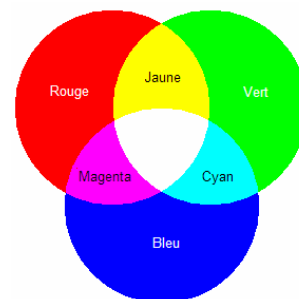


A. Rappels sur les techniques expérimentales pour un dosage ou un suivi cinétique

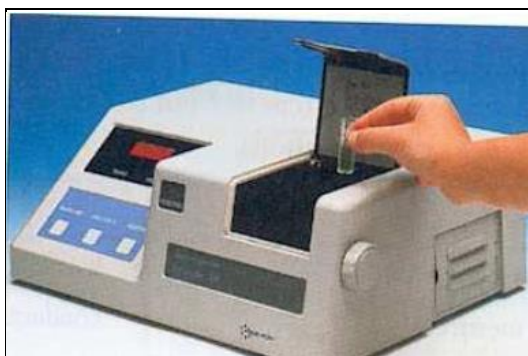
a) Spectrophotométrie (méthode optique)

* Rappels :

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche traverse une solution colorée, le spectre de la lumière transmise présente des raies voire des bandes **d'absorption**. Les radiations que la solution a absorbées correspondent à la couleur complémentaire de celle de la solution, cf cercle chromatique (synthèse additive).



Un **spectrophotomètre** est constitué d'une source de lumière blanche décomposée par un prisme (dispersion) ou un réseau (diffraction). On obtient alors le spectre de la lumière blanche et une fente mobile vient sélectionner la radiation de longueur d'onde à laquelle on veut travailler. La lumière sélectionnée traverse la cuve dans laquelle est placée la solution à analyser. Enfin, un photodétecteur mesure l'intensité lumineuse I transmise par la solution.



Spectrophotomètre

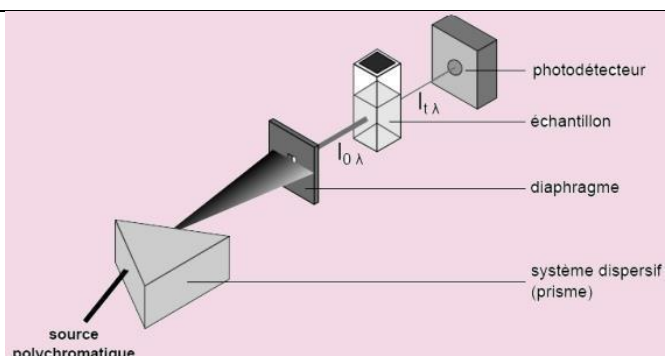
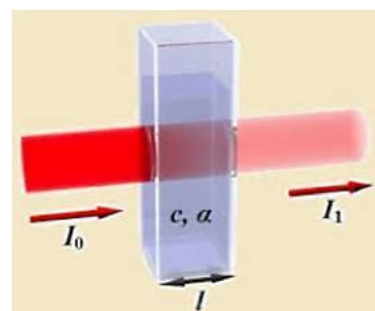


Schéma du montage optique

Expression de l'absorbance a :

Pour s'affranchir des causes d'absorption autres que celle due à l'espèce colorée (solvant, cuve...), on mesure $I_0(\lambda)$ l'intensité de la lumière transmise par le « **blanc** » i.e. une cuve remplie de solvant. Ensuite, on place la solution à analyser et on mesure $I(\lambda)$.

L'absorbance $a(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) > 0$; grandeur sans dimension et sans unité.



Spectre d'absorption $a(\lambda)$:

Dans un 1^{er} temps, on mesure le spectre d'absorption de l'espèce colorée i.e. que l'on effectue l'acquisition de la courbe a en fonction de λ . On travaille ensuite généralement à la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption λ_m .

Loi de Beer-Lambert :

Pour une longueur d'onde λ fixée et pour des solutions diluées d'espèce colorée, on a une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de l'espèce, c'est la **loi de BEER – LAMBERT** :

$$a(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot [\text{espèce colorée}]$$

avec $\varepsilon(\lambda)$ le **coefficient d'extinction molaire** à la longueur d'onde λ et l la largeur de la cuve.

b) Conductimétrie (méthode électrique) :

* Rappels :

Dans les fils électriques, les porteurs de charges sont les électrons alors que dans les solutions, les porteurs de charges sont les ions. Une solution est conductrice si et seulement si elle contient des ions.

Conductance et conductivité :

La **CONDUCTANCE** est la grandeur G (en Siemens S ou Ω^{-1}) égale à l'inverse de la résistance R . Un **conductimètre** est un dispositif capable de mesurer la conductance d'une portion de solution homogène comprise entre 2 plaques conductrices de surface S et séparées d'une longueur L . Pour s'affranchir de ces paramètres géométriques, on mesure la **CONDUCTIVITE** σ (en $S \cdot m^{-1}$) avec :

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$$

Rq : le rapport S/L est souvent appelé « constante de cellule ».



