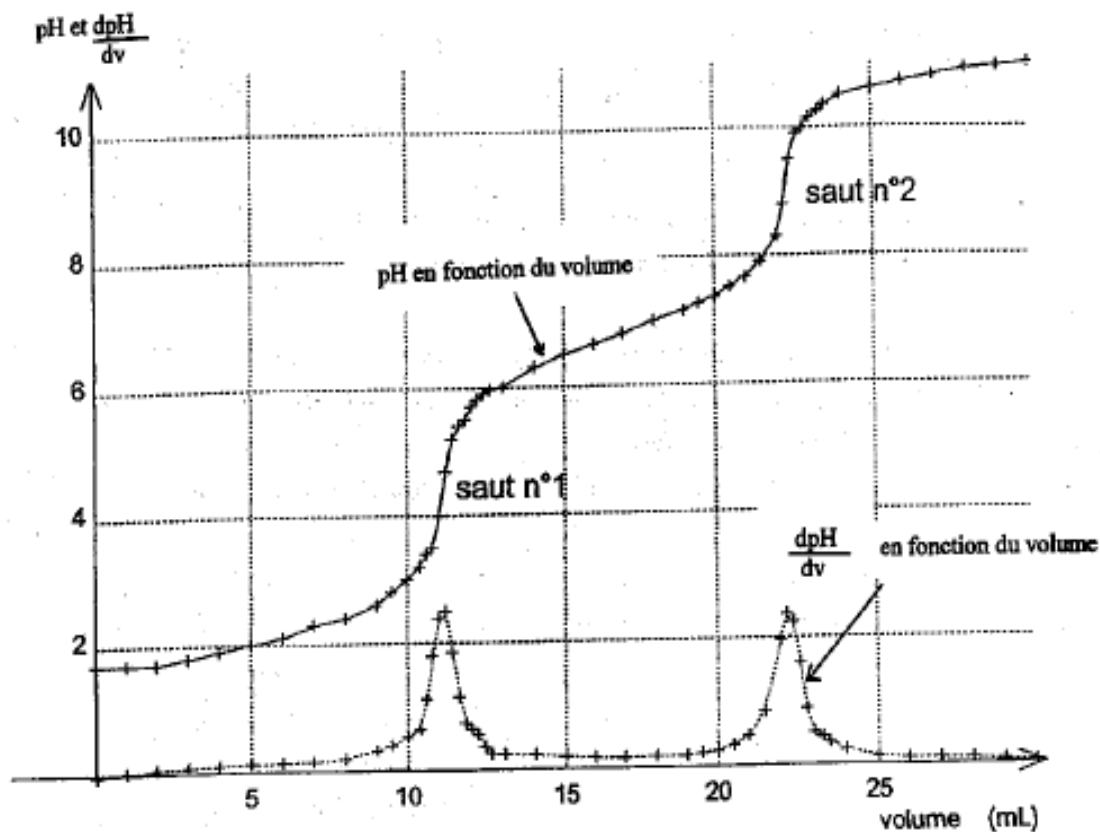


Figure 2.5 : Courbe de dosage de H_3PO_4 par $NaOH$ (1M)

On fait remarquer qu'en raison du pK_{a3} trop élevé (12.1) de l'acide phosphorique, **le dosage de la troisième acidité trop faible n'est pas visible.**

Série N°3

Ex01 : - Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 0.05mol/L, 10^{-7} mol/L.

- Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration 10^{-2} M, 10^{-4} M, 10^{-6} M. ($pK_a=4.8$). Conclure.

- Calculer le pH des solutions aqueuses d'acide dichloroacétique (CHCl_2COOH) 0.1M, 10^{-4} M et comparer les résultats obtenus. $pK_a=1.3$

Ex02 : 1) Soit une solution S de cyanure de potassium de concentration molaire 0.3mol/L. - Calculer le pH de cette solution (S).

- A 20 mL de S, on ajoute 30mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0.15M, on obtient une solution S₁, calculer son pH.

Ex03 : - Calculer le pH des solutions obtenues par mélange de volumes égaux de solutions 0.2M suivantes : KOH+ NaOH ; KOH+NH₃

- Calculer le pH d'un litre de solution aqueuse contenant 0.1mol d'acide formique (HCOOH) et 10^{-4} mol d'acide perchlorique (HClO₄)

$$pK_a(\text{HCOOH})=3,8 ; pK_a(\text{HClO}_4)=-9,9$$

Ex04 : 1) montrer qu'en mélangeant 100mL d'acide acétique à 0.1M et 100mL de soude à 0.04M, on obtient une solution tampon. Calculer son pH.

2) Calculer la modification de pH réalisée en ajoutant 2,000 mmole de NaOH à :

a) 1 litre d'une solution tampon 0,0200 M en acide propionique et 0,0150M en propionate de sodium.

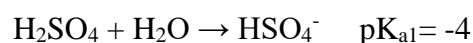
Ex05 : On dispose d'une solution d'acide sulfurique, de concentration 0.5M.

Calculer le pH de cette solution en considérant les trois cas suivants :

a) H₂SO₄ est un diacide fort.

b) H₂SO₄ se comporte comme un mélange d'acide fort et d'acide faible.

c) H₂SO₄ est un diacide qui se dissocie selon (cas réel) :



Chapitre 3 : Réactions de complexation

I. Les complexes

I.1 Définitions

Un complexe est un édifice polyatomique formé d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands.

La formule générale d'un complexe est $[M(L_n)]^p$ ou $M[L]_n^p$

Avec :

M : Métal (atome) central, L : ligand

n : indice de coordination, p : charge du complexe

Exemples : $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Fe(CO)_5$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$

I.2 Charge d'un complexe

Un complexe peut être chargé positivement, négativement ou être neutre. La charge globale est indiquée en haut à droite de la formule.

La charge d'un complexe est égale à la somme des charges du métal (ou ion) central et des ligands.

Exemple : $[Fe(CN)_6]^{3-}$

La charge de l'ion cyanure CN^- est -1,

La charge de l'ion fer Fe^{3+} est +3

La charge du complexe est $6 \times (-1) + 3 = -3$

I.3 Les ligands

Un ligand est un ion ou une molécule liée à un atome ou un cation central dans un complexe.

Exemples : NH_3 , I^- , H_2O , CN^- ...

Ce sont des anions ou molécules possédant au moins un doublet électronique non liant.

Les ligands entourant l'atome central peuvent être tous identiques ou différents. Dans ce cas le complexe est dit mixte.

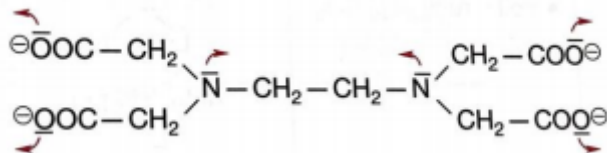
Exemple : $[Co(Cl)_5(NH_3)]^{2-}$

Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide d'un seul doublet est monodentate.

Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de deux doublets est bidentate.

Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de plusieurs doublets est polydentate.

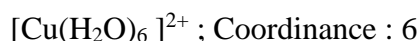
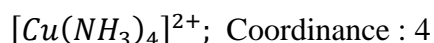
C'est le cas de l'Ethylène Diammine Tétra Acétique (EDTA) qui est hexadentate



I.4. L'indice de coordination

Le nombre de ligands liés à l'atome ou l'ion central est appelé indice de coordination ou coordinance. L'indice de coordination ne dépend que du métal central.

Exemples :



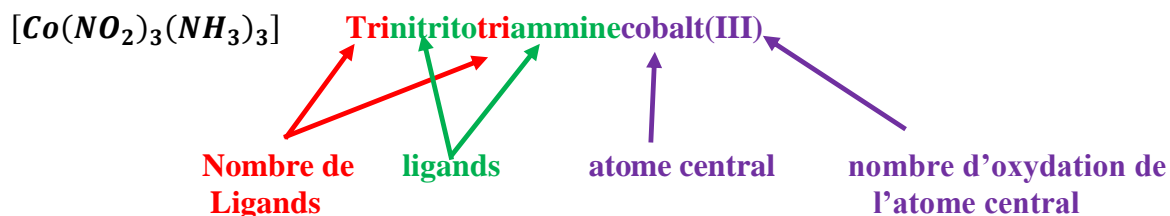
II. Nomenclature des complexes

II.1 Les règles de nomenclature

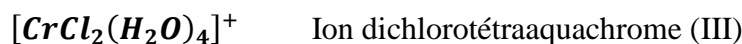
- On nomme les ligands puis le métal central.
- Le nom d'un ligand neutre est conservé. (sauf « aqua » pour H₂O, « ammine » pour NH₃ et carbonyl pour CO)
- Le nom d'un ligand négatif se termine par la lettre « o ». (ex : chloro ou cyano)
- Le nombre de ligands est précisé par un préfixe : di, tri, tétra, penta, hexa...
- Si le complexe a une charge nulle ou positive, l'ion ou l'atome central a le nom de l'élément correspondant.
- Si le complexe est chargé négativement, on ajoute la terminaison « ate » au nom de l'élément central correspondant.
- Le nom du complexe se termine par le nombre de charges portées par le métal central (son nombre d'oxydation).

Le nom des complexes indique la nature de l'atome ou ion central, son nombre d'oxydation, la nature et le nombre de ligands ; il précise d'autre part si le complexe est une molécule neutre, un cation ou un anion. Les ligands sont classés par ordre alphabétique, les ions venant avant les espèces neutres.

■ Nom d'un complexe moléculaire



■ Nom d'un complexe cationique



■ Nom d'un complexe anionique



III. Formation de complexes en solution

III.1 constantes caractéristiques

Soit un ion M , possédant des lacunes d'électrons, et un ligand L , molécule ou ion, supposons que M fixe n ligands L pour donner ML_n suivant l'équation globale :



Pour alléger l'écriture, nous omettons les charges de M et L .

Dans cet équilibre, M est un **accepteur** de ligands L , ML_n est un **donneur** de ligands.

Aussi peut-on, pour les complexes, définir un couple accepteur -donneur, par exemple : M/ML_n .

Cette équation peut être caractérisée par une constante d'équilibre, appelée **constante globale de formation du complexe** ou **constante de stabilité**, généralement notée β_n . Elle est telle que, à l'équilibre en solution aqueuse diluée :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (3.1)$$

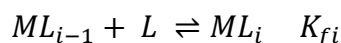
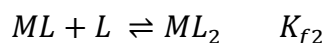
Remarque : Plus la constante β_n est grande, plus la réaction de formation du complexe est quantitative et plus la dissociation complète du complexe est difficile ; d'où le nom de constante de stabilité donnée à β_n .

β_n , comme toute constante d'équilibre, ne dépend que de la température. L'inverse de cette constante est aussi utilisée ; elle est généralement appelée **constante globale de dissociation du complexe** et sera, par la suite, notée K_d .

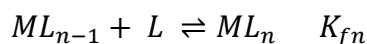
$$K_d = \frac{1}{\beta_n} \quad (3.2)$$

$$pK_d = -\log K_d = \log \beta_n \quad (3.3)$$

Considérons les réactions de formation successives des complexes : $ML, ML_2, ML_3 \dots ML_n$



.....



Chacune de ces réactions peut être caractérisée par une constante d'équilibre particulière, appelée **constante de formation successive**, et telle que, à l'équilibre

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} \quad (3.4)$$

Plus K_{fi} est grand, plus la réaction de formation du complexe ML_i est quantitative et plus ce complexe est stable.

