



**Travaux Pratiques de Chimie  
pour les étudiants de 1<sup>ère</sup> année en**

# **Médecine Humaine**

## **Manuel de laboratoire**

**Juillet 2010 – mis à jour septembre 2019**

**Institut de Chimie  
Faculté des Sciences  
Université de Neuchâtel**

## **REGLEMENT DE LABORATOIRE**

### **1. GENERALITES**

#### **1.1. Heures d'ouverture**

Mercredi de 14h00 à 18h00.

Jeudi de 14h00 à 18h00.

#### **1.2. Présence des assistants**

Pendant toute la durée d'ouverture du laboratoire, un assistant au moins doit être présent dans le laboratoire. Aucun étudiant ne travaillera seul dans le laboratoire. Les assistants soutiennent le travail des étudiants et corrigent les expériences et les analysent.

#### **1.3. Présence des étudiants**

Les étudiants doivent être présents au laboratoire conformément à leur programme d'études. En cas de maladie ou d'accident, prévenir l'assistant responsable par E-mail ([ahmed.chadi@unine.ch](mailto:ahmed.chadi@unine.ch)) ou son remplaçant ([hoang.le@unine.ch](mailto:hoang.le@unine.ch)). Si l'absence se prolonge au-delà d'une semaine : numéro de l'institut : 032 718 24 00.

Il n'est pas prévu que les étudiants continuent ou terminent leur travail en dehors des heures et des jours prévus par leur programme d'études.

#### **1.4. Contrôle des cahiers :**

- Chaque cahier doit être rempli lisiblement au stylo à encre et non pas au crayon de papier.
- Vous devez respecter les dates prévues pour les corrections.

## **2. REGLES DE TRAVAIL AU LABORATOIRE**

### **2.1. Sécurité**

Aucune manipulation étrangère au programme des travaux pratiques ne sera tolérée. En particulier, il est strictement interdit de soustraire des produits à des fins privées. Prendre connaissance des emplacements de la pharmacie, des rince-œil, des extincteurs et de leur fonctionnement.

## **2.2. Ordre et propreté**

Les expériences sont toujours exécutées avec les quantités indiquées et dans l'ordre indiqué dans le manuel de laboratoire. Si les quantités ne sont pas données, on utilisera le moins possible de produits.

Les réactifs courants qui se trouvent à chaque place de travail seront renouvelés par les étudiants. Les solutions se trouvent dans les grands bidons situés à l'entrée du laboratoire C21. Seuls des récipients propres seront utilisés.

## **2.3. Matériel commun, appareils et installations**

Le matériel commun est placé sous la responsabilité des étudiants qui veilleront à son maintien en parfait état. Les étudiants sont responsables des dégâts commis aux installations et au matériel.

### Verrerie commune :

Elle se trouve dans une des armoires situées sous une hotte. Vérifier soigneusement le matériel avant de l'utiliser et signaler immédiatement tout dégât aux assistants.

### Centrifugeuses :

Les éprouvettes à centrifuger ne seront pas remplies à plus des deux tiers. Afin d'obtenir un équilibre parfait, utiliser deux éprouvettes de poids égal. Il faut immédiatement arrêter une centrifugeuse mal équilibrée. Nettoyer après chaque emploi.

## **Important :**

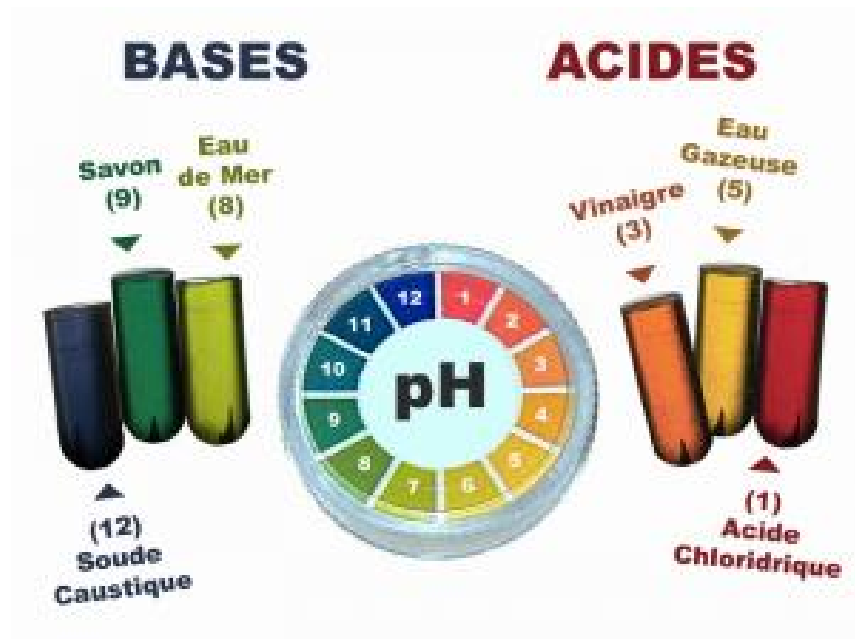
-) Chaque étudiant-e doit lire le document « Règlement des laboratoires de chimie » et signer la fiche « Contrat de respect du règlement des laboratoires de chimie ».

---

## Table des matières

<b>Chapitre 1 Les réactions acides-bases .....</b>	<b>6</b>
1.1. Acides et bases selon Brønsted et selon Lewis.....	7
1.2. Acides forts et acides faibles .....	9
1.2.1. Force d'un acide.....	9
1.2.2. Dissociation d'un acide faible.....	9
1.3. Dissociation de l'eau et échelle du pH .....	10
1.3.1. Dissociation de l'eau.....	10
1.3.2. Echelle pH .....	10
1.4. Titrage.....	11
1.4.1. Titrage d'un acide fort par une base forte .....	11
1.4.2. Titrage d'un acide faible par une base forte.....	13
1.4.3. Titrage d'un polyacide par une base forte.....	14
1.5. Solutions tampons.....	15
1.6. Indicateurs acide-base.....	16
Expérience 1 Titrage acido-basique .....	17
<b>Chapitre 2 Les complexes .....</b>	<b>19</b>
2.1. Définitions .....	20
2.2. Réactivité des complexes.....	20
2.3. Classification des complexes.....	20
2.4. Structure des complexes .....	20
2.4.1. Nombre de coordination .....	20
2.4.2. Nombre de coordination (N.C.) et structure.....	21
2.5. Classification des ligands .....	22
2.5.1. Ligands unidentés .....	22
2.5.2. Ligands bidentés .....	23
2.5.3. Ligands tridentés.....	24
2.5.4. Ligands hexadentés.....	25
2.6. Equilibre de formation de complexe .....	25

Expérience 2 Complexométrie .....	27
<b>Chapitre 3 Réactions d'oxydo-réduction .....</b>	<b>29</b>
3.1. Définitions .....	30
3.1.1. Concept des demi-réactions .....	31
3.2. Potentiel d'oxydo-réduction, équation de Nernst .....	33
Expérience 3 Titrage iodométrique .....	34
Expérience 4 Cycle de réaction du cuivre .....	36
<b>Chapitre 4 Réactions caractéristiques des cations .....</b>	<b>38</b>
4.1. Les groupes analytiques.....	39
Expérience 5 Séparation et identification des métaux alcalino-terreux et alcalins .....	40
5.1. Détection de l'ion ammonium .....	41
5.2. Identification des cations du groupe IV et de $Mg^{2+}$ et de $K^+$ .....	41
5.2.1. Identification de $Mg^{2+}$ et de $K^+$ .....	41
5.2.2. Identification de $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ et $Ba^{2+}$ .....	41



# Chapitre 1

## Les réactions acides-bases

### 1.1. Acides et bases selon Brønsted et selon Lewis

L'élément commun des acides en solution aqueuse est l'hydrogène dissociable sous forme d'ion  $H^+$ , présent dans certains composés d'éléments non métalliques :

LiH	$(BeH_2)_\infty$	$B_2H_6$ diborane	$CH_4$ méthane	$NH_3$ ammoniac	$H_2O$ eau	$HF$ ac. fluorhydrique
	$(AlH_3)_\infty$ alane	$SiH_4$ silane	$PH_3$ phosphane	$H_2S$ ac. sulfhydrique	$HCl$ ac. chlorhydrique	



Hydrogène dissociable sous  
 forme de  $H^+$  dans l'eau

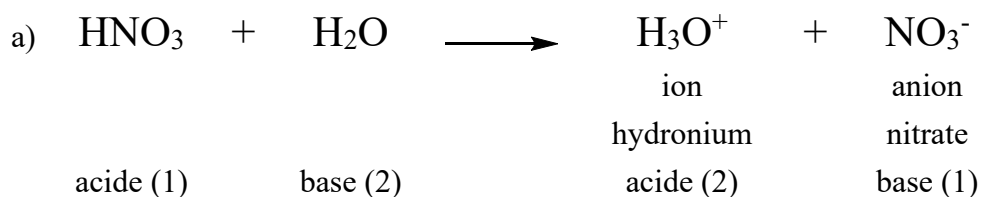
Ou dans certains oxyacides :

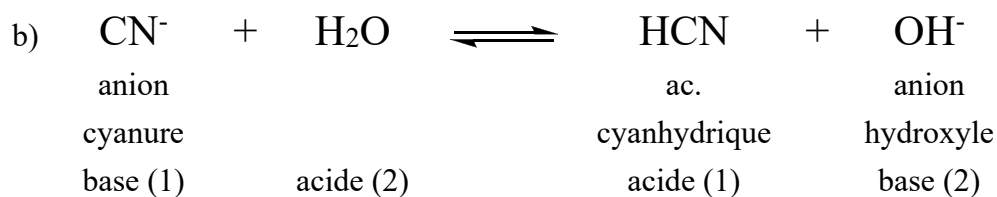
$H_2CO_3$ ac. carbonique (instable)	$HNO_2$ ac. nitreux	$H_2SO_3$ ac. sulfureux (instable)
$CH_3COOH$ ac. acétique	$HNO_3$ ac. nitrique	$H_2SO_4$ ac. sulfurique
$HOOC-COOH$ ac. oxalique	$H_3PO_4$ ac. phosphorique	$HClO_4$ ac. perchlorique

La théorie de Brønsted permet de classer la plupart des réactions acide-base en solution aqueuse à l'aide de deux principes simples :

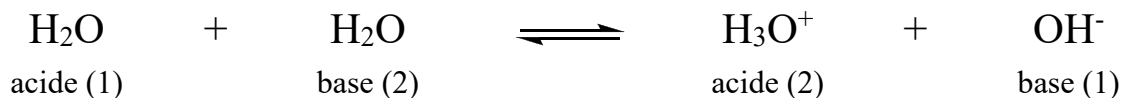
1. Toutes les réactions acide-base sont des transferts de  $H^+$  entre une base et un acide amenant à l'acide et la base conjugués.
2. En tant que solvant, l'eau peut réagir comme un acide (base conjuguée :  $OH^-$ ) ou comme une base (acide conjugué :  $H_3O^+$ ).

