

CAPES / Agrégation • Classes préparatoires

# 400 manipulations commentées de **CHIMIE** **DES SOLUTIONS**

volume 2

---

*de l'Expérience au Concept*

Jean-Pierre BAYLE



400 manipulations  
commentées de  
**CHIMIE des SOLUTIONS**

volume 2

*de l'expérience au concept*

Jean-Pierre BAYLE

Agrégé de l'Université

Maître de conférences à l'université Paris XI



## *Du même auteur aux éditions ellipses*

- **400 manipulations commentées de Chimie des solutions - volume 1, De l'expérience au concept - Capes/Agrégation/Classes prépas,** 352 pages, 2011
- **100 dosages commentés de Chimie organique, De l'expérience au concept - Capes/Agrégation/Classes prépas,** 272 pages, 2008
- **400 manipulations commentées de Chimie organique - volume 2, De l'expérience au concept - Capes/Agrégation/Classes prépas,** 648 pages, 2008
- **400 manipulations commentées de Chimie organique - volume 1, De l'expérience au concept - Capes/Agrégation/Classes prépas,** 656 pages, 2006
- **Exercices corrigés de Chimie organique - De l'application au concept - Licence/Classes prépas,** 416 pages, 2002
- **Chimie organique - Cours et exercices corrigés, Du concept à l'application - Licence/Classes prépas,** Jean-Pierre Bayle, Jean-Marie Péchiné, 144 pages, 1995

## *Remerciements*

Mes remerciements les plus vifs vont aux deux personnes  
qui ont lu et relu le manuscrit :  
Cécile CANLET et Karine LEBLANC

ISBN 9782340-002081  
©Ellipses Édition Marketing S.A., 2014  
32, rue Bague 75740 Paris cedex 15



Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

# Introduction

Dans les quatre premiers volumes de la série "*de l'expérience au concept*" : 160 thèmes ont été abordés détaillant des synthèses organiques reproductibles, des dosages simples de chimie organique et de chimie des solutions. Ce cinquième volume dédié à la notion de pH contient un chapitre introductif complet suivi de 9 thèmes détaillant les notions fondamentales et appliquées de la mesure de l'acidité et de son utilisation à des fins analytiques.

## ***Quel est le public de ce livre?***

Ce livre s'adresse aux étudiants de classes préparatoires, de licence et master de chimie, et surtout aux étudiants préparant les concours de recrutement : **CAPES** de Sciences Physiques et **Agrégation** de Chimie.

## ***Quel est le contenu de ce livre?***

Ce livre regroupe dans un espace limité un grand nombre de manipulations inédites, simples, reproductibles et faisables dans le temps limité d'une séance de TP. Ces manipulations illustrent le concept du pH, sa mesure, sa dépendance et ses applications. Elles sont adaptées de la littérature spécialisée récente non accessible à la plupart des élèves ou étudiants, les textes sont détaillés et les solutions largement commentées.

Les manipulations présentées sont classées par thème. De nombreuses questions en relation directe avec la manipulation permettent d'analyser pas à pas les résultats expérimentaux présentés (ou ceux équivalents obtenus par l'étudiant). D'autres questions connexes permettent d'aller plus loin dans la compréhension de la propriété physico-chimique abordée. Des indices de difficulté (\*) et d'intérêt pédagogique (©) permettent à l'étudiant de choisir la manipulation à effectuer.

## ***Quel est le but de ce livre?***

L'illustration des concepts de base de la réalité chimique enseignés jusqu'à un niveau avancé n'a pas besoin de sophistication technologique. Les manipulations présentées dans ce volume utilisent donc le matériel de base présent dans la plupart des services d'enseignement et lycées : le pH-mètre, le mV-mètre, le conductimètre et le spectrophotomètre.

Ces instruments bien que simples et limités permettent cependant de mesurer précisément l'évolution d'une propriété du milieu chimique sous investigation. L'évolution de la mesurable doit donc être comprise et analysée tout au long de l'expérimentation. L'expérimentation doit permettre à l'élève ou à l'étudiant d'apprendre à se poser et à répondre à des questions.

