

Méthodes expérimentales de suivi d'une réaction

Mode d'emploi

Ce poly répertorie des méthodes expérimentales de suivi d'une réaction. Il est donc utile pour les TP, mais aussi pour les sujets d'écrits, puisque ces sujets consistent souvent à exploiter les résultats d'expériences de ce type.

Ce poly n'est pas à lire en une seule fois. Plutôt :

- Le TP 11 porte sur la conductimétrie. Il est alors souhaitable de lire le II.
- Le TP 9 utilise un titrage pH-métrique. Il est alors souhaitable de lire le III.
- On n'utilisera pas en TP les méthodes décrites en IV, V et VI. Vous pouvez néanmoins lire ces parties lors de vos révisions.
- Enfin, des exercices seront proposés, qui reprendront en partie les exemples développés dans ce poly. Vous pourrez donc les travailler par vous-même et lire la correction ici.

À chaque fois, il est important de bien comprendre comment on arrive à la relation donnant le volume équivalent.

D'un autre côté, les paragraphes "pour aller plus loin" ne sont pas indispensables en première lecture et vous pouvez les passer.

Table des matières

Sommaire	1
I Pourquoi suivre l'évolution d'une réaction ?	2
I.1 Quelques rappels sur les titrages	2
II Méthode conductimétrique	3
II.1 La conductivité d'une solution : définition	3
II.2 Quel est le lien avec le suivi de la réaction ? Un exemple	3
II.3 Comment mesurer la conductivité ?	5
III Méthode pH-métrique	6
III.1 Le pH d'une solution : définition	6
III.2 Quel est le lien avec le suivi de la réaction ? Un exemple	6
III.3 Comment mesurer le pH ?	8
IV Méthode potentiométrique	9
IV.1 Le potentiel d'une solution : définition	9
IV.2 Quel est le lien avec le suivi de la réaction ? Un exemple	9
IV.3 Comment mesurer le potentiel ?	10
V Indicateurs colorés	11
V.1 Indicateur coloré : définition	11
V.2 Quel est le lien avec le suivi de la réaction ? Un exemple	11
VI Méthode par mesure d'absorbance	12
VI.1 L'absorbance d'une solution : définition	12

I Pourquoi suivre l'évolution d'une réaction ?

Le programme de 1^{re} et 2nd année amène à suivre l'avancement d'une réaction chimique pour deux applications différentes :

- Étudier la cinétique de la réaction.
- Effectuer un titrage, et donc repérer l'équivalence d'une réaction, afin d'en déduire des informations sur les concentrations d'une solution en partie inconnue.

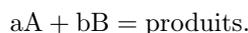
I.1 Quelques rappels sur les titrages

Un titrage est une technique permettant de déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution. Cette technique utilise une réaction chimique.

Cette réaction de titrage doit être rapide, totale, unique, et on doit pouvoir repérer facilement l'équivalence.

C'est en effet l'équivalence qui permet de remonter à la concentration inconnue :

Considérons une espèce chimique A à titrer (concentration c_A inconnue, volume prélevé V_0 connu). On utilise pour cela dans la burette une espèce chimique B (concentration c_B connue, volume versé depuis la burette V connu), et la réaction de titrage



L'équivalence est atteinte lorsque l'espèce chimique que l'on titre (celle de la solution inconnue) et l'espèce chimique servant au titrage (celle de la burette) ont été introduites en proportions stœchiométriques.

L'équivalence est donc le moment où l'espèce à titrer vient d'être entièrement consommée.

- La quantité de matière initiale de l'espèce A à titrer est $n_{Aini} = c_A \times V_0$.
- La quantité de matière d'espèce titrante versée depuis la burette est $n_{Bversé} = c_B \times V_{versé}$, avec $V_{versé} = V_{éq}$ à l'équivalence.

Alors à l'équivalence
$$\frac{n_{Aini}}{a} = \frac{n_{Bversé}}{b}, \quad \text{soit} \quad \frac{c_A V_0}{a} = \frac{c_B V_{éq}}{b}.$$

Remarque : Attention, lorsqu'il y a plusieurs réactions de titrage successives, le volume versé à prendre en compte est celui versé depuis que l'espèce B de la burette réagit avec A .

Par exemple si une réaction 1 mène à un volume équivalent $V_{éq1}$, et qu'une seconde réaction a ensuite lieu et mène à un volume équivalent $V_{éq2}$, alors on a

à la seconde équivalence :
$$\frac{n_{Aini}}{a} = \frac{n_{Bversé \text{ depuis } V_{éq1}}}{b}, \quad \text{soit} \quad \frac{c_A V_0}{a} = \frac{c_B (V_{éq2} - V_{éq1})}{b}.$$

Puis s'il y a une 3^e réaction, le volume à prendre en compte est $V_{éq3} - V_{éq2}$, etc.