Ces deux principes sont illustrés ci-dessous :

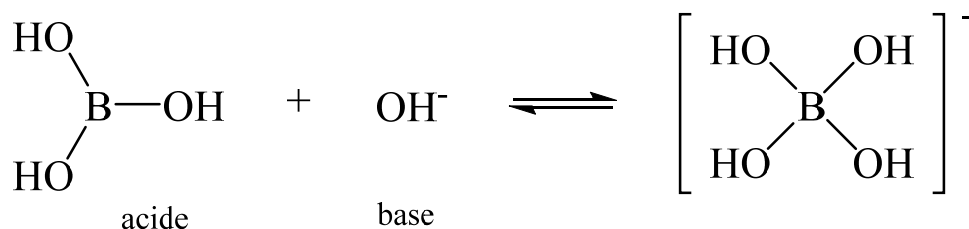




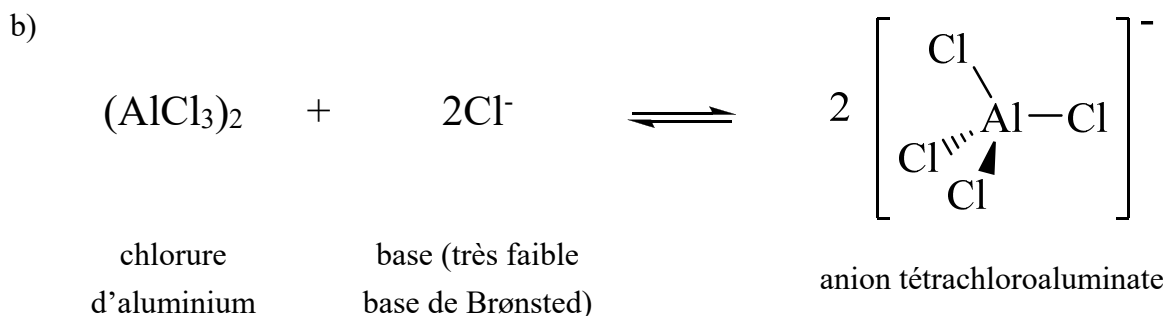
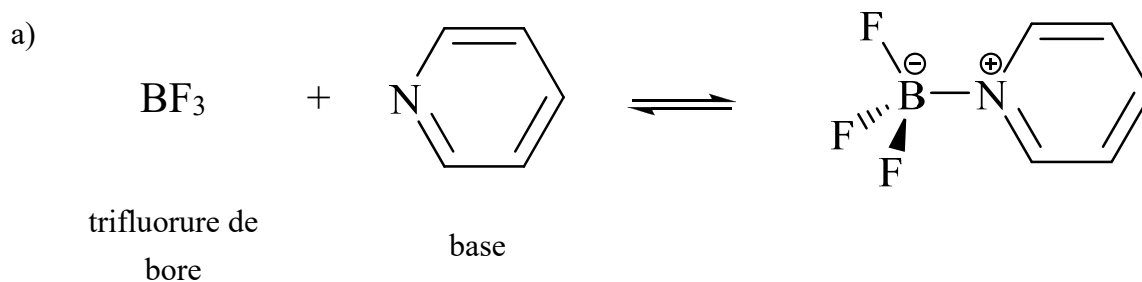
Le formalisme de Brønsted permet de plus de décrire l'auto-ionisation de l'eau :



La théorie de Brønsted ne s'applique pas à toutes les réactions acides-bases. A titre d'exemple, considérons l'acide borique en solution diluée :



L'acide borique est un acide parce qu'il peut réagir avec une base, et non parce qu'il transfère un proton à une autre molécule. Ce type de réactivité définit un nouveau concept d'acidité, reconnu pour la première fois par G. N. Lewis.





## 1.2. Acides forts et acides faibles

### 1.2.1. Force d'un acide

La force d'un acide dépend de la facilité avec laquelle un proton est transféré de l'acide vers une base. L'acide est fort lorsque le transfert est quantitatif. La force d'un acide dépend de l'acide considéré, mais également de la basicité de l'accepteur. En solution aqueuse, la force des acides (et des bases) est déterminée par rapport à un accepteur unique : H<sub>2</sub>O. De plus, il y a une relation entre la force d'un acide et celle de sa base conjuguée : plus un acide est faible, plus sa base conjuguée sera forte et vice-versa.

Exemples :



### 1.2.2. Dissociation d'un acide faible

Dans le cas d'un acide faible, le transfert de protons vers l'accepteur est incomplet. La réaction de dissociation sera par conséquent une réaction d'équilibre exprimée par la loi d'action de masse :



Ou plus simplement :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1.1)$$

$K_a$  : constante d'acidité ou de dissociation de l'acide faible HA

La constante  $K_a$  est une grandeur caractéristique de la substance. Elle indique la force relative d'un acide dans un solvant donné. Le *tableau 1.1.* regroupe les constantes de dissociation de quelques acides courants. La valeur négative du logarithme de la constante de dissociation est appelée  $pK_a$  :

$$pK_a = -\log K_a$$

### 1.3. Dissociation de l'eau et échelle du pH

#### 1.3.1. Dissociation de l'eau



L'eau peut agir comme un acide ou comme une base et la réaction de dissociation peut être exprimée par la constante suivante :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 2 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \quad (1.2)$$

En solution diluée, la concentration en eau reste constante et peut être introduite dans la constante  $K_a$  ; la nouvelle constante s'appelle  $K_e$  ou produit ionique de l'eau et vaut, à 25 °C,  $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ .

$$K_a \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-], [\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$$

$$K_e = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \quad (1.3)$$

#### 1.3.2. Echelle de pH

Nous définissons le pH d'une solution comme étant le logarithme négatif de la concentration en protons :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (1.4)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l pour H}_2\text{O}$$

Lors de la dissociation de l'eau, la concentration en protons est égale à la concentration en ions hydroxydes et vaut  $10^{-7} \text{ mol/l}$  lorsque son pH est égal à 7. Si  $[\text{H}^+]$  augmente, le pH diminue et la solution devient acide. Au contraire, si  $[\text{H}^+]$  diminue, le pH augmente et la solution devient basique

Solution	$[\text{H}^+]$	pH
acide	$> 10^{-7} \text{ mol/l}$	$0 < \text{pH} < 7$
neutre	$= 10^{-7} \text{ mol/l}$	7
basique	$< 10^{-7} \text{ mol/l}$	$7 < \text{pH} < 14$

Cette échelle de pH est valable pour des solutions aqueuses diluées et pour une température avoisinant 25 °C. Sous forme logarithmique, le produit ionique de l'eau s'écrit :

$$\begin{aligned}\log K_s &= \log([H^+] \cdot [OH^-]) = \log(10^{-14}) \\ -\log K_s &= -\log[H^+] - \log[OH^-] = -\log(10^{-14})\end{aligned}$$

D'où :

$$pK_s = pH + pOH = 14 \quad (1.5)$$

## 1.4. Titrage

Le titrage acide-base consiste à déterminer une quantité d'acide présente par addition d'une quantité mesurée équivalente de base ou vice versa. Le point d'équivalence est atteint lorsque la quantité de réactif ajoutée correspond à la quantité de substance à titrer. On entend par alcalimétrie le titrage d'un acide avec une solution de base (titrant) de concentration connue (titre) et par acidimétrie le titrage d'une base avec une solution d'acide (titrant) de concentration connue (titre).

### 1.4.1. Titrage d'un acide fort par une base forte

Un acide fort étant caractérisé par sa dissociation complète, le pH initial est une mesure directe de la quantité d'acide en solution. Lors du titrage d'un acide fort par une base forte, le pH est donné à tout moment par la concentration des protons  $H^+$  restants, c'est-à-dire par la différence entre la quantité initiale de  $H^+$  et la fraction qui a été neutralisée par l'adjonction de base. Au point d'équivalence, tous les ions  $H^+$  provenant de l'acide ont été neutralisés par la base. Les ions  $H^+$  encore présents dans la solution sont ceux produits par la dissociation de l'eau. Le pH vaut donc 7.

La *figure 1.1.* montre des courbes de titrage. Elles représentent le pH de la solution en cours de titrage en fonction de la quantité de réactif ajouté.

Tableau 1.1. : Constantes de dissociation d'acides et bases usuels en solution aqueuse

	pK <sub>a</sub>	acide	base conjuguée
ac. perchlorique	<0	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
ac. chlorhydrique	<0	HCl	Cl <sup>-</sup>
ac. nitrique	<0	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
ac. sulfurique	<0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
H-sulfate	2,0	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ac. oxalique	1,2	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
H-oxalate	4,3	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ac. maléique (cis)	1,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (COOH)COO <sup>-</sup>
H-maléate	6,1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (COOH)COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
ac. phosphorique	2,1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
di-H-phosphate	7,1	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H-phosphate	12,4	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
fer (III)	2,2	Fe <sup>3+</sup>	FeOH <sup>2+</sup>
ac. <i>o</i> -phtalique	2,9	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH)COO <sup>-</sup>
ac. citrique	3,1	H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>
di-H-citrate	4,8	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
ac. benzoïque	4,2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>
ac. acétique	4,8	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
aluminium (III)	5,0	Al <sup>3+</sup>	AlOH <sup>2+</sup>
ac. carbonique	6,4	CO <sub>2</sub> aq	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H-carbonate	10,3	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
zinc (II)	9,0	Zn <sup>2+</sup>	ZnOH <sup>+</sup>
ac. cyanhydrique	9,2	HCN	CN <sup>-</sup>
ammonium	9,2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub> aq
fer (II)	9,5	Fe <sup>2+</sup>	FeOH <sup>+</sup>
nickel (II)	9,9	Ni <sup>2+</sup>	NiOH <sup>+</sup>
magnésium (II)	11,4	Mg <sup>2+</sup>	MgOH <sup>+</sup>
calcium (II)	12,9	Ca <sup>2+</sup>	CaOH <sup>+</sup>
baryum (II)	13,5	Ba <sup>2+</sup>	BaOH <sup>+</sup>
eau	15,7	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>
hydroxyle	≈ 24,0	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>

Pour un acide fort, la courbe est caractérisée par une première partie où l'augmentation du pH est faible. C'est lors du titrage du dernier pourcent d'acide que le pH augmente fortement. Le point d'équivalence est repéré par le virage d'un indicateur (voir paragraphe 1.6.).

Selon la concentration de la solution d'acide, le saut de pH sera plus ou moins grand. Pour une solution de HCl 1 M, tout indicateur ayant son virage entre pH = 3 et 11 pourra être utilisé. Dans le cas du titrage de HCl 0,01 M, l'indicateur devra virer entre pH = 5,5 et 9. La *figure 1.1.* montre quelques indicateurs pouvant être utilisés dans ces différents cas.