**S'interroger.** Toute manipulation doit commencer par une question. Que vais-je montrer expérimentalement? Cette interrogation doit rester humble, car il est impossible de déduire un concept complexe à partir d'une expérimentation réalisée sur un coin de pailleasse. D'autant qu'en chimie, il est rare que les ions ou molécules réagissent aussi simplement que ne l'indique l'écriture de l'équation chimique. Pour répondre à son interrogation, il faut évidemment que l'étudiant mène à son terme la manipulation.

**Manipuler.** Trouver dans la littérature un protocole fiable et détaillé n'est pas si aisé. Bien sûr, l'aptitude manipulateur est un pré requis indispensable pour obtenir des résultats cohérents et celle-ci ne s'invente pas, mais résulte d'une pratique assidue. En effet, trop d'étudiants manquent d'automatismes et ne maîtrisent pas les pratiques fondamentales du laboratoire. Ils sont alors incapables de faire fonctionner en même temps la tête et les bras.

**Analyser.** La compréhension de l'utilité de chacune des étapes du protocole donne de précieux renseignements sur les entités chimiques mises en réaction. Trop d'étudiants suivent le protocole sans s'interroger sur les conséquences chimiques des opérations qu'ils réalisent. L'étude critique du protocole est donc indispensable avant toute manipulation.

**Observer.** L'observation des phénomènes est la première des qualités indispensables à tout expérimentateur. Ainsi, le changement de couleur, l'apparition ou disparition d'un précipité indiquent des changements macroscopiques du système qui doivent être appréhendés à leur juste valeur et permettre à l'étudiant d'écrire des réactions chimiques en rapport.

**Corréler.** Il est fondamental que les étudiants s'entraînent à corréler les faits expérimentaux aux connaissances théoriques apprises en cours. Cette corrélation est longuement détaillée dans les solutions développées. Il est toujours intellectuellement satisfaisant pour un étudiant de choisir une manipulation en rapport avec son interrogation, de la réussir et de pouvoir convaincre un auditoire de la pertinence de ses résultats et de ses explications.

**Critiquer.** L'apprentissage de la chimie doit s'appuyer sur l'expérience, sinon cela mène au dogmatisme et conduit souvent les étudiants à douter de ce qu'ils mesurent quand le résultat est en contradiction avec ce qui a été appris en cours. Un exemple frappant réside dans la valeur du pH à la demi-équivalence : l'expérience montre que la valeur expérimentale relevée est souvent assez loin de  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , en tout cas en-dehors de l'incertitude expérimentale. L'étudiant que l'on interroge sur ces différences est déstabilisé et commence par accuser l'appareillage, les solutions, avant de pouvoir comprendre qu'il est piégé par ses propres connaissances basées sur des modèles simplifiés. L'enseignement s'il ne s'appuie pas sur l'expérience a trop tendance à faire croire (par omission) que la réalité doit suivre le modèle... Alors que tout expérimentateur apprend qu'une fois les causes d'incertitudes éliminées, la réalité expérimentale indique souvent que les modèles enseignés sont simplistes ou imparfaits. Cette interrogation sur la validité des modèles est fondamentale en science, puisque c'est grâce à elle que les concepts peuvent évoluer.

Pour conclure, insistons sur le fait qu'il est impossible de comprendre une science expérimentale en se contentant de connaissances glanées au tableau, dans un livre ou sur internet, il est indispensable de se confronter au réel de la paillasse, d'obtenir des résultats fiables, de s'interroger et si possible de donner une conclusion en accord avec le niveau de l'expérimentation.

La compréhension ne peut venir que de la corrélation entre expérimentation et interrogation.