II Méthode conductimétrique

II.1 La conductivité d'une solution : définition

La conductivité (sous-entendu électrique) d'une solution rend compte de sa capacité à conduire un courant électrique. En chimie on la note souvent σ , et en électromagnétisme γ . Elle intervient dans la loi d'Ohm locale $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ (voir le cours d'électromagnétisme).

La conductivité d'une solution ionique est donnée par la loi de Kohlraush :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i, \quad (1)$$

- La somme porte sur toutes les espèces ioniques présentes en solution, C_i étant leur concentration.
Attention : la concentration C_i doit s'exprimer dans le système international, donc en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Le coefficient λ_i^0 est mesuré expérimentalement et est disponible dans des tables. Il est appelé conductivité molaire^a. L'exposant 0 signifie que les ions sont considérés comme étant dans leur état standard, donc comme s'ils étaient très dilués (sans interaction entre eux). L'exposant 0 signifie que les ions sont considérés comme étant dans leur état standard, donc comme s'ils étaient très dilués (sans interaction entre eux).
De plus, ces coefficients dépendent de la température et sont souvent tabulés à 25°C.
- Cette loi est valide pour des concentrations ioniques suffisamment faibles, inférieures à 0.1 mol/L.

a. On trouve aussi parfois les conductivités molaires *équivalentes*, notées de la même façon (ce qui n'aide pas), et qui sont les conductivités pour une mole de charge élémentaire, soit, par exemple, 1/3 de mole de Al^{3+} . La formule devient alors $\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^0 C_i$, avec z_i la charge de l'ion. Mais tout ceci doit être précisé dans un énoncé.

Exemple :

Une solution aqueuse contient des ions H_3O^+ , Cl^- , Ca^{2+} et CH_3COO^- . Sa conductivité est donnée par

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 C_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 C_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0 C_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}. \quad (2)$$

Exemples de conductivités molaires à 25°C de certains ions en solution aqueuse, utilisables avec la formule 1 :

Anion	λ_i^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Cation	λ_i^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+ ou H^+	35.0	HO^-	19.91
Na^+	5.01	Cl^-	7.64
K^+	7.35	I^-	7.68
NH_4^+	7.34	NO_3^-	7.15
Ca^{2+}	11.90	CH_3COO^-	4.09
Mg^{2+}	10.60	SO_4^{2-}	16.00

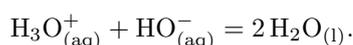
→ On retiendra que les conductivités molaires de H_3O^+ et HO^- sont plus importantes que les autres.

II.2 Quel est le lien avec le suivi de la réaction ? Un exemple

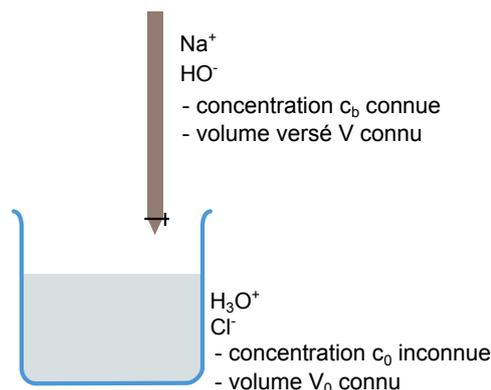
Prenons un exemple : on titre une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$, $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, concentration c_0 inconnue, volume prélevé V_0 connu) par une solution de soude ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+$, $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$, concentration $c_b = 0.10 \text{ mol/L}$, dans la burette).

On note V_0 le volume initial de solution dans le bécher, et V le volume versé depuis la burette.

La réaction de titrage est



Elle est totale, unique, rapide.



Le volume équivalent est atteint lorsque les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ présents initialement et les ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ provenant de la burette sont introduits en proportions stoechiométriques :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ ini}} = n_{\text{HO}^- \text{ versé}}, \quad \text{soit} \quad c_0 V_0 = c_b V_{\text{éq.}}$$

De cette relation on en déduit c_0 .

Comment un suivi conductimétrique peut-il permettre de repérer cette équivalence ?

Pour le voir, il faut dresser un tableau qui rend compte de l'évolution de la conductivité σ : on fait apparaître toutes les espèces chargées présentes dans le bécher, et on indique par \nearrow ou \searrow si leur concentration augmente ou diminue. Donc :

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	σ
$V < V_{\text{éq}}$	\searrow car consommé	~ 0	\nearrow (provient de la burette)	\simeq constant	\searrow
$V > V_{\text{éq}}$	~ 0	\nearrow	\nearrow (provient de la burette)	\simeq constant	\nearrow

Remarque : Ce n'est pas parce qu'un ion est chargé négativement qu'il fait décroître la conductivité : au contraire tous les ions, quelle que soit leur charge, sont comptés positivement dans la formule 1 de Kohlraush.

Conclusion : Le passage de l'équivalence implique un changement de pente dans la courbe donnant σ . Ceci permet de repérer $V_{\text{éq}}$.