L'inverse de cette constante, appelée **constante de dissociation successive**, est également utilisée ; on la note K_{di} .

$$K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$$

$$pK_{di} = -\log K_{di} = \log K_{fi}$$

■ β_n et K_{fi} d'une part, K_d et K_{di} d'autre part, sont liées :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_{fi} \quad \log \beta_n = \sum_{i=1}^n \log K_{fi} \quad (3.5)$$

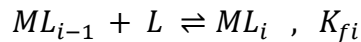
$$K_d = \prod_{i=1}^{i=n} K_{di} \quad \text{soit} \quad \log K_d = \sum_{i=1}^{i=n} \log K_{di} \quad (3.6)$$

Qu'on écrit plutôt : $pK_d = \sum_{i=1}^{i=n} pK_{di}$

III.2. Diagramme de prédominance

▪ En fonction de $pL = -\log [L]$

Considérons l'ajout progressif du ligand L à une solution contenant l'ion central M et supposons qu'il se forme successivement les complexes ML , ML_2 , $ML_3 \dots ML_n$. l'équation de la formation du complexe ML_i , à partir du précédent s'écrit :



$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[L][ML_{i-1}]} \quad \text{Soit} \quad \log K_{fi} = pK_{di} = -\log [L] + \log \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]}$$

Qui peut se réécrire :

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

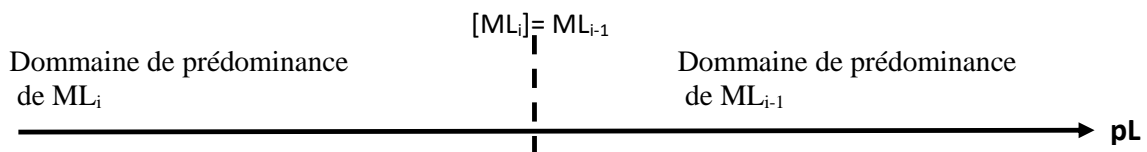
$$pL = pK_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} \quad (3.7)$$

Lorsque $pL = pK_{di}$ donc $[ML_{i-1}] = [ML_i]$

Lorsque $pL > pK_{di}$ donc $[ML_i] < [ML_{i-1}]$, ML_{i-1} est l'espèce prédominante

Lorsque $pL < pK_{di}$ donc $[ML_i] > [ML_{i-1}]$, ML_i est l'espèce prédominante

Comme pour les couples acide-base (donneur-accepteur de protons), il est possible de tracer un diagramme de prédominance qualitatif pour les couples donneur-accepteur de ligands en fonction de pL .

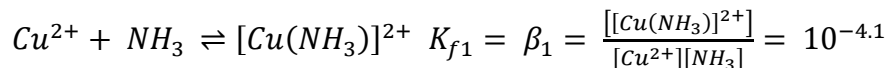


Application : $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$ $\log \beta_1 = 4.1$; $\log \beta_2 = 7.6$; $\log \beta_3 = 10.5$; $\log \beta_4 = 12.6$

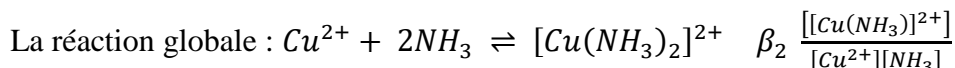
Déterminer les constantes de formation successives de ces complexes.

En déduire le diagramme de prédominance correspondant.

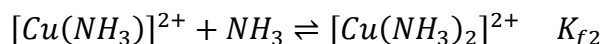
Pour i=1 : $[Cu(NH_3)]^{2+}$ $\log\beta_1=4.1$



Pour i=2 : $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ $\beta_2 = 10^{7.6}$



Les réactions successives : $Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+} \quad K_{f1} = \beta_1$

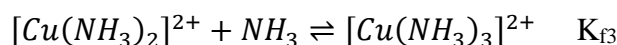
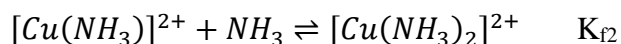


$$\beta_2 = K_{f1}K_{f2} \Rightarrow \beta_2 = \beta_1 K_{f2} \Rightarrow K_{f2} = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{10^{7.6}}{10^{4.1}} = 10^{3.5}$$

Pour i=3 :

La réaction globale : $Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+} \quad \beta_3 = 10^{10.5}$

Les réactions successives : $Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+} \quad K_{f1}$



La réaction globale = Σ des réactions successives

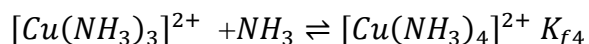
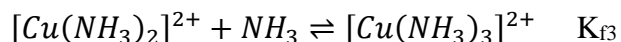
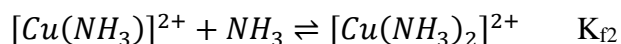
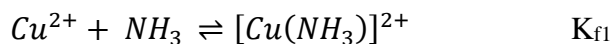
$$\beta_i = \prod K_{fi} \Rightarrow \beta_3 = K_{f1}K_{f2}K_{f3} = \beta_1 \frac{\beta_2}{\beta_1} K_{f3}$$

$$\Rightarrow K_{f3} = \frac{\beta_3}{\beta_2} = \frac{10^{10.5}}{10^{7.6}} = 10^{2.9}$$

Pour i=4 :

La réaction globale : $Cu^{2+} + [Cu(NH_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \quad K_{f4}$

Les réactions successives :



$$K_{f4} = \frac{\beta_4}{\beta_3} = 10^{2.1}$$

Diagramme de prédominance :

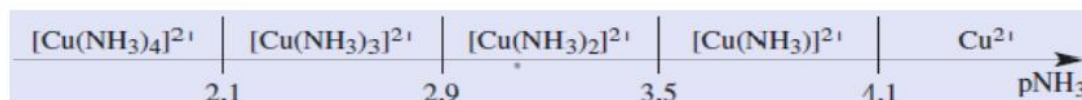
Les frontières des domaines de prédominances sont:

$$pL_1 = pK_{d1} = \log K_{f1} = 4.1$$

$$pL_2 = pK_{d2} = \log K_{f2} = 3.5$$

$$pL_3 = pK_{d3} = \log K_{f3} = 2.9$$

$$pL_4 = pK_{d4} = \log K_{f4} = 2.1$$



Dans un diagramme de prédominance, plus pL est grand, plus la concentration en ligand L est faible et moins l'ion métallique est complexé. C'est pourquoi le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de pL .

- **En fonction de $pM = -\log [M]$**

Considérons un cation métallique, noté M , donnant avec le ligand L un seul complexe $[ML]$

selon la réaction : $M + L \leftrightarrow [ML]$ $K_f = \frac{1}{K_d} = \frac{[ML]}{[M][L]}$

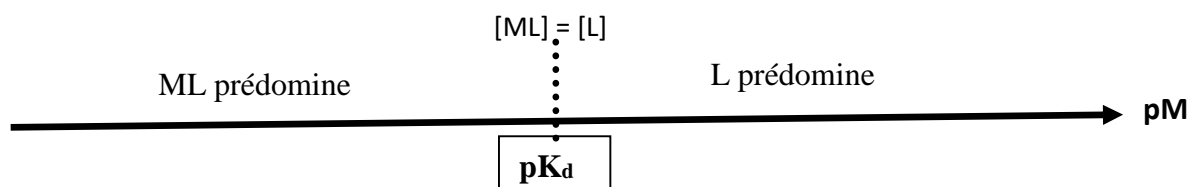
Soit $\log K_f = -\log K_d = \log \frac{[ML]}{[L]} - \log [M]$, $-\log [M] = -\log K_d - \log \frac{[ML]}{[L]}$

Soit enfin : $pM = pK_d + \log \frac{[L]}{[ML]}$ (3.8)

Lorsque $pM = pK_d$, $[L] = [ML]$

Lorsque $pM > pK_d$, $[L] > [ML]$, L prédomine

Lorsque $pM < pK_d$, $[L] < [ML]$, ML prédomine

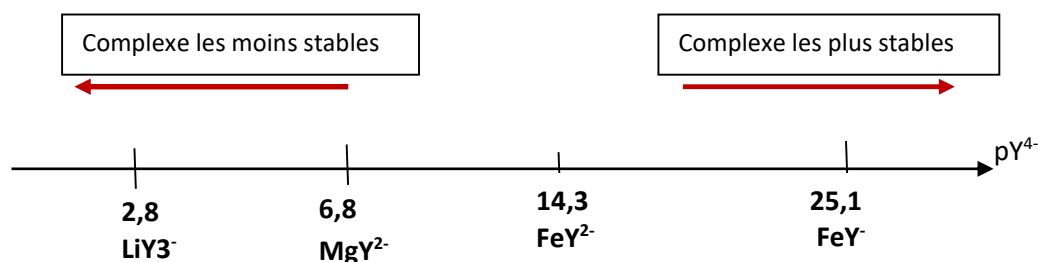


De tels diagrammes sont très utiles pour étudier les complexations compétitives de plusieurs ligands pour un même cation métallique ou certains titrages complexométriques.

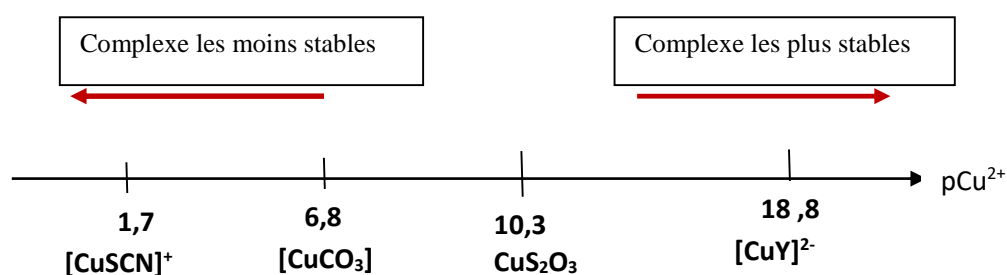
III.3. Echelle de stabilité

De même qu'il est possible de hiérarchiser la force des couples acide-base en plaçant les pK_a des différents couples sur une échelle de pH (cas particulier ou $[HA]=[A^-]$ avec $pH=pK_a$), la stabilité des complexes peut être hiérarchisée en plaçant les pK_c des différents complexes sur des échelles de pM ou de pL (cas particulier ou $[ML]=[L]$ avec $pM=pK_d$ ou $[ML]=[M]$ $pL=pK_d$).

Il est possible de hiérarchiser la stabilité des complexes de différents métaux avec le même ligand L (exemple éthylènediaminetétraacétate ou EDTA noté Y^{4-}) sur une échelle de pL :



Ou de hiérarchiser la stabilité des complexes de différents ligands avec le même métal M (exemple Cu^{2+}) sur une échelle de pM :



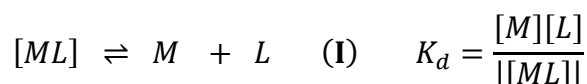
Remarque : Les complexes les plus stables sont ceux dont le pK_d est le plus élevé.

III.4. Expression des concentrations en ligand L et en accepteur M

III.4.1 Formules générales

Considérons une solution qui contient à la fois l'accepteur M à une concentration initiale C_A et le donneur [ML] correspondant (complexe du même métal) à une concentration initiale C_D . Le but est d'exprimer les concentrations à l'équilibre du métal ([M]) et du ligand ([L]), en fonction de K_d , C_A et C_D .

Lorsqu'on met en présence l'accepteur M et le donneur [ML], s'établit l'équilibre suivant :



Les bilans massiques pour M et pour L aboutissent aux équations suivantes :

$$|M|_{Total} = |[ML]| + |M| = C_D + C_A \quad (3.9)$$

$$|L|_{Total} = |[ML]| + |L| = C_D \quad (3.10)$$

Calcul de [M]

A partir des équations (3.9) et (3.10) on tire :

$$|[ML]| = C_A + C_D - [M]$$

Et

$$[L] = [M] - C_A \text{ ou } [M] = C_A + [L]$$

$$[L] = [M] - C_A \text{ ou } [M] = C_A + [L]$$

En introduisant dans la relation de K_d , les expressions de [ML] et de [L] en fonction de

[M] :

$$K_d = [M] \frac{[M] - C_A}{C_A + C_D - [M]}$$

et

$$[M] = K_d \frac{C_A + C_D - [M]}{[M] - C_A} \quad (3.11)$$

Après réarrangement : $[M]^2 + [M](K_d - C_A) - K_d(C_A + C_D) = 0$ équation de second degré dont la résolution (racine positive) permet de calculer [M] :

$$[M] = \frac{-(K_d - C_A) + \sqrt{(K_d - C_A)^2 + 4K_d(C_A + C_D)}}{2} \quad (3.12)$$

Calcul de [L]

A partir de l'équation (3.10) on tire [ML] : $[ML] = C_D - [L]$

En introduisant dans la relation de K_d , les expressions de $[ML]$ et de $[M]$ en fonction de $[L]$

$$K_d = [L] \frac{C_A + [L]}{C_D - [L]} \quad \text{et} \quad [L] = K_d \frac{C_D - [L]}{C_A + [L]}$$

$$[L]^2 + [L](C_A + K_d) - K_d C_D = 0$$

D'où

$$[L] = \frac{-(C_A + K_d) + \sqrt{(C_A + K_d)^2 + 4K_d C_D}}{2} \quad (3.13)$$

III.4.2. Approximations

Trois cas à envisager

III.4.2.1 Le donneur (complexe) est seul dans la solution ($C_A=0$)

- **Complexe peu stable $pK_d < 4.6$**

Dans ce cas M et L proviennent uniquement de la dissociation du complexe $[ML]$ (équilibre I) donc :

$$[M] = [L] = \frac{-K_d + \sqrt{(K_d)^2 + 4K_d C_D}}{2} \quad (3.14)$$

- **Complexe stable ($pK_d > 4.6$)**

Dans ce cas l'équilibre est très fortement déplacé vers la gauche (formation du complexe),

$[M]$ et $[L]$ sont négligeables devant C_D et les expressions deviennent :

$$[M]^2 = K_d \cdot C_D \quad \text{et} \quad [L]^2 = K_d C_D$$

Donc

$$pM = pL = \frac{1}{2}(pK_d - \log C_D) \quad (3.15)$$

III.4.2.2. Le donneur et l'accepteur sont présents ($C_A \neq 0$ et $C_D \neq 0$)

- **Complexe peu stable**

Les formules générales (3.12) et (3.13) doivent être appliquées

- **Complexe stable ($pK_d > 4.6$)**

Dans ce cas l'équilibre est très fortement déplacé vers la formation du complexe.