Photographie d'un conductimètre et zoom sur la cellule conductimétrique

La conductivité σ est l'inverse la résistivité ρ . La formule précédente est l'analogue de celle donnant la résistance d'un conducteur homogène filiforme : $R = \rho \cdot \frac{L}{S}$.

Conductivité molaire ionique :

Chaque ion présent dans la solution contribue à la conductivité de la solution. Pour les solutions diluées, cette contribution est proportionnelle à la concentration de l'ion. Pour chaque ion, le coefficient de proportionnalité est appelé **CONDUCTIVITE MOLAIRE IONIQUE** λ (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$). La conductivité liée à l'ion X_k est :

$$\sigma_k = \lambda_k \cdot [X_k]$$

La conductivité totale de la solution est :

$$\sigma = \sum_k \sigma_k = \sum_k \lambda_k \cdot [X_k]$$

Pour déterminer σ , il faut faire l'inventaire des ions présents en solutions.

☛ attention aux **unités** : volumes en m^3 !

Les conductivités molaires ioniques sont tabulées. Ex :

$$\begin{array}{lll} \lambda(I^-) = 7,7 \cdot 10^{-3} USI & \lambda(Mg^{2+}) = 10,6 \cdot 10^{-3} USI & \lambda(Al^{3+}) = 18,3 \cdot 10^{-3} USI \\ \lambda(HO^-) = 19,8 \cdot 10^{-3} USI & \lambda(H_3O^+) = 35,0 \cdot 10^{-3} USI & \end{array}$$

Rq : les ions H_3O^+ et les ions HO^- ont des conductivités très élevées par rapport à celle des autres ions. Cela est dû au fait que ce sont les ions du solvant (l'eau).

B. Rappels sur les dosages

a) Types de dosages

♦ **Dosage par étalonnage** → exploitation de la mesure d'une grandeur physique G caractéristique de l'espèce X avec G qui dépend affinement de [X].

On prépare des solutions S_i telles que la concentration de X varie, on mesure G_i de chaque solution S_i et on trace la courbe d'étalonnage G_i en fonction de $[X]_i$ que l'on modélise par une droite : $G = \alpha[X] + \beta$.

Puis on mesure G_0 de la solution S_0 et à partir de la courbe d'étalonnage, on en déduit $[X]_0$ dans S_0 .

Si l'espèce X est colorée, G peut être l'absorbance A à une longueur d'onde λ (correspondant au max d'absorbance) et $A = \alpha[X]$ correspond à la loi de Beer-Lambert.

Si l'espèce X est ionique, G peut être la conductivité σ . On a σ proportionnelle à [X] (cf § A).

♦ **Dosage par titrage** → exploitation d'une réaction chimique appelée réaction de dosage ou de titrage

Pour pouvoir utiliser une réaction comme réaction de dosage, il faut que cette réaction soit **totale, rapide, unique** (il ne faut pas qu'il y ait de réactions « parasites ») et telle que **l'équivalence soit détectable** (cf § c).

A L'EQUIVALENCE, les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

b) Types de titrages : direct ou indirect

♦ Titrage direct

On introduit dans l'échantillon un réactif titrant qui réagit avec le réactif à titrer.

Le titrage est direct lorsqu'à chaque ajout de réactif titrant, celui-ci est totalement consommé avant l'équivalence.

Schéma du montage expérimental et tableau d'avancement associé à un titrage direct

Sur l'exemple du dosage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$:

On note V le volume de $S_2O_3^{2-}$ versé au cours du dosage.

	I_2	$2S_2O_3^{2-}$	$2I^-$	$S_4O_6^{2-}$
$V=0$	n_0	0	0	0
$V < V_E$	$n_0 - S = n_0 - \frac{C_1 V}{2} > 0$ <i>en excès</i>	$C_1 V - 2S = 0 \Rightarrow S = \frac{C_1 V}{2}$	$2S = C_1 V$	$S = \frac{C_1 V}{2}$
$V = V_E$ à l'équivalence	$n_0 - S_E = 0 \Rightarrow S_E = n_0$ *	$C_1 V_E - 2S_E = 0 \Rightarrow S_E = \frac{C_1 V_E}{2}$ *	$2S_E = C_1 V_E$	$S_E = \frac{C_1 V_E}{2}$
$V > V_E$	0	$C_1 V - 2S_E = C_1 (V - V_E) > 0$ <i>en excès</i>	$2S_E = C_1 V_E$	$S_E = \frac{C_1 V_E}{2}$

* $n_0 = \frac{C_1 V_E}{2} \Rightarrow$ dét. de n_0

♦ Titrage indirect et titrage en retour

Les titrages indirect et en retour sont utilisés lorsque l'espèce à titrer réagit lentement ou de manière limitée ou bien lorsque l'équivalence est difficilement repérable.