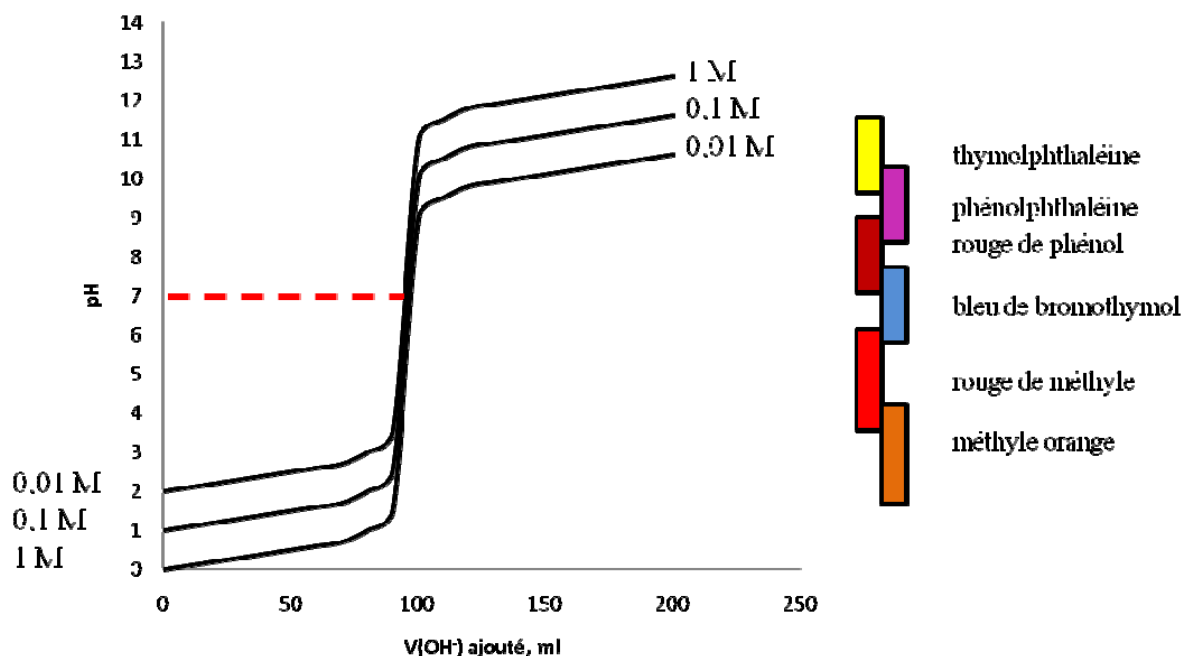


Figure 1.1. : courbes de titrage de 100 ml HCl par NaOH de même molarité (courbes calculées) ; zone colorée = zone de virage des indicateurs de pH

#### 1.4.2. Titration d'un acide faible par une base forte

L'équilibre de dissociation de l'acide doit être maintenu tout au long du titrage, en plus du produit ionique de l'eau. Le pH au point d'équivalence est déplacé vers la région alcaline (voir *figure 1.2.*). Le pH au point d'équivalence est donné par l'approximation (voir paragraphe 1.10.).

$$\text{pH}_{\text{équiv.}} = 7 + 1/2 (\text{p}K_{\text{a}} + \log c_0) \quad (1.6)$$

Le pH au point de départ est donné par l'expression trouvée lors du calcul du pH d'une solution d'acide faible (voir paragraphe 1.10.).

$$\text{pH}_{\text{départ}} = 1/2 (\text{p}K_{\text{a}} - \log c_0) \quad (1.7)$$

Entre le point de départ et le point d'équivalence, nous nous trouvons dans le domaine tampon (voir paragraphe 1.5) de l'acide faible. Le pH est calculé par l'équation tampon :

$$\text{pH}_{\text{dom.tampon}} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1.8)$$

Au-delà du point d'équivalence, le pH est donné par l'équation suivante :

$$\text{pH}_{\text{excès}} = 14 + \log[\text{OH}^-]_{\text{excès}} \quad (1.9)$$

Un point particulier de cette courbe est à relever. C'est le point au demi-titrage. Lorsque la moitié de la quantité de base nécessaire pour titrer l'acide faible a été ajoutée, 50 % de l'acide se trouvent neutralisés, donc sous forme de base conjuguée et 50 % de l'acide restent encore à titrer. Dans ces conditions,  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$  et l'équation tampon (équation 1.8) devient :

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

La mesure du pH au demi-titrage permet donc de déterminer la constante d'acidité d'un acide.

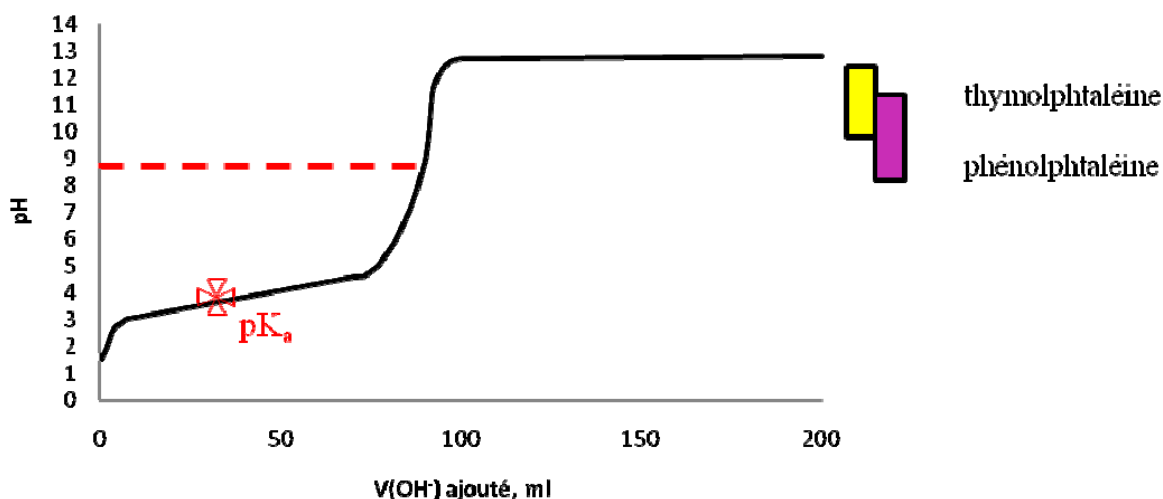


Figure 1.2. : courbe de titrage de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par  $\text{NaOH}$  de même concentrations (courbe tenant compte de la dilution)

### 1.4.3. Titration d'un polyacide par une base forte

Lors du titrage d'un polyacide (voir *figure 1.3.*), il y aura autant de sauts de pH qu'il y a d'équivalents de protons à titrer, si les  $\text{pK}_a$  successifs sont assez différents. Pour un triacide, par exemple l'acide phosphorique, il faudra fournir trois équivalents de  $\text{OH}^-$  pour titrer tous les  $\text{H}^+$ . Avec un choix judicieux d'indicateurs, tous les sauts pourraient être observés. Toutefois, le troisième saut est assez plat et il ne peut pas être détecté directement par l'emploi d'un indicateur. Le pH aux deux premiers points d'équivalence est donné par les équations suivantes :

$$\text{pH}_{\text{equiv. 1}} = 1/2 (\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}}) \quad (1.10)$$

$$\text{pH}_{\text{equiv. 2}} = 1/2 (\text{pK}_{\text{a2}} + \text{pK}_{\text{a3}}) \quad (1.11)$$

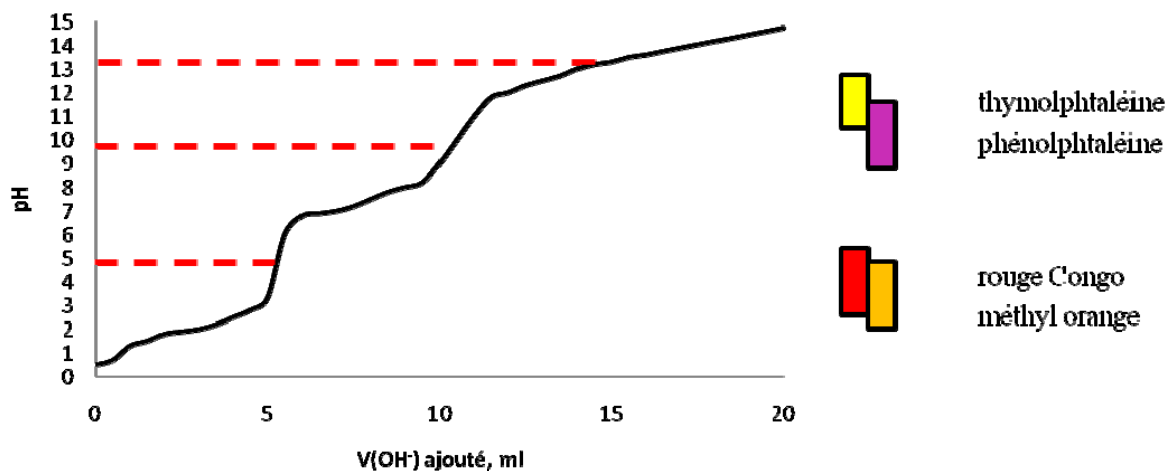


Figure 1.3. : courbe de titrage de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 M par KOH 1 M

## 1.5. Solutions tampons

Une solution tampon est constituée d'un acide faible HA et de sa base conjuguée  $\text{A}^-$ . Une telle solution ne subit que de très faibles variations de pH lors de l'ajout d'acide ou de base. Lors de l'addition d'un acide fort, la base faible  $\text{A}^-$  se lie aux ions  $\text{H}^+$  ajoutés et forme HA. Lors de l'adjonction d'une base forte, l'acide faible HA neutralise les ions  $\text{OH}^-$  ajoutés et libère la base  $\text{A}^-$ . Le pH d'une telle solution est donné par la loi d'action de masse :

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

Qui devient sous forme logarithmique :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Si une solution tampon est diluée, les concentrations de l'acide et de sa base conjuguée sont diminuées, mais dans une même proportion. Le rapport  $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$  reste donc constant et le pH de la solution n'est pas modifié. Lorsque les concentrations de HA et  $\text{A}^-$  sont identiques, le pH de la solution est égal au  $\text{pK}_a$  de l'acide (dans l'équation tampon,  $\log [\text{A}^-]/[\text{HA}] = 0$ ).

## 1.6. Indicateurs acide-base

Parmi les acides faibles, certains ont la particularité d'être de couleur différente suivant qu'ils sont protonés ou non. Ils sont utilisés comme indicateurs visuels de pH. Pour que la couleur d'une des formes (protonée ou déprotonée) soit visible distinctement, il faut que cette forme soit présente en concentration au moins 10 fois supérieure à l'autre forme. Selon l'équation tampon :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Ceci est réalisé lorsque le pH de cette solution est différent du  $\text{pK}_a$  de l'indicateur d'une unité de pH ou plus. La couleur des indicateurs étant très intense, ils doivent être utilisés en très faible concentration et leur présence de ce fait n'influence pas le pH de la solution. Judicieusement choisis (leur  $\text{pK}_a$  proche du pH au point d'équivalence), ils permettent de suivre visuellement l'évolution d'un titrage et virent brutalement au saut de pH du titrage (voir *tableau 1.2.*).

Tableau 1.2. : Propriétés de quelques indicateurs.

Indicateur	Zone de virage, pH	Changement de couleur
Bleu de bromophénol	3,0 – 4,6	Jaune – rouge – violet
Orange de méthyle	3,1 – 4,4	Rouge – jaune orangé
Rouge de méthyle	4,4 – 6,2	Rouge – jaune orangé
Rouge d'alizarine	5,0 – 6,6	Jaune –violet rouge
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6	Jaune – bleu
Rouge de crésol	7,0 – 8,8	Jaune – pourpre
Phénolphtaléine	8,2 – 9,8	Incolore – rouge violet



## Expérience 1 Titrage acido-basique

### Mode opératoire

#### Remarque générale

Un titrage est une réaction quantitative. Si le point d'équivalence du titrage est déterminé avec exactitude et que la quantité exacte de l'un des réactifs engagés est connue, il est facile de déterminer la quantité de l'autre réactif présent. Toutefois, pour opérer avec précision, il est indispensable de respecter les règles suivantes :

- les volumes exacts se mesurent avec des ballons jaugés, des burettes graduées ou des pipettes jaugées,
- les pesées sont aussi précises que possible,
- il faut effectuer trois mesures et prendre la valeur moyenne des trois résultats.