★ Pour aller plus loin : expression de σ en fonction de V

Si on veut détailler le lien entre σ et V , il faut dresser un tableau d'avancement, qui contient l'évolution des quantités de matière dans le bécher en fonction du volume V versé depuis la burette :

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$+ \text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$= 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = 0$	$c_0 V_0$	~ 0	excès
$V < V_{\text{éq}}$	$c_0 V_0 - c_b V$	~ 0	excès
$V = V_{\text{éq}}$	~ 0	~ 0	excès
$V > V_{\text{éq}}$	~ 0	$c_b V - c_0 V_0 = c_b (V - V_{\text{éq}})$	excès

Ici V_0 est le volume initial dans le bécher. Le volume total dans le bécher lorsque l'on a versé un volume V depuis la burette est donc $V_{\text{tot}} = V_0 + V$.

On reprend la formule 2 pour exprimer la conductivité de la solution :

- Pour $V < V_{\text{éq}}$:

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{i,\text{H}_3\text{O}^+}^0 [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{i,\text{Cl}^-}^0 [\text{Cl}^-] + \lambda_{i,\text{Na}^+}^0 [\text{Na}^+] \\ &= \lambda_{i,\text{H}_3\text{O}^+}^0 \frac{c_0 V_0 - c_b V}{V_0 + V} + \lambda_{i,\text{Cl}^-}^0 \frac{c_0 V_0}{V_0 + V} + \lambda_{i,\text{Na}^+}^0 \frac{c_b V}{V_0 + V}. \end{aligned}$$

On a $[\text{HO}^-] = 0$, et cet ion est donc absent de la formule.

On prend souvent $V_0 \gg V$ (volume initial dans le bécher très grand devant le volume que l'on versera depuis la burette), pour avoir $V_0 + V \simeq \text{cst}$. On a alors :

$$\sigma = \lambda_{i,\text{H}_3\text{O}^+}^0 \frac{c_0 V_0 - c_b V}{V_0} + \lambda_{i,\text{Cl}^-}^0 \frac{c_0 V_0}{V_0} + \lambda_{i,\text{Na}^+}^0 \frac{c_b V}{V_0}.$$

La concentration en Cl^- est alors constante, et la conductivité est alors une fonction affine du volume versé V .

On voit que la pente est $\frac{c_b}{V_0} (-\lambda_{i,\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{i,\text{Na}^+}^0)$, ce qui est négatif.

- Pour $V > V_{\text{éq}}$:

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{i,\text{HO}^-}^0 [\text{HO}^-] + \lambda_{i,\text{Cl}^-}^0 [\text{Cl}^-] + \lambda_{i,\text{Na}^+}^0 [\text{Na}^+] \\ &= \lambda_{i,\text{HO}^-}^0 \frac{c_b (V - V_{\text{éq}})}{V_0 + V} + \lambda_{i,\text{Cl}^-}^0 \frac{c_0 V_0}{V_0 + V} + \lambda_{i,\text{Na}^+}^0 \frac{c_b V}{V_0 + V} \\ &= \lambda_{i,\text{HO}^-}^0 \frac{c_b (V - V_{\text{éq}})}{V_0} + \lambda_{i,\text{Cl}^-}^0 \frac{c_0 V_0}{V_0} + \lambda_{i,\text{Na}^+}^0 \frac{c_b V}{V_0}. \end{aligned}$$

On a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0$, et cet ion est donc absent de la formule.

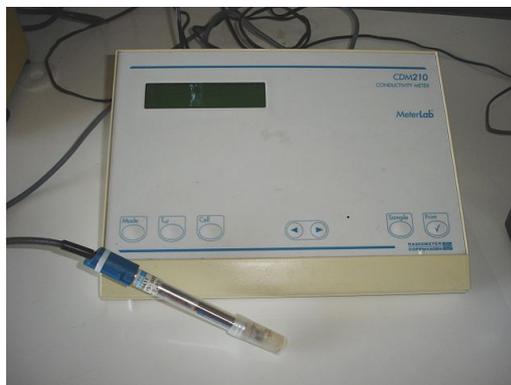
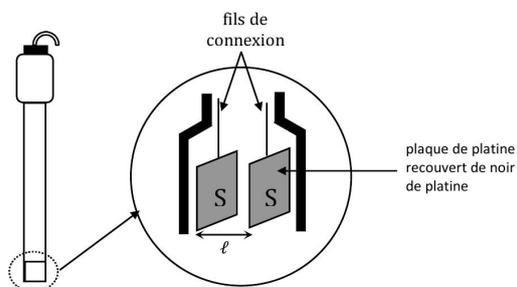
Ici aussi on a supposé $V_0 \gg V$. On obtient donc une fonction affine en V , de pente $\frac{c_b}{V_0} (\lambda_{i,\text{HO}^-}^0 + \lambda_{i,\text{Na}^+}^0)$, ce qui est positif.