[L] est négligeable devant C_A et C_D donc :

$$[L] = K_d \frac{C_D}{C_A} \quad \text{et} \quad pL = pK_d + \log \frac{C_A}{C_D} \quad (3.16)$$

$$[M] = C_A + K_d \frac{C_D}{C_A} \quad \text{Ou} \quad [M] = \frac{(C_A^2 + K_d C_D)}{C_A} \quad (3.17)$$

III.4.2.3. Le donneur [ML] et l'accepteur M sont présents en quantités équivalentes :
 $C_A = C_D = C$

$$[L] = K_d \frac{C - [L]}{C + [L]} \quad (3.18)$$

Complexe peu stable ($pK_d < 4.6$)

L'expression précédente (3.17) ne peut être simplifiée

▪ **Complexe stable ($pK_d > 4.6$)**

Dans ce cas l'équilibre est fortement déplacé vers la formation du complexe et la concentration en [L] est négligeable devant C, donc on aura :

$$[L] = K_d \quad \text{ou} \quad pL = pK_d \quad (3.19)$$

Et

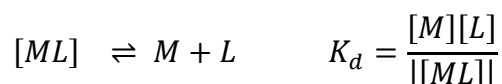
$$[M] = C + K_d \quad (3.20)$$

Sachant que K_d peut généralement être négligé devant C : $[M] = C$

Exemple : On dispose d'une solution d'un complexe monoligandé (monodentate) de concentration C, de formule [ML].

Exprimer le pM et le pL en fonction de pK_d (ou de K_d) et de C et discuter la possibilité d'utiliser une formule approchée pour les calculs de pL et de pM.

Corrigé :



C'est le cas de complexe (donneur) seul dans la solution

$$-\log K_d = -\log[M] - \log[L] + \log|[ML]| \quad \text{donc} \quad pK_d = pM + pL - p[ML]$$

$$[M]_{Total} = |[ML]| + [L], \quad [L]_{Total} = |[ML]| + [L]$$

Comme [M] et [L] sont issus de la dissociation de [ML] donc : [M] = [L] et pM = pL

$$\text{Donc } K_d = \frac{[L]^2}{|[ML]|} = \frac{[M]^2}{|[ML]|}$$

➤ Si le complexe est suffisamment stable : K_d est petit ou pK_d est grand ($pK_d > 4.6$)

[M] et [L] sont négligeables devant [ML] donc $pM = pL = \frac{1}{2}(pK_d - \log C)$

➤ Si le complexe est peu stable : K_d est grand ou pK_d est petit ($pK_d < 4.6$)

[M] = [L] = X donc $K_d = \frac{X^2}{C-X}$ équation de second ordre, dont on utilise la racine positive.

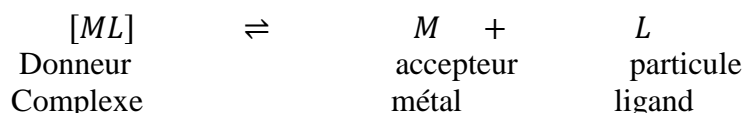
$$[M] = [L] = X = \frac{-K_d + \sqrt{K_d^2 + 4K_d C}}{2} \quad (3.21)$$

Remarque : On notera l'analogie des équations avec celles permettant le calcul du pH des solutions d'acides faibles et de force moyenne.

IV. Influence de l'environnement sur l'ionisation des complexes

IV.1. Influence de l'excès de réactif

Si l'on considère l'équation de la réaction de complexation suivante :



L'addition d'un excès de ligand (L) ou accepteur (M), déplace l'équilibre selon la loi d'action de masse (LAM) vers la gauche (formation de complexe)

IV.2. Influence de la dilution (ou de la concentration)

La destruction d'un complexe correspond à une ionisation de celui-ci (déplacement de l'équilibre ci-dessus vers la droite). Si C_D est la concentration initiale en donneur [ML] et α le coefficient d'ionisation de celui-ci, l'expression de K_d est alors :

$$K_d = \frac{\alpha^2 C_D^2}{(1 - \alpha)C_C} = \frac{\alpha^2 C_D}{(1 - \alpha)}$$

Equation de second ordre : $\alpha^2 C_D + \alpha K_d - K_d = 0$

$$\alpha = \frac{-K_d + \sqrt{K_d^2 + 4K_d C_D}}{2C_D} \quad (3.22)$$

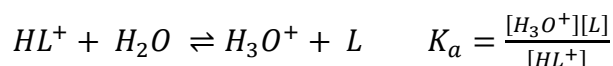
L'équation étant de la forme $\alpha = f\left(\frac{1}{\sqrt{C_D}}\right)$ toute dilution (diminution de C_D) entraîne une augmentation de α , donc de l'ionisation (loi de van't Hoff).

À dilution infinie (C_D très petit) le complexe est totalement ionisé (destruction). Au contraire, une augmentation de la concentration entraîne une diminution du coefficient d'ionisation α , d'où une augmentation du pourcentage de la forme complexée (molarisation).

IV.3. Influence du pH

Le ligand **L** est une base susceptible de réagir avec les ions chargés positivement, que ce soient des cations (M^{n+}) ou des protons (H_3O^+).

L peut donc participer à la fois à l'équilibre de complexation entre **L** et M^{n+} et à l'équilibre acido-basique suivant :



Les constantes de dissociation K_d et d'acidité K_a sont toutes les deux mises en jeu et doivent être respectées.

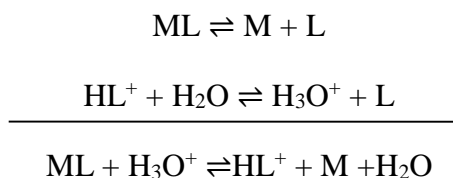
Deux cas sont à considérer en fonction de la force de la base **L**

- *L est une base de force nulle (HL⁺ est un acide fort)*

L'équilibre est alors totalement déplacé vers la droite, la base (**L**) ne réagit pas avec le proton (exemples : Cl^- , Br^- ...). Dans ce cas une variation de pH n'entraîne aucune modification de l'ionisation du complexe, puisque le pH n'a aucune influence sur la concentration de ligand (**L**).

- *L est une base de force non nulle*

Donc la concentration en ligand **L**, dépend de la valeur du pH. L'équilibre résulte de deux équilibres :



La constante globale K de l'équilibre est alors égale à :

$$K = \frac{[HL^+][M]}{[ML][H_3O^+]} = \frac{K_d}{K_a} \quad \text{et } pK = pK_d - pK_a$$

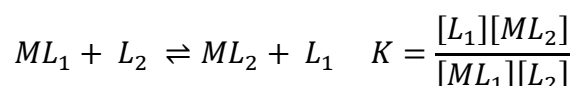
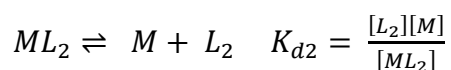
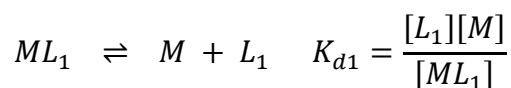
L'acidification du milieu entraîne destruction du complexe, alors que l'alcalinisation provoque l'effet inverse.

L'équilibre global dépend de la force de la base L (pK_a) et de la stabilité du complexe [ML] dans lequel elle est engagée (pK_d).

VI. Mélanges de complexes

VI.1. Deux ligands L_1 et L_2 réagissent sur le même métal M

Les deux équilibres ci-dessous contribuent à déterminer l'équilibre global :



K est la constante globale de l'équilibre

$$K = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \quad \text{et } pK = pK_{d1} - pK_{d2} \quad (3.23)$$

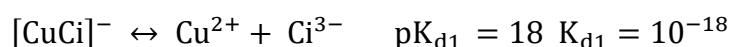
L'équilibre global est fonction des stabilités respectives des deux complexes pouvant se former : le plus stable se forme préférentiellement. Cet équilibre est d'autant plus déplacé vers la gauche ou vers la droite que la différence entre les pK_d est plus importante.

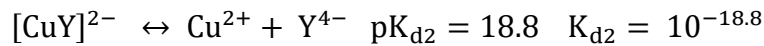
En règle générale si $|\Delta pK_d| > 4.6$, l'équilibre peut être considéré comme pratiquement totalement déplacé vers la gauche (ou vers la droite).

Exemple : les ions cuivre (Cu^{2+}) forment avec l'ion citrate (Ci^{3-}) le complexe $[CuCi]^-$ ($pK_{d1}=18$) et avec l'ion éthylènediaminétriacétate (Y^{4-}) le complexe $[CuY]^{2-}$ ($pK_{d2}=18.8$)

a) Parmi ces deux complexes, lequel est le plus stable ?

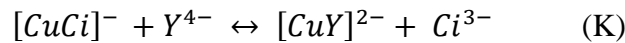
Les équilibres de complexation mis en jeu sont





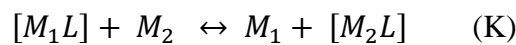
Le complexe le plus stable est celui qui a un pK_d le plus élevé, donc le complexe $[\text{CuY}]^{2-}$ ayant le pK_d le plus grand (18,8) est le plus stable.

Réaction globale



$$K = \frac{|[\text{CuY}]^{2-}| |[\text{Ci}^{3-}]|}{|\text{Y}^{4-}| |[\text{CuCi}]^-|} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = \frac{10^{-18}}{10^{-18.8}} = 10^{0.8}$$

VI.2. Deux métaux M_1 et M_2 réagissent sur le même ligand (L)



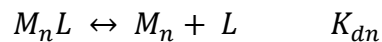
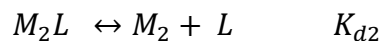
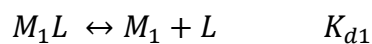
La constante globale K de l'équilibre sera alors égale :

$$K = \frac{|[\text{M}_1\text{L}]| |[\text{M}_2\text{L}]|}{|[\text{M}_1\text{L}]| |[\text{M}_2]|} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \quad \text{et } pK = pK_{d1} - pK_{d2} \quad (3.24)$$

Le complexe le plus stable est formé préférentiellement

VI.3. Mélange de plusieurs donneurs (complexes) correspondant au même ligand

Plusieurs donneurs $\text{M}_1\text{L}, \text{M}_2\text{L}, \dots, \text{M}_n\text{L}$, correspondant au même ligand L, sont en mélange dans une solution et leurs concentrations initiales sont respectivement égales à : C_1, C_2, \dots, C_n pour chacun des donneurs s'établit un équilibre. Les valeurs de la constante K_d pour chaque équilibre sont notées respectivement $K_{d1}, K_{d2}, \dots, K_{dn}$



Le ligand libre L (non complexé) présent en solution ne pouvant provenir que de la dissociation des différents donneurs présents dans la même solution, l'égalité suivante doit être satisfaite :

$$[\text{L}] = [\text{M}_1] + [\text{M}_2] + \dots + [\text{M}_n]$$

Pour chacun des complexes on tire : $[\text{M}] = K_d \frac{[\text{ML}]}{[\text{L}]}$

Et l'équation précédente devient : $[\text{L}]^2 = K_{d1} |[\text{M}_1\text{L}]| + K_{d2} |[\text{M}_2\text{L}]| \dots + K_{dn} |[\text{M}_n\text{L}]|$

Dans le cas où ces différents complexes sont suffisamment stables, l'ionisation est très faible et pour chaque complexe : $[ML] = C$

Donc : $[L]^2 = K_{d1}C_1 + K_{d2}C_2 + \dots + K_{dn}C_n$

$$[L] = (K_{d1}C_1 + K_{d2}C_2 + \dots + K_{dn}C_n)^{1/2} \quad (3.25)$$

VII. Titrage complexométrique

C'est grâce à l'introduction d'agents chélatants par G. Schwarzenbach dès 1945 que les titrages complexométriques se sont établis comme méthodes analytiques fiables. L'avantage d'un ligand chélatant par rapport aux ligands monodentés est qu'en présence d'un métal (acide de Lewis), le complexe se forme le plus souvent en une seule étape et possède une stabilité accrue.

