

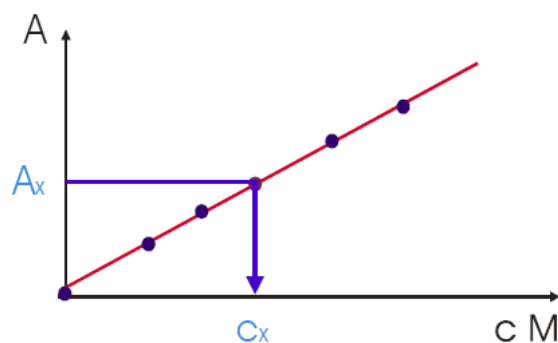
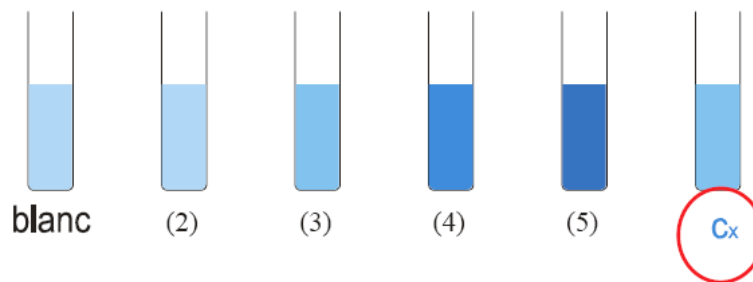
# Traitement des données

L'ingénieur, comme le scientifique, est souvent confronté au problème de traitement des données acquises lors d'expériences. Bien entendu, il existe des logiciels associés aux appareils de mesures permettant de réaliser ces traitements, mais leur coût est souvent très élevé, alors que, comme nous allons le montrer, il est possible d'obtenir des résultats comparables, sinon meilleurs, avec des logiciels libres, tels que « regressi ».

Nous allons commencer par un rappel de quelques notions théoriques, notamment de titrage et de cinétique, puis enchaîner sur le traitement des données relatives à ces matières, grâce au logiciel libre "regressi".

## Courbes d'étalonnage (dosage spectrophotométrique)

Méthode de la droite d'étalonnage : Consiste à mesurer l'absorbance de différentes solutions contenant des quantités connues et croissantes de l'élément à doser. On trace ensuite la droite  $A=f(C^\circ)$ . On détermine, finalement, l'absorbance de la solution inconnue, puis on reporte cette valeur sur la droite d'étalonnage pour en déduire la concentration.



## Titrages

Il existe différents types de titrages :

### Les réactions acido-basiques :

Tout d'abord, rappelons les définitions d'un acide et d'une base, suivant Bronsted et suivant Lewis :

Bronsted : Un acide est un donneur de proton et une base est un accepteur de proton. Un acide déprotonné est appelé base conjuguée de cet acide et inversement une base protonnée est appelée acide conjugué de cette base.

Lewis : Une base de Lewis possède une paire d'électrons libres et un acide de Lewis, une orbitale vacante. Les acides et bases de Lewis réagissent pour donner une liaison covalente ou coordinative, comme par exemple :  $2 \text{CN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

Protolyse :

Rappelons que l'eau subit une autodissociation, c'est à dire qu'elle forme une paire acido-basique :  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . La constante d'équilibre de cette réaction, le produit ionique de l'eau ( $[\text{H}^+].[\text{OH}^-]$ ), vaut  $10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

La "force" relative d'un acide est donné par la constante d'équilibre de la réaction de dissociation. Par exemple, pour l'acide  $\text{HS} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^-$ , on a  $K_a = \frac{[\text{H}^+].[\text{S}^-]}{[\text{HS}]}$ . A noter qu'il est plus courant d'utiliser le  $\text{p}K_a$  qui correspond simplement à  $-\log(K_a)$ , tout comme  $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$ .

On peut classer arbitrairement les acides suivant l'échelle suivante :

$\text{p}K_a < 0$	très fort
$0 < \text{p}K_a < 4$	fort
$4 < \text{p}K_a < 10$	faible
$10 < \text{p}K_a < 14$	très faible
$\text{p}K_a < 14$	extrêmement faible

A cause de l'effet de nivellement de l'eau (il ne peut y avoir d'acide plus fort que  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ni de base plus forte que  $\text{OH}^-$ , dans l'eau), pour doser, par titrage, deux espèces différentes, en solution aqueuse, il est nécessaire que leurs  $\text{p}K$  diffèrent d'environ 5 unités.

### Acides monobasiques titrés par bases monovalentes et réciproquement

Premier cas : le titrant est un acide fort ( $C_a = [\text{acide}]$ )

Soit  $x = 1$  le point équivalent du titrage,  $V$  le volume du titré (constant) et  $v$  le volume de titrant ajouté (variable). Bien entendu, les volumes  $V$  et  $v$  doivent être exprimés dans les mêmes unités, ordinairement le ml. Le point équivalent ( $x = 1$ ) est atteint lorsque :

$$[\text{titré}] \cdot V = [\text{titrant}] \cdot v$$

Notons que dans le cas présent, molarité = normalité.

Le titré est soit une base forte, soit une base faible ( $C_b = [\text{base}]$ )

	<b>Base forte</b>	<b>Base faible</b>
$x = 0$	$pH = 14 + \log C_b$	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_b$
$0 < x < 1$	$pH = 14 + \log \frac{VC_b - vC_a}{V + v}$	$pH = pK_a + \log \frac{VC_b - vC_a}{vC_a}$
$x = 1$	$pH = 7$	$pH = \frac{pK_a}{2} - \frac{\log \frac{VC_b}{V + v}}{2}$
$x > 1$	$pH = -\log \frac{vC_a - VC_b}{V + v}$	$pH = -\log \frac{vC_a - VC_b}{V + v}$

Deuxième cas : le titrant est une base forte ( $C_b = [\text{base}]$ )

Soit  $x = 1$  le point équivalent du titrage,  $V$  le volume du titré (constant) et  $v$  le volume de titrant ajouté (variable). Bien entendu, les volumes  $V$  et  $v$  doivent être exprimés dans les mêmes unités, ordinairement le ml. Le point équivalent ( $x = 1$ ) est atteint lorsque :

$$[\text{titré}] \cdot V = [\text{titrant}] \cdot v$$

Notons que dans le cas présent, molarité = normalité.

Le titré est soit un acide fort, soit un acide faible ( $C_a = [\text{acide}]$ )

	<b>Acide fort</b>	<b>Acide faible</b>
$x = 0$	$pH = -\log C_a$	$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_a$
$0 < x < 1$	$pH = -\log \frac{VC_a - vC_b}{V + v}$	$pH = pK_a + \log \frac{vC_b}{VC_a - vC_b}$
$x = 1$	$pH = 7$	$pH = 7 + \frac{pK_a}{2} + \frac{\log \frac{VC_a}{V + v}}{2}$

$$x > 1$$

$$pH = 14 + \log \frac{vC_b - VC_a}{V + v}$$

$$pH = 14 + \log \frac{vC_b - VC_a}{V + v}$$

Deux points nous intéressent particulièrement dans le tracé d'une courbe de titrage : son allure aux environs d'un point équivalent qui, comme nous le verrons, permet d'apprécier la précision que l'on peut attendre de ce titrage et la valeur du pH au point équivalent qui permet le choix de l'indicateur.

Commençons par le premier point.

Grâce aux tableaux ci-dessus, nous pouvons calculer le pH en tout point de la courbe et particulièrement aux environs du premier point équivalent, dans différents cas. Pour simplifier les choses, nous admettrons que titré et titrant ont la même normalité.

- pH au cours de la neutralisation d'acide fort et de base forte

x	pH (\$ 1 N)	pH (\$ 0,1 N)	pH (\$ 0,01 N)
0,990	2,3	3,3	4,3
0,999	3,3	4,3	5,3
1,000	7,0	7,0	7,0
1,001	10,7	9,7	8,7
1,010	11,7	10,7	9,7

Il ressort de ce tableau que **le saut de pH au point équivalent est d'autant plus important que les solutions sont plus concentrées.**

- pH au cours de la neutralisation d'une solution d'acide faible par une solution de base forte de même normalité.

x	pH (\$ 0,1 N et pK <sub>a</sub> = 4,0)	pH (\$ 0,1 N et pK <sub>a</sub> = 6,5)
0,990	6,00	8,50
0,999	7,00	9,50
1,000	8,35	9,60
1,001	9,70	9,70
1,010	10,70	10,70

Il ressort de ce tableau que **le saut de pH au point équivalent est d'autant plus faible que le pK<sub>a</sub> de l'acide titré est élevé (c'est-à-dire que l'acide titré est faible).**

Nous verrons que la détection du terme d'un titrage acide-base au moyen d'un indicateur exige au moins un  $\Delta$ pH de 0,5 lorsqu'on s'entoure d'un maximum de précautions. Dès lors, si une précision de 0,1 % est requise, **on ne peut envisager le titrage par colorimétrie (avec indicateurs) des acides dont le pK<sub>a</sub> est supérieur à 7. Un**

**raisonnement analogue s'applique aux bases dont le  $pK_a$  du couple associé est inférieur à 7.**

Les tableaux a et b montrent de façon claire l'influence de la valeur des  $pK_a$  et des concentrations des réactifs sur l'allure d'une courbe de titrage.

Par ailleurs, il est évident que **plus la variation de pH est importante au moment du point équivalent, plus il sera facile de détecter le terme du titrage et plus la précision sera élevée.** Supposons, par exemple, qu'un indicateur coloré demande une variation de deux unités de pH pour changer complètement de couleur et que le terme du titrage se situe après l'ajout de 50 ml de solution titrante : il faut un  $\Delta V$  de 0,2 ml pour provoquer le  $\Delta pH$  indispensable à la variation de couleur de l'indicateur (2 unités), la précision sera de 0,4 %  $((0,2 \times 100)/50)$ .

### Cas plus complexe – Les acides ou les bases polybasiques

Un certain nombre d'acides inorganiques et organiques ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , acide oxalique, acide tartrique, citrique, malonique, etc.) sont polybasiques (multiprotonés) et, dans certains cas, tous les hydrogènes remplaçables peuvent être titrés, soit séparément, soit simultanément.

Nous allons traiter, à titre d'exemple, le cas d'un acide dibasique  $H_2A$  dont nous admettrons que les deux  $pK_a$  valent respectivement 4 et 7. Il va de soi que le  $pK_a$  le plus faible correspond à la première dissociation, le plus élevé à la seconde dissociation :



Soit  $x = 0,5$  le point équivalent correspondant au titrage, par une base forte, du premier proton et  $x = 1$  le point équivalent correspondant à la neutralisation totale du second proton.

$x = 0$  : Acide Faible  $H_2A$ . Seule la première dissociation a lieu, la seconde étant précisément refoulée par la première.

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

$0 < x < 0,5$  : Mélange tampon  $H_2A / HA^-$ .

$$pH = pK_{a1} + \log \left( \frac{vC_b}{VC_a - vC_b} \right) = 4 + \log \left( \frac{vC_b}{VC_a - vC_b} \right)$$

$x = 0,5$  : Nous atteignons le premier point équivalent, autrement dit,  $H_2A$  a été totalement neutralisé en  $HA^-$ . Or  $HA^-$  n'est rien d'autre qu'un ampholyte :  $HA^-$  est la forme basique du couple  $H_2A / HA^-$  d'une part, mais aussi la forme acide du couple  $HA^- / A^{2-}$ .

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2} (4 + 7) = 5,5$$

Pour  $x$  supérieur à 0,5, on se retrouve dans un cas parfaitement similaire à l'in des deux que nous avons précédemment traités : cas d'un acide faible titré par une base forte. N'oublions cependant pas que la normalité de la solution d'acide est maintenant égale à deux fois sa molarité.

$0,5 < x < 1$  : Mélange tampon  $HA^- / A^{2-}$ .

$$pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{vC_b - VC_a}{2VC_a - vC_b}\right) = 7 + \log\left(\frac{vC_b - VC_a}{2VC_a - vC_b}\right)$$

$x = 1$  : Base faible  $A^{2-}$ .

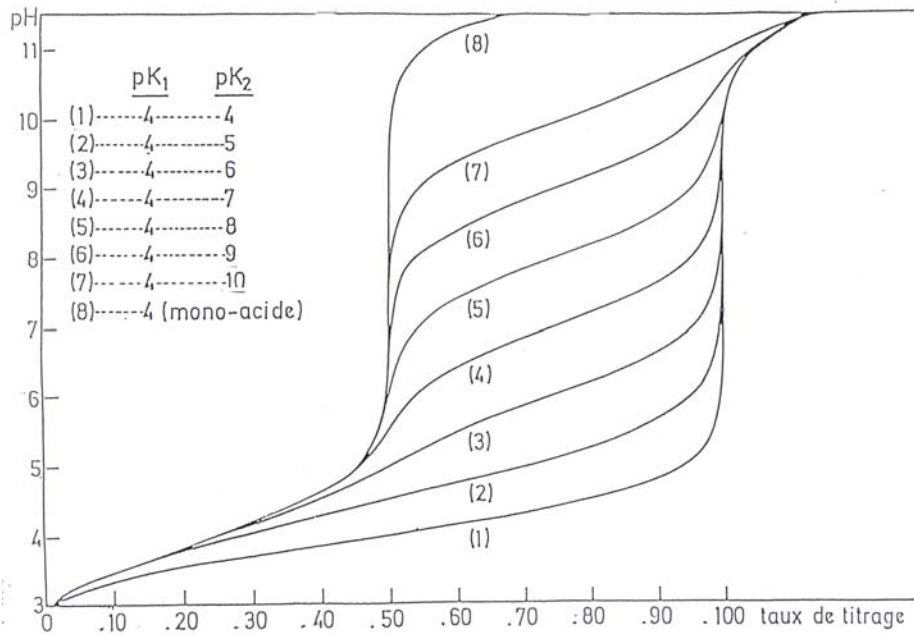
$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a2} + \frac{1}{2} \log\left(\frac{VC_a}{v+V}\right) = 10,5 + \frac{1}{2} \log\left(\frac{VC_a}{v+V}\right)$$

$x > 1$  : Base forte  $OH^-$  en excès.

$$pH = 14 + \log\left(\frac{vC_b - 2VC_a}{v+V}\right)$$

Que peut-on tirer des ces formules dans le cas qui nous intéresse ? Tout d'abord que le pH avant le premier point équivalent dépend uniquement du premier  $pK_a$  de l'acide ; qu'ensuite, le pH au point équivalent ne dépend que de la demi-somme des  $pK_a$  et qu'enfin, le pH après le premier point équivalent dépend de la valeur du second  $pK_a$ .

Autrement dit, la grandeur du saut de pH au premier point équivalent va dépendre uniquement des valeurs respectives des deux  $pK_a$  : plus ces valeurs seront différentes, plus le saut sera élevé ; plus elles seront proches, plus il sera faible pouvant même devenir totalement inexistant pour des valeurs trop proches des  $pK_a$ . A partir de ce moment, les deux protons se titrent simultanément, ne donnant plus lieu qu'à un seul saut de pH.



La figure ci-avant représente différents cas de titrage d'acides dibasiques pour des valeurs variables de la différence entre les deux  $pK_a$  ; on voit qu'il faut une différence minimum de trois unités dans ces valeurs pour que le premier saut de pH soit exploitable à des fins de titrage. Par ailleurs, on remarque qu'une différence inférieure à deux unités conduit à une courbe monotone au niveau du premier point équivalent et ne donnant plus lieu qu'à un seul saut de pH correspondant à la neutralisation simultanée des deux protons.

Enfin, elle montre également qu'une valeur du second  $pK_a$  supérieure à 9 ne donne plus lieu à un saut de pH exploitable à des fins de titrage.

### **Réactions de précipitation :**

#### Solubilité et produit de solubilité :

Le produit de solubilité d'un composé correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissociation ex. : pour le composé  $\{A^+B^-\} \leftrightarrow A^+ + B^-$ ,  $K_L = [A^+].[B^-]$ . La solubilité, dans ce cas est égale à  $[AB]_{\text{en solution}}$  soit  $[A^+] = [B^-] = \text{racine de } K_L$ .

La précipitation ne commence que lorsque le produit ionique  $[A^+].[B^-] > K_L$ .

#### Composés inorganiques :

Pour être capable de titrer quantitativement différents ions d'un mélange, il est nécessaire que leurs produits de solubilités diffèrent d'un facteur 1000. Ainsi, il n'est possible de titrer, par l'argent, un mélange de bromure ( $K_L(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ ) et de chlorure ( $K_L(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ ) que si ils sont dans un rapport de 1:1.



Si une ESI est utilisée, alors la courbe de titrage obtenue est similaire à celle obtenue par le titrage d'un acide fort par une base forte. Cela signifie que lorsque la concentration change d'un facteur 10, le potentiel d'électrode change d'environ 59 mV (29 mV pour  $z = 2$  comme dans  $\text{Ca}^{2+}$ ). Cela signifie également que pour la première différence de 59 mV, 90 % des ions ont été titrés et que pour la seconde, 99 % des ions l'ont été, etc...

Les courbes de titrage résultantes sont symétriques, et le point d'inflexion de la courbe correspond au point d'équivalence. Idéalement, il conviendrait de prendre en compte l'erreur due à la dilution et à la solubilité du précipité, mais dans la plupart des cas, la différence est négligeable.

### Surfactants :

Les surfactants sont des composés constitués d'une longue chaîne carbonée hydrophobe (queue) et d'une tête hydrophile. En concentration suffisante, dans l'eau, ils forment des agrégats (micelles). Jusqu'en 1995, ils étaient titrés manuellement par la méthode d'Epton. A présent, il est possible d'utiliser des ESI pour en effectuer un titrage potentiométrique (différents ESI sont nécessaires pour différents surfactants). Seule la tête hydrophile est titrée, ce qui signifie que le dosage simultané de différents surfactants de la même classe est impossible (c'est toujours la quantité totale de surfactant d'une même classe qui sera déterminé). Pour doser séparément chaque constituant de ce type de mélange, il est nécessaire d'avoir recours à des techniques de séparation comme la CLHP ou la CCM.

#### Surfactants anioniques :

Dans ce cas, le titrant est un surfactant cationique → formation d'un composé 1:1 qui précipite.

#### Surfactants cationiques :

Dans ce cas, le titrant est un surfactant anionique → formation d'un composé 1:1 qui précipite.

#### Surfactants non ioniques :

Comme leur nom l'indique, les surfactants non ioniques ne possèdent pas de groupement réactifs et ne forment donc pas de précipité avec des surfactants anioniques ou cationiques. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une astuce pour arriver à les titrer.

Les surfactants basés sur des adduits polyoxyéthylènes (qui contiennent des groupes [R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-]) sont convertis en une forme pseudo-ionique par ajout d'ions baryum qui peuvent être titrés par le tétraphénylborate de sodium. Il est important de noter que :

- La formation de complexes dépend fortement de la longueur de la chaîne de la molécule initiale. Des chaînes courtes ne sont pas capables de lier les ions baryum. Règle empirique : Il faut au moins 4 groupes OE pour un polyoxyéthylène et 11 à 12 OE pour des PEG.
- L'expérience montre qu'environ 11 OE forment un complexe de baryum avec une charge positive double et qu'il est alors nécessaire d'utiliser deux molécules de tétraphénylborate de sodium pour le titrer.
- Pour un surfactant technique désigné, par exemple par le nom POE-(20)-steary alcohol, il est très probable que le nombre 20 représente une valeur statistique moyenne et que la distribution de POE contenu varie de 10 à 30.