Dans le cas des solides purs et secs, il est possible de peser trois échantillons différents et d'effectuer des titrages indépendants. Dans le cas de solutions, il faut fractionner l'échantillon en parties égales avant le titrage. Pour cela, la solution est diluée à un volume connu (ballon jaugé) et agitée vigoureusement afin d'obtenir une concentration homogène (l'agitation se fait avant chaque emploi et avant chaque prise). Pour chaque titrage, un volume exact de la solution est alors prélevé à l'aide d'une pipette jaugée.

#### Acidimétrie

L'acidimétrie est une détermination quantitative effectuée à l'aide de titrages acido-basiques. Dans le cas qui nous intéresse, de tels titrages vont servir à déterminer la masse moléculaire d'un diacide inconnu. Il s'agira d'abord de déterminer le titre exact d'une solution de NaOH 0,1 M qui servira ensuite à titrer l'acide reçu.

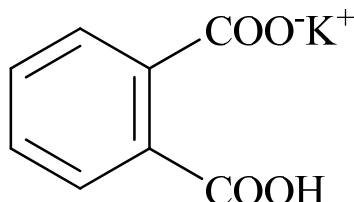
#### Détermination du titre du NaOH

Peser exactement trois portions de 0,5 à 0,6 g d'hydrogénophthalate de potassium p. a. et le dissoudre dans environ 25 ml d'eau déminéralisée bouillie, puis refroidie. L'hydrogénophthalate peut être dissout quand l'eau est encore tiède (dissolution plus facile). Cependant, la solution doit être à température ambiante lorsque le titrage est effectué. Agiter jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Titrer chaque solution par NaOH 0,1 M en employant la phénolphthaléine comme indicateur.

## Calculs

### Titre du NaOH

L'hydrogénéphthalate de potassium est un monoacide:



Le nombre de moles de  $H^+$  à titrer :

$$n(H^+) = \frac{m(HA)}{M(HA)}$$

Au point d'équivalence :  $n(H^+) = n(OH^-)$

$$c(NaOH) = \frac{n(OH^- \text{ titré})}{V(NaOH \text{ utilisé})} = \frac{m(HA)}{M(HA)} \cdot \frac{1}{V(NaOH)}$$

### Détermination de la masse moléculaire d'un diacide inconnu

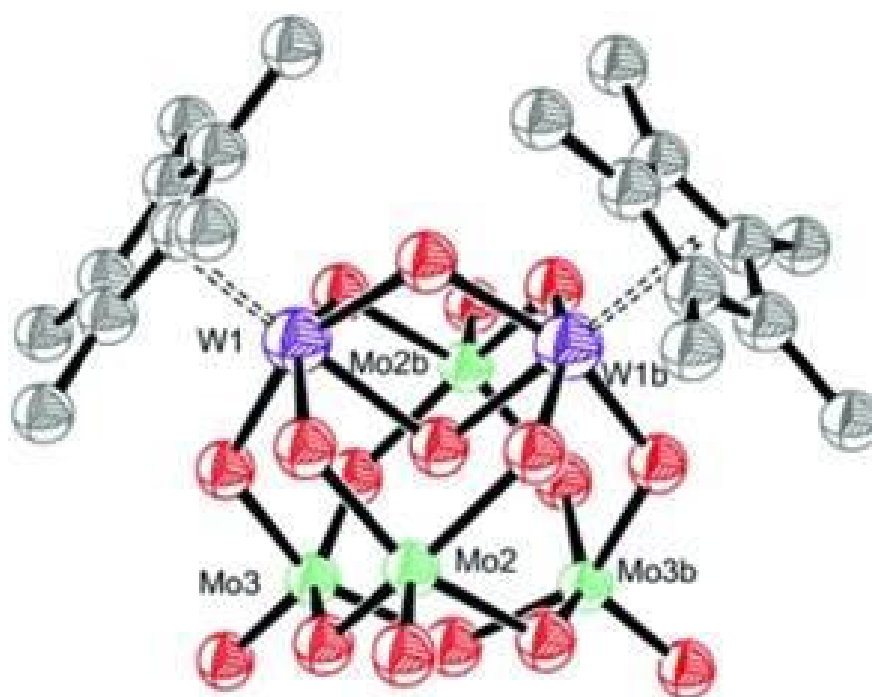
Dissoudre une quantité exactement pesée (env. 0,1 g) du diacide inconnu dans de l'eau déminéralisée bouillie puis refroidie. Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine et titrer par NaOH 0,1 M. Si le diacide ne se dissout pas complètement dans l'eau, ajouter du méthanol (une quantité raisonnable sinon le point d'équivalence peut être déplacé). Répéter cette opération trois fois ou plus si nécessaire.

### Calculs

$$n(H^+ \text{ titré}) = n(OH^- \text{ utilisé}) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

$$n(\text{diacide}) = 1/2 n(H^+ \text{ titré})$$

$$M(\text{diacide inconnu}) = \frac{m_{\text{pesée}}(\text{diacide})}{n(\text{diacide})}$$



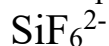
# Chapitre 2

## Les complexes

## 2.1. Définitions

Nous appelons « complexes » ou « composés de coordination » des ensembles constitués d'un atome ou d'un ion central entouré d'un certain nombre (entre 2 et 9) d'ions ou de molécules appelés ligands. L'ensemble des ligands définit la sphère de coordination de l'atome central. Les complexes ainsi formés peuvent être chargés ou neutres :

Exemples de complexes :



L'atome central se trouve généralement sous forme d'ion positif, c'est-à-dire qu'il possède une déficience électronique. La relation entre la charge du complexe qui est bien définie et la charge nette de l'ion central n'est pas directe. La différence entre la charge du complexe et la charge formelle des ligands permet de définir une charge formelle de l'ion central (ou un nombre d'oxydation, noté en chiffres romains). Ainsi, dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , il y a Fe(III) et dans  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , le fer est sous forme Fe(II).

Pourtant, il n'existe pas de relation directe entre la charge formelle de l'ion central et sa charge nette, étant donné que les liaisons métal-ligand sont partiellement covalentes. Comme l'ion central est généralement en déficience électronique, il joue le rôle d'un acide de Lewis. En revanche, les ligands sont des bases de Lewis et portent des paires électroniques libres.

## 2.2. Réactivité des complexes

Les réactions subies par les complexes impliquent fréquemment un réarrangement ou un remplacement des ligands coordonnés par d'autres ligands. Si ces réactions sont rapides, les complexes sont dits labiles. Dans le cas contraire, ils sont inertes.

## 2.3. Classification des complexes

Les complexes contenant un seul centre de coordination sont appelés complexes mononucléaires. Lorsque plusieurs centres de coordination sont présents dans une même unité, ils sont appelés complexes polynucléaires. Les centres sont reliés entre eux par des ligands ponts, ou « clusters » s'il y a des liaisons métal-métal.

## 2.4. Structure des complexes

### 2.4.1. Nombre de coordination

Le nombre de coordination est défini comme étant le nombre de ligands unidentés se trouvant dans la première sphère de coordination de l'ion ou de l'atome central. Ce nombre varie selon

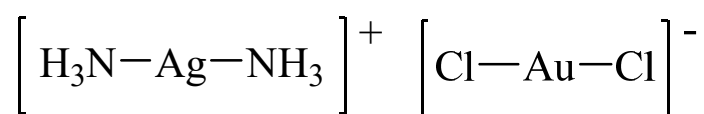
la nature du centre de coordination et celle des ligands. Il n'y a pas de relation directe entre la charge de l'ion central et le nombre de coordination.

### 2.4.2. Nombre de coordination (N.C.) et structure

Selon le nombre de ligands présents autour de l'ion central et la nature de celui-ci, différentes structures sont obtenues.

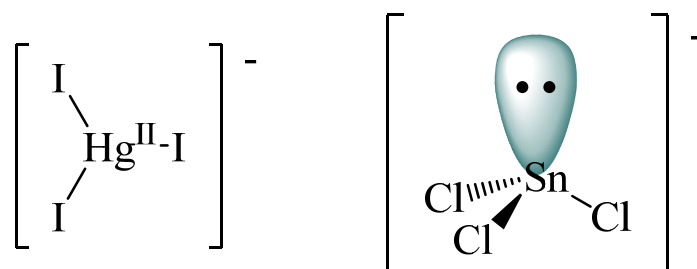
**N.C. = 2**

Géométrie linéaire.



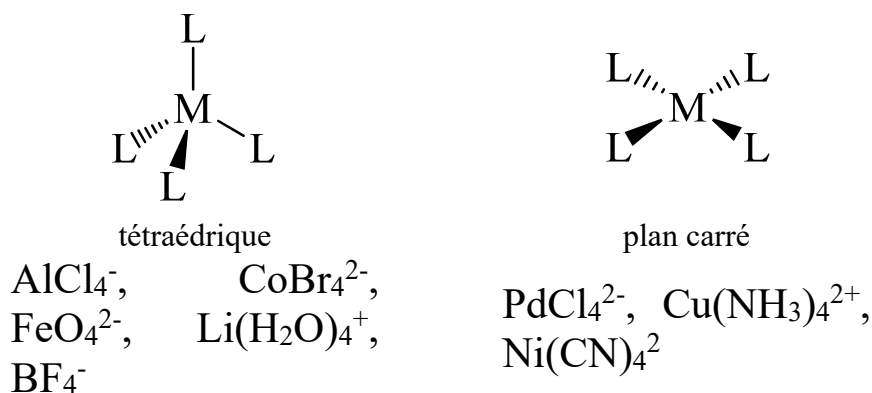
**N.C. = 3**

Géométries planaire et pyramidale.



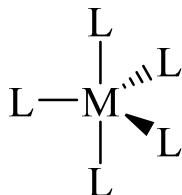
**N.C. = 4**

Géométries tétraédrique et plan carré.

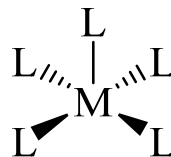


N.C. = 5

Deux géométries sont possibles :



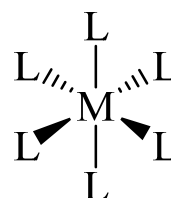
Trigonale bipyramidale



Tétraogonale pyramidale

N.C. = 6

Structure octaédrique. Les six liaisons M-L sont équivalentes dans un complexe octaédrique  $ML_6$  régulier.



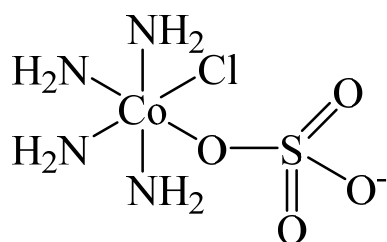
## 2.5. Classification des ligands

Les ligands sont des anions ou des molécules neutres pouvant être considérés comme donneurs de paires d'électrons. Les ligands qui n'occupent qu'un seul site de coordination sur un centre sont appelés ligands unidentés (ou monodentés). S'ils en occupent plusieurs, ils sont pluridentés. Ils peuvent également occuper des sites de coordination de centres différents. Dans ce cas, le ligand est dit pontant. Dans les cas où plusieurs atomes donneurs du même ligand sont coordonnés sur le même centre, les complexes sont chélatants.