Un tel titrage permet soit de déterminer la concentration d'un métal dans un échantillon, soit de déterminer la constante de stabilité de ce métal avec un agent complexant.

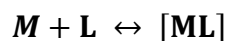
Comme dans un titrage d'un acide fort par une base forte, on observera une grande variation de la concentration du métal solvaté aux alentours du point d'équivalence. Cette variation sera d'autant plus grande que la stabilité du complexe est grande.

La réaction de complexation mise en jeu pour le titrage doit être unique, c'est la raison pour laquelle les systèmes où ne peuvent se former qu'un seul complexe sont les plus souvent utilisés. Cette réaction doit être également **quantitative** et **rapide**.

La fin de la réaction de titrage ou **équivalence** est le plus souvent déterminée à l'aide d'**indicateurs colorés spécifiques**. Ce sont généralement des couples ligand/donneur de ligand L/ML , dont les deux formes ont des teintes différentes.

Equation chimique du titrage :

Le titrage peut se réaliser de deux façons : addition d'une solution de L dans une solution de M (ou inversement). L'équation du titrage est alors



X étant l'avancement de la réaction, à chaque addition d'une quantité de ligand Q_L dans la solution contenant M (ou inversement), il se forme « quantitativement » une quantité de complexe $Q_{[ML]}$.

$X = \frac{Q_L}{Q^0}$ Si on titre un métal M par un ligand L

$X = \frac{Q_M}{Q^0}$ Si on titre un ligand L par un métal M

VII.1. Titrage de M à concentration C_0 par L (en négligeant les variations de volume)

- **Au départ $x=0$:** $[M]=C_0$
- **Avant le point d'équivalence $0 \leq x < 1$**

$$[M] = (1 - x)C_0 \quad |[ML]| \approx xC_0$$

$$pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

$$pL = pK_d + \log \frac{(1-x)}{x} \quad (3.26)$$

- **Au point d'équivalence ($x=1$)**

Formation totale du complexe $[ML]$, donc $[ML] = [M] = C_0$ et $[M]=[L]$

Donc

$$pM = pL = \frac{1}{2}(pK_d - \log C_0) \quad (3.27)$$

- **Après le point d'équivalence ($x > 1$)**

$$[ML] = C_0 \quad [L] = (x - 1)C_0$$

$$pM = pK_d + \log \frac{[L]}{[ML]}$$

$$pM = pK_d + \log \frac{(x-1)}{x} \quad (3.28)$$

VI.2 formules exprimant pM ou pL au cours du titrage

Notation pL

Nature du titrage		
	M par L	L par M
X=0	pL non défini ($[L]=0$)	pL = -log C_0
$0 < X < 1$	$pL = pK_d + \log \frac{1-x}{x}$	pL = -log $(1-x)C_0$
X=0.5	pL = pK _d	pL = -log $(0,5 C_0)$
X=1	$pL = \frac{1}{2}(pK_d - \log C_0)$	$pL = \frac{1}{2}(pK_d - \log C_0)$
X>1	pL = -log $(x - 1)C_0$	pL = pK _d + log $(x - 1)$
X=2	pL = -log C_0	pL = pK _d

Notation pM

Nature du titrage		
	M par L	L par M
X=0	$pM = -\log C_0$	pM non défini ([M]=0)
$0 < X < 1$	$pM = -\log (1-x) C_0$	$pM = pK_d + \log \frac{1-x}{x}$
X=0.5	$pM = -\log (0,5 C_0)$	$pM = pK_d$
X=1	$pM = \frac{1}{2} (pK_d - \log C_0)$	$pM = \frac{1}{2} (pK_d - \log C_0)$
X>1	$pM = pK_d + \log(x - 1)$	$pM = -\log (x - 1) C_0$
X=2	$pM = pK_d$	$pM = -\log C_0$

Les courbes de titrage de M par L en notation pL et de L par M en notation de pM sont à rapprocher des courbes de neutralisation d'une base faible par un acide fort : on notera un effet tampon autour de x=0.5

Les courbes de titrage de L par M en notation pL et de M par L en notation de pM sont à rapprocher des courbes de neutralisation d'un acide fort par une base faible : on notera un effet tampon à x=2.

Série N° 4

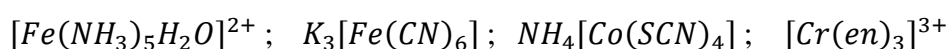
Ex01 : Pour le complexe $K_3[Cr(C_2O_4)]$.

- Quel est l'ion central, son degré d'oxydation et sa configuration électronique ?
- Quel est son nombre de coordination ?
- Déduire la forme de complexe et le nommer selon la nomenclature de l'IUPAC.

Ex02 : 1) Écrire les formules des ions complexes ou composés suivants :

Oxotetrafluorochromate(III) de potassium ; Ion pentaquahydroxoaluminium(III) ;
Ioncarbonylpentacyanoferrate(II) ; diamminetetrachlorocobaltate(III) de sodium.

2) Nommer les complexes suivants :



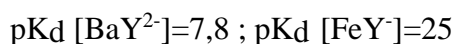
Ex03 : Dans une solution de chlorure de zinc de concentration $C_1=10^{-2}$ mol/L on ajoute de l'ammoniaque de concentration $C_2= 1$ mol/L (sans variation de volume). Dans ces conditions, il se forme le complexe tetraamminezinc (II). A l'équilibre on a : $[Zn^{2+}] = 10^{-12}$ mol/L.

- Donner la formule du complexe, l'équation de formation et K_f de ce dernier.
- Calculer K_f la constante de formation de ce complexe.

Remarque : on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniaque

Ex04 : Un mélange contient 0,01 mol d'ions Ba^{2+} , 0,01 mol d'ions Fe^{3+} et 0,0050 mol d'ions Y^{4-} par litre (ion EthylèneDiamineTetraAcétique). $V=500$ mL

Déterminer la concentration molaire des différentes espèces à l'équilibre.



Ex05 : Dans une solution de hexacyanoferrate(II) de potassium $K_4Fe(CN)_6$ de concentration 1mol/L, la teneur en ions CN^- libres est $4,7 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

- Calculer la constante de dissociation de l'ion complexe $Fe(CN)_6^{4-}$:
 - Si on néglige le couple acido-basique HCN/CN^-
 - Si on tient compte de la participation du couple acido-basique HCN/CN^-
- Que se passe-t-il si on acidifie le milieu ? $pK_a (HCN/CN^-) = 9,3$.

Chapitre 4 : Réactions d'Oxydo-Réduction

I. Introduction

Les réactions d'oxydoréduction mettent en jeu un transfert électronique. Les équilibres redox sont étroitement liés aux équilibres acido-basiques et de complexation.

Les réactions d'oxydoréduction sont présentées dans un grand nombre d'applications : piles et batteries électrochimiques, corrosion et protection contre la corrosion des métaux, antiseptiques et désinfectants, combustions ...

Il existe deux types de réactions d'oxydoréduction : les réactions en solution aqueuse et les réactions par voie sèche (sans eau). Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux réactions en solution aqueuse. La relation de Nernst permettra d'étudier, de façon quantitative, l'influence des réactions acido-basiques et de complexation sur l'évolution d'un système redox et de justifier les protocoles mis en œuvre pour réaliser des titrages d'oxydoréduction.

II. Définitions

II.1 Réactions d'oxydo-réduction. Couple redox

a) Définitions

Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un échange d'électron (s) entre un donneur d'électron (s) (réducteur) et un accepteur d'électron (s) (oxydant).

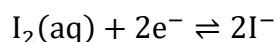
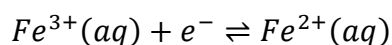
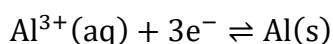
Les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse : l'échange d'électron (s) ne peut avoir lieu que lorsqu'une particule susceptible de s'oxyder vient au contact d'une particule susceptible de se réduire.

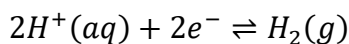
Un réducteur est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible **de céder** un ou plusieurs électrons.

Un oxydant est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible **de capter** un ou plusieurs électrons.

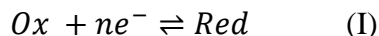
L'oxydation correspond à une perte d'électron (s) et la réduction à un gain d'électron(s).

Exemples :





Ces deux définitions sont complémentaires: à tout oxydant Ox correspond un réducteur Red selon le schéma formel, appelé demi-équation d'oxydoréduction électronique :



Cette écriture traduit la possibilité de passage de Ox Red et réciproquement par transfert d'électrons. Cette écriture est formelle puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

Pour savoir si, au cours d'une réaction, une espèce a été réduite ou oxydée, on peut :

- Chercher son espèce conjuguée et écrire l'équation formelle d'échange d'électrons ; utiliser **les nombres d'oxydation**.

b) Nombres d'oxydation

Le nombre d'oxydation (noté n.o) ou degré d'oxydation permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Le nombre d'oxydation est un nombre entier algébrique, noté en chiffres romains.

- Tous les composés à l'état naturel ont un degré d'oxydation nul : O₂, N₂, Cu, Fe...
- L'oxygène combiné à un degré d'oxydation égal à (-II) sauf dans le cas où l'oxygène est lié au fluor ou son degré d'oxydation est (+II) et dans les peroxydes où le degré d'oxydation est (-I) ; exemple : H₂O₂
- L'hydrogène combiné à un degré d'oxydation égal à (+I) sauf dans le cas des hydrures métalliques où il est à l'état d'oxydation (-I) ; exemples : LiH, NaH, CaH₂.
- La somme des degrés d'oxydation est égale à la charge algébrique de l'espèce.

• Ecriture de réaction d'oxydoréduction

Comme les réactions redox ne font pas apparaître les électrons dans le bilan, elles sont plus complexes à équilibrer que les autres réactions chimiques. Il faut suivre un certain nombre d'étapes indispensables.

Exemple : de la réaction entre les ions permanganate et les ions fer (II) :

1^{re} étape : détermination des deux couples redox mis en jeu : MnO_4^- / Mn^{2+} et Fe^{3+} / Fe^{2+}

2^{ème} étape : détermination du nombre d'oxydation de l'élément oxydé ou réduit dans les deux couples :

– le manganèse dans MnO_4^- : n.o. (Mn) = +VII.

– le manganèse dans Mn^{+2} : n.o. (Mn) = +II.

– le fer dans Fe^{+3} : n.o. = + III.

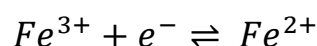
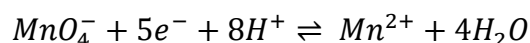
– le fer dans Fe^{+2} : n.o. = + II.

3^{ème} étape : écriture des deux demi-équations électroniques ; le nombre d'électron(s) échangé(s) est égal à la différence de nombre d'oxydation de l'élément dans les deux espèces du couple :

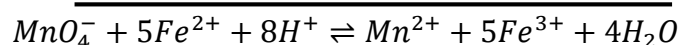
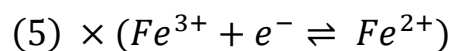
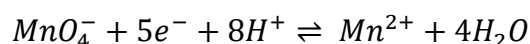
a. Pour Mn, $\Delta n.o = 5$ soit 5 électrons échangés.

b. Pour Fe, $\Delta n.o = 1$ soit 1 électron échangé.