Pour toutes ces raisons, les surfactants non ioniques ne réagissent pas stoechiométriquement lors des titrages. Dans ce cas, un facteur de calibration doit être déterminé pour le titrant (plutôt qu'un titre). Dans la mesure du possible, ce facteur de calibration doit être déterminé avec le même type de surfactant non ionique que celui qui doit être dosé.

### **Réactions d'oxydo-réduction :**

Lors de l'oxydation, des électrons sont donnés et lors de la réduction des électrons sont acceptés. Cela signifie que un agent oxydant est un accepteur d'électrons et un agent réducteur est un donneur d'électrons.

En pratique, il est important de noter que contrairement aux protons, en solution aqueuse, les électrons ne peuvent migrer via des molécules d'eau. Cela signifie que, contrairement aux réactions acido-basiques, les réactions rédox sont relativement lentes (parfois plusieurs secondes). Il est toutefois parfois possible d'accélérer ces réactions en chauffant ou en ajoutant un catalyseur. La plupart des titrages rédox sont conduits sous des conditions acides.

Des électrodes de métal noble sont en général utilisés pour les titrages rédox (Pt, Au, Ag). C'est le potentiel rédox qui est mesuré. La formulation générale de l'équation de Nernst pour l'équilibre  $Ox + z e^- \leftrightarrow Red$  est donné par  $E = E^\circ + (0,059/z) \cdot \log [Ox]/[Red]$  (à 25°C), comme

vous l'avez normalement vu préalablement lors de votre cursus. De même, vous rappelez-vous certainement que pour certaines réactions, le potentiel est fortement dépendant du pH ex : pour  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $E = E^\circ + (0,059/5) \cdot \log ([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$ .

La courbe de titrage potentiométrique apparaît similaire à une courbe de titrage acide-base. La hauteur du saut de potentiel dépend de la différence de potentiel entre les deux systèmes rédox et de la concentration de la solution. Au point d'inflexion de la courbe (le terme), un équilibre rédox existe, alors qu'avant ou après ce point, l'un ou l'autre des composants est en excès.

Pour certains systèmes, particulièrement sensibles à l'oxygène dissous, il peut être nécessaire de travailler en atmosphère inerte.

Dans le cas des titrages rédox, le titrage en retour est souvent utilisé, même si il est plus coûteux en temps.

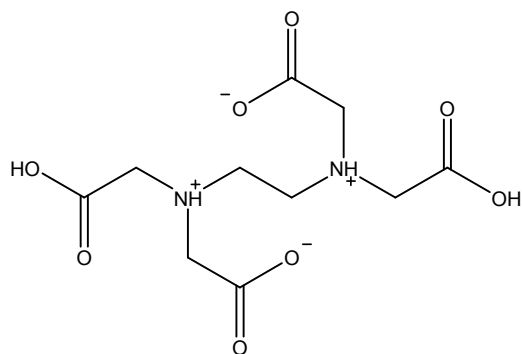
## **Complexométrie :**

### Principe

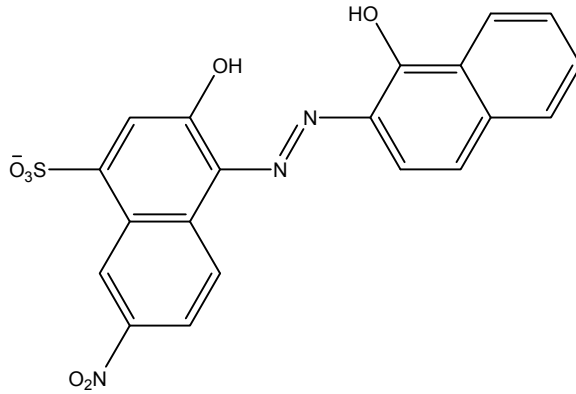
- Les titrages complexométriques consistent à engager des ions métalliques (alcalins, alcalino-terreux, métaux lourds, métaux de terres rares) dans des substances complexes stables avec l'acide éthylène diaminoacétique (EDTA), par exemple.
- Cette méthode est principalement utilisée pour déterminer la dureté de l'eau, c'est-à-dire sa teneur en  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ , ainsi que pour le dosage des métaux.

### Complexons ou dérivés de l'EDTA

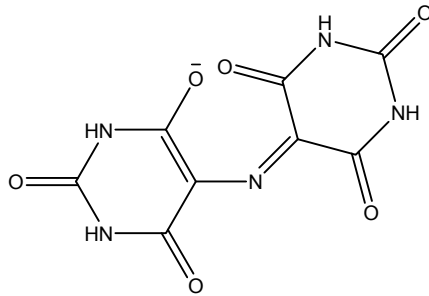
- Le complexon II ou acide éthylène diaminoacétique  $\text{H}_4\text{Y}$  est une poudre blanche, cristalline, qui a pour formule :



- Le complexon III est un sel disodique  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Le complexon forme des complexes très stables avec presque tous les ions métalliques  $\text{M}^{x+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{MY}^{(x-4)+}$  avec  $K_c = \frac{[\text{M}^{x+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{MY}^{(x-4)+}]}$
- Le degré de complexation dépend du pH car la dissociation de l'acide en dépend. Généralement, on travaille à des valeurs de pH élevées.
- Pour détecter le terme du titrage, on utilise des « Indicateurs métalliques » qui sont des molécules ou des ions qui forment des complexes avec un grand nombre d'ions métalliques. Les plus utilisés sont :



- Le Noir d'Eriochrome T (NET) :

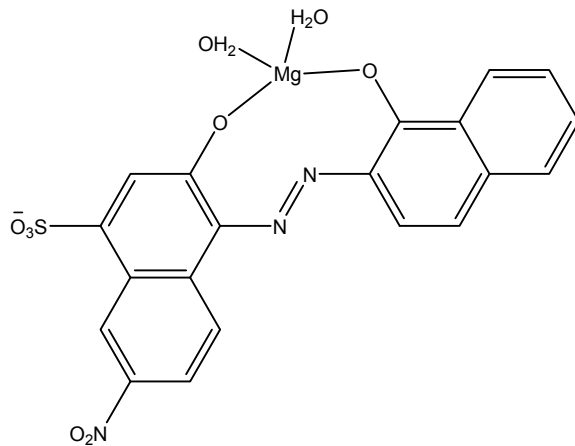


- Le murexide :

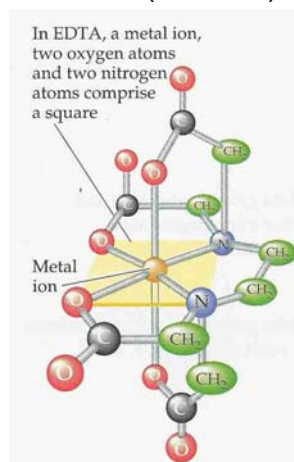
Ces indicateurs ayant une coloration influencée par le pH, il convient de déterminer, puis de fixer le pH auquel il faut se placer pour faire un titrage correct.

### Dosage du magnésium (titrage direct)

- Le dosage des ions  $\text{Mg}^{2+}$  se fait par titrage à  $\text{pH} = 10$  avec le complexon III en présence de Noir Eriochrome T. Celui-ci se dissocie selon  $\text{H}_2\text{E}^- \text{ (rouge)} \rightleftharpoons \text{HE}^{2-} \text{ (bleu)} \rightleftharpoons \text{E}^{3-} \text{ (brun)}$  avec  $\text{pKa}_1 = 6.3$  et  $\text{pKa}_2 = 11.5$ .
- En présence de  $\text{Mg}^{++}$ , le NET forme un complexe rouge vineux à pH 10 :  $\text{Mg}^{++} + \text{HE}^{2-} \rightarrow \text{MgE}^- + \text{H}^+$



- Le complexe  $MgE^-$  est détruit par le complexon, qui, lui-même forme un complexe  $MgY^{2-}$  plus stable, mais de couleur bleue (à vérifier).



- Ce changement de coloration permet de doser  $Mg^{++}$ .

### Dosage du calcium (titrage par substitution)

- Théoriquement, le titrage des ions  $Ca^{++}$  avec le complexon II en présence de NET serait possible à  $pH = 11$ .
- Pratiquement, cependant, le virage au terme n'est pas net.
- Au lieu de faire un titrage direct, on fait un titrage par substitution : on ajoute un peu de sel de Mg à la solution de sel calcique à titrer et on titre par le complexon. Le  $Ca^{++}$  est d'abord complexé, puis le Mg (à  $pH = 10$ ). Comme le complexe  $MgE^-$  est plus stable que le complexe  $CaE^-$ , la solution contenant  $Ca^{++}$  et  $Mg^{++}$  à laquelle on ajoute l'indicateur, prend une teinte rouge vineux du complexe  $MgE^-$ . Au terme, on a donc comme dans le cas du titrage du  $Mg^{++}$  seul, virage du rouge au bleu.
- Le dosage des ions  $Ca^{++}$  peut également se faire par titrage direct à  $pH = 13$  avec le complexon III en présence de murexide. Le terme du titrage se marque alors par le passage de la solution du rouge – violet (Ca-Murexide) au bleu – violet.

## **Méthodes de détection :**

### Généralités.

Le point d'équivalence est atteint lorsque le titrant et l'analyte ont réagi complètement l'un avec l'autre, dans le rapport stoechiométrique correspondant. Le titrage étant une méthode de dosage, il convient de détecter le point d'équivalence avec la plus grande précision possible. C'est possible, en utilisant les propriétés de la solution ou d'un indicateur ajouté qui, au point équivalent, change aussi abruptement que possible, d'une façon bien définie. Le volume de titrant qui est consommé jusqu'à ce point de changement, correspond au volume de terme. Cela signifie que la méthode de détection est très importante. Il convient en outre que cette méthode soit bien reproductible. Nous n'envisagerons pas ici les cas de détection de terme par conductimétrie, ni calorimétrie, mais seulement la détection par :

- Indication visuelle ou photométrique.
- Indication potentiométrique.
- Indication par électrodes polarisées (bivoltamétrie/biamopérométrie).

### Indication visuelle ou photométrique

L'indication visuelle avec des indicateurs colorés est certainement la plus ancienne méthode de détection du point équivalent d'un titrage et il est encore fréquemment utilisé de nos jours. Il peut être réalisé sans instrumentation complexe et à un faible coût.

#### Les indicateurs colorés réagissent :

- avec l'analyte : une petite quantité d'indicateur est ajoutée au début du titrage et, avec l'analyte, forme une espèce A. Lorsque l'analyte a presque complètement réagi avec le titrant, ce dernier déplace l'indicateur de l'espèce A. Cela occasionne une modification de couleur.
- avec le titrant : une petite quantité d'indicateur est ajoutée au début du titrage. Il ne réagit pas avec l'analyte et la couleur reste inchangée jusqu'à ce que le titrant soit en excès. Le titrant se combine alors avec l'indicateur, ce qui provoque un changement de couleur.

Si un indicateur coloré adéquat est choisi, de bons résultats peuvent être obtenus. Le principal désavantage de cette méthode, toutefois, est qu'elle ne peut être automatisée et difficilement validée.

Des indications photométriques peuvent apporter une amélioration notable à cette technique. L'œil humain est alors remplacé par un photodétecteur. La méthode peut alors être automatisée et validée, pourvu qu'un indicateur adéquat soit choisi et que les solutions ne soient pas trop troubles.

Il arrive que la couleur de la solution à doser, ou du titrant lui-même permette une détection photométrique (ex. :  $\text{KMnO}_4$  violet  $\rightarrow$   $\text{Mn}^{2+}$  incolore).

Les indicateurs colorés n'ont pas de point de transition, mais bien un intervalle de transition. Ce fait peut considérablement influencer l'exactitude des résultats des titrages avec une détection visuelle du point équivalent. Une règle empirique est que l'œil humain identifie une modification de couleur lorsque le rapport entre les deux espèces de l'indicateur est modifié d'un facteur 100. Pour le pH, par exemple, cela signifie qu'il faut que ce dernier soit altéré de deux unités.

L'importance de l'erreur commise (particulièrement avec les courbes de titrage "plates"), doit être connue exactement. Il est souvent préférable d'utiliser un mélange d'indicateurs avec un plus petit intervalle de transition.

A noter que même si on est principalement habitué à attendre parler de titrage avec indicateur pour les titrages acido-basique, il en existe également pour les titrages par précipitation (méthode de Volhard, Mohr, etc.), pour les titrages rédox (saphranine, bleu de méthylène, etc.) et pour les titrages complexométriques (noir d'Eriochrome T, Murexide, etc.).

Formes des courbes de titrage avec détection photométrique : **cfr pg. 29**.

## Détection potentiométrique

### Généralités :

En plus des méthodes visuelles/photométriques, la potentiométrie est l'une des méthodes les plus fréquemment utilisée pour la détection du terme des analyses par titrage. De nombreux types de sondes sont possibles et elles couvrent l'entièreté des titrages possibles : acide-base en milieu aqueux, non aqueux, rédox, précipitation, complexométrie, etc.

Le principe des mesures potentiométriques

---

Le montage, pour effectuer des mesures potentiométriques consiste toujours en deux électrodes : une électrode indicatrice et une électrode de référence. Les quantités mesurées ne sont pas des potentiels absolus, mais des différences de potentiels.

L'électrode indicatrice (ex. pH, ESI, redox, Ag) présente un potentiel d'électrode qui est fonction de la composition de la solution.

L'électrode de référence (ex. Ag/AgCl, calomel) présente, elle un potentiel d'électrode qui est aussi indépendant que possible de la composition de la solution à analyser.

Le potentiel est mesuré, pratiquement sans courant, avec un voltmètre. Le potentiel  $U$  mesuré est fonction des potentiels individuels des électrodes indicatrice et de référence. La figure ci dessous montre un montage schématique avec une électrode de pH (gauche) et une électrode de référence (droite).

Les potentiels individuels  $U_2$ ,  $U_3$  et  $U_4$  sont déterminés par la construction de l'électrode, ils sont donc constants pour une paire d'électrode donnée. Le potentiel de diffusion  $U_5$  doit être maintenu aussi petit et constant que possible, en prenant les mesures nécessaires



(diaphragme optimal et propre, vitesse d'agitation constante durant les mesures, solution de l'électrolyte de référence dont les anions et les cations ont des mobilités ioniques similaires). De cette façon, le potentiel  $U_1$  mesuré entre les deux électrodes dépend seulement de la solution dosée. Pour les mesures de pH et avec ESI, cette relation est décrite par l'équation de Nernst, comme nous l'avons déjà montré plus haut.

## Détection avec des électrodes polarisées

### Généralité :

Ces méthodes sont principalement utilisées pour les tirages rédox dans des solutions diluées ou si un titrant dilué est utilisé, de sorte que, dans ce cas, la détection potentiométrique n'est plus satisfaisante (courbes "plates", manque de précision).

### Terminologie :

**Ampérométrie** : mesure du potentiel de polarisation en fonction du courant, avec une électrode polarisable  $-U_{pol}$

**Biampérométrie** : mesure du potentiel de polarisation en fonction du courant, avec deux électrodes polarisables  $-U_{pol}$

**Voltamétrie** : mesure du courant en fonction du potentiel de polarisation, avec une électrode polarisable  $-I_{pol}$

**Bivoltamétrie** : mesure du courant en fonction du potentiel de polarisation, avec deux électrodes polarisables  $-I_{pol}$

**Note pratique** : ne jamais connecter une ESI ou une électrode pH à un polariseur, cela les détruirait.

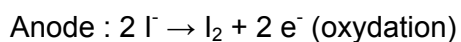
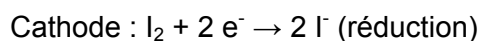
### Détection ampérométrique :

L'utilisation de la détection ampérométrique pour les titrages provient de la polarographie. Une électrode à goutte de mercure est utilisée comme électrode indicatrice (cathode) et une électrode Ag/AgCl sert de référence. Un potentiel constant est appliqué entre les deux électrodes, suffisamment élevé pour qu'au moins un des partenaires de réaction

(l'échantillon ou le titrant) soit réduit à la cathode. Cela provoque l'apparition d'un courant de diffusion qui est mesuré. Cette méthode est très sensible et permet de doser des concentrations aussi faibles que  $10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup>. Toutefois, cette méthode n'a jamais été capable de s'imposer, à cause de l'électrode indicatrice.

Détection biampérométrique :

Dans ce cas, les deux électrodes (habituellement des électrodes de platine) sont polarisables. Un potentiel constant est également appliqué entre les électrodes, mais il est considérablement plus faible que dans la détection ampérométrique (max. 250 mV). Cette méthode est principalement utilisée pour des mesures iodométriques. Les réactions suivantes se déroulent aux électrodes :



Cela signifie qu'il y a un courant aussi longtemps que de l'iode est présent. Lorsque l'iode a été consommé (par exemple par titrage avec le thiosulfate) le courant tombe à 0. La résistance entre les électrodes augmente fortement et les électrodes sont à nouveau polarisées.

Détection voltamétrique :

---

Comme en ampérométrie, une seule électrode (l'indicatrice) est polarisable. Par contre, le courant de polarisation est limité à quelques  $\mu\text{A}$  (1 à 5). Si  $I_{\text{pol}}$  a le signe correcte (positif pour les titrants oxydant et négatif pour les titrants réducteurs) alors les courbes de titrage résultantes sont similaires à celles de la détection potentiométrique. Cependant, les courbes sont **steeper** et couvrent une plus grande gamme de potentiel. Un exemple d'utilisation de cette méthode est le titrage du chlore libre dans l'eau potable avec  $\text{As}_2\text{O}_3$  (0,005 M) en utilisant un  $I_{\text{pol}} = 1 \mu\text{A}$ .

#### Détection bivoltamétrique :


De nouveau, deux électrodes (toujours de platine) sont polarisées par application d'une petite différence de potentiel en courant continu ou alternatif (ce dernier étant considérablement plus sensible) entre les électrodes. Le potentiel résultant est alors mesuré. Les courbes de titrage obtenues sont similaires à celles obtenues en biampérométrie, mais sont habituellement plus prononcées et plus grandes. Si à la fois l'échantillon et le titrant sont électrochimiquement actifs, on obtient une courbe de ce type :

Par contre, si un seul des partenaires est électrochimiquement actif, on obtient une courbe de ce type :

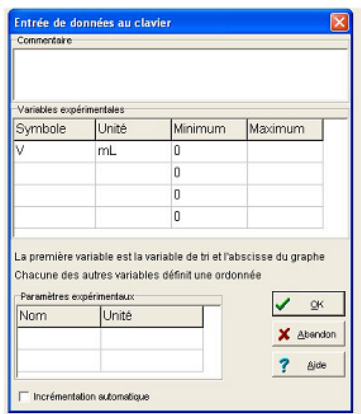
Ce type de détection est très fréquemment utilisée pour le titrage de Karl Fischer pour le dosage de l'eau. Les potentiels résultants pour l'iode ou l'excès d'eau dépendent évidemment du courant appliqué.