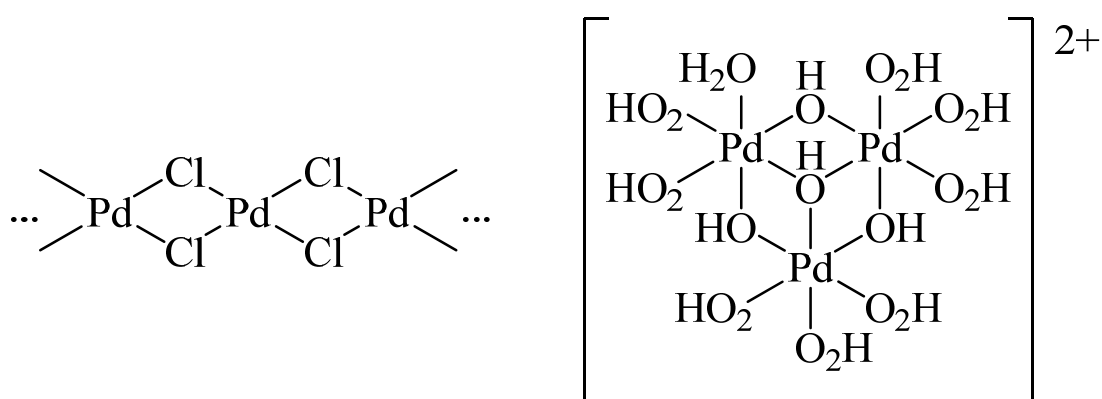
### 2.5.1. Ligands unidentés

a)	Les halogénures :	$F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$
b)	L'eau, l'hydroxyle et l'ion oxyde :	$H_2O$ , $OH^-$ , $O^{2-}$
c)	Oxoanions d'éléments non-métalliques :	$NO_3^-$ , $NO_2^-$ , $RCO_2^-$ (R = H, $CH_3$ , $C_6H_5$ etc.), $SO_4^{2-}$
d)	Des molécules neutres dont l'atome coordinateur est le plus souvent N, O, S ou P :	$NH_3$ , $RNH_2$ , pyridine, ROH, $PR_3$ , $R_2S$ , $R-C\equiv N$ , $R_2SO$ , $R_3PO$
e)	Molécules ou ions organiques donneurs d'atomes de carbones :	Éthylène ( $C_2H_4$ ), acétylène ( $C_2H_2$ ), monoxyde de carbone (CO)

Ces ligands unidentés peuvent se coordonner à un seul centre :



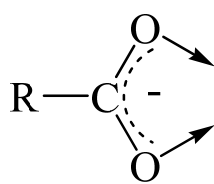
Certains peuvent également servir de pont entre deux à quatre centres :



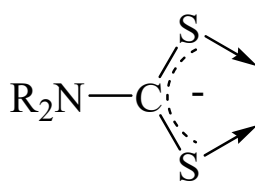
### 2.5.2. Ligands bidentés

Ils peuvent être classés selon la taille du cycle de chélation qu'ils forment.

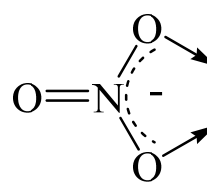
a) Cycle à quatre membres :



carboxylates

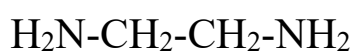


dithiocarbamates

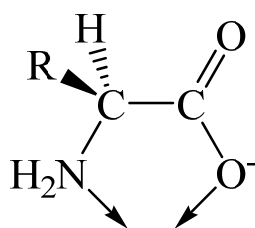


nitrate

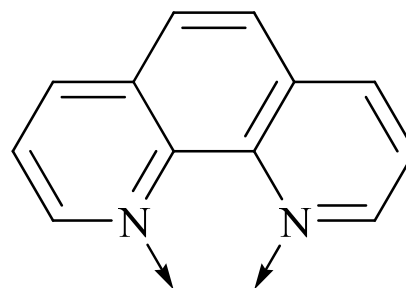
b) Cycle à cinq membres :



éthylènediamine

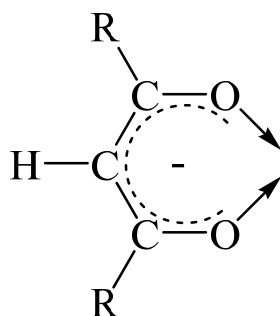


acides aminés



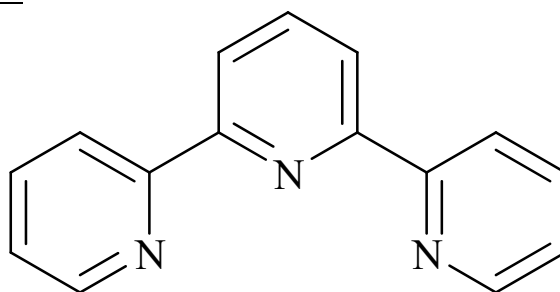
phénanthroline-1,10

c) Cycle à six membres :



avec R = CH<sub>3</sub> : acétylacétonate

### 2.5.3. Ligands tridentés

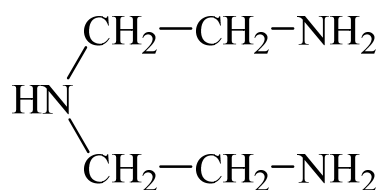


terpyridine (terpy)

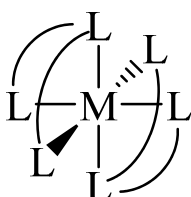
De tels ligands se coordonnent de façon méridionale (disposé le long d'un plan méridien).



D'autres ligands tridentés sont flexibles, comme la diéthylènetriamine



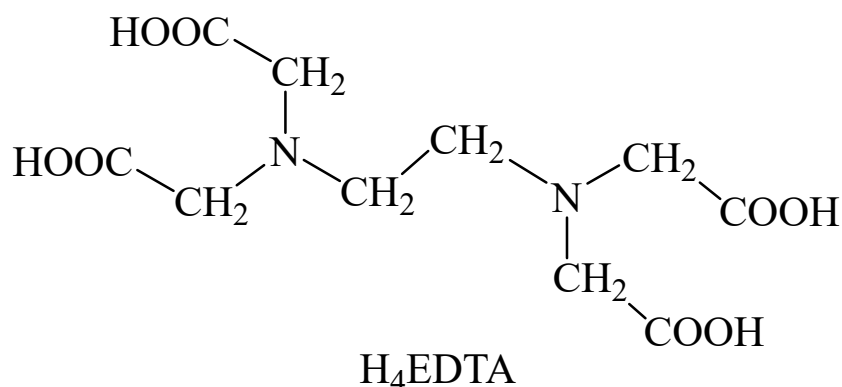
Ils prennent une coordination méridionale (voir plus haut) ou faciale (disposé sur une face d'un polyèdre).





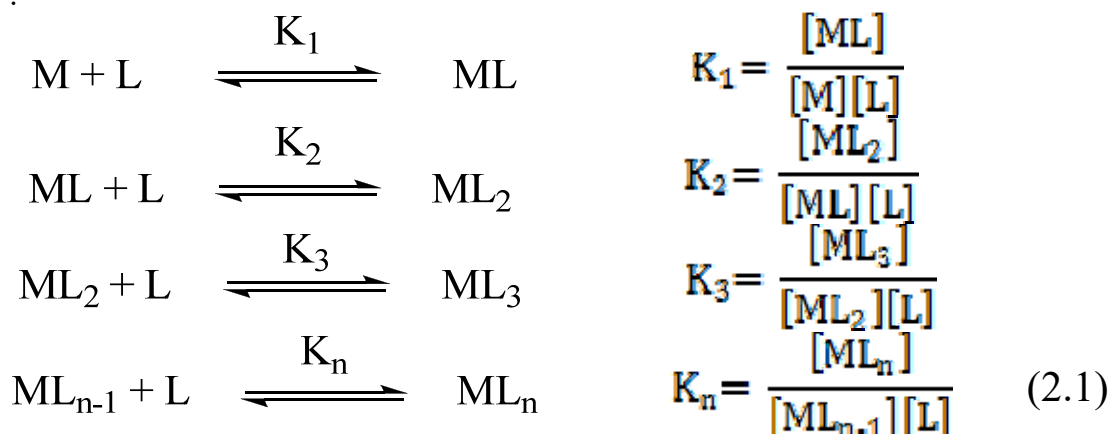
#### 2.5.4. Ligands hexadentés

L'acide éthylènediamine-tétra-acétique (H<sub>4</sub>EDTA) est un ligand d'importance particulière en chimie analytique (c.f. complexométrie). Il peut être utilisé comme ligand hexadenté, pentadenté ou quadridenté selon l'une de ses formes anioniques EDTA<sup>4-</sup>, HEDTA<sup>3-</sup> et H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>, sous laquelle il apparaît.



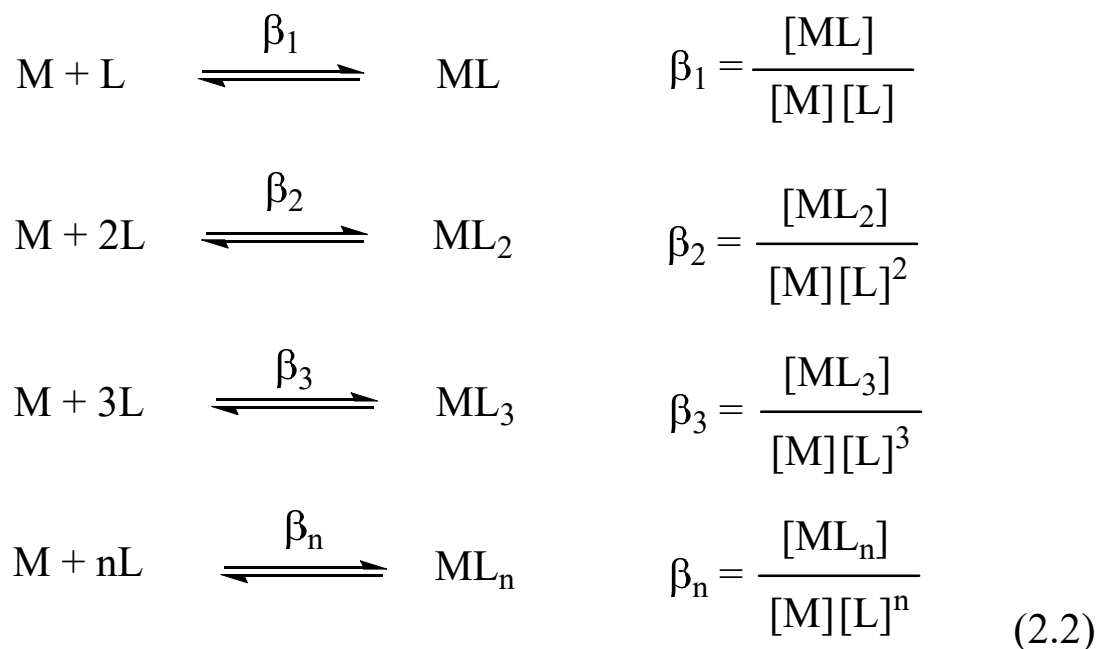
### 2.6. Equilibre de formation de complexes

Un centre de coordination M et un ligand monodenté L en solution vont interagir. Si aucun produit insoluble ni aucune espèce contenant plusieurs centres n'est formé, nous pouvons décrire la formation des complexes pour les équilibres suivants à l'aide de la loi d'action de masse :



Les ligands monodentés sont fixés l'un après l'autre à l'ion central et pour chaque étape, une constante d'équilibre  $K_i$  est définie, exprimant la stabilité de l'espèce formée. Il y aura n équilibres, où n représente le nombre de coordination maximum du centre M vis-à-vis du ligand L. Pour un centre donné, n peut varier d'un ligand à l'autre : par exemple le cobalt (II)

forme le complexe  $\text{CoCl}_4^{2-}$  avec l'ion chlorure et  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  avec l'ammoniac. Ces équilibres peuvent être exprimés à l'aide des constantes globales de formation  $\beta_i$  qui ne tiennent pas compte des étapes intermédiaires de formation :



La constante globale de formation  $\beta_n$  correspond au produit des constantes d'équilibre des différentes étapes.