On peut donc écrire :



4^{ème} étape : combinaison des demi-équations électroniques pour éliminer les électrons de l'équation-bilan :



II.2 Potentiel d'équilibre (E). Equation de Nernst

À l'équilibre redox (I) s'applique l'équation de Nernst qui exprime la valeur du potentiel d'équilibre E pris par une électrode plongée dans une solution contenant à la fois l'oxydant et le réducteur.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (4.1)$$

Avec :

R= constante des gaz parfaits ;

T=température absolue (K) ;

F=Faraday ;

a=activité

En remplaçant R et F par leur valeur et en convertissant les logarithmes népériens en logarithmes décimaux, pour une température de 25°C l'équation de Nernst devient :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (4.2)$$

II.3. Potentiel normal (E^0) d'un système redox

E^0 , potentiel normal du système redox (exprimé en volt), est une constante caractéristique du couple redox considéré.

E^0 le potentiel d'équilibre du système dans le cas particulier ou :

$a_{Ox} = a_{Red} = 1$; $pH=0$; $P=1 \text{ atm}$; $T=298 \text{ K}$.

Pratiquement, sauf indication contraire, on assimile activité à la concentration.

Remarque :

Deux types de couples redox peuvent être envisagés, ceux dont la forme oxydée et réduite sont solubles (exemple Fe^{3+}/Fe^{2+}) et ceux dont la forme réduite est insoluble (couple ion/métal : exemple Ag^+/Ag^0).

Dans ce dernier cas où la forme réduite est un solide, l'équation de Nernst devient :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log |Ox| \quad (4.3)$$

II.4. Échelle des potentiels standards

Le potentiel standard $E^0_{Ox/red}$ est caractéristique du pouvoir redox d'un couple donné.

On montre que plus la valeur de E^0 est élevée, plus l'oxydant du couple est fort et plus le réducteur est faible.

Inversement, plus la valeur de E^0 est faible et plus le réducteur du couple est fort.

On place le couple de référence H^+ / H_2 sur cette échelle de potentiel standard, sachant que $E^0 (H^+ / H_2) = 0 \text{ V}$.

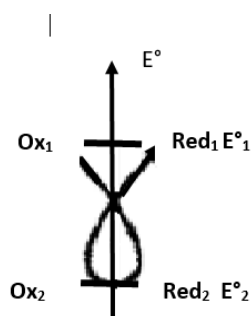
On peut ainsi classer les principaux couples redox entre eux comme dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Tableau 4.1 : valeurs des potentiels standards de quelques couples Ox/Red

Ox/Red	F ₂ /F ⁻	H ₂ O ₂ /H ₂ O	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	Cl ₂ /Cl ⁻	O ₂ /H ₂ O	NO ₃ ⁻ /NO	Ag ⁺ /Ag
E°(V/ENH)	3,05	1,76	1,51	1,36	1,23	0,96	0,80
Ox/Red	I ₂ /I ⁻	Cu ²⁺ /Cu	H ⁺ /H ₂	Pb ²⁺ /Pb	Fe ²⁺ /Fe	Zn ²⁺ /Zn	Na ⁺ /Na
E°(V/ENH)	0,62	0,34	0,00	-0,13	-0,44	-0,76	-2,71

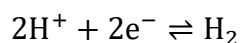
Utilisation de l'échelle des E° : elle permet de prévoir le sens des réactions redox. Lorsque l'on met en présence les espèces de deux couples redox, la réaction se produit toujours entre l'oxydant le plus fort des deux couples et le réducteur le plus fort.

Pour l'exemple ci-contre, $E_1^0 > E_2^0$. La réaction se produira dans le sens :
 $Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$

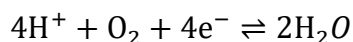


II.5. Relation entre équilibres redox et équilibres acide-base

Les équilibres redox sont liés aux équilibres acide-base par le fait que le proton est la forme oxydée de l'hydrogène.



Ou qu'il entre dans un équilibre avec l'eau



II.6. Réactions d'oxydo-réduction à une électrode

Les échanges d'électrons qui ont lieu au cours d'une réaction d'oxydo-réduction peuvent avoir lieu à une électrode, qui peut jouer le rôle de donneur (cathode) ou du capteur (anode) d'électrons vis-à-vis de particules (ions ou molécules).

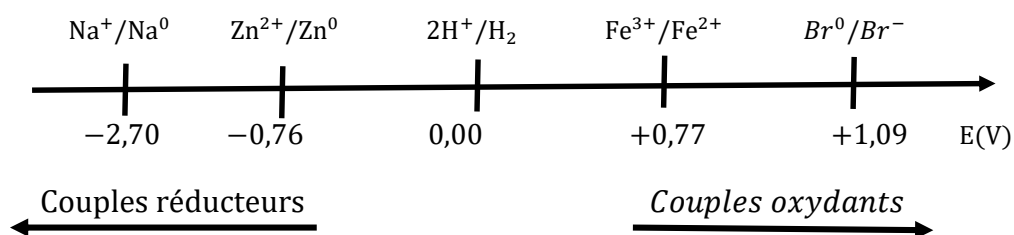
Il se produit alors des réactions électrochimiques. En fonction du potentiel de l'électrode et du potentiel normal des systèmes redox correspondant aux composés présents en solution, on pourra obtenir une oxydation anodique ou une réduction cathodique.

II.7. Echelle des potentiels normaux des couples redox

On peut hiérarchiser le pouvoir oxydant (ou réducteur) de tous les couples redox en plaçant leurs potentiels normaux sur un axe de potentiel.

Le système de référence est le couple $2\text{H}^+/\text{H}_2$ dont le potentiel normal est, par convention, égal à 0,00 v

Exemple :



III. Potentiels au cours des réactions

Soit un oxydant (Ox) et un réducteur (Red) capables de réagir entre eux.

Une réaction d'oxydo-réduction entre ces composés n'aura lieu que si les deux systèmes redox sont opposés, chacun possédant son propre potentiel normal. L'électroneutralité de la solution doit être respectée.

Les systèmes redox mis en jeu pour ces composés sont définis par les équilibres suivants :

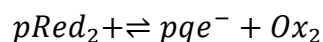
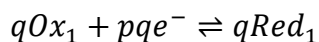


Les deux potentiels d'équilibre des deux systèmes ont respectivement définis par les équations de Nernst suivantes :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \quad (4.4)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{q} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \quad (4.5)$$

En opposant les deux systèmes (II) et (III) et en équilibrant le nombre d'électrons mis en jeu, on obtient l'équilibre (IV) :



Avec :

$$K = \frac{[Ox_2]^p [Red_1]^q}{[Red_2]^p [Ox_1]^q} \quad (4.6)$$

Les deux systèmes (II) et (III) étant opposés, l'équilibre (IV) est réalisé pour une valeur E du potentiel telle que :

$$E = E_1 = E_2 \quad (4.7)$$

III.1. Expression de K en fonction des potentiels normaux : prévision des réactions

De (4.4), (4.5), (4.6) et (4.7) :

$$E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_2^0 + \frac{0,059}{q} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

Soit

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{pq} \log \frac{[Red_1]^q [Ox_2]^p}{[Ox_1]^q [Red_2]^p}$$

Ou

$$\log K = pq \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,059} \quad (4.8)$$

Dans le cas d'un équilibre monoélectronique (p=q=1), l'expression se simplifie :

$$\log K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)pq}{0,059} \quad (4.9)$$

Remarque : pour que la réaction entre Ox₁ et Red₂ soit déplacé vers la droite (K>1), il faut que E₁⁰ soit supérieur à E₂⁰. Plus la différence entre E₁⁰ et E₂⁰ est grande et plus la réaction est quantitative.

Pour considérer qu'une réaction monoélectronique est déplacée quantitativement (à plus de 99,5%), la différence entre les potentiels Normaux doit être supérieure à environ 0,3V.

IV. Influence de l'environnement sur le potentiel redox

L'introduction d'une nouvelle espèce chimique susceptible de réagir avec une espèce d'un couple redox, en formant un précipité ou un complexe, peut modifier grandement les propriétés redox du couple initial. Nous verrons également que pour les espèces ayant des propriétés acido-basiques, l'intervention du pH peut être déterminante. Cela nous conduira à introduire la notion de potentiel standard apparent et à tracer les diagrammes potentiel-pH.

a) Influence de la complexation

En présence d'espèces pouvant former des complexes avec l'oxydant, le nouveau couple aura son potentiel standard abaissé. Par contre, si l'on complexe le réducteur, on augmente le potentiel standard du nouveau couple.

Exemple :

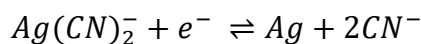
Couple Ag^+ / Ag en présence d'ions cyanure CN^- . Ces derniers forment un complexe très stable avec les ions argent, l'oxydant du couple, selon :



Au couple Ag^+ / Ag

$$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag \quad E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log [Ag^+]$$

Se substitue le couple $Ag(CN)_2^- / Ag$:



$$E = E_{Ag(CN)_2^-/Ag}^0 + 0,06 \log \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2}$$

Avec :

$$E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,8V/ENH$$

$$E_{Ag(CN)_2^-/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log \frac{1}{\beta_2} = 0,8 + 0,06 \log \frac{1}{10^{21}} = -0,46V/ENH$$

La complexation de l'oxydant du couple abaisse fortement le potentiel standard.

b) Influence de la précipitation

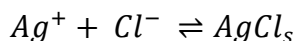
Le phénomène de précipitation se rapproche du phénomène de complexation, le précipité étant considéré comme un complexe insoluble.

Soit le couple redox de l'argent Ag^+/Ag , de potentiel standard $E^0(Ag^+/Ag) = 0,8 \text{ V/ENH}$. La demi-équation électronique du couple est : $Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$

et la loi de Nernst :

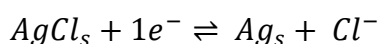
$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log[Ag^+]$$

En présence d'ions chlorure, les ions argent forment un précipité très peu soluble selon :

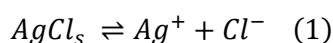


De produit de solubilité : $K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] = 10^{-10}$ à 25°C

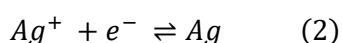
En présence d'un excès d'ions chlorure, les ions argent deviennent minoritaires et le couple Ag^+/Ag est remplacé par le nouveau couple $AgCl/Ag$ de demi-équation électronique :



Cette demi-équation électronique correspond à la superposition de la demi-équation du couple Ag^+/Ag et de la réaction de dissociation du précipité selon :



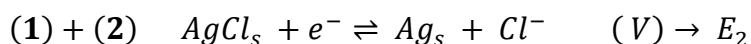
$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]}$$



→

$$E_1 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \times \log[Ag^+]$$

$$E_1 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \times \log \frac{K_s}{[Cl^-]}$$



$$E_1 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \times \log K_s - 0,06 \times \log[Cl^-] \quad (4.10)$$

$$E_2 = E_{AgCl/Ag}^0 + 0,06 \times \log \frac{1}{[Cl^-]} \quad (4.11)$$

Par identification des relations (E₁) et (E₂), il vient :

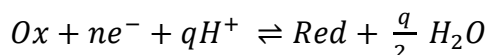
$$E^0(AgCl/Ag) = E^0(Ag^+/Ag) + 0,06 \text{ Log } K_s = 0,8 + 0,06 \log 10^{-10} = 0,2 \text{ V/ENH}$$

Au final, on substitue le couple Ag^+/Ag de potentiel standard $0,8 \text{ V/ENH}$ par le couple $AgCl/Ag$ de potentiel standard $0,2 \text{ V/ENH}$. La diminution du potentiel standard traduit la diminution de la force oxydante de l'argent au nombre d'oxydation (I) quand on remplace Ag^+ par $AgCl$. De manière générale, la précipitation de l'oxydant du couple diminue le potentiel standard, alors que la précipitation du réducteur augmente le potentiel standard.

c) Influence du pH

Potentiel standard apparent : Lorsque dans un couple redox, une espèce (ou les deux) a des propriétés acido-basiques, la demi-équation électronique fait intervenir les ions de l'eau H^+ ou OH^- . Le pH de la solution peut alors influencer les propriétés oxydo-réductrices des espèces du couple.