### **Introduction à l'utilisation de "Regressi" :**

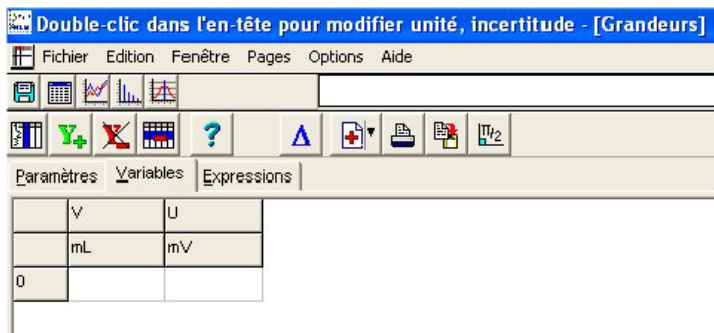
#### Lancement du Logiciel et saisie des données sur Regressi


Pour démarrer Regressi, cliquer sur le raccourci  du bureau puis sélectionner dans la barre des menus **Fichier / Nouveau / Clavier** :


Entrer le nom et l'unité de la variable de l'axe des abscisses (ex. V / mL)



Répéter l'opération à la ligne suivante pour l'axe des ordonnées (ex. U / mV, pH, A etc.), puis **OK**. La fenêtre suivante apparaît :

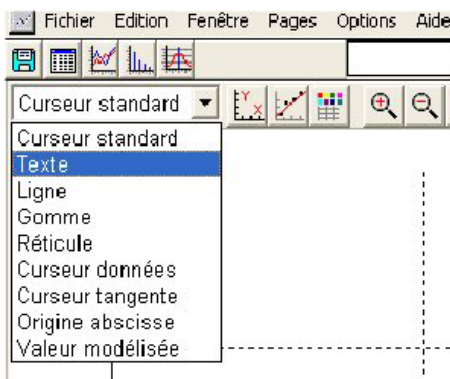


Rentrer les valeurs expérimentales dans la fenêtre **Grandeurs** (dans l'exemple, valeurs de V et U). Cette fenêtre sera toujours accessible à l'aide du bouton **Grandeurs** .

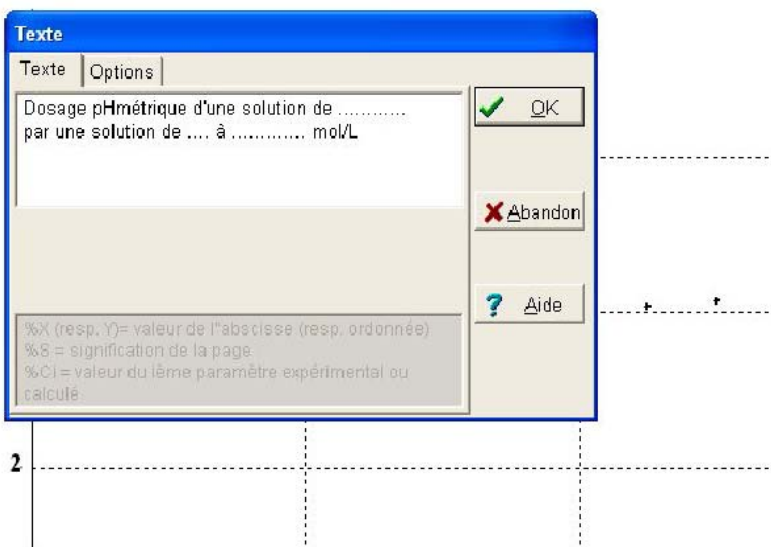
La courbe se trace au fur et à mesure dans la fenêtre **Graphe**. Cette fenêtre sera toujours accessible à l'aide du bouton **Graphe** .

Pour que les fenêtres **Grandeurs** et **Graphe** apparaissent simultanément à l'écran, il est nécessaire de réduire ces deux fenêtres, puis de cliquer sur **Fenêtre/Mosaïque Verticale**.

Une fois la saisie terminée, sélectionner le curseur **Texte** dans la liste déroulante de **Curseur Standard**.



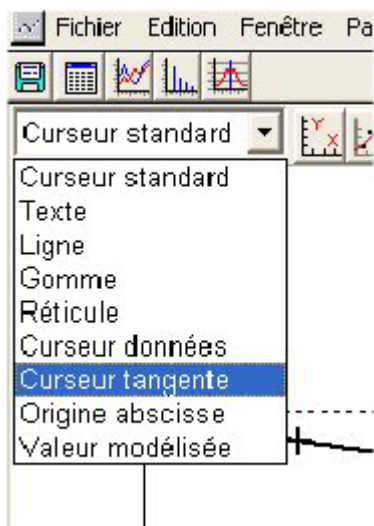
Cliquer sur le graphe et taper le titre du graphe :



## Détermination des équivalences

Méthode des tangentes :


Choisir le **curseur tangente** :



La boîte de dialogue suivante apparaît :

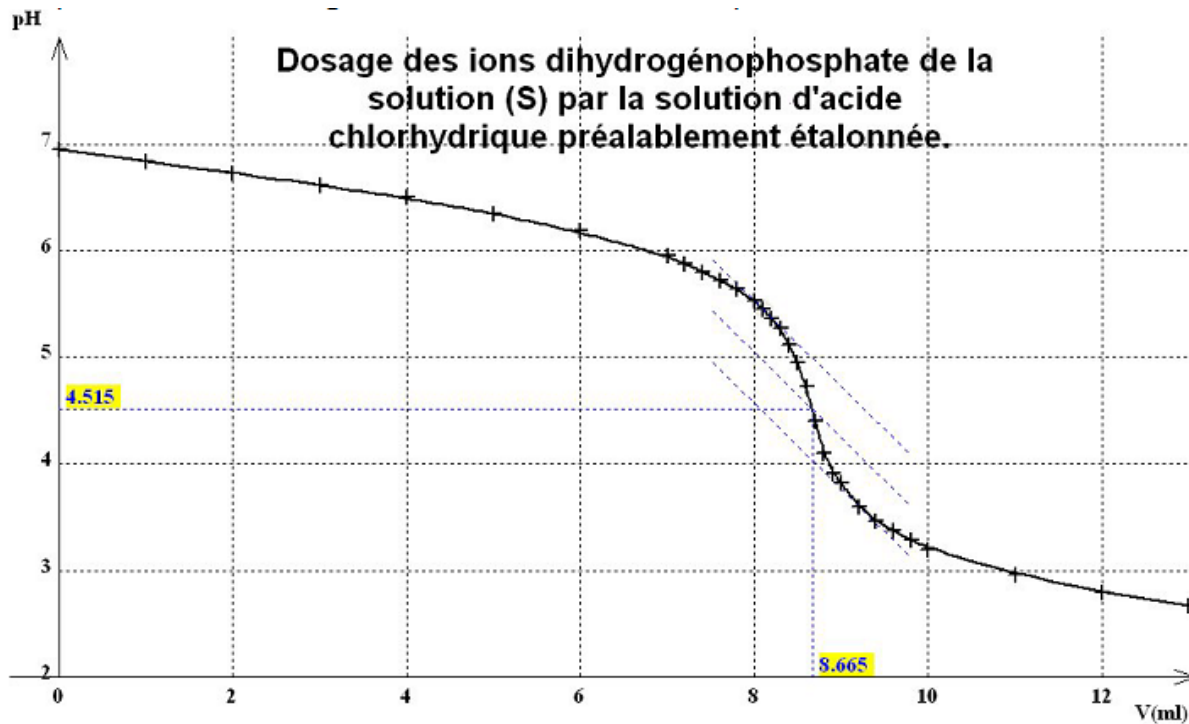


Rappelons que la méthode des tangentes n'est applicable que dans le cas des courbes symétriques. Afin de généraliser leur utilisation, il est possible de la coefficienter en y faisant intervenir les nombres stoechiométriques (des réactifs). Ceci s'applique essentiellement dans le cas des réactions redox.

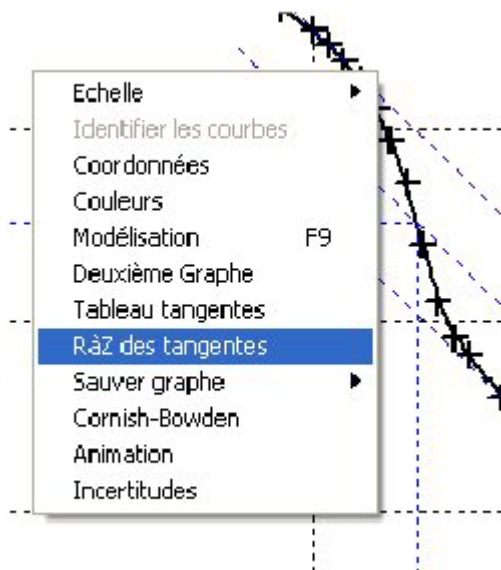
Pour cela cliquer sur , puis indiquer les valeurs des nombres stoechiométriques :



Cliquer sur un des points correspondants aux mesures resserrées avant l'équivalence, les tangentes se tracent automatiquement :



Ici le volume équivalent trouvé par cette méthode est de 8,665 mL et le pH à l'équivalence est 4,515. En cas d'erreur, il est possible de recommencer en effectuant un clic droit dans le graphe et en sélectionnant **R à Z des tangentes**.



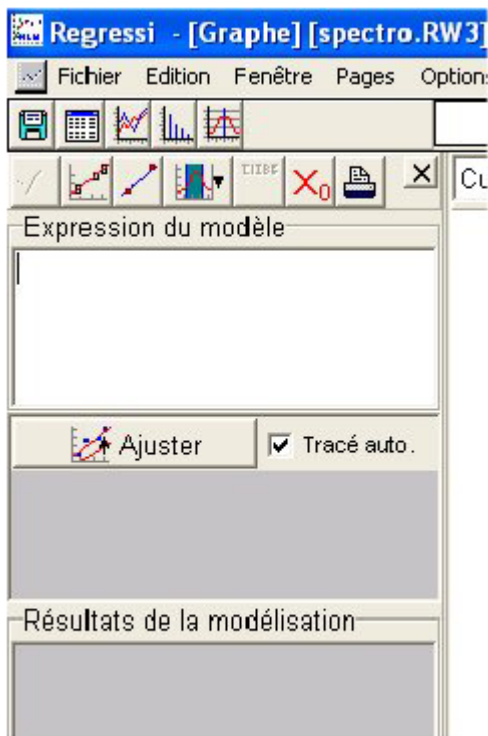
Remarque : l'application de la méthode des tangentes sur "Regressi" étant basée sur un algorithme utilisant le calcul de la dérivée de la courbe, le résultat obtenu est d'autant plus erroné que le nombre de point expérimental est faible.


### Modélisation des courbes :

Une modélisation consiste à rechercher l'équation susceptible de traduire au mieux le phénomène étudié.

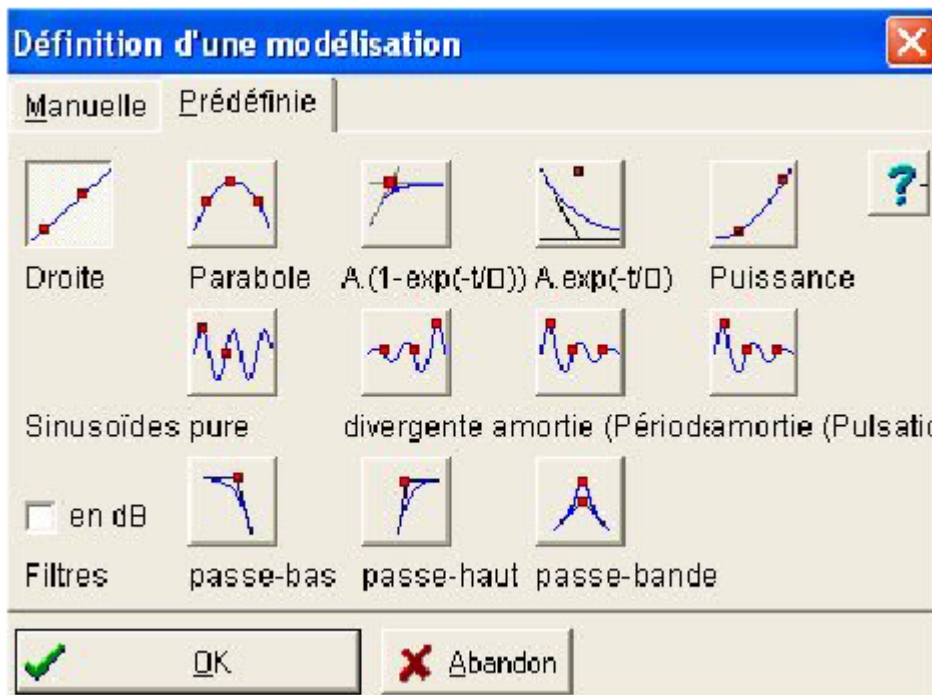
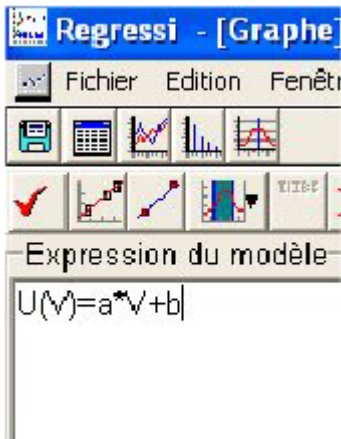
Cliquer sur le bouton **Modéliser**  .


Ce bouton modifie la fenêtre **Graphe** en faisant apparaître une zone de travail à gauche de l'écran.




Cliquer sur le bouton **Modéliser** puis rentrer l'équation de la courbe désirée dans la zone **d'Expression du modèle**, ou utiliser les modèles prédéfinis à l'aide du bouton **Modélisation par une droite** :  .

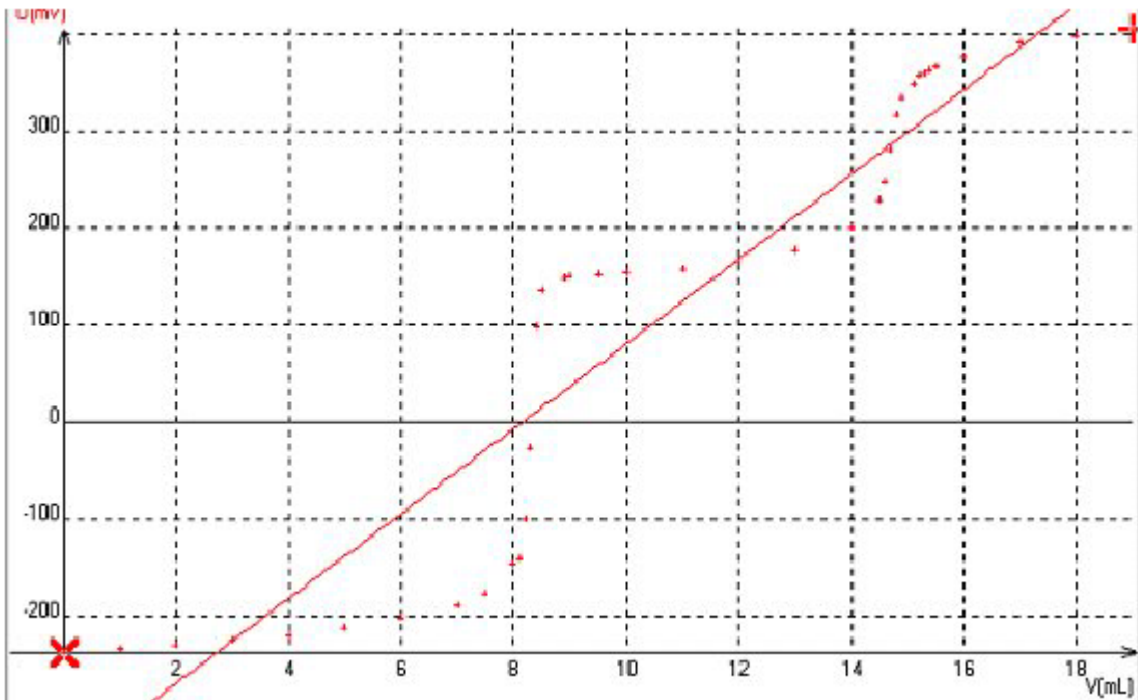




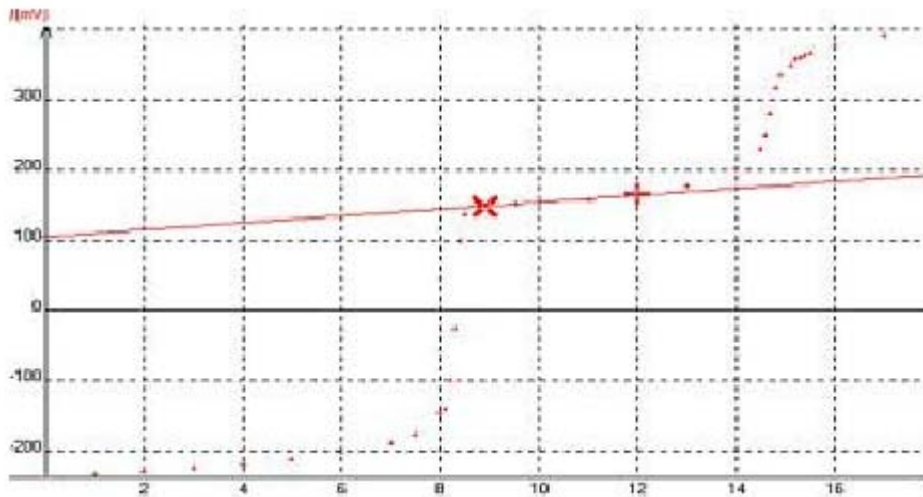
Dans les deux cas l'expression du modèle respecte la casse des variables expérimentales (ici U et V et non u et v). Il est possible d'effectuer une multitude de modélisations : régression en loi puissance, exponentielle, logarithmique etc. Il suffit de programmer l'équation désirée ou de sélectionner le modèle prédéfini s'il existe. Une fois que vous avez saisi ou obtenu l'équation désirée, appuyer sur le bouton de ***mise à jour*** , vous pouvez aussi utiliser la touche **F2**. Pour une régression linéaire du type  $y = a \cdot x + b$ , les valeurs du coefficient directeur a et de l'ordonnée à l'origine b apparaissent dans ***Résultats de la modélisation***.

Choix des bornes définissant la portion du graphe concernée par la modélisation

Deux croix  apparaissent aux extrémités du graphe :




Elles peuvent être déplacées afin de ne faire la modélisation que sur une portion de la courbe choisie par l'utilisateur.