En conclusion, il y a bien un changement de pente lors du passage de l'équivalence.

II.3 Comment mesurer la conductivité ?

On utilise un **conductimètre**, qui impose une tension alternative entre deux plaques qui trempent dans la solution. L'appareil mesure ensuite le courant qui en résulte. Il en déduit la **conductance** G de la solution entre les deux plaques, qui est l'inverse de sa résistance : $G = i/u$. La conductance est en ohm^{-1} , c'est-à-dire des Siemens (S).

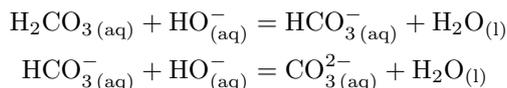
La conductance dépend de la surface des plaques, de la distance entre elles, de leur état de surface. Elle est proportionnelle à la conductivité : $\sigma = kG$. C'est pourquoi si on souhaite mesurer la conductivité σ de la solution, il faut d'abord étalonner le conductimètre.



Quelques précautions expérimentales :

- Ajouter suffisamment d'eau pour que la cellule du conductimètre soit immergée jusqu'au trait.
De plus, ceci permet souvent au volume totale de la solution V_{total} d'être assez grand pour pouvoir être considéré constant dans les calculs.
Prendre garde à ne pas piéger de bulle d'air dans la cellule.
- La conductivité est une mesure de la capacité qu'ont les ions à se déplacer sous l'action d'un champ électrique. Il faut donc, pour ne pas perturber cette mesure, que la solution ne soit pas agitée.
Ainsi, lors d'un titrage après chaque versement depuis la burette on agite un peu (agitateur magnétique) pour homogénéiser la solution, puis on coupe l'agitation et on prend la mesure de la conductance.
- S'il est nécessaire d'étalonner le conductimètre, on le fait grâce à une solution étalon, en contrôlant bien la température. Cet étalonnage est nécessaire à chaque nouvelle utilisation car la cellule vieillit et son état de surface change.
Cependant il n'est pas toujours utile d'étalonner le conductimètre, par exemple lors d'un titrage on est uniquement intéressé par les variations de la conductance, pas par sa valeur absolue.
- Enfin, prendre garde à choisir un calibre approprié et valable tout au long du titrage : il faut donc un calibre assez grand pour ne pas passer hors limites, mais assez petit pour être précis.

À mesure que l'on verse le contenu de la burette, on ajoute la base forte $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$, ce qui va d'abord transformer $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ en $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$, puis ce dernier en $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$, tout en faisant augmenter le pH de la solution au fur et à mesure. Les deux réactions qui ont lieu successivement sont donc :



Il y a donc deux équivalences :

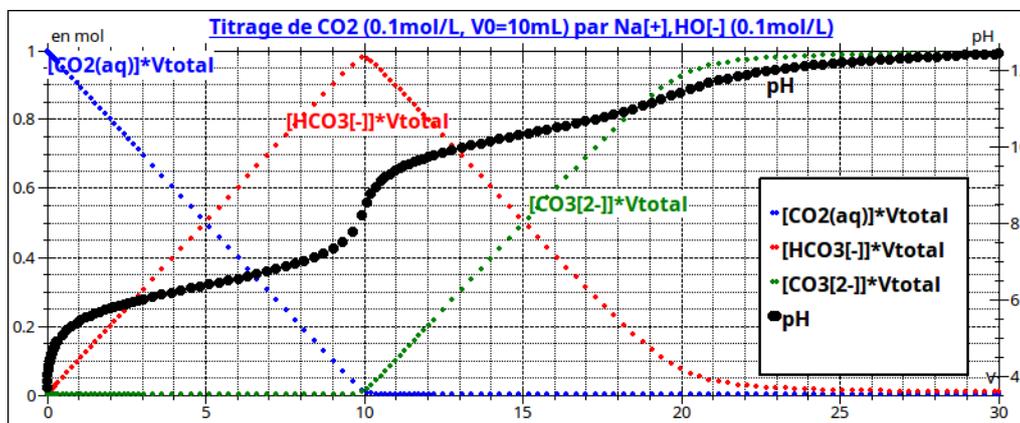
- La première pour $\frac{n_{\text{H}_2\text{CO}_3\text{ini}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^- \text{versé}}}{1}$, soit $c_0V_0 = c_bV_{\text{éq1}}$.
- La seconde pour $\frac{n_{\text{HCO}_3^- \text{ini}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^- \text{versé depuis que HCO}_3^- \text{ réagit}}}{1}$, soit $c_bV_{\text{éq1}} = c_b(V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})$.

Comment un suivi pH-métrique peut-il permettre de repérer chacune des équivalences ?

Simplement parce qu'à chaque fois que l'on consomme entièrement une des deux espèces chimiques H_2CO_3 ou HCO_3^- , on s'attend à un **saut de pH**.

La courbe ci-dessous montre l'évolution du pH en fonction du volume versé.