Pour un couple ox/red, on écrit la demi-équation générale :



Avec la loi de Nernst :

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox][H^+]^q}{[Red]}$$

E est fonction de E^0 , des concentrations des espèces du couple redox, mais aussi du pH. On écrit :

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log [H^+]^q + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$E = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0,06q}{n} pH + \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (4.12)$$

Lorsque $[Red]=[Ox]=1 \text{ mol/l}$ (condition standard) :

$$E = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0,06q}{n} pH = E^{0'}$$

$E^{0'}$ est appelé potentiel standard apparent du couple redox. C'est une fonction affine du pH.

Exemple :

Soit la réaction de réduction : $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12 H_2O$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[H_3O^+]^8 [MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E^0 - 0,096pH + 0,012 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

On appelle le potentiel apparent $E^{0'} = E^0 - 0,096pH$ fonction du pH.

V. Domaines de prédominance

V.1. Définitions

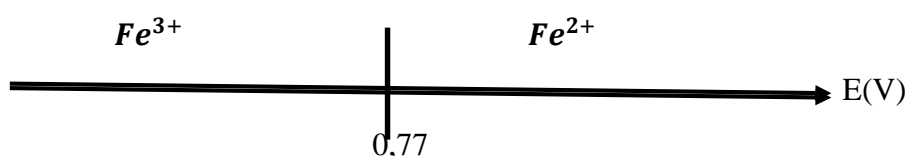
Présentons la notion de domaine de prédominance à l'aide de l'exemple du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Pour ce couple : $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ et $E = 0,77 + 0,77 \log \frac{[Ox]}{[Red]}$

Si le potentiel des couples est tel que $E > 0,77$, alors $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$, Fe^{3+} est l'espèce prédominante par rapport à Fe^{2+}

Inversement, si $E < 0,77$, alors $[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$ et Fe^{2+} est l'espèce prédominante par rapport à Fe^{3+} .

L'élément fer ayant la même atomicité (un) dans l'ion fer (II) et dans l'ion fer (III), le potentiel de la frontière (noté E_{front}) séparant les domaines de prédominance ne dépend pas de la concentration des espèces considérées.



V.2. Application aux prévisions des réactions

Soit les couples Ce^{4+}/Ce^{3+} ($E^0_1 = 1,74$ V) et Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^0_2 = 0,77$ V) ; le schéma ci-dessous présente le domaine de prédominance de chaque espèce.

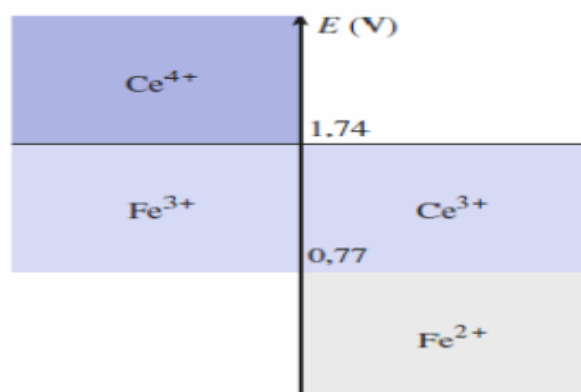
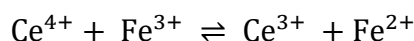


Figure 4.1 : diagramme de prédominance des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Ce^{4+}/Ce^{3+}

• Ce^{4+} et Fe^{2+} ont des domaines de prédominance disjoints ; ils ne peuvent donc pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon la réaction d'équation :



Vu l'écart des potentiels standard ($\Delta E^0 = 0,97 \text{ V}$), cette réaction est totale ; le réactif limitant sera donc entièrement consommé.

• Ce^{3+} et Fe^{3+} ont une partie de leur domaine de prédominance commune et peuvent coexister en solution aqueuse.

Ces résultats sont généraux :

Deux espèces Ox_2 et Red_1 qui ont des domaines de prédominance disjoints ne peuvent pas coexister en tant qu'espèces majoritaires et réagissent selon une réaction de constante d'équilibre K supérieure à 1.

La réaction qui se produit peut être considérée comme totale si l'écart des potentiels standard est suffisant, soit : $\Delta E^0 \geq 0,25 \text{ V}$.

VI. Titrage d'oxydoréduction

Les réactions de dosages redox peuvent être suivies par **colorimétrie** ou par **potentiométrie**. Dans le premier cas, on repère l'équivalence par le changement de couleur d'un indicateur coloré d'oxydoréduction.

Dans le second cas, on suit l'évolution de la différence de potentiel entre une électrode redox, dont la valeur dépend des espèces dosées, et une électrode de référence de potentiel constant. L'évolution du potentiel de l'électrode de travail enregistre une brusque variation à l'équivalence permettant de déterminer avec une grande précision le volume correspondant.

Les dosages redox sont réalisés pour déterminer la concentration dans une solution d'une espèce ayant des propriétés oxydo-réductrices. La réaction de dosage doit être **quantitative** (différence de potentiel entre les deux couples suffisante), **unique** (pas d'autres espèces susceptibles de réagir avec la solution titrante ou les espèces formées) et **rapide**.

A l'équivalence, les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométrique, c'est-à-dire que la quantité d'électrons que peut capter l'oxydant est égale à la quantité d'électrons qu'est susceptible de céder le réducteur.

La détection de l'équivalence peut être réalisée de différentes manières :

- Un des réactifs ou l'un des produits est coloré (MnO_4^- , I_2 ,....) et l'apparition de la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique l'équivalence.

- Suivi de l'évolution du potentiel des couples oxydo-réducteurs, l'équivalence se traduisant par **un saut de potentiel**.
- A l'aide d'indicateurs colorés d'oxydoréduction.

VI.1. Indicateurs colorés d'oxydoréduction

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

VI.1.1. Les indicateurs redox généraux

La demi-équation d'oxydo-réduction s'écrit : $In_{ox} + ne^- \rightleftharpoons In_{red}$

La relation de Nernst pour ce couple s'écrit : $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$ à 25°C et en identifiant les activités aux concentrations. La forme oxydée de l'indicateur prédomine, et sa couleur aussi lorsque $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} \geq 10$. La forme réduite prédomine lorsque $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} \leq \frac{1}{10}$. Ceci se traduit en terme de potentiel par le terme diagramme de prédominance ci-dessous :

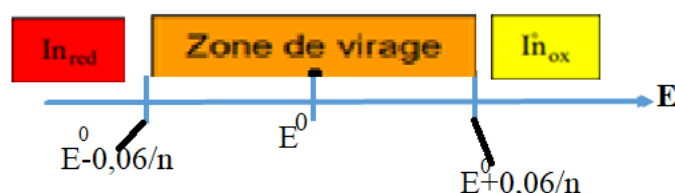


Figure 4.2 : diagramme de prédominance en terme de potentiel

VI.1.2. 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⁻ qui colorent en rouge les solutions contenant des ions Fe³⁺ par formation du complexe $[FeSCN]^{2+}$

VI.2. Dosage d'oxydo-réduction par potentiométrie

Le potentiel des couples oxydo-réducteurs en présence varie au cours du dosage puisque les concentrations de ces espèces varient. Puisque l'on ne peut mesurer que des différences de potentiel, on mesure la différence, de potentiel entre une électrode de référence et une électrode indicatrice inerte vis à vis des espèces en solution, généralement en platine.

Principe du dosage

Dans un dosage potentiométrique, comme dans tous les dosages, on verse dans un bécher la solution à titrer et dans la burette la solution titrante.

- On place 2 électrodes dans le bécher :
 - Une électrode « dite de mesure » (en général une électrode de platine)
 - Une électrode « dite de référence ». Cette électrode est une demi-pile à part entière, dont le potentiel est connu et reste stable.

Tableau 4.2 : Electrodes de référence très utilisées en pratique

Electrodes de référence		
Electrodes de référence	Composition	Potentiel
Chlorure d'argent	$\text{Ag}_{(s)}, \text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl}_{(\text{sat})}$	$E^\circ=0,199\text{V}$
Calomel saturé (E.C.S)	$\text{Hg}_{(l)}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{(s)}, \text{KCl}_{(\text{sat})}$	$E^\circ=0,248\text{V}$
Sulfate mercurieux	$\text{Hg}_{(l)}, \text{Hg}_2\text{SO}_4_{(s)}, \text{K}_2\text{SO}_4_{(\text{sat})}$	$E^\circ=0,650\text{V}$

- Le système constitue donc une pile :
 - La première demi-pile est constituée par l'électrode de référence
 - La seconde demi-pile est constituée par le fil de platine dans le milieu réactionnel
 - Un voltmètre mesure la ddp (différence de potentiel) entre les 2 électrodes

$$E = E_{\text{mesuré}} - E_{\text{référence}}$$

- On trace la courbe donnant e en fonction du volume de solution titrante versée ou donnant E_{mesure} en fonction du volume de solution titrante versée.

Allure de la courbe

La courbe présente 2 plateaux avant et après l'équivalence, et un fort saut de tension au moment de l'équivalence.

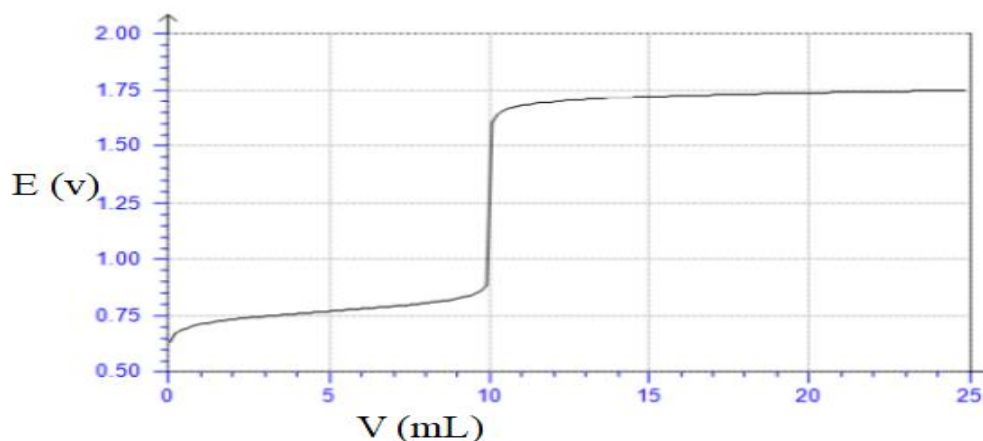


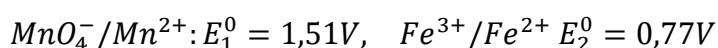
Figure 4.3 : Courbe de dosage par potentiométrie

Avant l'équivalence, le bécher contient essentiellement l'espèce titrée : le potentiel de la solution est très proche du potentiel du couple Ox/Red contenant l'espèce titrée.

Après l'équivalence, le bécher ne contient plus de l'espèce titrée, mais il contient l'espèce titrante : le potentiel de la solution est très proche du potentiel du couple Ox/Red contenant l'espèce titrante.