# Sommaire

## XVI - Questions-réponses autour du concept du pH

<b>XVI-1. Le coefficient d'activité et la "constante" de réaction</b>	<b>3</b>
XVI-1-1. La constante d'équilibre ne dépend-t-elle que des concentrations?	3
XVI-1-2. Pourquoi introduire un coefficient d'activité?	3
XVI-1-3. Dans quels systèmes d'unités définir les concentrations?	4
XVI-1-4. L'activité de l'eau est-elle constante?	4
XVI-1-5. Combien de molécules d'eau dans l'écriture de la réaction acide-base?	5
XVI-1-6. Comment quantifier la quantité d'ions en solution?	6
XVI-1-7. Quelles sont les caractéristiques expérimentales du coefficient d'activité?	6
XVI-1-8. Comment modéliser le coefficient d'activité?	7
XVI-1-9. Quel est le coefficient d'activité des espèces neutres?	10
XVI-1-10. Peut-on mesurer les coefficients d'activité individuels?	11
XVI-1-11. Quelle "constante" utiliser dans les calculs?	12
XVI-1-12. Quelle est l'utilité d'un sel de fond?	13
XVI-1-13. Quelle est l'influence de la force ionique sur le pH opérationnel?	13
XVI-1-14. Quelle est l'influence de la force ionique sur la solubilité?	14
XVI-1-15. Quel est l'effet de la force ionique sur le potentiel redox $M^{n+}/M$ ?	14
XVI-1-16. Quel est l'effet de la force ionique sur les équilibres de complexation?	15
XVI-1-17. Quel est l'effet de la force ionique sur l'absorbance?	15
<b>XVI-2. L'électrode de verre combinée et la mesure du pH</b>	<b>16</b>
XVI-2-1. Quelle est la signification exacte de l'acronyme "pH"?	16
XVI-2-2. Comment mesurer le pH de la manière la plus exacte?	16
XVI-2-3. Comment une membrane de verre peut être sensible aux ions hydronium?	17
XVI-2-4. Comment est fermé le circuit électrique comprenant les électrodes?	19
XVI-2-5. Quelle est l'origine du potentiel de jonction?	19
XVI-2-6. Quelles sont les électrodes de référence utilisées?	20
XVI-2-7. Qu'est-ce qu'une électrode de verre combinée?	21
XVI-2-8. Quelles sont les limites acceptables pour le potentiel d'asymétrie et la pente?	24
XVI-2-9. La mesure du pH est-elle stable?	24
XVI-2-10. Quelle doit être la résistance du pH-mètre?	25
XVI-2-11. Quelle est la fonction du diaphragme sur une électrode combinée?	25
XVI-2-12. Qu'entend-on par le temps de réponse d'une électrode?	25
XVI-2-13. La température a-t-elle un effet sur la mesure du pH?	25
XVI-2-14. Doit-on agiter lors de la mesure de pH?	27
XVI-2-15. Quelle est la force ionique d'une solution tampon?	27
XVI-2-16. Quelle est la référence primaire de la mesure du pH?	27
XVI-2-17. Quelles sont les solutions tampon à utiliser en <b>TP</b> pour l'étalonnage?	28
XVI-2-18. Que contiennent les solutions tampon utilisées en <b>TP</b> ?	28
XVI-2-19. Quelle est l'utilité de l'orifice au sommet de l'électrode combinée?	30
XVI-2-20. Pourquoi certaines électrodes n'ont pas d'orifice au sommet de l'électrode?	31
XVI-2-21. Quelle doit être la position de l'électrode dans le bécher de réaction?	31
XVI-2-22. Peut-on mesurer le pH de l'eau distillée?	31
XVI-2-23. Quelle est la durée de vie d'une électrode de pH?	31
XVI-2-24. Comment évaluer l'état de l'électrode combinée?	32
XVI-2-25. Quelles sont les causes d'une mesure incorrecte de pH?	32
XVI-2-26. Comment nettoyer une électrode combinée souillée?	33
XVI-2-27. Comment utiliser une électrode combinée?	33
XVI-2-28. Quelles sont les causes d'erreur de la mesure du pH?	34
XVI-2-29. Quelle précision maximale peut-on attendre sur la mesure du pH?	34