Le premier saut de pH marque le volume équivalent $V_{\text{éq1}} \simeq 10 \text{ mL}$ associé à la première réaction, et le second saut au volume $V_{\text{éq2}}$ associé à la seconde réaction.



En pratique, le saut est marqué seulement si les différents pKa sont assez séparés les uns des autres (une différence de 4 ou plus). S'ils ne le sont pas, alors il faut envisager une autre méthode de suivi. En particulier il faut que le pKa du couple impliquant l'espèce titrante (ici $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$, pKa de 14) soit assez éloigné des pKa des espèces à titrer. Dans le cas présent c'est tout juste le cas pour le couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, c'est pourquoi on visualise mal la seconde équivalence.

★ Pour aller plus loin : expression du pH en fonction de V

On peut établir l'expression du pH en fonction du volume versé V depuis la burette. Il faut pour cela écrire un tableau d'avancement. On considère d'abord seulement la première réaction :

	$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	+ $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	= $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	+ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = 0$	c_0V_0	~ 0 car milieu acide	~ 0 cf diag. prédominance	excès
$V < V_{\text{éq1}}$	$c_0V_0 - c_bV$	~ 0	c_bV	excès
$V = V_{\text{éq1}}$	~ 0	~ 0	$c_bV_{\text{éq1}}$	excès
$V > V_{\text{éq1}}$	~ 0	consommés par la 2ème réaction		excès

Pour en déduire les concentrations on divise par le volume total $V_0 + V$ de la solution.

On a donc, pour $V < V_{\text{éq1}}$:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a1}} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{pK}_{\text{a1}} + \log \frac{c_bV}{c_0V_0 - c_bV}$$

Pour obtenir l'évolution du pH après la première équivalence, il faut écrire un tableau d'avancement pour la seconde réaction (car c'est alors elle qui a lieu) :

	$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$= \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$V = V_{\text{éq1}}$	$c_b V_{\text{éq1}}$	~ 0	~ 0 cf diag. prédominance	excès
$V_{\text{éq1}} < V < V_{\text{éq2}}$	$c_b V_{\text{éq1}} - c_b (V - V_{\text{éq1}})$	~ 0	$c_b (V - V_{\text{éq1}})$	excès
$V = V_{\text{éq2}}$	~ 0	~ 0	$c_b (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})$	excès
$V > V_{\text{éq2}}$	~ 0	$c_b (V - V_{\text{éq2}})$	$c_b (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})$	excès

Quelques commentaires sur ce tableau :

- La ligne $V = V_{\text{éq1}}$ est reprise du tableau précédent.
- Le volume $V - V_{\text{éq1}}$ est le volume versé depuis la première équivalence, donc depuis que la réaction a lieu. C'est pourquoi c'est ce volume là qui intervient partout dans ce tableau d'avancement.
Par exemple la quantité de matière de HCO_3^- pour $V_{\text{éq1}} < V < V_{\text{éq2}}$ est donnée par la quantité de matière initiale ($c_b V_{\text{éq1}}$) à laquelle on retranche le nombre de moles de HO^- versé depuis la première équivalence, c'est-à-dire $c_b (V - V_{\text{éq1}})$.
- Pour $V > V_{\text{éq2}}$ plus aucune réaction n'a lieu.

III.3 Comment mesurer le pH ?



On utilise un pH-mètre électronique. Il s'agit essentiellement d'une électrode de verre et d'une électrode de référence (souvent toutes deux incluses dans la même électrode), et l'appareil réalise la mesure de la différence de potentiel ΔV entre ces deux électrodes. Il y a alors une relation affine entre ce potentiel et $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$: $\Delta V = a \text{pH} + b$. C'est pour déterminer les constantes a et b qu'il faut étalonner le pH-mètre (avant chaque utilisation, car la surface des électrodes vieillit).

Quelques précautions expérimentales :

- Bien immerger l'électrode. Laisser l'agitation en marche lors des mesures.
- On utilise pour étalonner le pH-mètre des solutions tampon dont on connaît le pH (pH de 4, 7 ou 10 en général). La précision avec laquelle le pH de ces solutions tampon est connu est souvent une source importante d'incertitude sur la mesure finale de pH.

IV Méthode potentiométrique

IV.1 Le potentiel d'une solution : définition

Le potentiel E d'une solution est défini dès qu'il y a présence d'un couple d'oxydoréduction Ox/Red. On peut alors l'exprimer à l'aide de la formule de Nernst :

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{\text{produit des activités côté Ox}}{\text{produit des activités côté Red}} \quad (4)$$

avec

- $E_{\text{Ox/Red}}^0$ le potentiel standard du couple. Il est tabulé. Il dépend de la température. Il est défini à $\text{pH} = 0$, c'est pourquoi pour écrire la formule de Nernst il faut équilibrer les demi-équations en milieu acide (donc en utilisant si besoin H^+ et non pas HO^-).
- Le 0.06 correspond en fait à $\frac{RT}{F} \ln 10$, avec R constante des gaz parfait et F constante de Faraday. Ceci est environ égal à 0.06 pour $T = 298 \text{ K}$.
- Cette formule s'applique à l'équilibre thermodynamique. En particulier si c'est pour une pile, elle est valable à courant nul.