Le volume versé à l'équivalence se détermine grâce à la position du point d'inflexion de la courbe ou à la position du maximum de la courbe dérivée dE/dV

Exemple d'application : dosage des ions fer Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^-

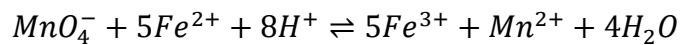
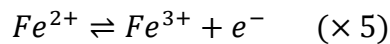
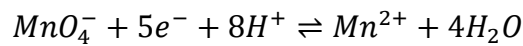


On dose $V_2=10\text{mL}$ d'une solution d'ions fer (II) de concentration inconnue C_2 , par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_1=2.10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$

La quantité d'ions fer présente initialement dans le bécher est : $n_{Fe^{2+}(initiale)} = C_2 \times V_2$

La quantité d'ions permanganate introduite est : $n_{MnO_4^-(introduite)} = C_1 \times V_1$

Equation de la réaction de dosage :

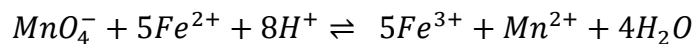


A l'équivalence : Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{MnO_4^-} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{5} \rightarrow C_1 \times V_{1(eq)} = \frac{C_2 \times V_2}{5} \rightarrow V_{1(eq)} = \frac{C_2 \times V_2}{5C_1}$$

Avant l'équivalence : après avoir introduit un volume V_1 de la solution de permanganate de potassium de concentration C_1 : $V_1 < V_{1(eq)}$

Les ions MnO_4^- sont en défaut avant l'équivalence :



Quantités introduites	C_1V_1	C_2V_2	0	0
Quantités à l'équilibre	ε	$C_2V_2 - 5C_1V_1$	$5C_1V_1$	C_1V_1

Après réaction, la quantité d'ions MnO_4^- est ultra-négligeable : le potentiel de la solution est dû au potentiel du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{5C_1V_1}{V_1 + V_2} \quad ; \quad [Fe^{2+}] = \frac{C_2V_2 - 5C_1V_1}{V_1 + V_2}$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{1}{\frac{V_{1(eq)}}{V_1} - 1}$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_2^0 + 0,06 \log \frac{1}{\frac{V_{1(eq)}}{V_1} - 1}$$

A la demi-équivalence $V_1 = \frac{V_{1(eq)}}{2} \rightarrow \frac{V_{1(eq)}}{V_1} = 2$

$$E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{1}{\frac{V_{1(eq)}}{V_1} - 1} = E_2^0 + 0,06 \log \frac{1}{2 - 1} = E_2^0$$

A la demi-équivalence le potentiel de la solution est $E = E_2^0 = 0,77V$

Après l'équivalence : après avoir introduit un volume V_1 de la solution de permanganate de potassium de concentration C_1 : $V_1 > V_{1(eq)}$

Les ions Fe^{2+} sont en défaut avant l'équivalence :

	MnO_4^-	+	$5Fe^{2+}$	+	$8H^+$	\rightleftharpoons	$5Fe^{3+}$	+	Mn^{2+}	+	$4H_2O$
Quantité introduite	$C_1 V_1$		$C_2 V_2$				0		0		
Quantité à l'équilibre	$C_1 (V_1 - V_{1(eq)})$		ξ				$5C_1 V_{1(eq)}$		$C_1 V_{1(eq)}$		

Après réaction, la quantité d'ions Fe^{2+} est ultra-négligeable : le potentiel de la solution est dû au potentiel du couple MnO_4^-/Mn^{2+} .

$$E = E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E_1^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^2}{[Mn^{2+}]}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{C_1 (V_1 - V_{1(eq)})}{V_1 + V_2} ; [H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; [Mn^{2+}] = \frac{C_1 \cdot V_{1(eq)}}{V_1 + V_2}$$

$$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{V_1 - V_{1(eq)}}{V_{1(eq)}}$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{V_1 - V_{1(eq)}}{V_{1(eq)}}$$

A la double équivalence $V_1 = 2V_{1(eq)} \rightarrow \frac{V_1 - V_{1(eq)}}{V_{1(eq)}} = \frac{2V_{1(eq)} - V_{1(eq)}}{V_{1(eq)}} = 1$

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{5} \log 1 = E_1^0$$

A la double-équivalence le potentiel de la solution est $E = E_1^0 = 1,51V$

$$V_{1(eq)} = 10\text{mL}$$

$$C_2 = \frac{5C_1 \times V_{1(eq)}}{V_2}$$

$$C_2 = \frac{5 \times 0,02 \times 10}{10} = 10^{-1}\text{mol. L}^{-1}$$

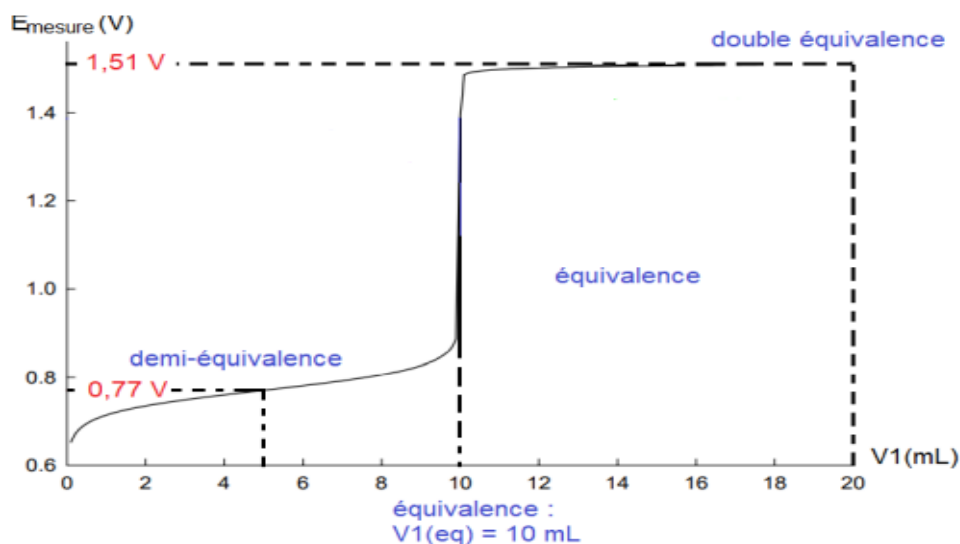


Figure 4.4 : Courbe de dosage des ions Fe^{2+} par MnO_4^-

Remarque : On trouve rarement les valeurs exactes des potentiels standards des couples à la demi-équivalence et à la double – équivalence

✓ Des réactions parasites modifient ces valeurs (par exemples, la réaction entre les ions SO_4^{2-} venant de l'acide sulfurique et les ions Fe^{3+} abaisse le potentiel standards du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}).

✓ Les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales s'expliquent aussi par l'existence d'une micro intensité circulant dans le circuit (on obtient des valeurs des potentiels standards lorsque l'intensité es rigoureusement nulle).

✓ La cinétique (vitesse) de la réaction de transfert de charge entre les espèces réductrices et oxydantes influe également sur les valeurs des potentiels.

Série N°5

Ex01: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$ et $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$. On rappelle que MnO_4^- est l'ion permanganate et HClO est l'acide hypochloreux.

1 - Écrire et équilibrer les demi-équations de chacun des couples en milieu acide.

2 - Lorsque la réaction est possible, écrire l'équation bilan de la réaction entre : L'acide hypochloreux et l'ion manganèse ; l'ion manganèse et l'ion chlorure ; l'ion manganèse et le dichlore; le permanganate et le dichlore; le permanganate et l'ion chlorure; le dichlore sur lui-même.

Ex02 : On émerge une plaque de zinc (Zn) dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de volume $V=100\text{mL}$ et de concentration $0,1\text{M}$ et on obtient un dépôt d'argent (Ag) sur la partie émergée de la plaque de zinc et formation des ions Zn^{2+} .

- Donner la demi-équation d'oxydoréduction correspondant à chacun des couples Ag^+/Ag , et Zn^{2+}/Zn et puis déduire l'équation bilan et calculer sa constante K.

- Quelles sont les concentrations des ions Ag^+ et Zn^{2+} dans la solution obtenues à la fin de la réaction.

- Calculer le potentiel d'équilibre de chaque couple.

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,8\text{v} ; E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0,76\text{v}.$$

Ex03 : On dispose de deux solutions :

- Une solution A contenant à la fois du permanganate de potassium à la concentration 0.2M et des ions de manganèse(II) à la concentration 2.10^{-4}M .

- Une solution B contenant à la fois du brome à la concentration 2.10^{-4}M et de bromures à la concentration 0.2M .

On, mélange à parties égales (volumes égaux) la solution A et la solution B.

Au-dessus de quelle valeur du pH du mélange les bromures ne sont plus oxydés par le permanganate ? ($E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-)=1,09\text{v}$; $E^\circ(\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+})=1,5\text{v}$)

Ex04 : le dioxyde d'azote $\text{NO}_{2(\text{g})}$ peut se dismuter en ions nitrates $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ et nitrites $\text{NO}_{2-(\text{aq})}$. Cette réaction produit des protons H^+ , à l'origine des pluies acides.

1) Écrire les demi-équations de transfert électronique et la relation de Nernst pour les deux couples $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_{2(\text{g})}$ (potentiel standard $E^\circ = 0,83\text{ V}$) et $\text{NO}_{2(\text{g})}/\text{NO}_{2-(\text{aq})}$ (potentiel standard $E^\circ = 0,85\text{ V}$).

- 2) Justifier à l'aide de diagramme de prédominance que NO_2 se dismute. On choisira $p\text{NO}_2 = 1$ bar et une concentration frontière 1 mol/L à pH nul.
- 3) Écrire l'équation bilan de l'équation de dismutation.
- 4) Exprimer sa constante d'équilibre K en fonction des potentiels standard et calculer sa valeur numérique.

Ex05 : 1) On mélange $V_1=10\text{mL}$ de solution de chlorure d'étain (II) à 0,1M et $V_2=10\text{mL}$ de solution de chlorure de fer (III) également à 0,1M.

- Quelle est la composition finale du système ?
- En déduire le potentiel redox des couples en solution.

2) On plonge un fil d'argent dans une solution de sulfate de fer (III) à $0,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

- Quelle est la composition finale du système ?
- En déduire le potentiel redox des couples en solution.

$$\text{Données : } E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$$

$$E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$$

$$E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$$

Chapitre 5 : Gravimétrie

I. Définition

Les méthodes gravimétriques sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement. Deux méthodes sont utilisées : les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation.

La gravimétrie est l'illustration par excellence du Principe de Le Châtelier. Soit par volatilisation, soit par précipitation, on déplace l'équilibre vers les produits favorisant ainsi une réaction quantitative. Cette technique regroupe toutes les méthodes basées sur une détermination pondérale. La substance pesée peut provenir : d'une réaction de précipitation, ou constituer un résidu d'une volatilisation ou d'une extraction.

La gravimétrie est l'une des méthodes d'analyse quantitative les plus anciennes (utilisée bien avant les méthodes titrimétriques). Le produit chimique qu'on souhaite quantifier est parfois appelé **l'analyte**. On utilise l'analyse gravimétrique pour répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la concentration de l'analyte en solution ?
- Quelle est la pureté de l'échantillon ? Ici, l'échantillon peut être un solide ou en solution.

II. Méthodes par volatilisation

La gravimétrie par volatilisation permet de séparer les composants d'un mélange par chauffage ou par décomposition chimique de l'échantillon. Cela permet de séparer n'importe quel composé volatil et conduit à une variation de masse que l'on mesure.

Dans les méthodes par volatilisation, l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Soit le produit volatil est recueilli et analysé, soit la perte de masse de l'échantillon est déterminée.

Exemple1 : Produit volatil analysé : le dosage du bicarbonate de sodium dans les tablettes antiacides (comprimés on l'utilise pour soulager les problèmes de brûlure d'estomac et d'indigestion).

On pèse un échantillon de comprimé finement broyé et on le traite avec de l'acide sulfurique dilué, ce qui décompose l'hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone.



NaHCO_3 : Bicarbonate de soude (sodium).

Le CO_2 dégagé est ensuite absorbé en réagissant avec NaOH sur silicate contenant CaSO_4 (agent dessiccant) pour produire de l'eau et du carbonate de sodium

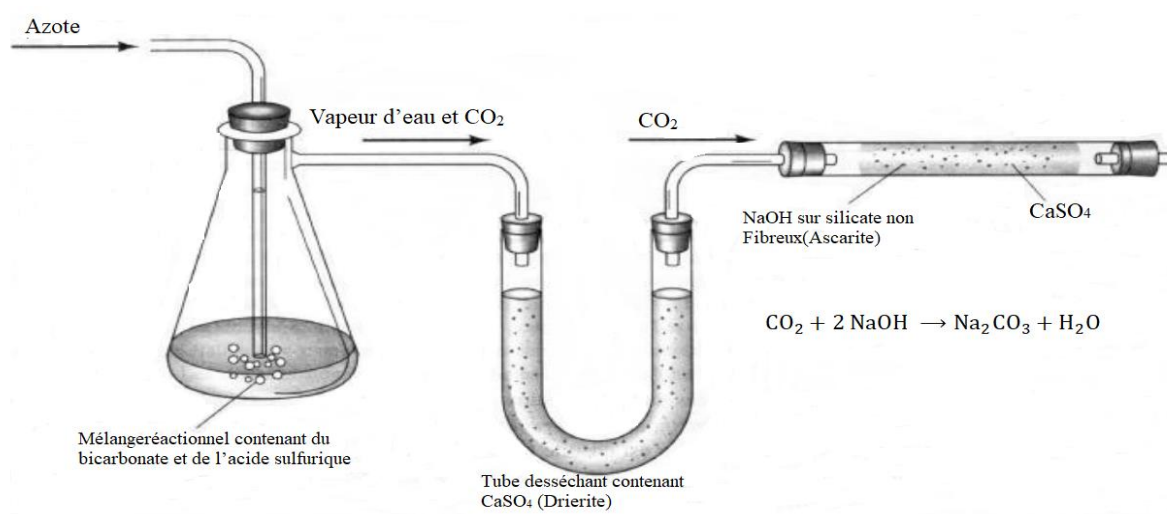
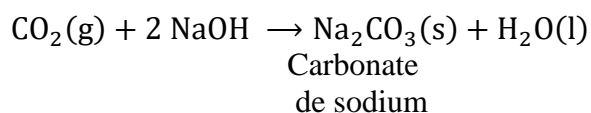


Figure 5.1 : Schéma de volatilisaton

La perte de masse est mesurée (thermogravimétrie différentielle). La perte de masse en fonction de la température est déterminée (en %) et enregistrée.