<b>XVI-3. Les étalons primaires et secondaires</b>	<b>35</b>
XVI-3-1. Quelle est la différence entre titrage et dosage?	35
XVI-3-2. Quels sont les différents types de titrage acido-basique?	35
XVI-3-3. Qu'est-ce qu'un étalon primaire?	35
XVI-3-4. Est-il nécessaire de sécher à l'étuve les étalons primaires commerciaux?	37
XVI-3-5. Qu'est-ce qu'un étalon secondaire?	37
XVI-3-6. Qu'est-ce qu'une solution concentrée?	37
XVI-3-7. Pourquoi la soude et la potasse solides ne sont-ils pas des étalons primaires?	38
XVI-3-8. Comment manipuler et diluer les solutions concentrées d'acide?	39
XVI-3-9. Comment préparer un litre d' <b>HCl</b> 0,100 M?	40
XVI-3-10. Les solutions d'étalon secondaire sont-elles stables dans le temps?	41
<b>XVI-4. Le <math>pK_a</math> : influence de la structure, de la température et du solvant</b>	<b>43</b>
XVI-4-1. Quelles sont les valeurs des $pK_a$ des couples de l'eau?	43
XVI-4-2. Qu'appelle-t-on nivellement des acides et bases par le solvant?	44
XVI-4-3. Peut-on calculer les $pK_a$ des acides et des bases nivelés dans l'eau?	44
XVI-4-4. Comment évolue le $pK_a$ dans le tableau périodique?	47
XVI-4-5. Quels facteurs structuraux influent sur le $pK_a$ ?	48
XVI-4-6. Est-il simple d'assigner à chaque fonction acide son $pK_a$ ?	52
XVI-4-7. Le $pK_a$ dépend-t-il de la température?	54
XVI-4-8. Quelles sont les techniques expérimentales pour déterminer un $pK_a$ ?	55
XVI-4-9. Comment définir et mesurer le pH dans un solvant autre que l'eau?	57
XVI-4-10. Tous les solvants ont-ils des propriétés acide-base analogues à l'eau?	58
XVI-4-11. Tous les solvants sont-ils amphiprotiques?	59
XVI-4-12. Quelles sont les interactions possibles entre un acide neutre et le solvant?	60
XVI-4-13. Peut-on faire correspondre les échelles d'acidité?	63
XVI-4-14. Quels facteurs influent sur les $pK_a$ mesurés dans différents solvants?	65
XVI-4-15. Quelle est l'influence de $\epsilon_r$ sur le $pK_a$ dans les solvants amphiprotiques?	65
XVI-4-16. Comment corréler les $pK_a$ dans deux solvants amphiprotiques?	67
XVI-4-17. Que se passe-t-il dans les solvants aprotiques?	71
<b>XVI-5. Les fonctions d'acidité de Hammett</b>	<b>73</b>
XVI-5-1. Quelle est la définition de la fonction d'acidité de <b>Hammett</b> ?	73
XVI-5-2. Comment sont mesurés les rapports des concentrations?	74
XVI-5-3. Comment sont déterminées les constantes d'acidité?	75
XVI-5-4. Comment calculer les valeurs de $H_0$ ?	75
XVI-5-5. Existe-t-il d'autres fonctions d'acidité?	77
XVI-5-6. Est-il possible de mesurer des $pK_a$ de bases organiques très faibles?	77
XVI-5-7. Peut-on utiliser d'autres méthodes que la spectrophotométrie?	78
<b>XVI-6. Les indicateurs colorés acido-basiques</b>	<b>79</b>
XVI-6-1. Quelles sont les propriétés et utilisations d'un indicateur acido-basique?	79
XVI-6-2. Quelle est l'origine de la couleur dans les molécules organiques?	79
XVI-6-3. Qu'appelle-t-on zone de virage ou teinte sensible?	83
XVI-6-4. La zone de virage dépend-t-elle de la concentration en indicateur?	83
XVI-6-5. Comment choisir l'indicateur pour un dosage colorimétrique?	84
XVI-6-6. Combien de familles d'indicateurs acido-basiques?	84
XVI-6-7. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs azoïques?	84
XVI-6-8. Comment sont synthétisés les indicateurs azoïques?	88
XVI-6-9. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs sulfonephthaléiques?	89
XVI-6-10. Pourquoi le $pK_a$ n'est-il pas au milieu de la teinte sensible?	90
XVI-6-11. Comment sont synthétisés les indicateurs sulfonephthaléiques?	91
XVI-6-12. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs phthaléiques?	92
XVI-6-13. Comment sont synthétisés les indicateurs phthaléiques?	93
XVI-6-14. Pourquoi les phtaléines se décolorent-elles en milieu fortement basique?	94
XVI-6-15. Pourquoi les phtaléines se colorent-elles en milieu fortement acide?	94
XVI-6-16. La coloration des dérivés azotés du triphénylméthane est-elle stable?	95
XVI-6-17. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs anthocyaniques?	96
XVI-6-18. Quelle est l'origine de la couleur dans les indicateurs xanthéniques?	97