## Expérience 2 Complexométrie

### Principe

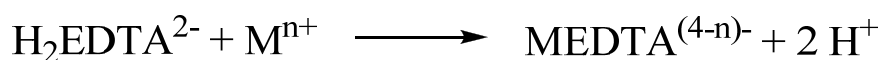
Lors du dosage des métaux par titrage complexométrique, le réactif analytique utilisé est un ligand (le Complexon<sup>®</sup>) qui forme des complexes très stables (MEDTA<sup>n-</sup>). Pour suivre la progression de ce titrage, un indicateur est utilisé qui, lui aussi, est un ligand, mais formant des complexes moins stables avec le métal. De plus, cet indicateur a une couleur très intense et différente selon qu'il est libre ou complexé. L'indicateur est ajouté en quantité bien inférieure à celle du métal.

Le déroulement du titrage peut être expliqué comme suit : au début, l'indicateur est complexé par le métal. Le Complexon<sup>®</sup> qui est ajouté se lie d'abord à l'excès de métal non complexé par l'indicateur. La couleur observée est donc celle du complexe métal-indicateur. En s'approchant du point d'équivalence, l'EDTA, qui forme des complexes plus stables, remplace l'indicateur lié au métal. Il en résulte un changement de couleur, car l'indicateur se retrouve sous forme libre.

### Remarques

Il est important de respecter scrupuleusement les indications de contrôle de pH données dans les modes opératoires des titrages complexométriques et ceci pour deux raisons :

- 1) Si les atomes donneurs (N et O dans EDTA<sup>4-</sup>) sont protonés, ils ne seront plus disponibles pour former des complexes. L'équation suivante met en évidence que deux protons sont libérés du Complexon<sup>®</sup> III (H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>) lors de la formation d'un complexe :



Les protons libérés lors de la complexation doivent être captés par un tampon et un pH favorable doit être maintenu.

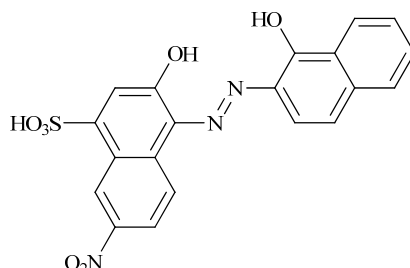
- 2) Certains indicateurs complexométriques changent aussi de couleur en fonction du pH, en l'absence d'un métal.

Préparation d'un tampon de pH = 10

Volumes équivalents de NH<sub>4</sub>Cl 2N (2M) et NH<sub>3</sub> 2N (2M)

## Indicateur : Noir ériochrome T

La solution aqueuse de ce colorant est bleue foncée à pH = 8-10. A pH = 10, le noir ériochrome T forme des complexes de couleurs rouge-bordeaux avec Ca, Mg, Zn, Cd, Pb et Hg.



## Mode opératoire

### Solution de Complexon® III

Une solution 0,05 M est déjà préparée ; en prélever 250 ml du bidon de réserve. Il faudra toutefois vérifier son titre. Pour ce contrôle, peser des quantités précises d'un sel pour analyse contenant le même cation que celui de votre analyse, puis titrer chaque échantillon, à trois reprises au moins, selon la démarche suivante.

Dissoudre 100 mg de CaCO<sub>3</sub> dans un minimum de HCl 2N et diluer à 100 ml avec de l'eau déminéralisée. Ajouter 0,5g de complexonate de magnésium, 15 ml de solution tampon pH = 10 (voir page 27) et une pointe de spatule de noir ériochrome T. Vérifier que le pH est de 10 avant de commencer le titrage, sinon rajouter du tampon. Titrer par le complexon III jusqu'au virage du rouge-bordeaux au bleu.

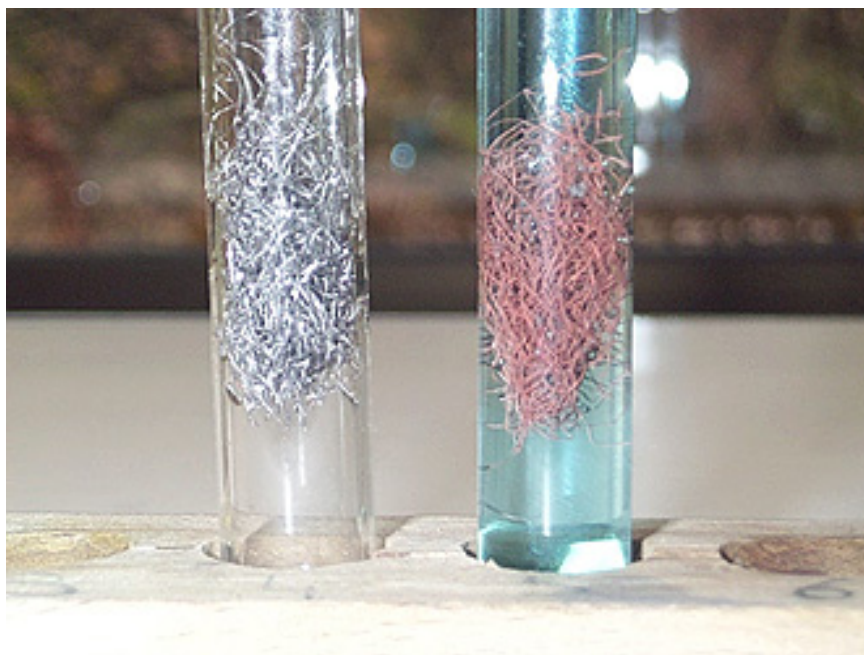
### Dosage Calcium

L'échantillon CaCO<sub>3</sub> est dissous dans un ballon jaugé avec un minimum d'HCl dilué (2M) ; amener ensuite au volume nécessaire (trait de jauge) avec de l'eau déminéralisée. Prélever une prise de l'échantillon (solution mère) à l'aide d'une pipette jaugée de 20 ml et diluer avec de l'eau déminéralisée jusqu'à atteindre 100 ml (une teneur maximale de 0,4 g de Ca<sup>2+</sup> par litre). A cette solution, ajouter 0,5 g de complexonate de Mg, 15 ml de tampon pH = 10 et une pointe de spatule de noir ériochrome T. Titrer par le Complexon® III 0,05 M jusqu'au virage du rouge-bordeaux au bleu (disparition de la dernière nuance rouge).

*Remarque : le complexonate de Ca est plus stable que celui du Mg ; le calcium est donc remplacé dans la solution par une quantité équivalente de magnésium qui donne un virage net. On dose ici le magnésium déplacé.*

### Calcul final

$$n(\text{Ca}^{2+} \text{ titré}) = n(\text{EDTA}^{4-} \text{ utilisé}) = c(\text{Compl.}) \cdot V(\text{Compl.})$$
$$m(\text{CaCO}_3 \text{ reçu}) = n(\text{Ca}^{2+} \text{ titré}) \cdot M(\text{CaCO}_3) \cdot \frac{V(\text{ballon jaugé})}{V(\text{prise})}$$

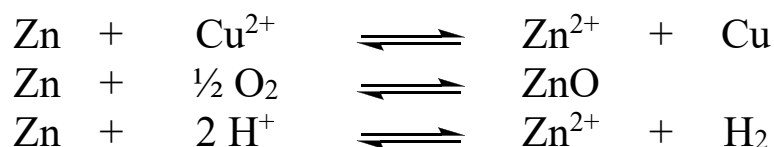


# Chapitre 3

## Réactions d'oxydo-réduction

### 3.1. Définitions

Les réactions d'oxydo-réduction (ou rédox) sont des réactions au cours desquelles se produit un transfert d'électrons :



Dans les réactions ci-dessus, nous voyons que les atomes de zinc perdent chaque fois deux électrons pour devenir des cations  $\text{Zn}^{2+}$  : cette perte d'électrons est définie comme étant une **oxydation**, alors que le gain d'électrons réalisé par  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}^+$ , qui complète nécessairement la réaction de transfert d'électrons, est appelé une **réduction**. Donc une espèce est oxydée lorsqu'elle perd des électrons et réduite lorsqu'elle en gagne :

oxydation = perte d' $e^-$   
 réduction = gain d' $e^-$

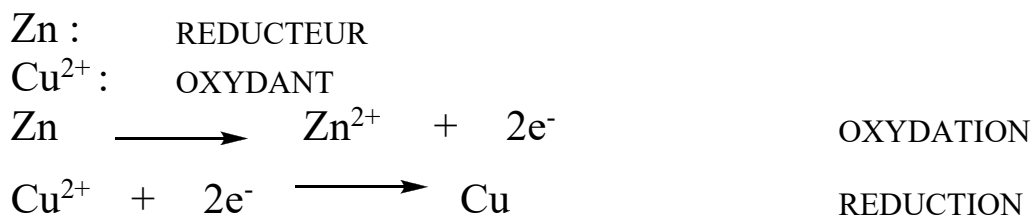
Au niveau des composés chimiques qui interviennent dans les réactions rédox, une substance qui réduit une autre est appelée **réducteur** et une substance qui oxyde une autre est appelée **oxydant**. Un réducteur donne des électrons et un oxydant accepte des électrons :

oxydant = accepteur d' $e^-$   
 réducteur = donneur d' $e^-$

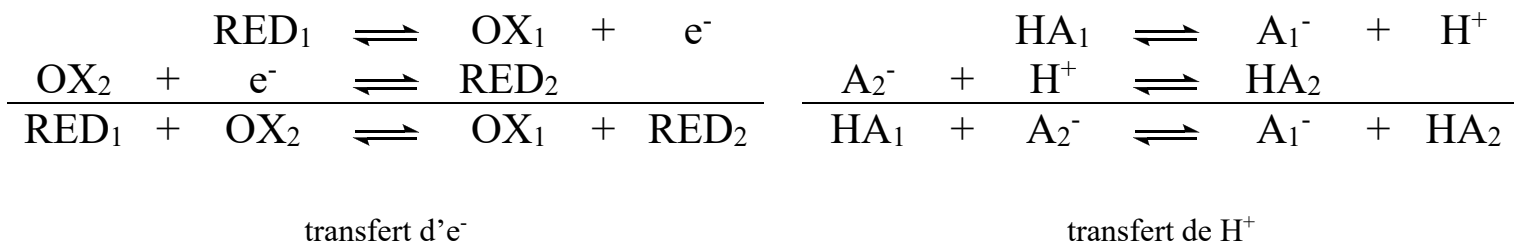
Nous avons donc un transfert d'électrons du réducteur vers l'oxydant. Dans l'exemple :



Nous avons :



Dans les réactions rédox, nous avons deux paires de particules, deux donneurs et deux accepteurs d'électrons. Nous avons une analogie avec les réactions acide-base, où le transfert de protons se fait également entre deux paires de particules.