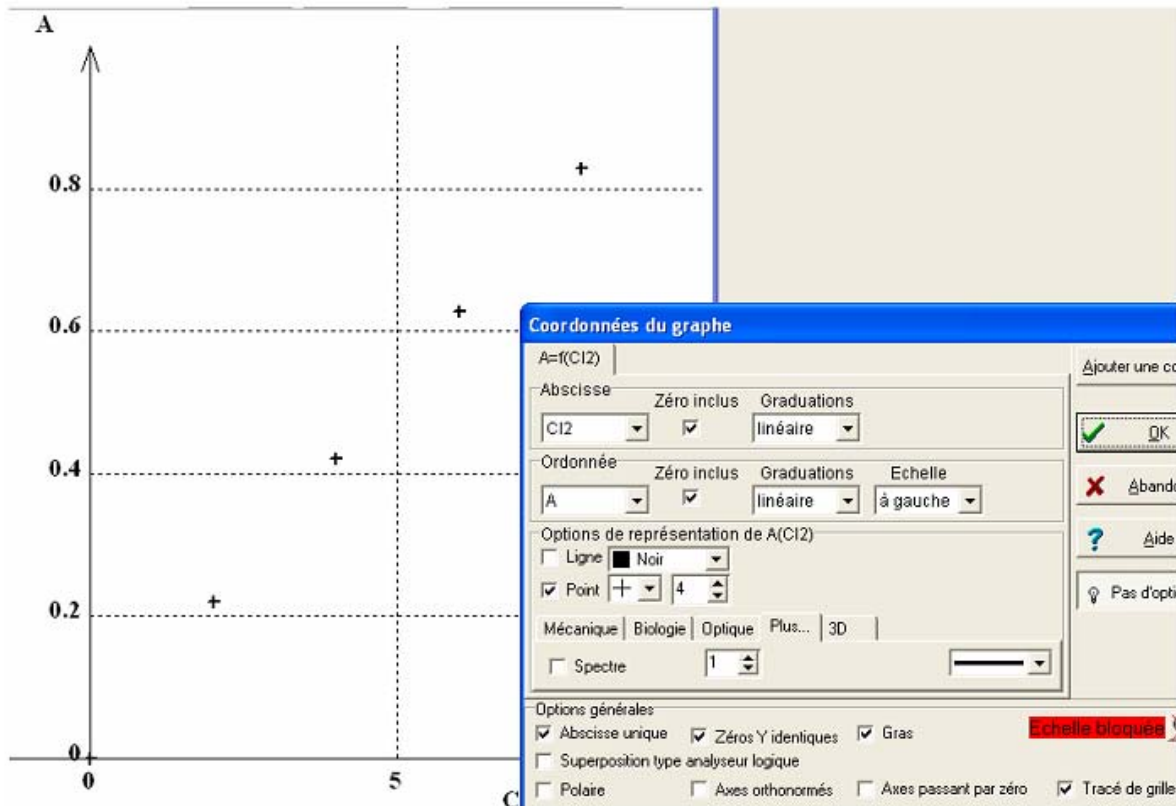


Illustrons maintenant cette prise en main de "Regressi" sur des exemples classiques d'exploitation de courbes de dosages.


### Exemple 1 : dosage spectrophotométrique

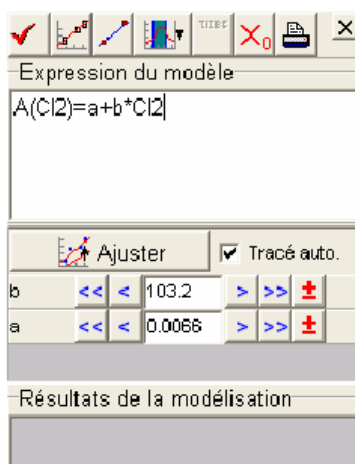
On va déterminer l'équation de la droite de régression (lorsqu'il y a vérification de la loi de Beer-Lambert) lors de la réalisation de l'étalonnage du spectrophotomètre (gamme





d'étalonnage). Après saisie des données, effectuer un clic droit dans le graphe et sélectionner **Coordonnées** ou cliquer sur  :



Choisir de ne pas relier les points expérimentaux en décochant la case **Ligne**.

Choisir la taille, la forme des points expérimentaux. Modéliser la courbe par une droite de régression. Dans l'exemple ci-dessous, la modélisation et l'équation ont été directement fournies par "Regressi" ; attention ici l'ordonnée à l'origine est notée a tandis que la pente est notée b (la notation peut être modifiée si elle ne vous convient pas, il faudra valider le changement par le bouton mise à jour ). Dans cet exemple, la variable sur l'axe des ordonnées est A, celle sur l'axe des abscisses est C12.

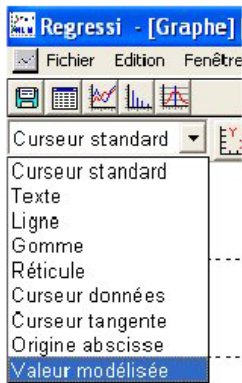


Après validation, la droite de régression est tracée. On peut éventuellement modifier manuellement les bornes. Les valeurs de a et b sont alors fournies dans **Résultats de la modélisation** (ils sont ajustables dans la dernière version à l'aide des curseurs   et  ).

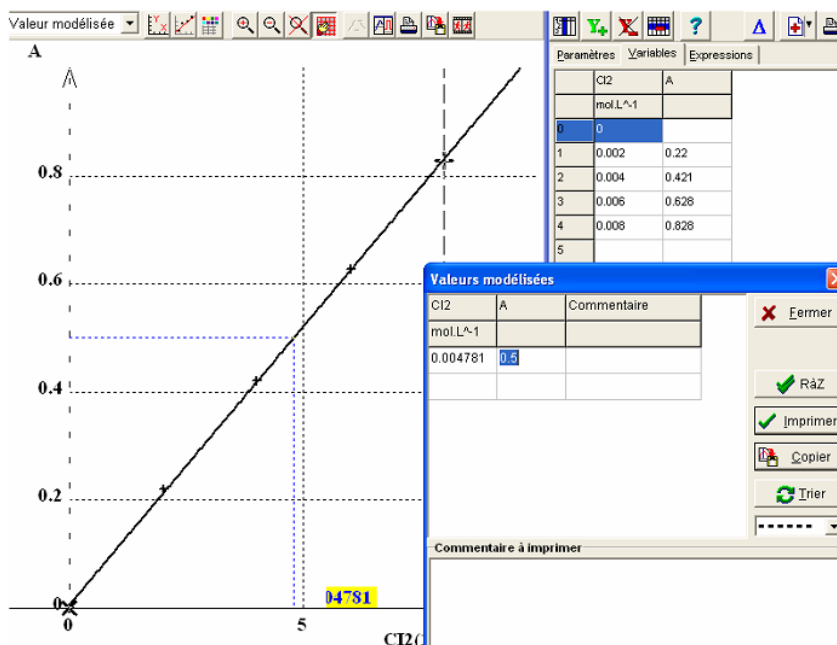
Ici, on pourrait forcer a à valoir 0,000000 ; l'écart relatif remonterait alors à 1,6% au lieu de 0,95%.

### Utilisation de la droite d'étalonnage

Connaissant l'absorbance A d'un essai X, en reportant dans l'équation, on détermine la concentration CI2 dans l'essai. On utilise alors le curseur **Valeur modélisée** :



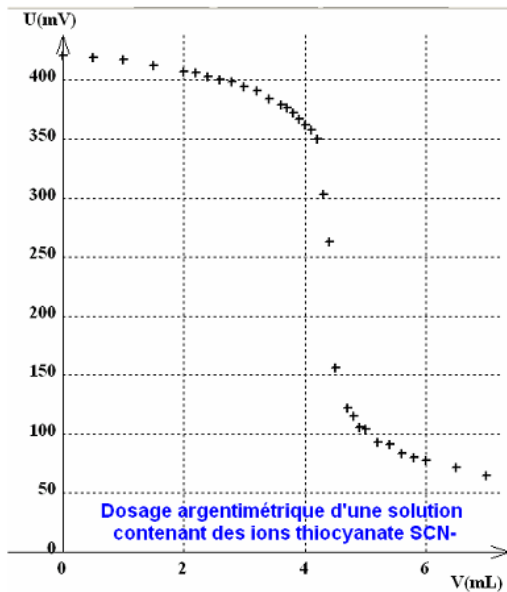
On rentre la valeur 0.5 pour A (attention à la syntaxe 0.5 et non 0,5 : variable selon les versions).



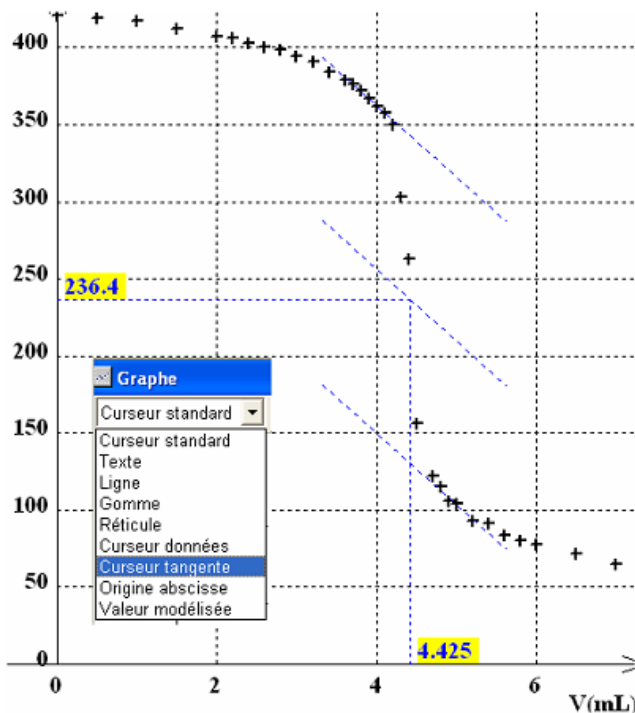
Puis taper **entrer** pour valider, la valeur de Cl2 s'affiche dans le tableau. Les valeurs apparaissent sur le graphe (clic droit **R à Z des valeurs** pour les effacer). On peut vérifier en affichant la fenêtre **Grandeurs** que ce résultat est bien compatible avec le tableau de données (ici, milieu de la gamme donc entre 0.004 et 0.006).

Exemple 2 : dosage potentiométrique ou pH-métrieque

Nous nous limiterons ici aux sauts ou chutes de potentiel comportant un saut bien prononcé.

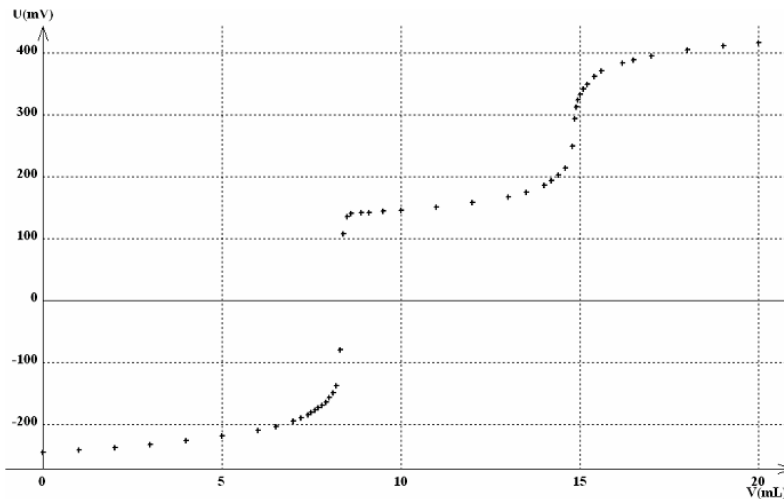


Utilisation de la méthode des tangentes :



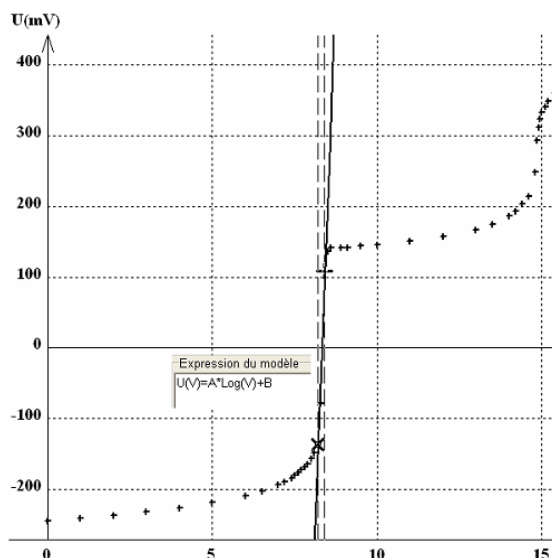
Exemple 3 : dosage potentiométrique à saut tronqué

C'est le cas lors du dosage argentimétrique d'un mélange d'ions halogénure. L'un des ions halogénure précipite en premier et le second commence à précipiter lorsque le premier est quasiment entièrement dosé ce qui entraîne l'arrêt brutal du premier saut de potentiel. On se propose donc de déterminer le premier volume équivalent par une méthode adaptée (la méthode des tangentes n'étant, ici, pas applicable).

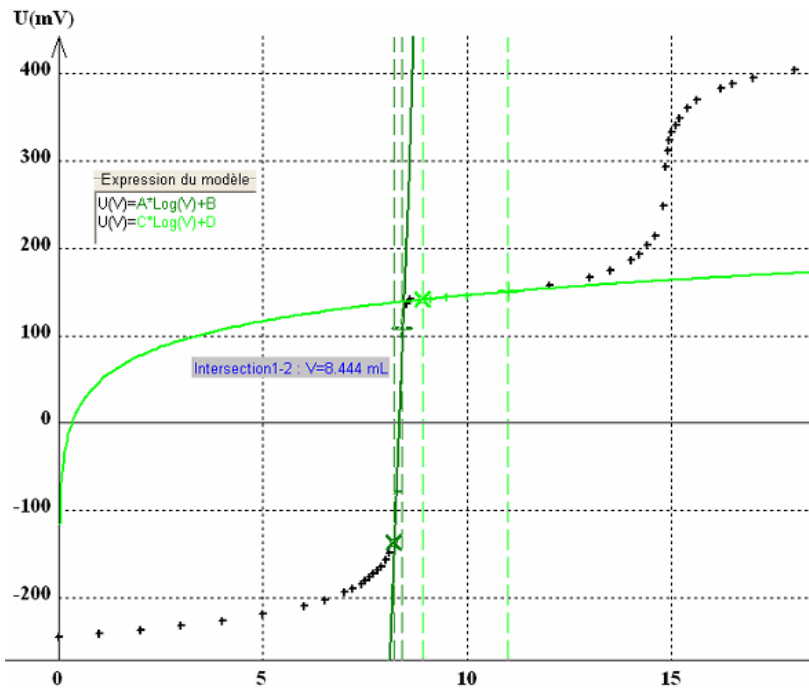


On va donc modéliser les deux portions de courbe de part et d'autre de la première équivalence. Le potentiel pris par l'électrode de mesure est donné par la relation de Nernst, on va donc utiliser un modèle basé sur une équation en Log. On saisit donc l'équation  $U(V)=A*\text{Log}(V)+B$ , on valide le modèle puis on déplace les bornes juste avant le point équivalent (il faut comme toujours avoir bien resserré les mesures sous peine d'une cruelle désillusion).

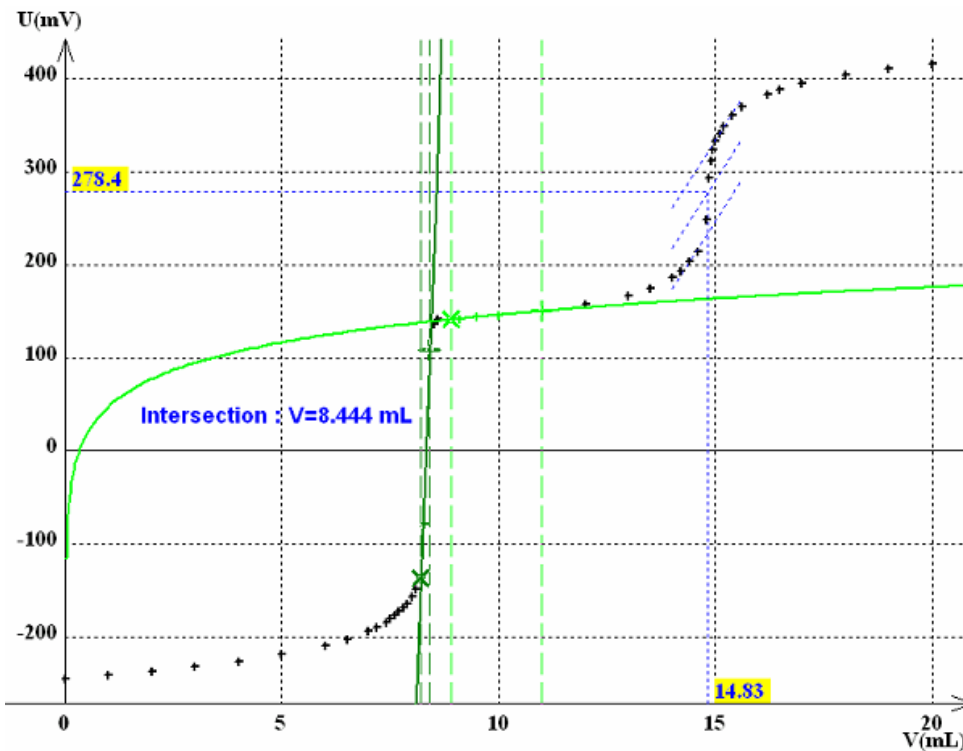
Remarque : on peut modéliser cette partie par une droite, le résultat sera identique à condition d'avoir resserré les mesures.



On effectue ensuite une seconde modélisation sur la portion immédiatement après l'équivalence. Choisir les bornes comme indiqué sur le schéma ci-dessous :



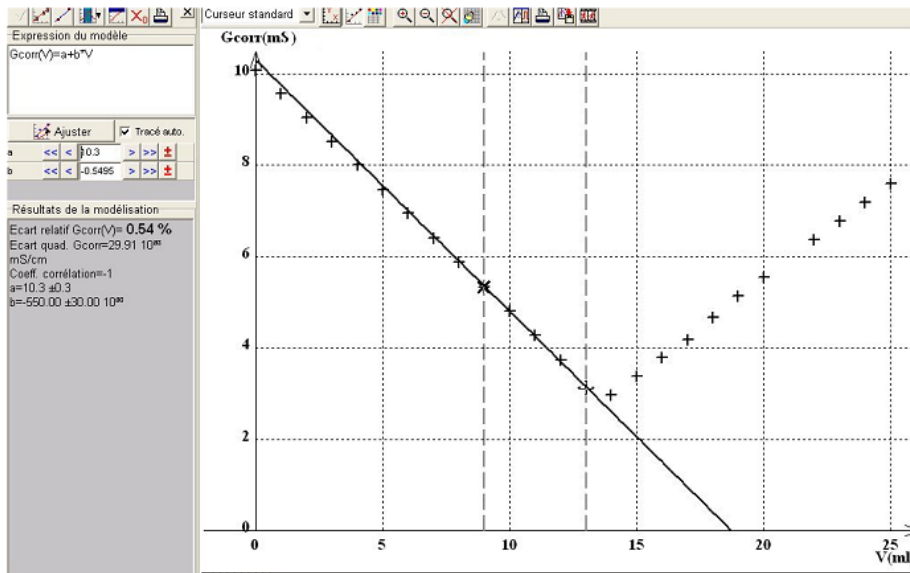
Reporter dans le graphe l'intersection qui donne le volume équivalent cherché. Pour une étude complète, commencer par appliquer la méthode des tangentes afin d'obtenir la deuxième équivalence puis procéder comme indiqué ci-dessus pour déterminer la première équivalence (cf. schéma ci-dessous). Il ne restera plus qu'à mettre un titre et la partie exploitation du graphique sera terminée.