Dans ce cadre, s'il y a plusieurs couples redox dans une même solution, la formule s'applique pour chacun d'eux séparément

Remarque : Dans le cas d'une pile, la tension à vide (donc à courant nul) est donnée par $E_+ - E_-$, où E_+ est le potentiel donné par la formule de Nernst pour le compartiment positif, et E_- le potentiel donné par la formule de Nernst pour le compartiment négatif.

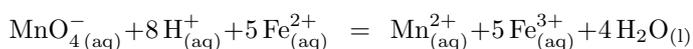
IV.2 Quel est le lien avec le suivi de la réaction ? Un exemple

Prenons l'exemple du titrage d'une solution de sel de Mohr ($\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$, concentration c_0 inconnue, volume prélevé V_0 connu) par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}_{(\text{aq})}^+$, $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$, concentration $c_b = 0.10 \text{ mol/L}$, dans la burette).

Les couples Ox/Red en présence sont :

- $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^- / \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ ($E_1^0 = 1.51 \text{ V}$),
- $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ ($E_2^0 = 0.77 \text{ V}$).

La réaction de titrage est



On admet ici qu'elle est totale et unique.

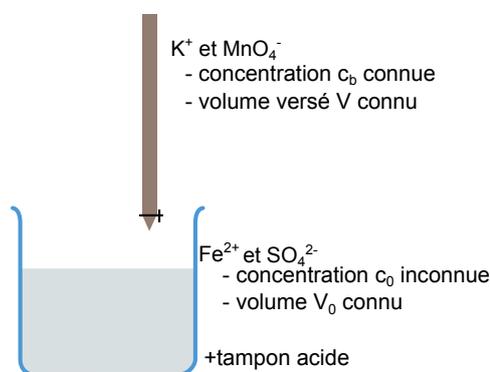
À l'équivalence, $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ sont introduits en proportions stoechiométriques :

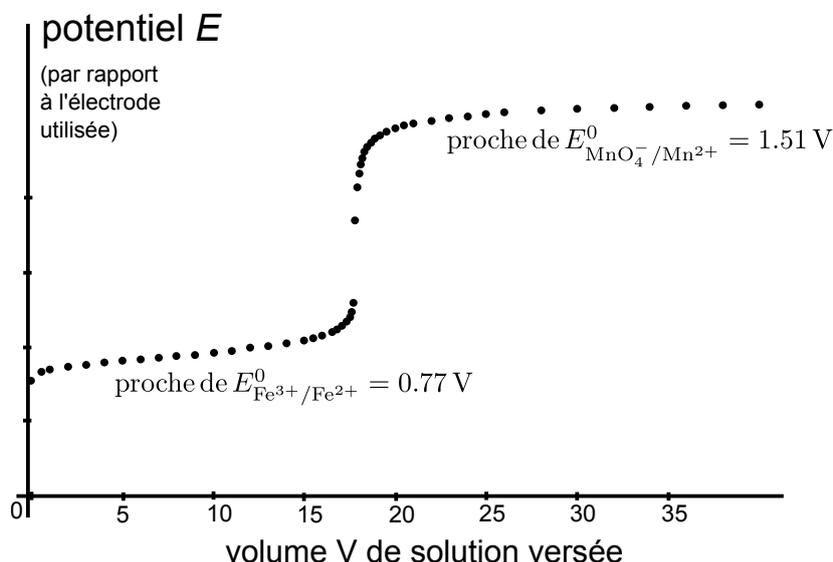
$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+} \text{ ini}}}{5} = n_{\text{MnO}_4^- \text{ versé}}, \quad \text{soit} \quad \frac{c_0 V_0}{5} = c_b V_{\text{éq.}}$$

Comment un suivi du potentiel peut-il permettre de repérer cette équivalence ?

Il va y avoir un saut marqué de potentiel lors du passage de l'équivalence. C'est ce qui est montré ci-dessous sur l'allure de la courbe $E(V)$.

En effet, avant l'équivalence c'est $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ qui est majoritaire par rapport à $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$, et le potentiel est donc proche de $E_2^0 = 0.77 \text{ V}$. Après l'équivalence c'est $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$ qui devient majoritaire, et le potentiel devient rapidement proche de $E_1^0 = 1.51 \text{ V}$.





★ Pour aller plus loin : expression du potentiel en fonction de V On peut établir l'expression du potentiel en fonction du volume versé V depuis la burette. Il faut pour cela écrire un tableau d'avancement.