Étapes du titrage en retour de l'espèce A :

- Introduction d'un **excès connu de réactif B** qui réagit totalement avec l'espèce A : obtention de l'état d'avancement maximal, consommation totale de l'espèce A.
- **Titrage direct de l'excès de réactif B** introduit par réaction totale et rapide avec un réactif C.

Étapes du titrage indirect de l'espèce A :

- Introduction d'un excès de réactif B qui réagit totalement avec l'espèce A pour **former l'espèce C** : obtention de l'état d'avancement maximal, consommation totale de l'espèce A.
- **Titrage direct du produit C** par réaction totale et rapide avec un réactif D.

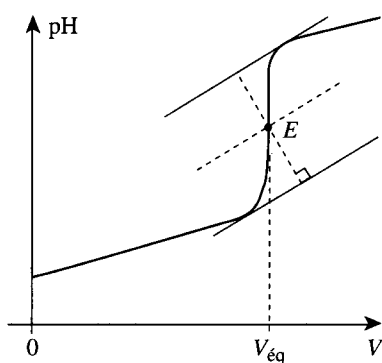
c) Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage

♦ Un indicateur coloré (IC) de pH est un **couple acido-basique** telle que l'acide et la base sont de couleurs différentes. On associe donc à chaque IC de pH un pK_A .

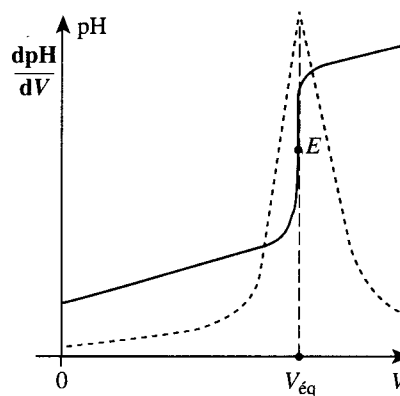
Pour un titrage colorimétrique, on choisit un **IC tel que sa zone de virage $[pK_A - 1, pK_A + 1]$ soit incluse dans le saut de pH** i.e. que son pK_A soit franchi lors du saut de pH.

♦ Titrage pHmétrique : Lors du titrage, on trace la courbe $pH = f(V)$.

Détermination de l'équivalence :



Méthode des tangentes



Méthode de la dérivée

d) Titrages successifs ou simultanés

On dose une solution qui contient un polyacide ou un mélange d'acides (ou bien une polybase ou un mélange de bases).

Dans le cas où les différentes espèces sont dosées successivement, chaque saut de pH correspond au titrage d'une espèce ; dans le cas où les espèces sont dosées simultanément, un saut de pH correspond au titrage de plusieurs espèces.

Le titrage de deux acidités (ou basicités) est séparé à condition que la différence entre les pK_A des acides (bases) titré(e)s soit supérieure à 4.

C. Rappels sur les méthodes de cinétique chimique

Soit la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ qui suit une loi de vitesse de la forme :

$$v(t) = k \cdot [A]^{p_1} \cdot [B]^{p_2}$$

avec k la constante de vitesse, p_1 et p_2 les ordres partiels que l'on cherche à déterminer.

A priori, la détermination simultanée des 3 paramètres (k , p_1 , p_2) est complexe.

On choisit donc des conditions expérimentales particulières : **dégénérescence de l'ordre** (un des réactifs est introduit en grand excès) ou **conditions initiales stœchiométriques** pour se ramener à une loi de vitesse : $v(t) = k' \cdot [A]^{p'}$ puis on utilise les **méthodes** ci-dessous pour achever l'exploitation.

a) Cinétique formelle

Loi de vitesse connue Détermination de $[A](t)$	On considère l'équation de réaction suivante : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ ① Donner les deux expressions de la vitesse de réaction : - lien avec la vitesse de disparition du réactif : $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt}$ - loi de vitesse : $v(t) = k' \cdot [A]^{p'}$ ② Egaler ces 2 expressions $\Rightarrow$ équation différentielle du 1^{er} ordre en $[A](t)$; ③ Résoudre cette équation.
---	--

Intégration d'une loi de vitesse d'ordre :

$$p' = 0 : [A](t) = [A]_0 - \alpha k' t$$

$$p' = 1 : [A](t) = [A]_0 \cdot e^{-\alpha k' t} \Rightarrow \ln([A](t)) = \ln([A]_0) - \alpha k' t$$

$$p' = 2 : \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k' t$$

b) Détermination des paramètres d'une loi de vitesse

i) Méthode INTEGRALE

Avec l'étude expérimentale, on a le tableau de valeurs ($t, [A]$).