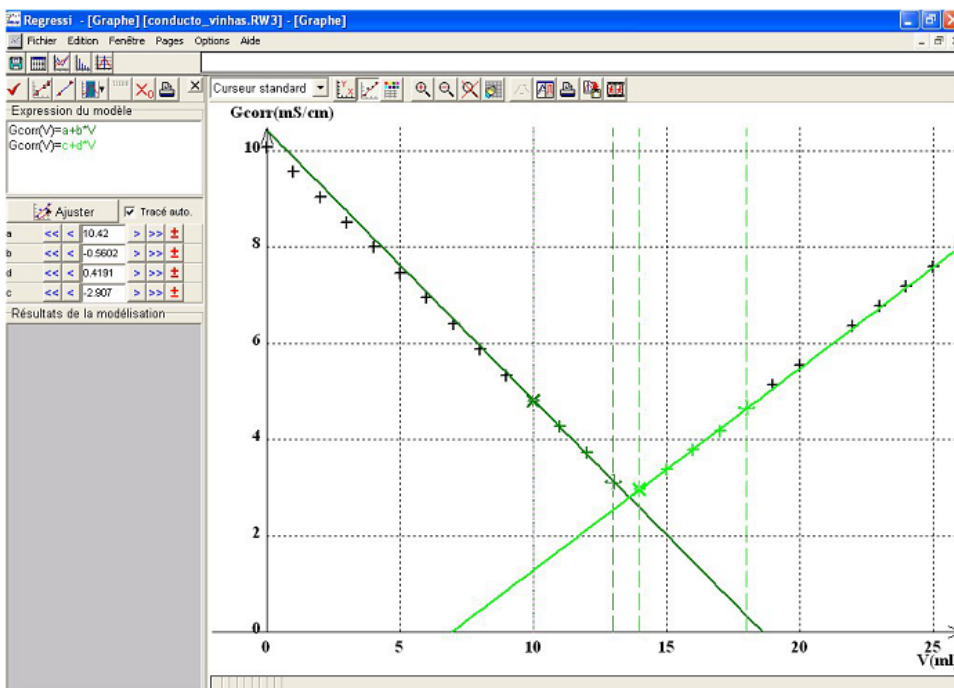
Exemple 4 : dosage conduc(tio)métrique.

Après saisie des données (G ; V), effectuer une régression linéaire sur la première portion de la courbe. Sélectionner judicieusement les bornes indiquées ici par deux croix noires en gras sur le graphique.



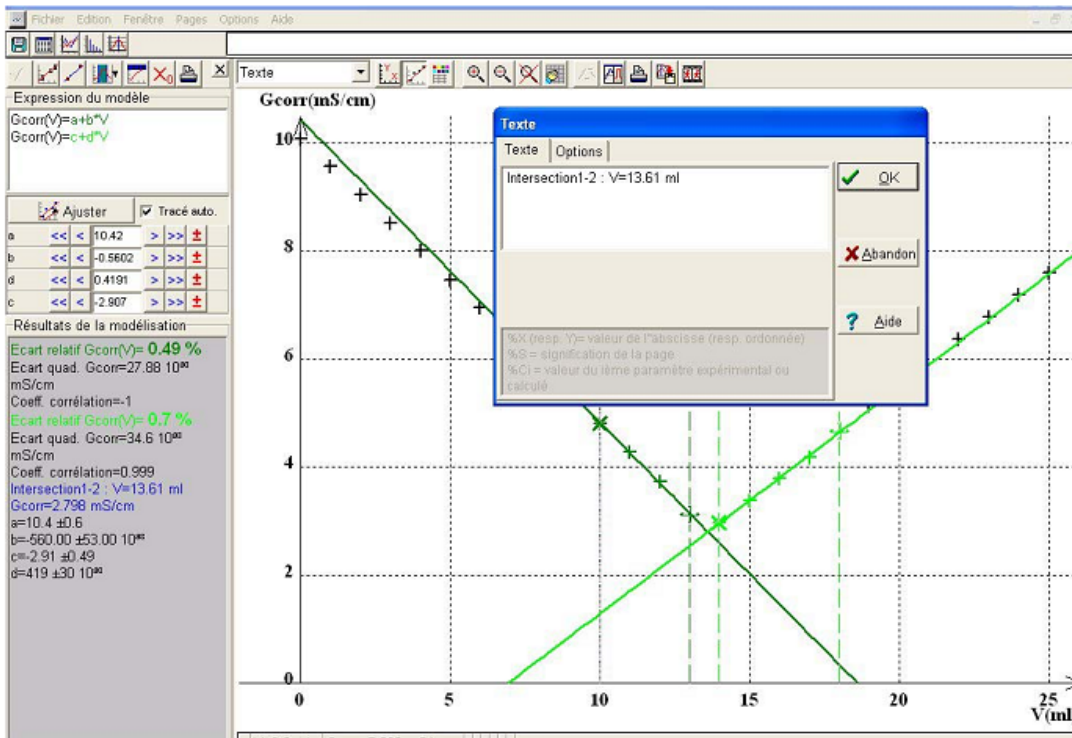
Puis effectuer une seconde régression linéaire sur la deuxième partie de la courbe. Pour cela, sélectionner la formule  $G(V)=a*V+b$  puis **édition copier** (ou **Ctrl+C**), passer à la ligne du dessous puis **édition coller** (ou **Ctrl+V**). Changer a et b en d'autres lettres (ici c et d) puis

valider par .





Placer les bornes dans la deuxième partie de la courbe à l'endroit souhaité. "Regressi" fournit alors les coordonnées du point d'intersection dans la fenêtre **Résultats** de la modélisation. Il ne reste plus qu'à copier ces coordonnées et les coller dans une zone texte que l'on placera sur le graphe.



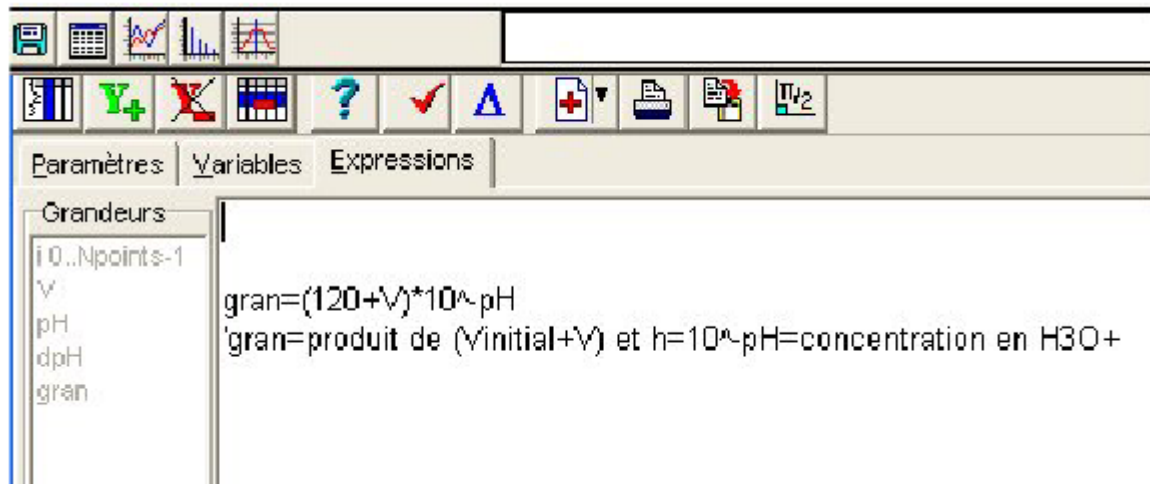
**Exemple 5 : méthode de GRAN**

On se propose de déterminer le point équivalent lors d'un dosage pH-métrique par la méthode de Gran. On va créer une nouvelle grandeur que l'on note **gran** à l'aide du bouton



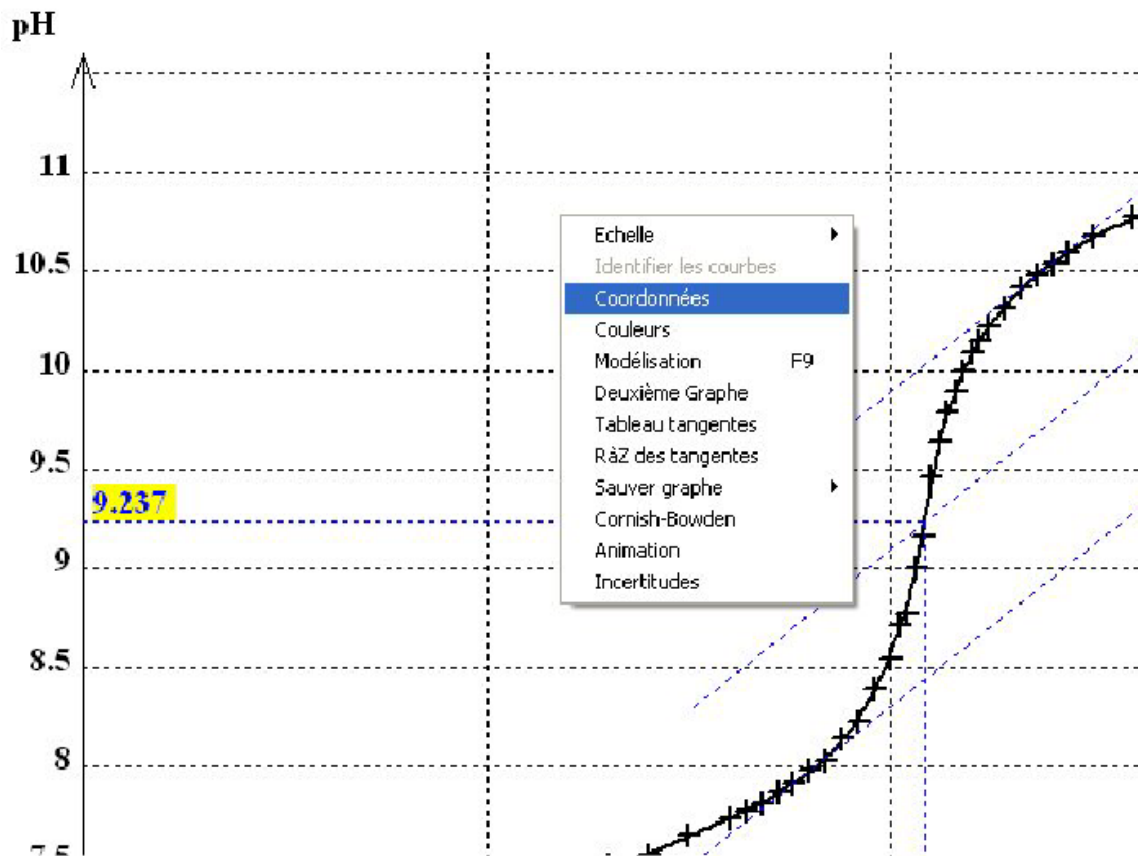
The 'Création d'une grandeur' dialog box is shown. The 'Type de grandeur' section has 'Grandeur calc.' selected. The 'Symbole de la grandeur' field contains 'gran'. The 'Unité de la grandeur' field is empty. The 'Commentaire' field contains 'produit de (Vinitial+V) et h=10^-pH=concentration en H3O+'. The 'Etiquette de graphe = commentaire' checkbox is unchecked. The 'Expression de la fonction' field contains 'gran = (120+V)\*10^-pH'. The dialog has 'OK', 'Abandon', and 'Aide' buttons.

120 est le volume initial en mL. Dans l'onglet **Expressions**, on peut visualiser la grandeur créée ainsi que le commentaire :

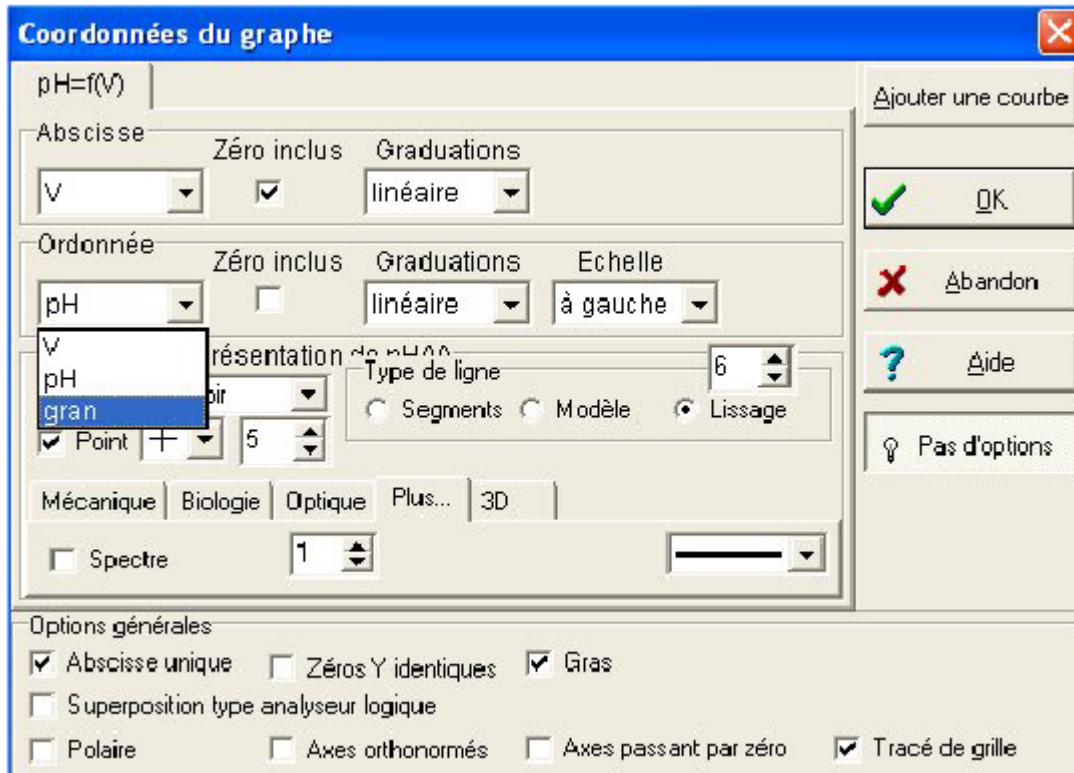



Pour supprimer la grandeur **gran**, il suffit de sélectionner la formule et le commentaire puis d'appuyer au clavier sur la touche **Suppr.**

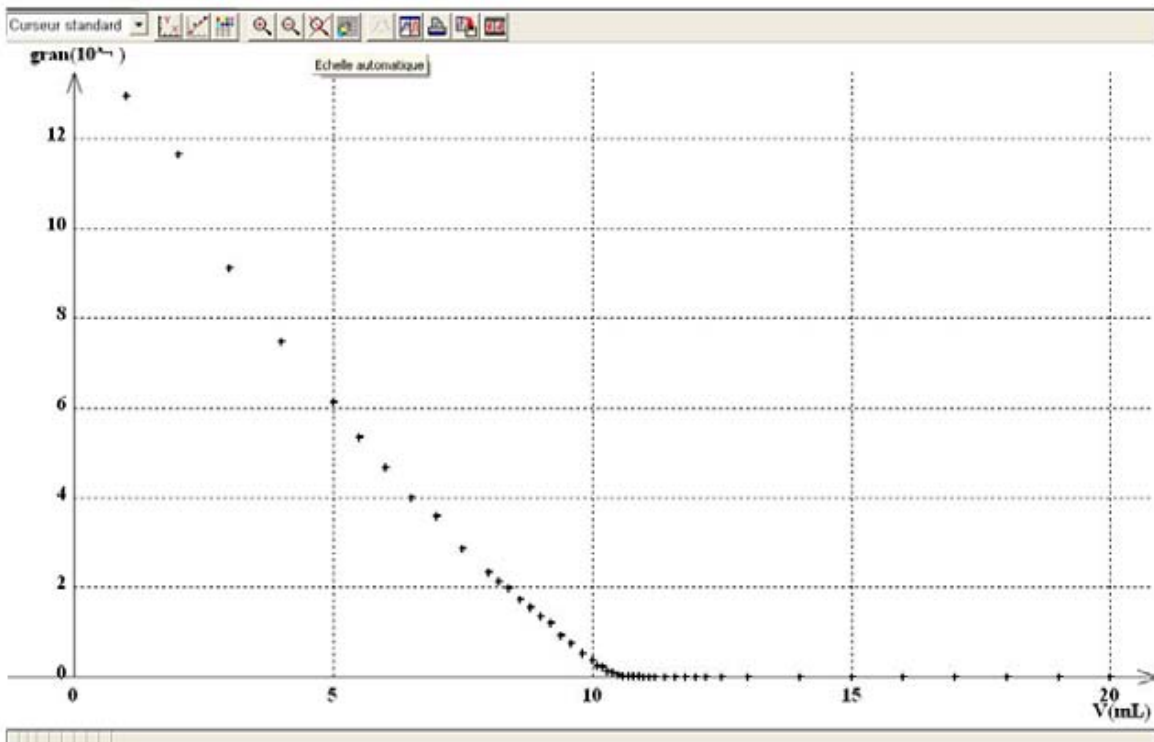
Pour faire apparaître le graphe  $gran=f(V)$  à la place du graphe  $pH=f(V)$ , modifier l'ordonnée en effectuant un clic droit dans la zone graphique puis sélectionner **Coordonnées**.