XVI-6-19. Quel est l'ordre de grandeur du $\epsilon$ d'un indicateur?	100
<b>XVI-7. Le pH des solutions aqueuses et la <i>CEP</i></b>	<b>102</b>
XVI-7-1. Quelle est l'expression de la fraction molaire d'une espèce acido-basique?	102
XVI-7-2. Quelle est l'utilité des diagrammes bilogarithmiques?	102
XVI-7-3. Tous les points du diagramme bilog sont-ils accessibles expérimentalement?	104
XVI-7-4. Quel est le critère pour qu'une espèce prédomine devant une autre?	104
XVI-7-5. Existe-t-il une expression analytique pour le pH d'une solution d'acide faible?	105
XVI-7-6. Quelles approximations pour calculer le pH d'une solution d'acide faible?	106
XVI-7-7. Qu'appelle-t-on équation de conservation des échanges protoniques?	107
XVI-7-8. Peut-on déterminer graphiquement le pH d'un acide faible?	109
XVI-7-9. La seconde acidité influe-t-elle sur le pH d'une solution d'un diacide?	113
XVI-7-10. Peut-on déterminer graphiquement le pH d'une solution d'acide citrique ou de l'un de ses sels?	114
XVI-7-11. Peut-on déterminer graphiquement le pH d'un mélange <b>A/B</b> conjuguée?	115
XVI-7-12. Que se passe-t-il lorsque l'acide et la base ne sont pas conjugués?	116
XVI-7-13. Peut-on déterminer graphiquement le pH d'un mélange complexe?	117
<b>XVI-8. Le pH des solutions d'acide et le concept de contribution protonique</b>	<b>119</b>
XVI-8-1. Qu'appelle-t-on contribution protonique d'un équilibre acido-basique?	119
XVI-8-2. La contribution protonique dépend-t-elle de la force ionique?	119
XVI-8-3. Les contributions protoniques d'un diacide sont-elles indépendantes?	120
XVI-8-4. Peut-on calculer les contributions protoniques pour un triacide?	122
XVI-8-5. Peut-on évaluer les contributions protoniques pour un polyacide?	123
<b>XVI-9. Le calcul et l'interprétation des courbes de titrage</b>	<b>125</b>
XVI-9-1. Le volume équivalent correspond-t-il au point d'inflexion de la courbe?	125
XVI-9-2. Peut-on calculer la courbe du titrage d'un acide fort par une base forte?	126
XVI-9-3. Peut-on calculer la courbe du titrage d'un acide faible par une base forte?	132
XVI-9-4. Peut-on calculer la courbe du titrage d'un polyacide par une base forte?	135
XVI-9-5. Peut-on différencier la courbe d'un polyacide de celle d'un monoacide?	137
XVI-9-6. Peut-on calculer la courbe du titrage d'un mélange d'acides par une base forte?	138
XVI-9-7. Quelle est l'influence de l'ajout d' <b>HCl</b> sur la courbe d'un acide aminé?	138
XVI-9-8. Comment est modifiée la courbe de titrage si la soude est carbonatée?	139
XVI-9-9. Peut-on titrer l'acide citrique par les ions phosphate?	140
XVI-9-10. Peut-on utiliser les diagrammes bilogarithmiques dans les titrages?	141
XVI-9-11. Quelles précautions prendre pour repérer la fin du titrage?	147
XVI-9-12. Quels sont les facteurs qui influent sur l'erreur relative de titrage?	148
XVI-9-13. Qu'appelle-t-on index de qualité du titrage?	150
XVI-9-14. Peut-on corrélérer index de qualité du titrage et diagramme bilog?	152
XVI-9-15. Comment varient les concentrations avec l'avancement du titrage?	153
<b>XVI-10. Le fit des courbes de titrage et la dérivation numérique</b>	<b>157</b>
XVI-10-1. Existe-t-il une fonction permettant de modéliser une courbe de titrage?	157
XVI-10-2. Quel est l'effet du bruit sur la dérivation numérique?	160
XVI-10-3. Quel est l'effet de la moyenne mobile sur la dérivée seconde?	162
XVI-10-4. Est-ce que fitter la courbe permet d'éliminer le bruit sur les dérivées?	163
XVI-10-5. La fonction arctangente permet-elle de déterminer l'équivalence?	163
XVI-10-6. Quelle fonction décrit le mieux l'évolution du pH autour de $v_e$ ?	165
XVI-10-7. La fonction $\text{argsh}(x)$ fitte-t-elle la courbe de titrage <b>Af/BF</b> ?	167
XVI-10-8. La fonction $\text{argsh}(x)$ décrit-elle la courbe de titrage <b>Af/BF</b> ?	170
XVI-10-9. Quelle fonction utiliser pour fitter la courbe de titrage des polyacides?	172
<b>XVI-11. La cellule de conductimétrie et le conductimètre</b>	<b>174</b>
XVI-11-1. Quelle est la définition de la conductivité?	174
XVI-11-2. La mesure de la conductivité se fait-elle en courant continu ou alternatif?	174
XVI-11-3. Dans quel domaine varie la conductivité?	174
XVI-11-4. Quel type de cellule utilise-t-on?	175
XVI-11-5. Pourquoi recouvrir les plaques d'une cellule à 2 pôles de noir de platine?	176
XVI-11-6. Comment déterminer la constante d'une cellule?	176