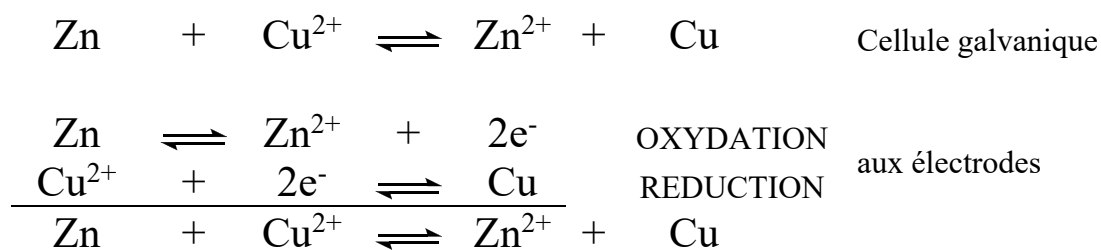


Exemple :



### 3.1.1. Concept des demi-réactions

Une réaction redox peut être séparée en deux demi-réactions, une oxydation et une réduction. La somme des deux demi-réactions donne l'équation globale de la réaction. L'exemple d'une cellule galvanique Cu/Zn donne la réaction suivante :



Chacune de ces demi-réactions se passe à une électrode.

En fait, toute réaction rédox peut être séparée en deux demi-réactions. Les avantages sont les suivants :

- a) Le concept de la demi-réaction permet d'équilibrer plus facilement les réactions rédox puisque l'échange d'électrons implique souvent un changement de la structure de la particule.
- b) Les demi-réactions, avec leurs potentiels, permettent de comparer la force relative de différents oxydants et réducteurs.

Tableau 3.1. : Potentiels normaux de réduction

\* gaz, pression partielle 1 atm \*\* solide, en équilibre avec la solution saturée

	Forme oxydée	n e <sup>-</sup>	Forme réduite	E <sub>o</sub> (V)		Forme oxydée	n e <sup>-</sup>	Forme réduite	E <sub>o</sub> (V)
Mg	Mg <sup>2+</sup>	2	Mg	-2,37	O	O <sub>2</sub> * + 2 H <sup>+</sup>	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,69
Ag	Ag <sup>+</sup>	1	Ag	+0,80		O <sub>2</sub> * + 4 H <sup>+</sup>	4	2 H <sub>2</sub> O	+1,23
Sr	Sr <sup>2+</sup>	2	Sr	-2,89		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	2	2 H <sub>2</sub> O	+1,77
Al	Al <sup>3+</sup>	3	Al	-1,66	Cu	Cu <sup>2+</sup>	1	Cu <sup>+</sup>	+0,17
As	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + 2 H <sup>+</sup>	2	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	+0,56		Cu <sup>2+</sup>	2	Cu	+0,34
Ba	Ba <sup>2+</sup>	2	Ba	-2,91		Cu <sup>+</sup>	1	Cu	+0,52
Br	Br <sub>2</sub>	2	2 Br <sup>-</sup>	+1,08	Na	Na <sup>+</sup>	1	Na	-2,71
C	2 CO <sub>2</sub> * + 2 H <sup>+</sup>	2	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0,49	Fe	Fe <sup>2+</sup>	2	Fe	-0,44
Zn	Zn <sup>2+</sup>	2	Zn	-0,76		Fe <sup>3+</sup>	1	Fe <sup>2+</sup>	+0,77
Ca	Ca <sup>2+</sup>	2	Ca	-2,87		Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	1	Fe(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,69 <sup>c</sup>
Cl	Cl <sub>2</sub> *	2	2 Cl <sup>-</sup>	+1,35	H	2 H <sup>+</sup>	2	H <sub>2</sub> *	0,00
	Cl <sub>2</sub>	2	2 Cl <sup>-</sup>	+1,39	Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> **	2	Hg + 2 Cl <sup>-</sup>	+0,27
Mn	Mn <sup>2+</sup>	2	Mn	-1,17	N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 10 H <sup>+</sup>	8	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	+0,88
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	3	MnO <sub>2</sub> + 4 OH <sup>-</sup>	+0,56		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup>	1	NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,8
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,57		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4 H <sup>+</sup>	3	NO* + 2 H <sub>2</sub> O	+0,96
	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup>	5	Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+1,51	Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2	2 Hg	+0,79
S	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	2	2 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+0,09		2 Hg <sup>2+</sup>	2	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0,91
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4 H <sup>+</sup>	2	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,17	I	I <sub>2</sub> **	2	2 I <sup>-</sup>	+0,54
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 8 H <sup>+</sup>	6	S + 4 H <sub>2</sub> O	+0,23		I <sub>2</sub>	2	2 I <sup>-</sup>	+0,62
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 6 H <sup>+</sup>	4	S + 3 H <sub>2</sub> O	+0,45	Li	Li <sup>+</sup>	1	Li	-3,03
						IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6 H <sup>+</sup>	6	I <sup>-</sup> + 3 H <sub>2</sub> O	+1,08
						2 IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 12 H <sup>+</sup>	10	I <sub>2</sub> ** + 6 H <sub>2</sub> O	+1,19
					K	K <sup>+</sup>	1	K	-2,93

Notes : a) dans HNO<sub>3</sub> 3 M

c) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M

e) dans HCl 3,5 M

b) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

d) dans KOH 3 M

f) dans HCl 1 M



### 3.2. Potentiel d'oxydo-réduction, équation de Nernst

La réaction d'une demi-pile peut être écrite comme une oxydation ou comme une réduction. Par convention, les réactions sont écrites dans le sens d'une réduction.



ox = forme oxydée de la substance  
réd = forme réduite de la substance  
n = nombre d'électrons transférés

Le potentiel de réduction de la demi-pile est donné par l'équation de Nernst.

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{réd.}]}{[\text{ox}]} \left( \equiv E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{réd.}]} \right) \quad (3.2)$$

R = constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
T = température absolue (K)  
F = constante de Faraday ( $96'487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
[réd.] = concentration de la forme réduite  
[ox] = concentration de la forme oxydée  
 $E^\circ$  = potentiel normal de la demi-pile

Pour une température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et après introduction des constantes et passage au log en base 10, l'équation de Nernst devient :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{réd.}]}{[\text{ox}]} \quad (3.3)$$

Le terme logarithmique  $\log ([\text{réd.}]/[\text{ox}])$  est simplement l'expression de l'équilibre d'une réaction électrochimique. Il est affecté par les changements de concentration des espèces comme tout équilibre chimique.

## Expérience 3 Titrage iodométrique

### Introduction

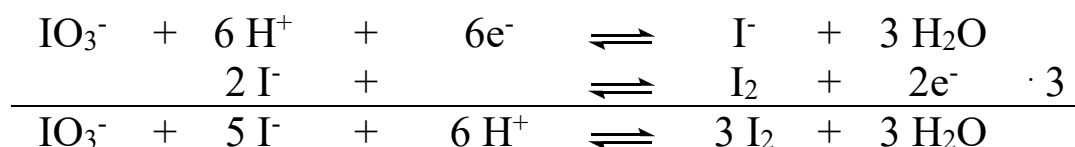
Deux types de titrages iodométriques sont distingués :

- une méthode de titrage directe dans laquelle une solution standard d'iode est utilisée lors du titrage.
- une méthode de titrage indirecte dans laquelle l'iode libéré est titré par une réaction chimique.

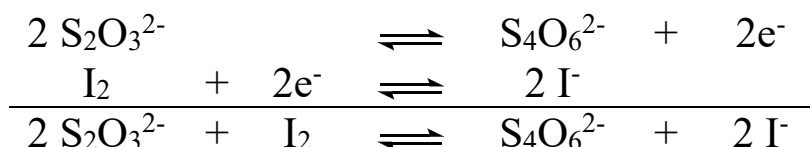
Lors de l'analyse qui nous intéresse, la deuxième méthode sera appliquée.

### Principe

L'iode ( $I_2$ ) est formé quantitativement au cours d'une réaction préliminaire impliquant  $I^-$  en excès et une particule oxydante ( $IO_3^-$ ) contenue dans l'échantillon. Il est ensuite dosé par le réactif réducteur  $S_2O_3^{2-}$  (thiosulfate).



Le titrage proprement dit consiste en :



$I_2$  : donne une coloration brune à la solution

$I^-$  : incolore

En arrivant au point d'équivalence, la couleur due à l'iode disparaît car il a été consommé. Pour mieux voir ce virage, un peu d'amidon est ajouté. Il se forme alors un complexe iode-amidon bleu qui disparaît au moment du virage.

### Réactif : $Na_2S_2O_3$ 0,1 M

Cette solution est déjà préparée. Il s'agira de vérifier son titre. Peser exactement environ 0,08 g de  $KIO_3$  p. a. et dissoudre cet échantillon dans 25 ml d'eau déminéralisée bouillie. Ajouter à cette solution 1 g de  $KI$  p. a. et 2,5 ml de  $H_2SO_4$  1 M. Titrer l'iode dégagé sous agitation constante par  $Na_2S_2O_3$  0,1 M jusqu'à ce que la solution ne soit plus que faiblement colorée en jaune. Diluer alors à 100 ml, ajouter 2 gouttes de solution d'amidon et continuer le titrage jusqu'au virage du bleu à l'incolore.

### Analyse du $\text{KIO}_3$

Dissoudre l'échantillon dans un ballon jaugé avec de l'eau déminéralisée bouillie. Prélever à la pipette jaugée 10 ml de la solution mère (contenant environ 0,08 g de  $\text{KIO}_3$ ). Procéder ensuite comme lors de la vérification du titre de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M.

### Calculs

Titre de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M.

$$n(\text{IO}_3^- \text{ pesé}) = \frac{m(\text{KIO}_3)}{M(\text{KIO}_3)}$$

Pour 1 mole de  $\text{IO}_3^-$  engagée, 3 moles de  $\text{I}_2$  sont formées : pour titrer une mole de  $\text{I}_2$ , il faut 2 moles de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Il faut donc 6 moles de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  lors du titrage pour une mole de  $\text{IO}_3^-$  engagée.

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ ajouté}) = 6 \cdot \frac{m(\text{KIO}_3)}{M(\text{KIO}_3)}$$

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ utilisé})} = \frac{6}{V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \cdot \frac{m(\text{KIO}_3)}{M(\text{KIO}_3)}$$

### Analyse du $\text{KIO}_3$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ utilisé}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

Or il faut 6 moles de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  lors du titrage pour 1 mole de  $\text{IO}_3^-$  engagée.

$$n(\text{IO}_3^- \text{ titré indirectement}) = \frac{1}{6} \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

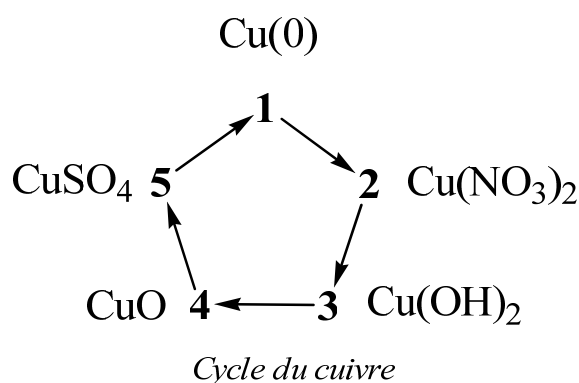
$$n(\text{IO}_3^- \text{ total}) = \frac{V(\text{ballon jaugé})}{V(\text{prise})} \cdot \frac{1}{6} \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$m(\text{KIO}_3 \text{ reçu}) = n(\text{IO}_3^- \text{ total}) \cdot M(\text{KIO}_3)$$

## Expérience 4 Cycle de réaction du cuivre

### Introduction

Une quantité connue de cuivre métallique réagit avec l'acide nitrique pour former le nitrate de cuivre(II). L'hydroxyde de cuivre(II) est formé par addition d'une base puis, par chauffage. L'oxyde de cuivre(II) est obtenu. L'addition d'acide sulfurique provoque la dissolution de l'oxyde de cuivre(II). Enfin, l'addition de zinc métallique redonne le cuivre métallique. Le rendement du cycle est pratiquement quantitatif.