La boîte de dialogue suivante apparaît :




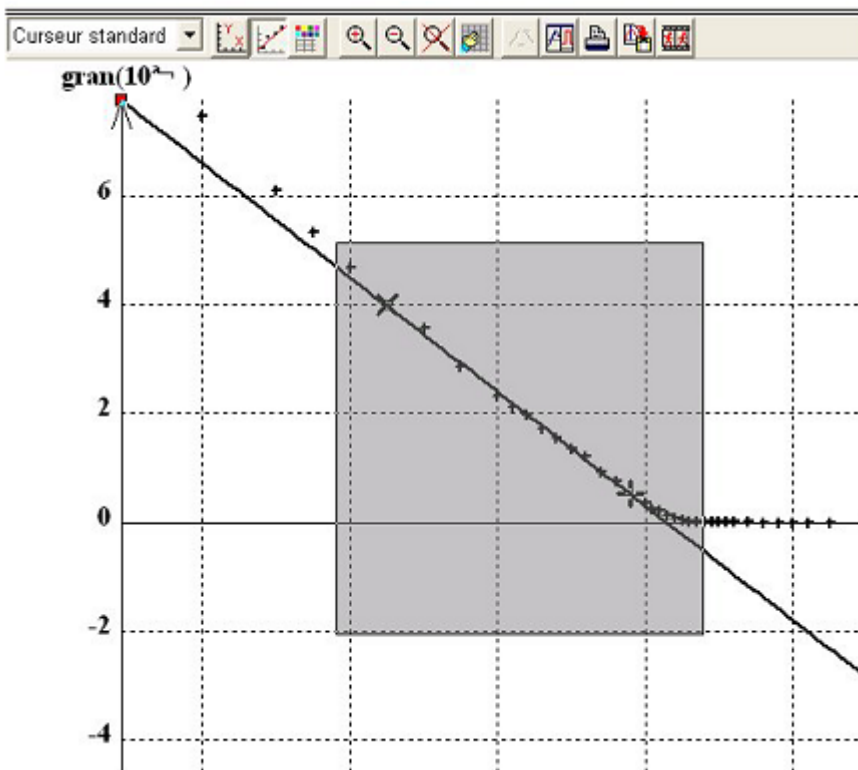
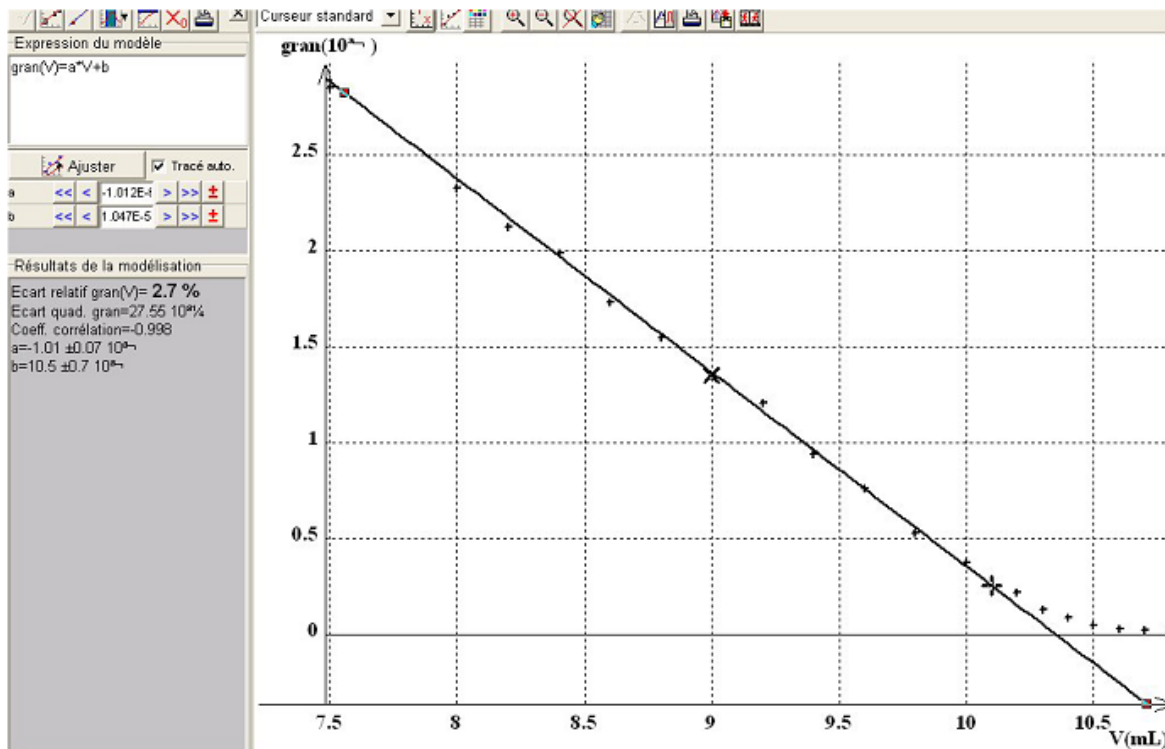
Choisir la variable **gran** pour ordonnée. Si la courbe n'apparaît pas, cliquer sur le bouton échelle automatique . Le graphe  $\text{gran} = f(V)$  apparaît :

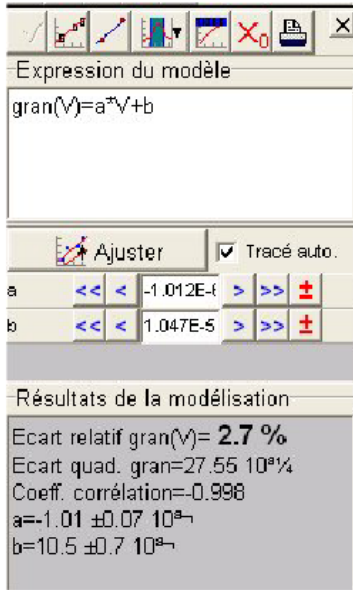


Il faut maintenant linéariser la partie sélectionnée avant l'équivalence ; on procède comme cela a déjà été évoqué dans l'exemple de conductométrie. Afin d'améliorer la détermination

du volume équivalent on zoomera sur la partie proche de l'équivalence à l'aide du

bouton  et on sélectionnera la partie de courbe à zoomer par un cliquer-glisser.



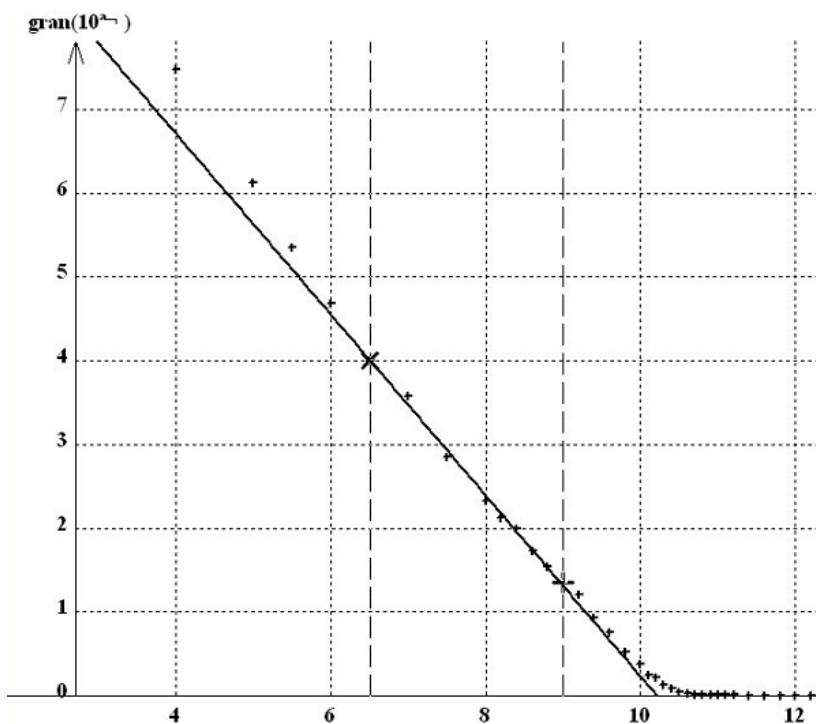


Le volume équivalent est à calculer à partir de l'équation de la droite **gran** =a\*V+b par :

$$V_E = -\frac{b}{a} . \text{ Soit ici d'après } a = -1,012 \cdot 10^{-6} \text{ et } b = 1,047 \cdot 10^{-5} .$$

$$V_E = -\frac{10,47}{-1,012} = 10,35 \text{ mL}$$

Voyons maintenant si le choix des bornes de la régression linéaire influe sur la valeur du volume équivalent  $V_E$ . Linéarisons relativement loin de l'équivalence : entre 6,5 mL et 9,0 mL (précédemment, nous avons comme bornes 9mL - 10,1 mL) :



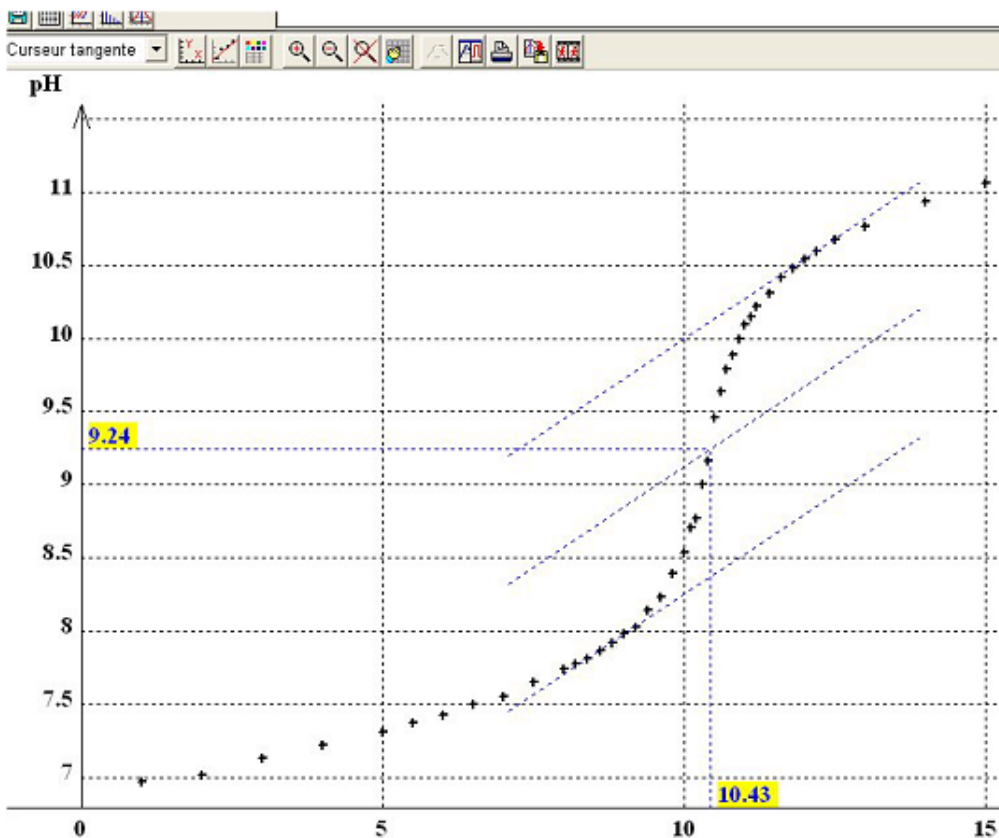
On trouve :



d'où  $V_E = \frac{110,3}{108} = 10,21 \text{ mL}$ . Il est donc nécessaire de linéariser près de l'équivalence ce qui nécessite d'avoir resserré les mesures comme pour la méthode des tangentes et la méthode de la dérivée que l'on détaille par la suite.

Exemple 5 : méthode de GRAN – Résultats comparés

Résultats comparés par pH-métrie



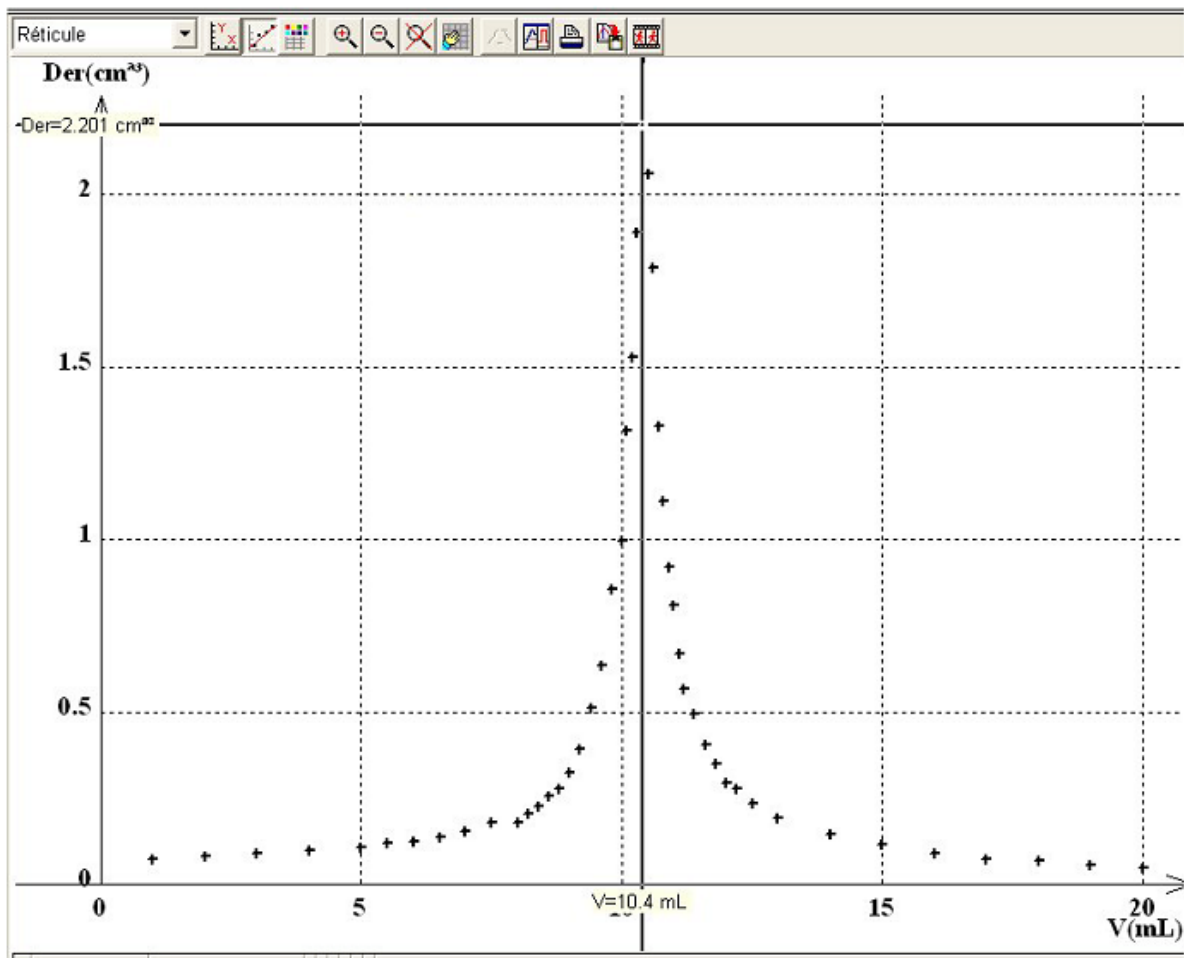


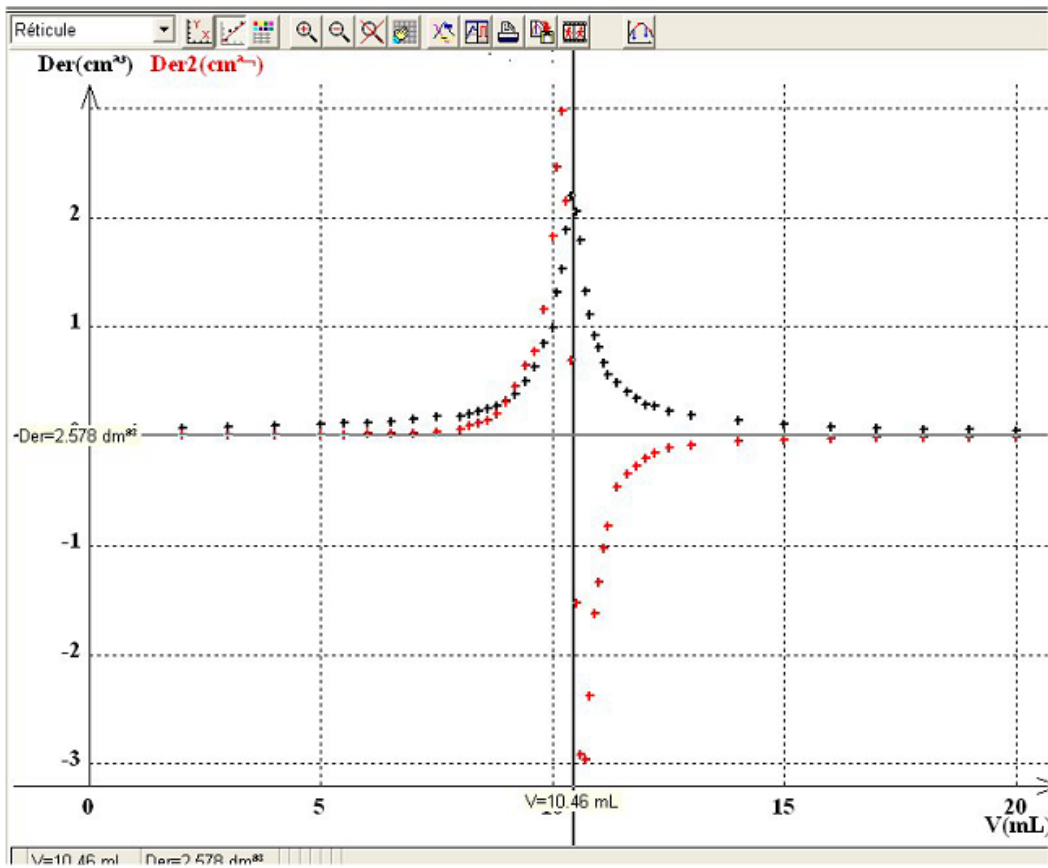
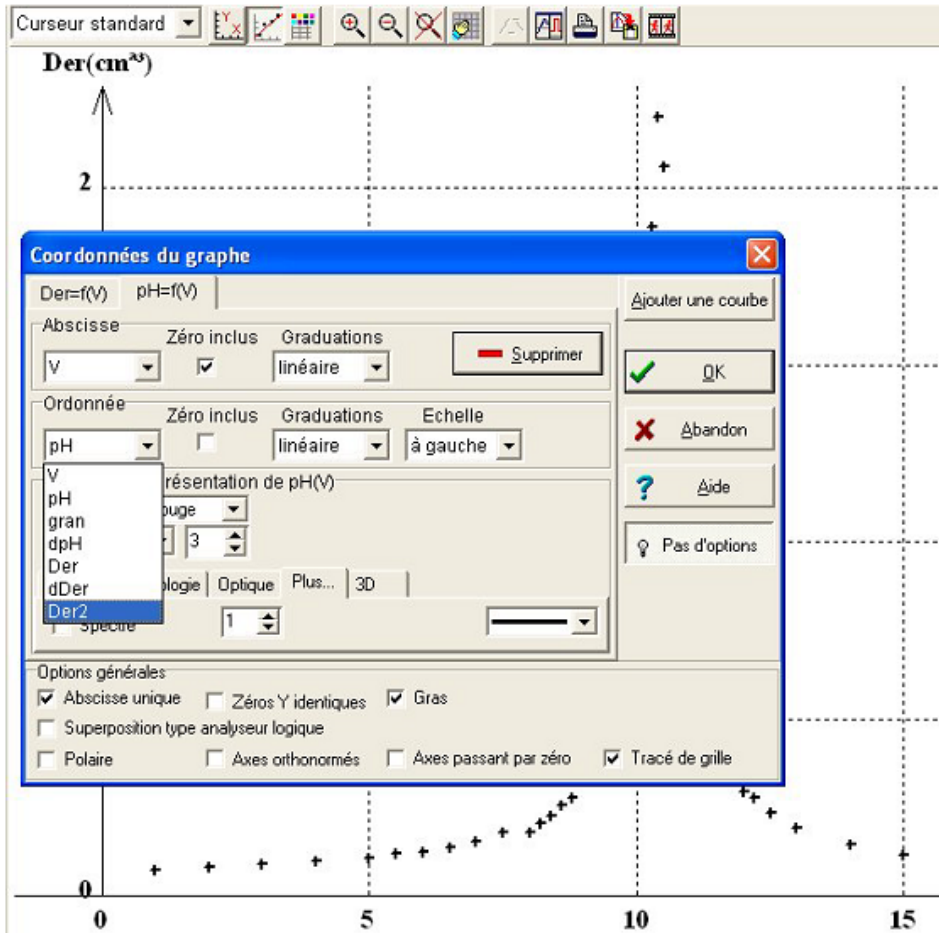
Méthode numérique à l'aide de la dérivée

$$\frac{dpH}{dV}$$

On crée la variable **Der** qui correspond à  $\frac{dpH}{dV}$  :

on fait apparaître ensuite le graphe  $Der = f(V)$  puis à l'aide du curseur **Réticule**, on se place sur le point le plus haut (pic du graphe). Ne pas oublier de mettre l'option lissage de la dérivée au maximum.