	MnO_4^- (aq)	$+ 8 \text{H}^+$ (aq)	$+ 5 \text{Fe}^{2+}$ (aq)	$= \text{Mn}^{2+}$ (aq)	$+ 5 \text{Fe}^{3+}$ (aq)	$+ 4 \text{H}_2\text{O}$ (l)
$V = 0$	0	?	$c_0 V_0$	0	~ 0	excès
$V < V_{\text{éq}}$	~ 0	?	$c_0 V_0 - 5c_b V$	$c_b V$	$5c_b V$	excès
$V = V_{\text{éq}}$	~ 0	?	~ 0	$c_b V_{\text{éq}}$	$5c_b V_{\text{éq}}$	excès
$V > V_{\text{éq}}$	$c_b(V - V_{\text{éq}})$?	~ 0	$c_b V_{\text{éq}}$	$5c_b V_{\text{éq}}$	excès

On a noté un ? pour la quantité de matière de H^+ (aq). Le tampon acide maintient en fait un pH à une valeur faible et quasi constante tout au long du titrage, valeur de laquelle on déduit $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Pour en déduire les concentrations on divise par le volume total $V_0 + V$ de la solution. Puis on injecte dans la formule de Nernst :

- Pour $V < V_{\text{éq}}$: on connaît l'expression des concentrations de Fe^{2+} et Fe^{3+} , on utilise donc ce couple, pour avoir

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{5c_b V}{c_0 V_0 - 5c_b V}$$

- Pour $V > V_{\text{éq}}$: on connaît l'expression des concentrations de MnO_4^- et Mn^{2+} , on utilise donc ce couple, pour avoir

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{5} \log \frac{c_b(V - V_{\text{éq}})10^{-8\text{pH}}}{c_b V_{\text{éq}}}$$

IV.3 Comment mesurer le potentiel ?

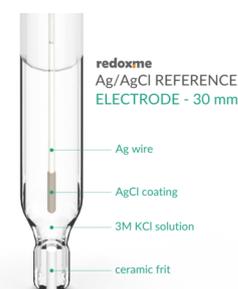
On ne peut mesurer le potentiel de la solution, E_{solution} , que par rapport à une référence $E_{\text{réf}}$ de potentiel. En effet, un voltmètre mesure une différence de potentiel. On utilise donc :

- Une électrode qui prend le potentiel E_{solution} de la solution.
Elle est choisie en fonction des couples redox en jeu, par exemple on prend une électrode de platine ou de carbone si le couple en jeu est $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, ou bien une électrode de cuivre si le couple en jeu est Cu^{2+}/Cu , etc.
- Une électrode de référence, dont le potentiel est connu et reste fixe par construction.

L'électrode standard de référence, qui fixe le 0 V par convention, est l'électrode normale à hydrogène (ENH), qui est une demi-pile impliquant le couple H^+ (aq)/ H_2 (g) avec tous les constituants dans leurs états standard.

Cependant il est impossible de la réaliser en pratique.

On utilise donc d'autres électrodes de référence, dont le potentiel (par rapport à celle à hydrogène) est connu : électrode au calomel saturé (potentiel de 0.246 V par rapport à l'ENH à 25°C), électrode au sulfate mercureux (potentiel de 0.682 V par rapport à l'ENH à 25°C), électrode au chlorure d'argent AgCl/Ag, etc...



V Indicateurs colorés

V.1 Indicateur coloré : définition

Un indicateur coloré correspond à un couple acide-base (ou redox), dont les formes acide et basique (ou red et ox) ont des couleurs différentes en solution.

Il est caractérisé par sa **zone de virage**, qui correspond à la plage de pH (ou de potentiel) sur laquelle la couleur change.

Dans le cas d'un couple acide-base, cette zone de virage est centrée sur le pKa du couple acide-base qui constitue l'indicateur coloré.

V.2 Quel est le lien avec le suivi de la réaction ? Un exemple

Le choix de l'indicateur coloré doit être adapté à la réaction suivie.

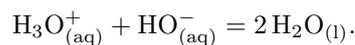
Par exemple dans le cas d'un titrage pH-métrique, la zone de virage doit être dans le saut de pH à l'équivalence.

Considérons le même exemple qu'en II.2 :

On titre une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, concentration c_0 inconnue, volume prélevé V_0 connu) par une solution de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$, concentration $c_b = 0.10 \text{ mol/L}$, dans la burette).

On note V_0 le volume initial de solution dans le bécher, et V le volume versé depuis la burette.

La réaction de titrage est



Elle est totale, unique, rapide.