### Mode opératoire

**Effectuer toutes les opérations sous la hotte.**

1) Introduire l'échantillon de cuivre dans un bécher de 250 ml. Ajouter 4,0 ml d'acide nitrique concentré. Après la dissolution du métal, diluer avec de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le bécher soit à moitié rempli.

2) Ajouter à cette solution 30 ml de NaOH 2 M.

3) Ajouter à la suspension résultante une pierre à ébullition et porter à légère ébullition en **agitant doucement** de temps en temps (**l'agitation est importante**). Chauffer jusqu'à transformation complète de l'hydroxyde de cuivre en oxyde de cuivre. Laisser reposer l'oxyde de cuivre(II) et décanter le liquide surnageant.

Ajouter alors au solide 200 ml d'eau bouillante et décanter à nouveau après avoir laissé l'oxyde de cuivre(II) sédimenter.

4) Ajouter au solide 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 M et agiter.

5) Ajouter en une fois 3 g de Zn métallique et agiter.

Lorsque la solution surnageante devient incolore, arrêter l'agitation et lorsque le dégagement gazeux faiblit, décanter la solution surnageante.

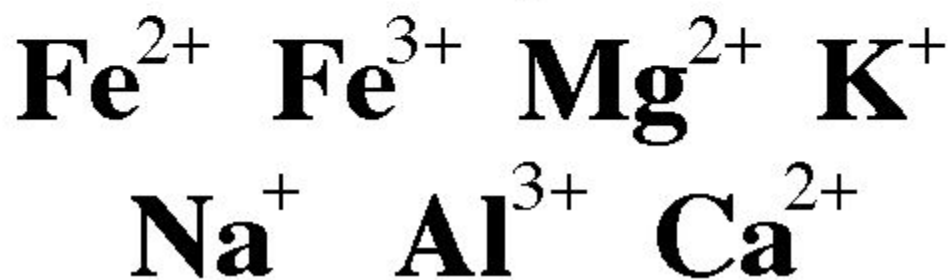
Ajouter 5 ml d'eau déminéralisée et 20 ml de HCl concentré. Lorsque le dégagement gazeux devient imperceptible, chauffer la solution sans la bouillir, puis laisser refroidir. Filtrer le cuivre obtenu sur un creuset en verre fritté préalablement taré, laver deux fois avec environ 10 ml d'eau et une fois avec 50 ml d'acétone.

### Calculs et questions

- a) Ecrire toutes les réactions effectuées dans l'expérience sous forme d'équations et indiquer les couleurs des différents solides et solutions.
- b) Détailler pour chaque étape du cycle tous les paramètres nécessaires ( $E^\circ$ ) et commenter.
- c) Pourquoi le cuivre métallique n'est-il pas soluble dans HCl 2 M ?
- d) Pourquoi 20 ml de HCl sont ajoutés à la fin ?

## Common Cations

The most common metal cations that link silicate structures together are



# Chapitre 4

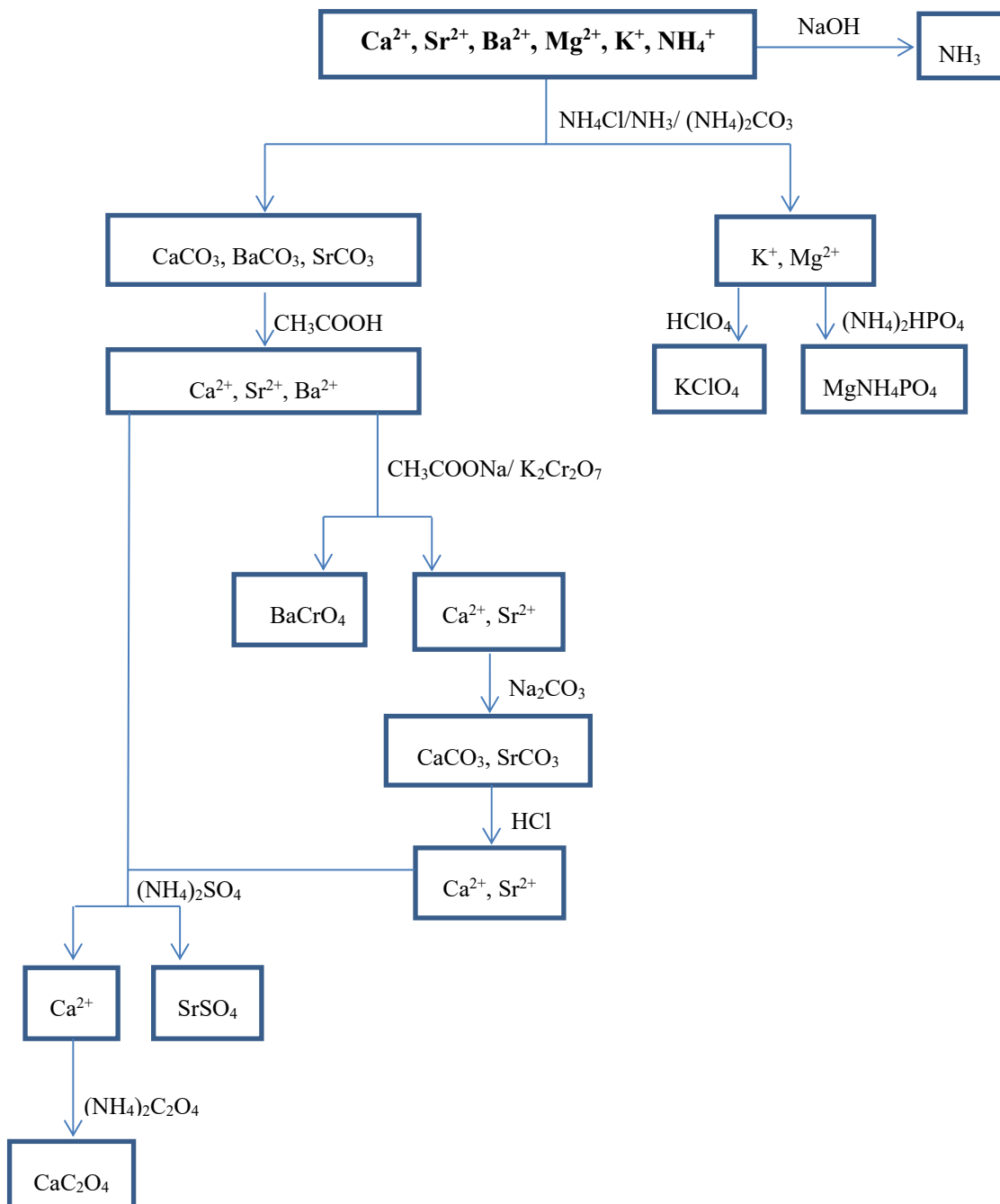
## Réactions caractéristiques des cations

#### 4.1. Les groupes analytiques

Les cations à analyser sont classés en cinq groupes analytiques (I à V).

- I. Chlorures peu solubles :  $\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
- II. Sulfures précipités en milieu acide :
- a. insolubles dans  $\text{NH}_3/\text{HS}^-$  :  $\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+},$   
 $\text{As}^{5+/3+}, \text{Sb}^{5+/3+}, \text{Sn}^{4+/2+}$
- b. thiocomplexes solubles :
- III. Cations précipités en milieu alcalin :
- a. sous forme d'hydroxydes :  $\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$
- b. sous forme de sulfures :  $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$
- IV. Carbonates peu solubles :  $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$
- V. Cations qui restent en solution :  $\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$

## Expérience 5 Séparation et identification des métaux alcalino-terreux et alcalins (groupes analytiques IV et V)





### 5.1. Détection de l'ion ammonium $\text{NH}_4^+$

On met un peu de substance solide sur un verre de montre et l'on ajoute quelques gouttes de NaOH 2M. Sur un autre verre de montre, on pose un bout de papier indicateur pH humidifié (il doit coller à la surface). On place les deux verres de montre l'un contre l'autre, celui avec le papier pH au-dessus. Un dégagement de vapeurs ammoniacales peut être observé facilement en cas de changement de couleur du papier pH.

### 5.2. Identification des cations du groupe IV ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ ) et de $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{K}^+$

Dissoudre environ 350 mg de substance dans 1 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M et ajouter 2 ml de  $\text{NH}_3$  2 M et 2 ml d'une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  2 M dans une éprouvette à centrifuger. Chauffer au bain-marie pendant environ 10 minutes.

Le précipité formé peut contenir les carbonates de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  alors que  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  restent en solution. Le précipité est centrifugé (le centrifugeât est conservé pour l'identification de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ ) et lavé deux fois avec 2 ml d'eau contenant quelques gouttes de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  2 M.

#### 5.2.1. Identification de $\text{Mg}^{2+}$ et de $\text{K}^+$

Le centrifugeât, qui peut contenir les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  (volume < 10 ml), est partagé en deux parties :

-  $\text{Mg}^{2+}$  est identifié dans la première portion sous forme de  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  par adjonction de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

- Dans la deuxième portion, on identifie  $\text{K}^+$  sous forme de  $\text{KClO}_4$  par addition de  $\text{HClO}_4$  20 %. Pour favoriser la précipitation, on refroidit la solution sous l'eau froide en grattant légèrement les parois du tube à essai avec une baguette en verre.

#### 5.2.2. Identification de $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ et $\text{Ba}^{2+}$

Dissoudre le précipité des carbonates dans 2 ml d'acide acétique 2 M. La solution est partagée en deux portions. La portion est utilisée en cas d'absence de  $\text{Ba}^{2+}$ .

a) A la première portion, ajouter 1.5 ml d'acétate de sodium 2 M puis, goutte à goutte, une solution de  $K_2Cr_2O_7$  jusqu'à ce que la coloration jaune persiste afin de déterminer la présence de l'ion  $Ba^{2+}$ . Si aucun précipité ne se forme, le baryum est absent. S'il y a formation de précipité du sel de barium, séparer ce dernier par centrifugation et ajouter, avec précaution,  $Na_2CO_3$  1 M en excès au centrifugeât. Les carbonates de  $Sr^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  précipitent. Séparer les carbonates par centrifugation et les laver à l'eau. Dissoudre le précipité dans HCl dilué et ajouter une solution de  $(NH_4)_2SO_4$ . Centrifuger  $SrSO_4$  et contrôler que la précipitation soit quantitative puis ajouter  $(NH_4)_2C_2O_4$  au centrifugeât. La formation d'un précipité indique la présence du  $Ca^{2+}$ .

b) **En cas d'absence de  $Ba^{2+}$** , ajouter à la seconde portion une solution de  $(NH_4)_2SO_4$  (contrôler que la précipitation soit quantitative). La formation d'un précipité indique la présence du  $Sr^{2+}$ . Centrifuger  $SrSO_4$  et ajouter  $(NH_4)_2C_2O_4$  au centrifugeât. La formation d'un précipité indique la présence du  $Ca^{2+}$ .