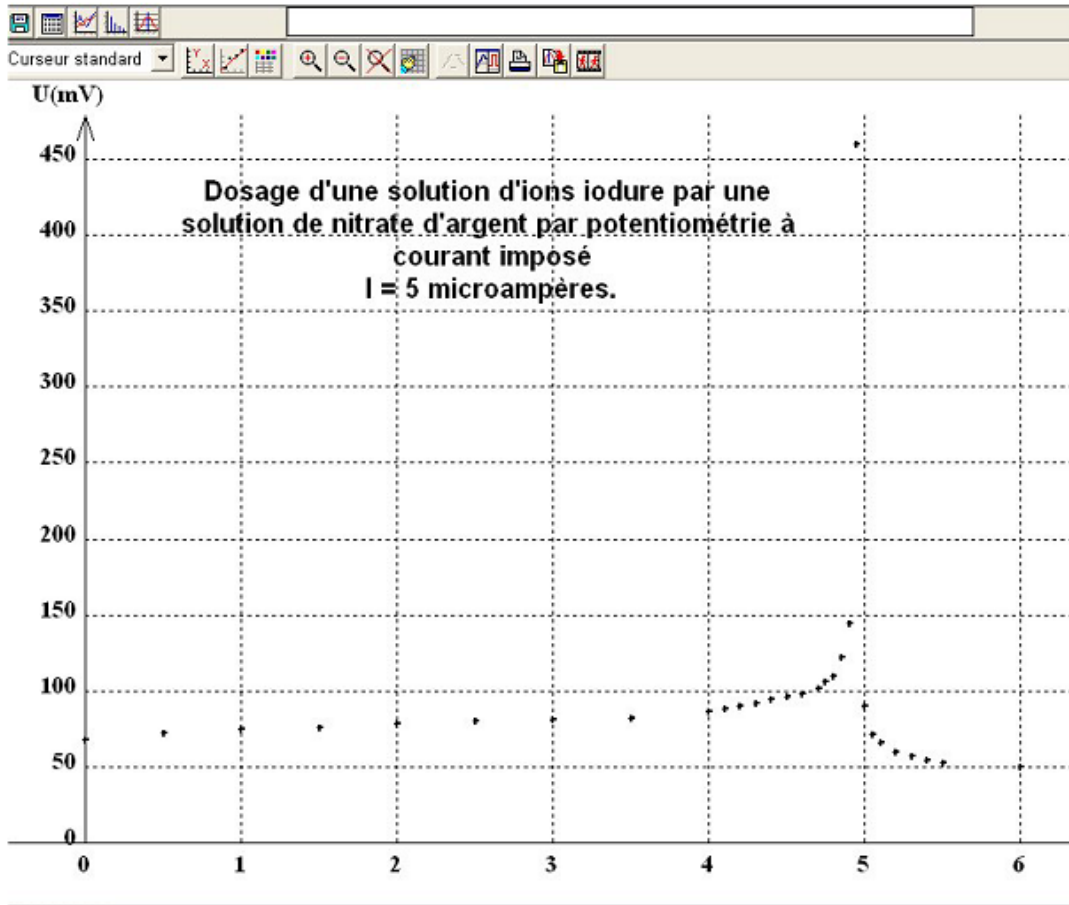






A l'aide du **réticule**, on trouve  $V_E = 10,46$  ml.

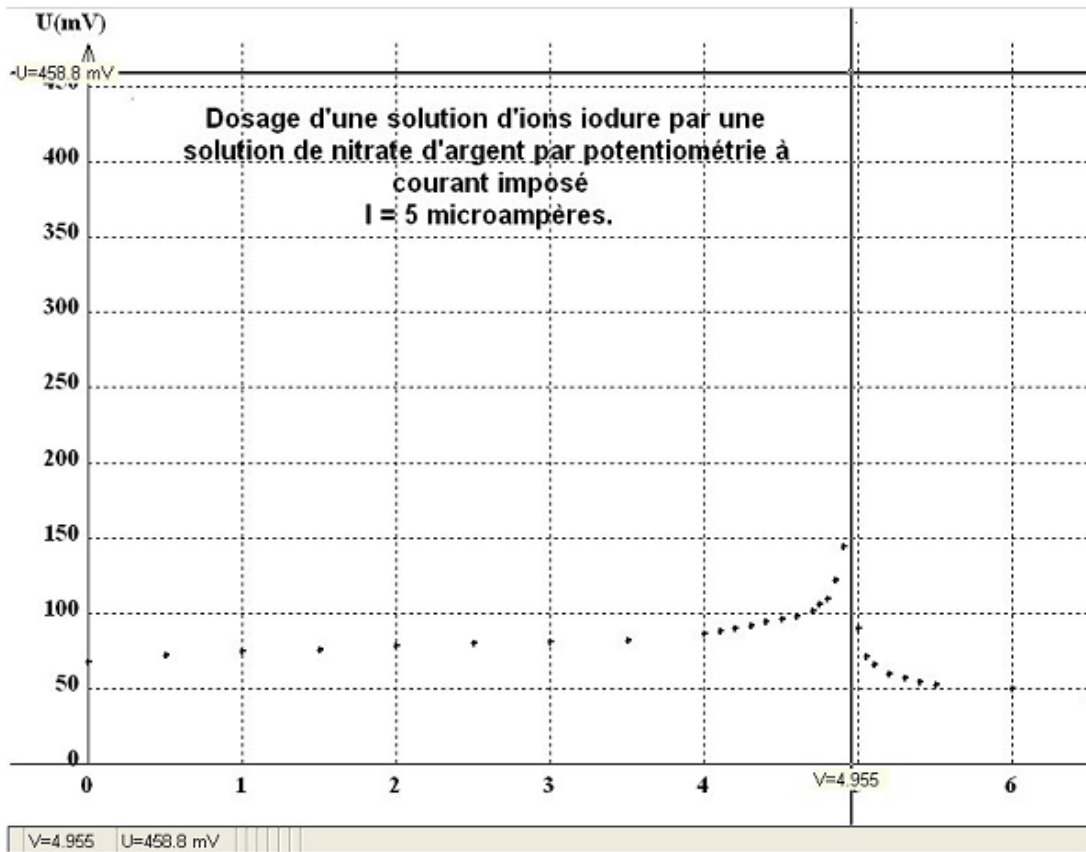
Exemple 6 : dosage potentiométrique à courant imposé



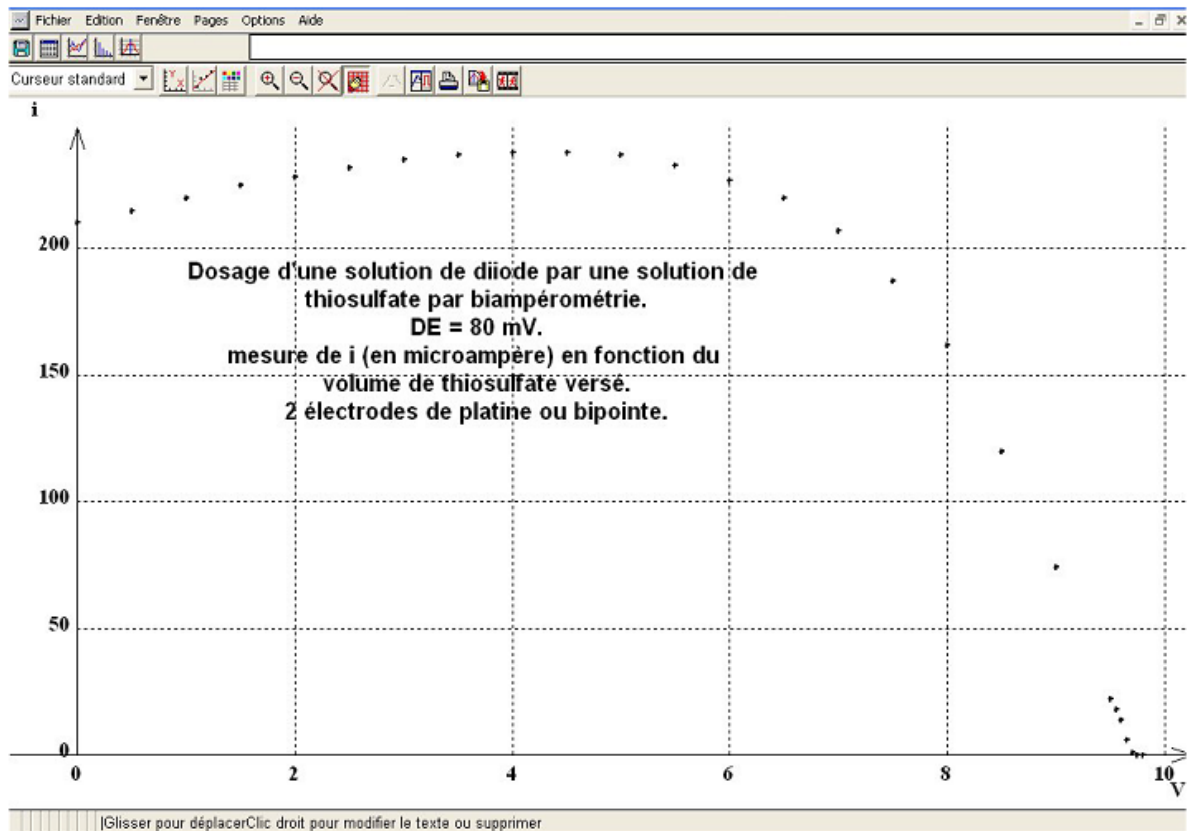
Ce type de dosage nécessite une prévision de l'allure de la courbe (étude à l'aide du voltampérogramme, le faisceau de courbes intensité-potential) et un dosage rapide préalable. Ici il faut resserrer les mesures et prendre pour volume d'équivalence le point le plus haut.

On détermine les coordonnées du point équivalent à l'aide du réticule.

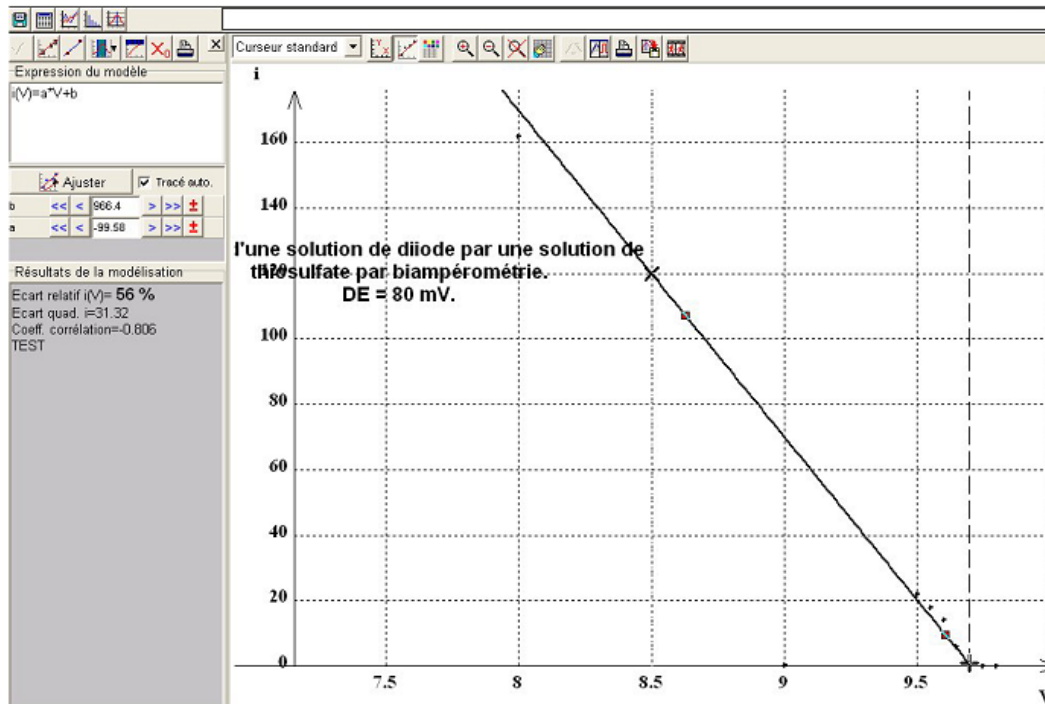




**Exemple 7 : dosage par biampérométrie**



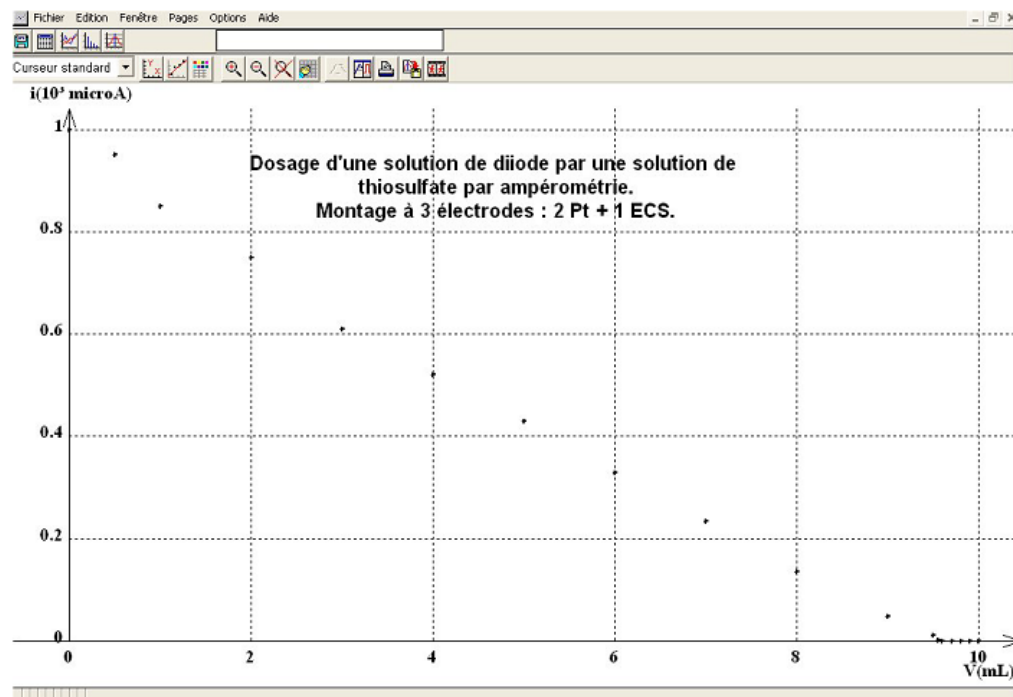
La détermination du volume  $V_E$  est effectuée en linéarisant la courbe avant l'équivalence.



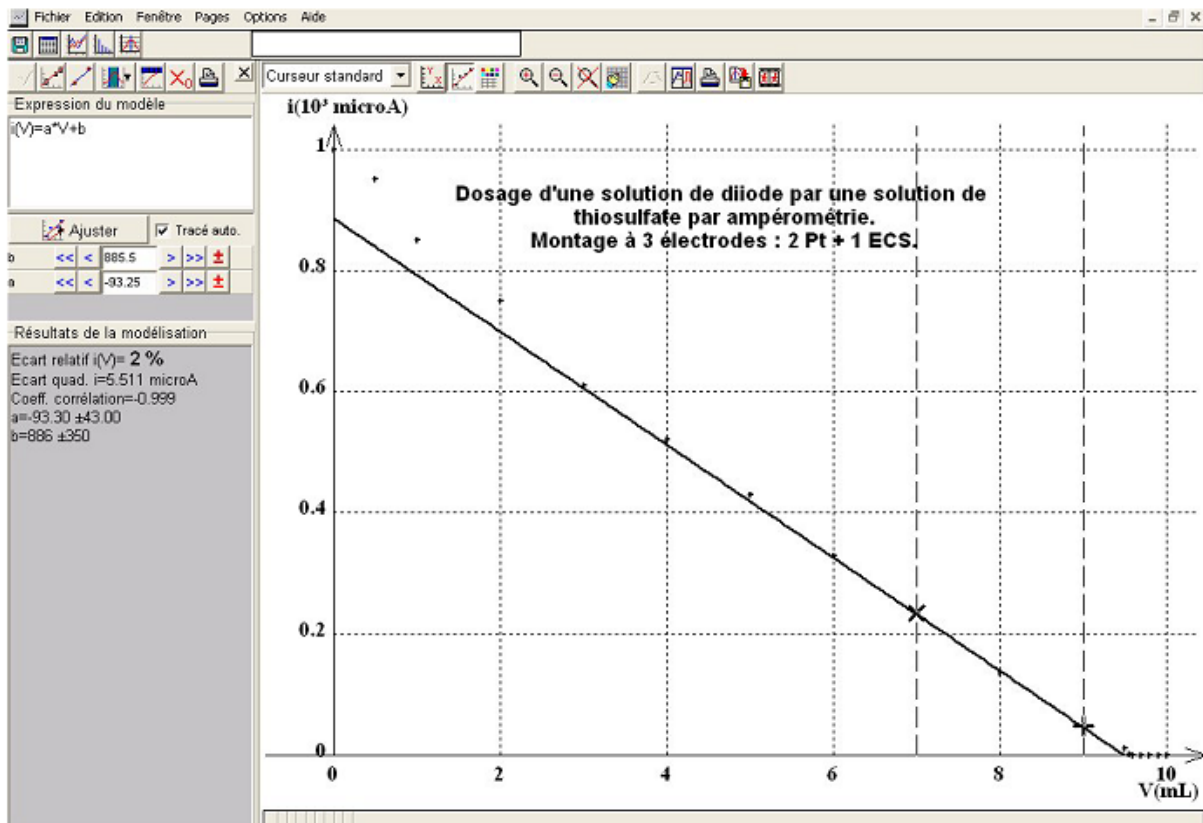
Les valeurs de a et b permettent de déterminer le volume équivalent. Dans cet exemple :

$$V_E = -\frac{b}{a}$$

### Exemple 8 : dosage par ampérométrie



La détermination du volume  $V_E$  est effectuée en linéarisant la courbe avant l'équivalence.



$$V_E = -\frac{b}{a}$$

Les valeurs de a et b permettent ici de déterminer le volume équivalent par :

## Cinétiques

### Réactions d'ordre égal à 1

Il peut par exemple s'agir de réactions dont la loi de vitesse est de la forme  $v = k [A]$ , l'ordre, par rapport aux autres réactifs, si ils existent, étant nul. Mais il pourrait s'agir également de réactions dont la loi de vitesse est de la forme  $v = k [A] [B]$ , réalisées en présence d'un **large excès de B par rapport à A**, auquel cas, la quantité de B consommée sera négligeable et on considèrera que sa concentration reste constante pendant toute la durée de la réaction. La loi de vitesse prendra alors la forme  $v = k' [A]$  avec  $k' = k [B]$ .