Le volume équivalent est atteint lorsque les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ présents initialement et les ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ provenant de la burette sont introduits en proportions stoechiométriques :

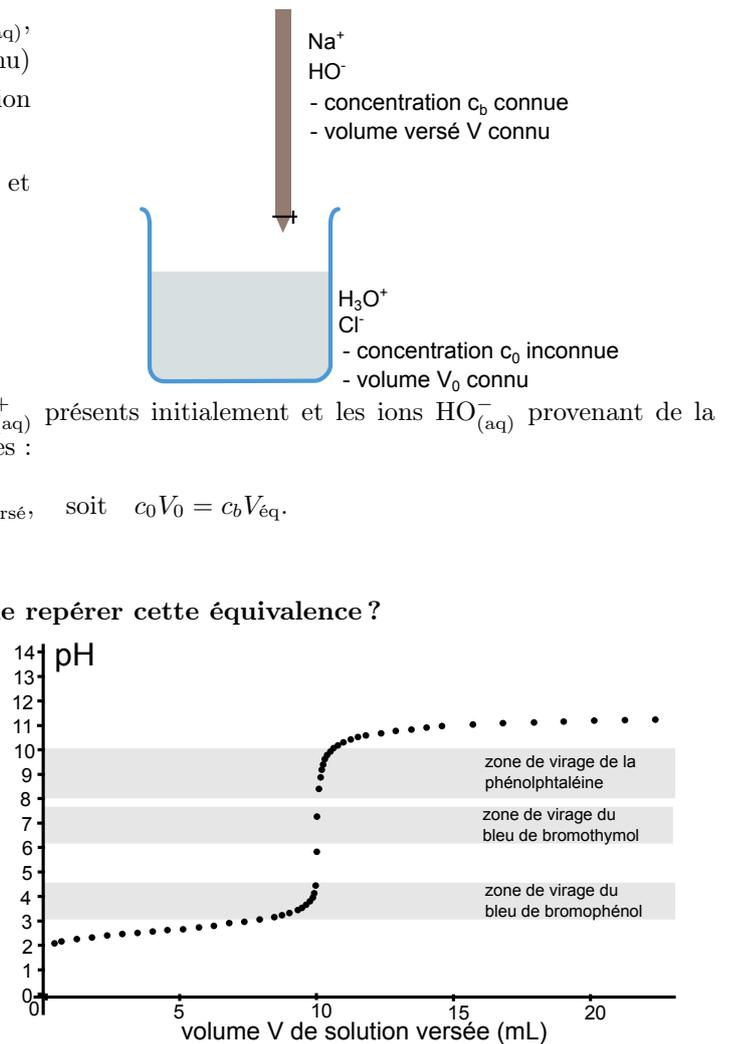
$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ ini}} = n_{\text{HO}^- \text{ versé}}, \quad \text{soit} \quad c_0 V_0 = c_b V_{\text{éq.}}$$

De cette relation on en déduit c_0 .

Comment l'indicateur coloré peut-il permettre de repérer cette équivalence ?

On montre ci-dessous l'allure de l'évolution du pH lors de ce tirage en fonction du volume versé depuis la burette, ainsi que la zone de virage de deux indicateurs colorés.

Le bon choix est ici le bleu de bromothymol. Il passera de jaune (sa couleur pour $\text{pH} < 6.2$) à bleu (sa couleur pour $\text{pH} > 7.6$) lors du passage de l'équivalence.



Remarque : Il est également possible de repérer une équivalence lorsque le réactif titré est coloré, et que sa disparition lors de l'équivalence entraîne un changement de couleur de la solution (ou de même lorsque l'apparition d'un des produits de façon majoritaire fait changer la couleur de la solution). On parle de titrage colorimétrique.

VI Méthode par mesure d'absorbance

Cette méthode n'est pas utilisée pour suivre un titrage, mais plutôt pour suivre la cinétique d'une réaction : il faut alors connaître l'évolution $C_i(t)$ de la concentration d'une espèce chimique i . C'est possible par cette méthode si l'espèce i est la seule à être colorée.

VI.1 L'absorbance d'une solution : définition

L'absorbance A d'une solution rend compte de la façon dont elle atténue un faisceau de lumière la traversant. Elle est définie pour une longueur d'onde incidente donnée. Si I_0 est l'intensité lumineuse en entrée de la cuve contenant la solution, et I_{sortant} celle en sortie de la cuve, alors on a :

$$I_{\text{sortant}} = I_0 10^{-A}, \quad \text{soit encore} \quad A = -\log \frac{I_{\text{sortant}}}{I_0}. \quad (5)$$

Lorsqu'il y a une seule espèce colorée i , l'absorbance de la solution est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon_i(\lambda) l C_i, \quad (6)$$

avec :

- C_i la concentration molaire de l'espèce colorée i .
- l la longueur de la cuve.
- $\epsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire (ou coefficient d'extinction molaire). Il dépend de la longueur d'onde λ de la lumière incidente.

Si elle est donnée en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, alors il faut exprimer l en cm et C_i en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

S'il y a plusieurs espèces colorées, alors on somme leurs absorbances.

On voit donc que la mesure de l'intensité en sortie de la cuve permet d'obtenir A , qui est directement relié à la concentration de l'espèce coloré : on peut donc suivre l'évolution de C_i .

On utilise un spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance d'une solution.