Exemple 2 : oxalate de calcium hydraté : $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La décomposition se produit en plusieurs étapes successives.

- a) A 135°C , l'eau non liée est éliminée pour donner le monohydrate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- b) A 225°C , le monohydrate est transformé en oxalate de calcium anhydre CaC_2O_4 .
- c) A 450°C , une transformation subite se produit : il se forme du carbonate de calcium CaCO_3
- d) Lentement ce dernier se transforme en oxyde de calcium CaO .

Exemple 3 : Déterminer la pureté d'un hydrate de métal à l'aide de la gravimétrie par volatilisaton

Une bouteille de chlorure de baryum hydraté $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été contaminée, avec une quantité inconnue de KCl . Pour déterminer la pureté du baryum hydraté contenu maintenant dans la

bouteille, on chauffe un échantillon de 9,51g du contenu de la bouteille contaminée pour en éliminer l'eau. Après chauffage, la masse de l'échantillon est de 9,14g.

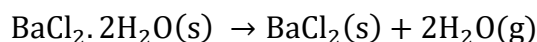
Quel est le pourcentage massique de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la bouteille contaminée ?

Les problèmes d'analyse gravimétrique sont tout simplement des problèmes de stœchiométrie qui comprennent des étapes supplémentaires. Pour rappel, on a toujours besoin des coefficients de l'équation-bilan pour résoudre un problème de stœchiométrie.

Premièrement, on analyse ce qu'il se passe lorsqu'on chauffe l'échantillon. On élimine l'eau de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir du $\text{BaCl}_2(\text{s})$ anhydre et de la vapeur d'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. A la fin du procédé de chauffage, il devrait rester un mélange de $\text{BaCl}_2(\text{s})$ anhydre et de $\text{KCl}(\text{s})$. Pour les calculs à venir, on retient les hypothèses suivantes :

- ✓ La masse perdue de l'échantillon provient de l'évaporation de H_2O , contrairement à d'autres procédés de décomposition.
- ✓ Toute l'eau provient de la déshydratation de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

On écrit la réaction de déshydratation selon l'équation-bilan suivante :



Selon cette équation-bilan, on s'attend à produire 2 moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ pour chaque mole de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. On va utiliser cette relation stœchiométrique dans les calculs à venir pour convertir le nombre de moles d'eau éliminée en nombre de moles de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de l'échantillon contaminé.

Étape 1: Calculer la variation de masse de l'échantillon.

On détermine la quantité d'eau perdue durant le procédé de chauffage en calculant la variation de masse de l'échantillon.

Masse de H_2O = Masse initiale de l'échantillon – Masse finale de l'échantillon

$$= (9,51 - 9,14)\text{g} = 0,37\text{g}$$

Étape 2. Convertir la masse d'eau évaporée en nombre de moles

Pour convertir la quantité d'eau perdue en quantité de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'aide du rapport molaire, on a besoin de convertir la masse d'eau évaporée en nombre de moles. Pour cela, on utilise la masse molaire de l'eau, 18,02g/mol.

$$\text{Nombre de moles d'eau évaporée} = 0,37 \times \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{18,02 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} = 2,05 \times 10^{-2} \text{ mole}$$

Étape 3 : Convertir le nombre de moles d'eau en nombre de BaCl₂. 2H₂O

On convertit le nombre de moles d'eau en nombre de moles de BaCl₂. 2H₂O à l'aide du rapport molaire donné par l'équation-bilan.

Nombre de moles de BaCl₂.

$$2\text{H}_2\text{O} = 2,05 \times 10^{-2} \text{ mol de H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} = 1,03 \times 10^{-2}$$

Étape 4. Convertir le nombre de moles de BaCl₂. 2H₂O en une masse en grammes

Pour déterminer le pourcentage massique de BaCl₂. 2H₂O, on a besoin de connaître la masse de BaCl₂. 2H₂O dans l'échantillon contaminé. On convertit le nombre de moles de BaCl₂. 2H₂O en une masse exprimée en grammes à l'aide de la masse molaire de BaCl₂. 2H₂O .

$$\text{Masse de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1,03 \times 10^{-2} \times \frac{244,47}{1} = 2,51\text{g}$$

Étape 5 : Calculer le pourcentage massique de BaCl₂. 2H₂O dans l'échantillon contaminé.

Le pourcentage massique est calculé à l'aide du rapport de masse obtenu à l'Étape 4 et de la masse de l'échantillon contaminé avant chauffage.

$$\% \text{ massique} = \frac{2,51 \text{ g de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{9,51\text{g échantillon}} \times 100 = 26,4\% \text{ de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

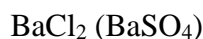
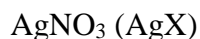
III. Méthodes par précipitation

Afin que les méthodes gravimétriques par précipitation soient utiles certaines conditions du précipité doivent être assurées :

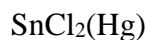
1. Le réactif précipitant doit réagir idéalement de manière spécifique ou de manière sélective (AgX; X = Cl, Br, I, SCN).
2. Le précipité devrait être un produit :
 - Facile à filtrer (grosses particules, cristaux plutôt que colloïdes).
 - Très peu soluble de manière à pouvoir le laver.
 - Composition stœchiométrique connue et reproductible.

On distingue trois classes de réactifs précipitants :

- i) **Réactifs inorganiques** : NH₃ (Fe₂O₃)
HCl (AgCl)

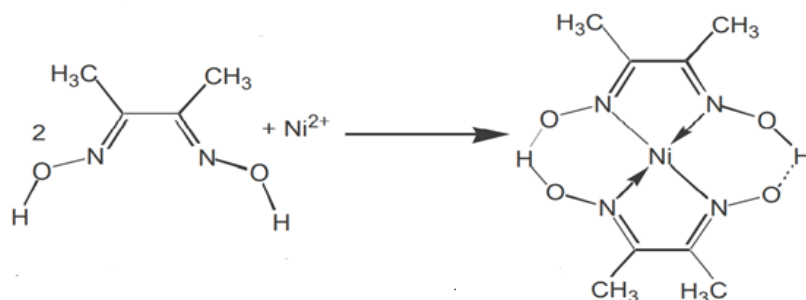


ii) Réactifs réducteurs : H_2 (Re, Ir)



e^- (Co, Ni, Cu, Zn, Ag etc...)

iii) Réactifs organiques :



Définition : Le chélate est un composé organométallique cyclique dans lequel le métal est intégré dans un ou plusieurs cycles (à 5 ou 6 atomes de préférence).

IV. Le facteur gravimétrique

Les résultats d'analyse gravimétrique sont généralement calculés à partir de deux mesures expérimentales :

i) La masse de l'échantillon.

ii) La masse du produit résultant du traitement gravimétrique.

Il est fréquent que le produit isolé par gravimétrie ne corresponde pas au produit à analyser. Il y est apparenté chimiquement, par exemple il possède un ion commun (p.ex. AgCl et KCl).

On introduit le facteur gravimétrique (FG) qui permet de mettre en relation la quantité de produit isolé à la quantité de produit à analyser. Il correspond au rapport des masses molaires multiplié par l'inverse des rapports stoechiométriques

$$\text{FG} = \frac{a}{b} \times \frac{M_w(\text{inconnu})}{M_w(\text{isolé})}$$

a et b sont des petits nombres entiers choisis de manière à ce que le nombre de moles au numérateur et dénominateur soit équivalent.

Exemples : 1) Un mélange de 341mg contenant K_2SO_4 et KCl donnent 284mg de $AgCl$. Quel est le % de KCl dans le mélange initial ?

$$FG = \frac{0,284}{0,341} \times \frac{75,54}{143,32} = 0,434 (\times 100\%) = 43,4\%$$

1) Déterminer la fraction massique de P ($M_w = 30,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) contenue dans un échantillon de 0,315 g d'un détergent (sous forme de phosphates). Pour ce faire, un traitement fastidieux fournit 0,2161 g de $Mg_2P_2O_7$ ($M_w = 222,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$FG = \frac{2}{1} \times \frac{30,97}{222,57} = 0,28$$

La fraction massique $= \frac{0,2161}{0,3150} \times FG (\times 100) = 17,11\%$

IV.1. Points Clés

- La gravimétrie par précipitation est une technique d'analyse qui utilise la formation et la masse d'un précipité pour déterminer la masse d'un analyte.
- La substance utilisée pour réagir et ainsi former le précipité est appelée précipitant ou réactif de précipitation.
- Le précipité doit être une substance pure ayant une composition définie et connue.
- En pratique, on utilise du papier filtre sans cendre pour éviter que l'échantillon ne soit contaminé pendant la phase de chauffage.
- À partir de la masse obtenue de précipité, on peut déterminer le nombre de moles de précipité, puis le nombre de moles de l'analyte, et en déduire enfin la masse de l'analyte dans l'échantillon.

Domaines d'application : Le tableau ci-dessous regroupe quelques applications de la technique gravimétrique.

Tableau5.1 : Quelques applications de la technique gravimétrique.

Domaines	Applications-Gravimétrie
Environnement	Déterminer les particules de gaz d'échappement et les émissions
Minéralurgie	Séparer les minéraux
Recyclage	Séparer la matière plastique de différentes densités
Pétrolières	Exploitation pétrolier et gazière

Cours et Exercices de Chimie Analytique

Références

- [1] : Francis Rouessac ; Annick Rouessac ; Daniel Cruché ; Analyse Chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6^{ème} édition Dunod 2004.
- [2] : Protassov Konstantin. Probabilités et incertitudes dans l'analyse des données expérimentales. Presses Universitaires de Grenoble, 1999. 128 p.
- [3] : Rouaud Mathieu, Calcul d'incertitudes : Application aux Sciences Expérimentales : Exercices corrigés : 1 vol. (189 p). 2014.
- [4] : Jean-Louis Brisset, Ahmed Addou, Mustapha Draoui, David Moussa, Fatiha Abdelmalek, Chimie analytique en solution, Principes et applications 2^{ème} édition Lavoisier 2011.
- [5] : Jean-Louis Burgot, Chimie analytique et équilibres ioniques, 2^{ème} édition. Lavoisier 2011.
- [6] : Sement Beaument, tous les exercices de chimie PC, Dunod, Paris 2008
- [7] : Paul Arnaud, Exercices résolus de chimie physique ; 3^e édition, Dunod, Paris 2008
- [8] : Richard Mauduit, Eric Wenner, Chimie générale en 30 fiches, Dunod, Paris 2008
- [9] : Nathalie Bresson Anne Guillerand et Cristophe Steiner, Physique Chimie, BCPST 1^{er} année, Dunod 2016.
- [10] : Michel Guernet, Michel Hamon, Chimie des solutions, 2^e édition, Masson 1997.
- [11] : Chang Raymond, Luc Papillon. Chimie fondamentale, 3^e édition – Chimie générale volume 1, Montréal, Éd. Chenelière Éducation, 2009.
- [12] : Charlot Gaston, Cours de Chimie Analytique, Solutions aqueuses et non aqueuses, tome 1, Masson, 1978.
- [13] : Marc Plétry, Marc Passet, Chimie des solutions, De l'élémentaire aux calculs numériques, De Boeck 2019.
- [14] : Sofiane Mekki, Cours de Chimie des solutions, Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran.
- [15] : Elisabeth Bardez, Exercices et Problèmes de Chimie générale, Dunod, Paris, 2009.
- [16] : Mohammed Hadj Youcef, Cours de chimie en solution, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran -Mohamed Boudiaf