En rapprochant les relations (1) et (2), on peut écrire :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad d'où \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad (3)$$

En appelant  $[A]_0$  la valeur initiale de la concentration de A à l'instant  $t = 0$ , l'intégration de cette équation conduit à :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (4)$$

Si on résout ces deux intégrales, on peut réécrire cette relation sous deux formes équivalentes :

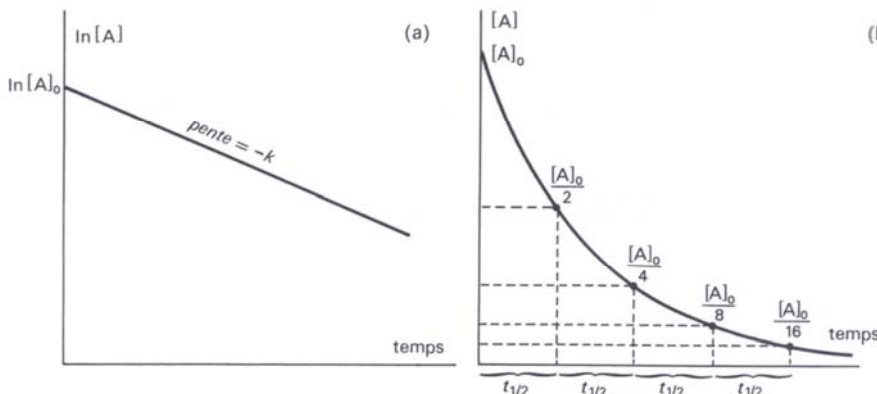
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{et} \quad [A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (5) \text{ et } (6)$$

Nous voyons donc que la décroissance de  $[A]$ , à partir de la valeur initiale  $[A]_0$ , obéit à une loi exponentielle (représentée dans la figure 2.2 (b)). Celle-ci est caractérisée par le fait que la **concentration de A est toujours divisée par un même facteur au bout de temps égaux**, quelle que soit la valeur initiale et ceci est, bien entendu, valable également en cours de réaction, la valeur de  $[A]$  à un temps quelconque pouvant, en effet, être prise comme « nouvelle valeur initiale » pour la suite de la réaction. On appelle **temps de demi-réaction** ( $t_{1/2}$ ) le temps nécessaire à la consommation de la moitié de A. Sa valeur se calcule aisément, à partir de la relation (5), en remplaçant  $[A]$  par  $[A]_0 / 2$  :

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = \ln 2 = kt_{1/2} \quad \text{d'où} \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Ceci vérifie bien que  $t_{1/2}$  est indépendant de  $[A]$  et ne dépend que de  $k$  (et donc de la température).

**Figure 2.2. : Deux représentations de la loi de vitesse pour une réaction d'ordre 1 :**



- (a) Selon la relation (5),  $\ln[A]$  est une fonction linéaire du temps, et sa pente a pour valeur  $-k$ . Son tracé expérimental peut donc constituer un moyen de déterminer la constante de vitesse.
- (b) La consommation du réactif A ralentit au cours du temps selon une loi exponentielle (6). L'intervalle de temps au cours duquel disparaît la moitié de la quantité présente à un instant quelconque est toujours le même ; c'est le temps de demi-réaction.

La constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1 a la dimension de l'inverse d'un temps et s'exprime donc, selon l'unité choisie, en  $s^{-1}$ ,  $min^{-1}$  ou  $h^{-1}$ .

## Réactions d'ordre égal à 2

La loi de vitesse d'une réaction d'ordre 2 peut être de la forme  $v = k [A]^2$  ou de la forme  $v = k [A] [B]$ . Dans ce dernier cas, il sera supposé ici, pour simplifier le problème, qu'à **tout moment**  $[A] = [B]$ , c'est-à-dire que les concentrations initiales de A et B sont identiques et que les vitesses de disparition de ces deux réactifs sont égales. Moyennant cette restriction, ce second cas se ramène donc au premier et on peut écrire :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad d'où \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

L'intégration de cette équation conduit, compte tenu des conditions initiales ( $[A] = [A]_0$  si  $t = 0$ ) à :

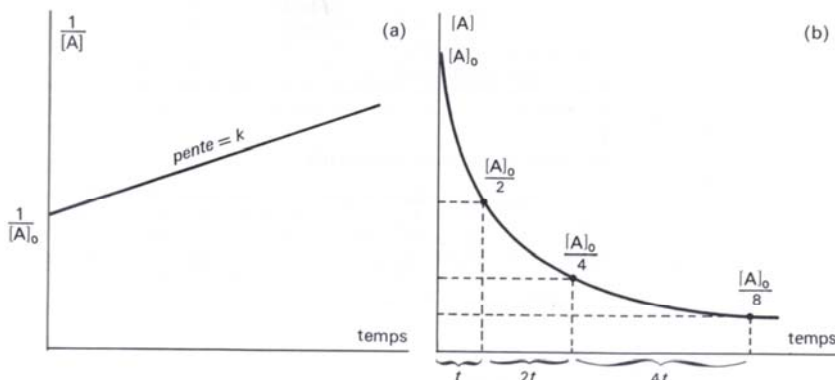
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{ou encore} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt [A]_0} \quad (7) \text{ et } (8)$$

Ces deux formes équivalentes de la loi de vitesse d'une réaction d'ordre 2 sont illustrées graphiquement dans la figure 2.3.

A noter que dans ce cas-ci également, il est possible de définir un **temps de demi-réaction**, en remplaçant  $[A]$  par  $[A]_0 / 2$  dans la relation (7), mais il n'est **pas indépendant de la concentration initiale**, puisqu'il vaut  $t_{1/2} = 1 / k [A]_0$ .

La constante de vitesse des réactions d'ordre 2 s'exprime en unité de volume par mole et par unité de temps (ex. :  $l.mol^{-1}.s^{-1}$ ).

**Figure 2.3. : Deux représentations de la loi de vitesse pour une réaction d'ordre 2 :**



- (a) La quantité  $1 / [A]$  augmente linéairement en fonction du temps et la pente de la droite représentative est égale à la constante de vitesse (7).
- (b) La vitesse de disparition de A décroît au cours du temps, mais contrairement au cas des réactions d'ordre 1, le temps de demi-réaction n'est pas constant (il est double lorsque la concentration initiale a été divisée par 2, triple lorsqu'elle a été divisée par 3. etc.).

## La détermination expérimentale de l'ordre

Comme nous l'avons déjà indiqué, ***l'ordre des réactions ne peut être déterminé qu'expérimentalement*** et il ne peut pas être mesuré directement. Le principe général des différentes méthodes utilisables est de déterminer successivement l'ordre par rapport à chacun des réactifs, en neutralisant l'influence des autres. Il suffit pour cela, comme nous l'avons vu précédemment, qu'ils soient présents en grand excès.

Une possibilité est de réaliser plusieurs fois la réaction en faisant varier la concentration initiale du réactif et de mesurer chaque fois la vitesse initiale, laquelle est donnée par la pente de la tangente à la courbe  $[A] = f(t)$  à l'instant  $t = 0$ . Si, lorsque cette concentration double ou triple, la vitesse ne varie pas, l'ordre est nul ; si elle double ou triple également, l'ordre est 1 ; si elle est multipliée par  $2^2$  ou  $3^2$ , l'ordre est 2, etc.

Malheureusement, la détermination graphique de  $\nu$  n'est pas très précise et il est préférable d'utiliser une méthode fondée sur plusieurs mesures pour la même réaction, comme la méthode de Van't Hoff ci-après.

### ***Méthode de Van't Hoff***

Si la loi de vitesse est de la forme  $\nu = k [A]^m$ , on peut écrire  $\ln \nu = \ln k + m \ln [A]$ . Donc, si on peut tracer la droite  $\ln \nu = f(\ln [A])$ , sa pente donnera la valeur de  $m$ . Pour cela, on trace la courbe  $[A] = f(t)$  et on détermine graphiquement la valeur de  $\nu$  en quelques uns de ses points, c'est-à-dire pour quelques valeurs de  $[A]$ . Possédant alors un certain nombre de couples de valeurs de  $[A]$  et de  $\nu$ , on peut tracer la droite  $\ln \nu = f(\ln [A])$ .

### ***La mesure de l'énergie d'activation***

Il est assez simple de déterminer expérimentalement la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction en mesurant les constantes de vitesses  $k_1$  et  $k_2$  correspondant à

deux températures  $T_1$  et  $T_2$ . En utilisant la loi d'Arrhenius, on a en effet :  $k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$  et

$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$  d'où  $\frac{k_1}{k_2} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)}$ , en prenant le logarithme des deux membres de cette

relation, on trouve  $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$  et enfin,

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

On peut également avoir recours à une méthode graphique. La loi d'Arrhenius peut s'écrire  $\ln k = \ln A - E_a / RT$  et si l'on dispose des valeurs de  $k$  pour plusieurs valeurs de  $T$ , on peut tracer la droite  $\ln k = f(1 / T)$ . Sa pente ( $-E_a / R$ ) permet de calculer  $E_a$ , et en outre, son ordonnée à l'origine permet de connaître la valeur de  $A$ .

Problème : on suit l'évolution d'une réaction chimique (hydrolyse basique de l'acétate d'éthyle) qui consomme l'hydroxyde de sodium. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la concentration de NaOH diminue. Nous allons donc mesurer la concentration en NaOH à chaque instant.

Le NaOH est le seul composé du milieu réactionnel à fournir des ions : il diminue donc la résistance de la solution ou ce qui est le même, il augmente l'inverse de la résistance (conductance  $G$ ). Nous allons mesurer la diminution de la conductance au cours du temps.

Lorsque la réaction est terminée, la conductance est minimum ( $G_\infty$ ). Au départ, la conductance est la plus grande ( $G_0$ ). La conductance à chaque instant est notée  $G$ . le rapport  $x = (G_0 - G) / (G_0 - G_\infty)$  rend compte de l'avancement de la réaction.

La concentration de NaOH est connue si on fait l'opération  $[\text{NaOH}]_t = [\text{NaOH}]_0 (1-x)$ .

L'expression de la vitesse de la réaction des donnée par  $v = k [\text{NaOH}]^2$  si on trace le graphe  $[\text{NaOH}] = f(t)$ , la dérivée de la fonction donne la vitesse :  $v = f'(t)$ .

Lorsque la vitesse est connue, la valeur de  $k$  est déterminée grâce à  $k = v / [\text{NaOH}]^2$ .

Données expérimentales :

t(s)	G(mS)	t(s)	G(mS)
0	5.95	480	3.94
60	5.57	540	3.82



## Traitement des données.

120	5.17	600	3.72
180	4.86	660	3.62
240	4.61	720	3.53
300	4.40	780	3.46
360	4.22	840	3.39
420	4.07	900	3.3

### II ) Réflexions préalables :

Demi-équations :  $I_{2(aq)} + 2 e^- \rightarrow 2 I^-_{(aq)}$  et  $H_2O_{2(aq)} + 2 e^- + 2 H^+_{(aq)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$

Equation:  $H_2O_{2(aq)} + 2 I^-_{(aq)} + 2 H^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$

### III ) Etalonnage du spectrophotomètre :

#### 1) Manipulation

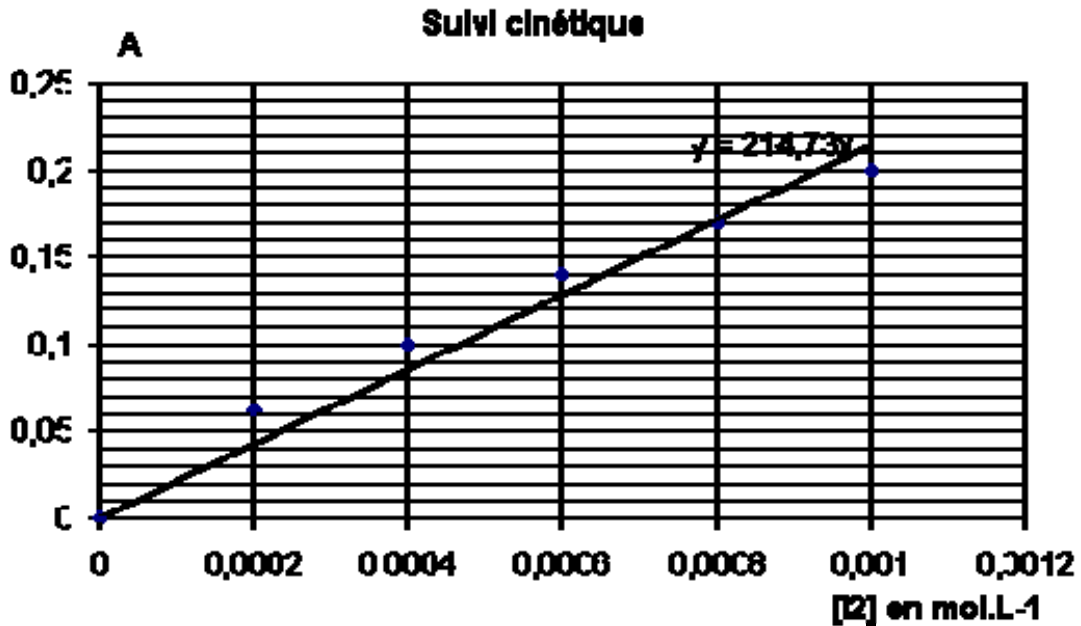
La longueur d'onde choisie de 470 nm ne correspond pas au maximum d'absorption (qui est de 350 nm pour  $I_2$ ) comme c'est souvent le cas pour ce genre de manipulation.

Ici, on a volontairement choisi une longueur d'onde où l'absorbance est plus faible pour éviter de saturer le colorimètre. On aurait pu aussi diminuer la concentration des réactifs pour diminuer celle de  $I_2$  mais cela rend la réaction trop lente pour le faire en T.P.

Calcul de la concentration  $[I_2]$  : On dilue la solution mère :  $n_{avant} = n_{après}$   
 $[I_2] \cdot V_T = c_0 \cdot V_0$  ;  $[I_2] = c_0 \cdot V_0 / V_T = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 2,0 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution n°	0	1	2	3	4	5
$V_0$ (mL)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$[I_2]$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	0,0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,0
A	0,0	0,062	0,10	0,14	0,17	0,20

**2) Exploitation :**



On trace le graphe  $A = f([I_2])$

On constate que les points sont presque alignés, on trace donc une droite passant par l'origine pour modéliser.

L'absorbance et la concentration sont donc proportionnels.

L'équation est :  $A = k \cdot [I_2]$ . La constante  $k$  est déterminée grâce au graphe.  $k = 215 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

**III ) Suivi de la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée en milieu acide :**

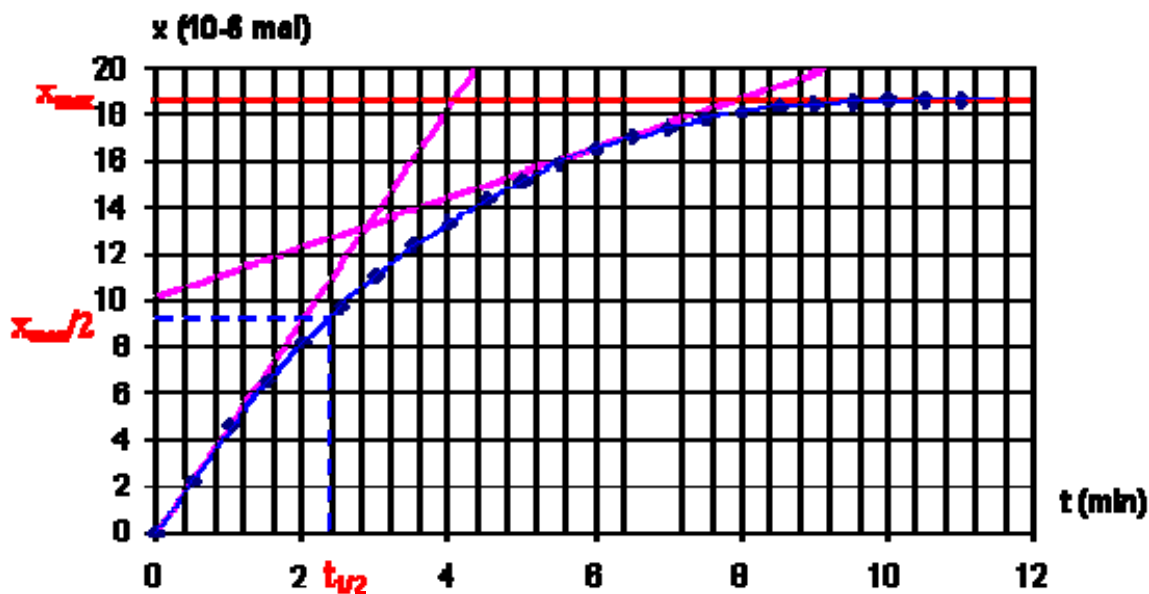
**1) Manipulation :**

t (min)	0,0	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
A	0,0	0,24	0,50	0,70	0,88	1,05	1,19	1,33	1,44	1,54	1,63	1,71
t(min)	6,0	6,5	7	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10	10,5	11	
A	1,78	1,84	1,88	1,92	1,95	1,97	1,98	1,99	2,00	2,00	2,00	

**2) Exploitation :**

$$[I_2] = A / 215 \quad ; \quad n(I_2)_{\text{formé}} = [I_2] \cdot V \quad ; \quad V = 2,0 \text{ mL}$$

D'après l'équation  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ,  $n(\text{I}_2) = x$



$$x = A \quad x = 2,0 \cdot 10^{-3} / 215 = 9,3 \cdot 10^{-6} \quad A$$

Calculs de coefficient directeur :

$$k_0 = 20 \cdot 10^{-6} / (4,4 \times 60) = 7,58 \cdot 10^{-8} \quad ; \quad k_6 = (20 - 10) \cdot 10^{-6} / ((9,2 \times 60)) = 1,81 \cdot 10^{-8} \quad ;$$

$$v_0 = (1/V) \cdot k_0 = (1/2,0 \cdot 10^{-3}) \times 7,58 \cdot 10^{-8} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_6 = (1/V) \cdot k_6 = (1/2,0 \cdot 10^{-3}) \times 1,81 \cdot 10^{-8} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse volumique diminue au cours du temps.

Au cours du temps, les concentrations des réactifs diminuent et c'est un facteur cinétique, cela provoque une diminution de la vitesse de réaction.

Le temps de demi-réaction correspond à  $x = x_{\text{max}} / 2$ . On le détermine grâce au graphe.

$$t_{1/2} = 2,4 \text{ min}$$

<http://montblancsciences.free.fr/terms/chimie/tp/>

<http://www.didier-pol.net/protocol.htm>