La méthode intégrale consiste à tester successivement les ordres « simples » 0, 1 ou 2 ou à répondre à la question « **montrer que vaut l'ordre partiel associé à l'espèce A vaut ... ?** ».

① Tracer la **courbe**

$[A]$ en fonction de t pour tester si **$p' = 0$**

$\ln([A])$ en fonction de t pour tester si **$p' = 1$**

$(1/[A])$ en fonction de t pour tester si **$p' = 2$**

② Comparer la courbe à une droite (et effectuer une régression linéaire)

a) Si les points expérimentaux ne sont **pas alignés**, l'hypothèse sur l'ordre est fausse.

b) Si les points expérimentaux sont **alignés**, l'hypothèse sur l'ordre est validée et on identifie :

pour **$p' = 0$** l'ordonnée à l'origine = $[A]_0$ et la **pente** = $-\alpha k'$ d'où $k' = -\text{pente}/\alpha$

pour **$p' = 1$** l'ordonnée à l'origine = $\ln([A]_0)$ et la **pente** = $-\alpha k'$ d'où $k' = -\text{pente}/\alpha$

pour **$p' = 2$** l'ordonnée à l'origine = $1/[A]_0$ et la **pente** = $\alpha k'$ d'où $k' = \text{pente}/\alpha$

ii) Méthode des TEMPS DE DEMI-REACTION (prolongement de la méthode intégrale)

Le temps de demi-réaction s'exprime différemment vis-à-vis de $[A]_0$ suivant l'ordre p' par rapport à A. On peut donc réaliser plusieurs expériences qui correspondent à des valeurs différentes de $[A]_0$, déterminer pour chacune d'elles $t_{1/2}$ et tester si :

- | | |
|--|------------------------------------|
| - $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$ | alors $p' = 0$; |
| - $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$ | alors $p' = 1$; |
| - $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$ | alors $p' = 2$. |

iii) Méthode DIFFERENTIELLE

La méthode différentielle est très utile lorsque l'on ne connaît pas l'ordre a priori i.e. pour répondre à la question « **que vaut l'ordre partiel associé à l'espèce A ?** ».

Mais pour mettre en œuvre cette méthode, il faut disposer d'un **outil de calcul de dérivée** !

Avec l'étude expérimentale, on a le tableau de valeurs $(t, [A])$. Par un logiciel de traitement de données, on peut donc déterminer $v(t)$ par :
$$v(t) = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

En outre, on a $v(t) = k' \cdot ([A](t))^{p'}$. Ainsi :

$$\ln(v) = \ln(k') + p' \cdot \ln([A])$$

① Tracer la **courbe $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$**

② **Comparer la courbe à une droite** (et effectuer une régression linéaire)

a) Si les points expérimentaux ne sont pas alignés, la vitesse de réaction ne s'écrit pas sous la forme envisagée.

b) Si les points expérimentaux sont alignés, on identifie :

la **pente = p'** et l'ordonnée à l'origine = **$b = \ln(k')$** d'où $k' = \exp(b)$

Cas « particulier » : Méthode des VITESSES INITIALES

Cette méthode permet de déterminer **l'ordre initial** d'une réaction.

On réalise une série d'expériences qui diffèrent seulement par la **valeur de la concentration initiale $[A]_0$** .

Dans chaque cas, on détermine la **vitesse initiale v_0** à partir de la courbe expérimentale $[A] = f(t)$: v_0 se déduit du calcul de la **pente de la tangente à l'origine**.

Si la réaction admet un ordre initial : $v_0 = k' \cdot [A]_0^{p'}$; on trace $\ln(v_0) = f(\ln([A]_0))$. On déduit k' de l'ordonnée à l'origine et p' de la pente obtenues par régression linéaire.

c) Influence de la température : détermination de l'énergie d'activation de la LOI D'ARRHENIUS

On considère la réaction : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ qui suit une loi de vitesse de la forme :

$$v(t) = k \cdot [A]^{p_1} \cdot [B]^{p_2}$$

Partant de systèmes ayant la **même composition initiale**, on effectue la même réaction chimique à des températures différentes (sur un intervalle de température restreint). Pour ces différentes expériences, on détermine la constante de vitesse k de la réaction aux différentes températures T via la méthode différentielle ou la méthode intégrale.

Détermination de E_A

① Tracer la **courbe $\ln(k)$ en fonction de $1/T$** * avec T en K !

② **Comparer la courbe à une droite** (et effectuer une régression linéaire)

a) Si les points expérimentaux ne sont pas alignés, la réaction ne suit pas la loi d'Arrhénius.

b) Si les points expérimentaux sont alignés, on identifie :

la **pente = $-\frac{E_A}{R}$** et d'ordonnée à l'origine = **$b = \ln(A)$**

d'où $E_A = -R \cdot \text{pente}$