XVI-11-7. Quelle doit être la valeur de la constante de cellule?	177
XVI-11-8. Quels sont les paramètres physiques qui influent sur la mesure?	177
XVI-11-9. La conductivité dépend-t-elle de la concentration?	178
XVI-11-10. Comment mesure-t-on les $\lambda$ °?	182
XVI-11-11. La loi de <b>Kohlrausch</b> a-t-elle un fondement mathématique?	183
XVI-11-12. La température a-t-elle un effet sur la mesure de la conductivité?	184
XVI-11-13. Doit-on agiter lors de la mesure de conductivité?	184
XVI-11-14. Pourquoi utiliser la conductivité corrigée?	184
XVI-11-15. Comment nettoyer la cellule de conductimétrie?	185
XVI-11-16. Comment stocker la cellule de conductimétrie?	185
XVI-11-17. Quelle est la durée de vie d'une cellule de conductimétrie?	185
XVI-11-18. Quelles sont les causes d'une mesure de conductivité incorrecte?	185
XVI-11-19. Quelles sont les applications de la conductimétrie?	185

## XVII- Les manipulations

### **Thème 160. La mesure du pH et la force ionique.** 191

I) Réponse de l'électrode de verre.	192
II) Influence de la force ionique sur le pH.	193
III) Mise en évidence colorimétrique de la force ionique.	194
IV) Effet de la force ionique sur la constante d'acidité apparente.	195
V) Validité de l'équation simplifiée $\text{pH} = \text{pc}$ pour un acide fort.	196
VI) Influence de <b>I</b> sur le pH des solutions d'acide faible.	197
VII) Effet de la charge des ions sur le pH d'un tampon équimolaire.	198
VIII) Effet de <b>I</b> sur le pH d'une solution de base polychargée.	199
IX) Réponse de l'électrode à quinhydrone.	201
X) Réponse de l'électrode de graphite.	204
XI) Mesure du pH par spectrophotométrie.	206
XII) Mesure spectro du pH à l'aide d'un mélange d'indicateurs.	208

### **Thème 161. La fonction de Gran et autres linéarisations des courbes pH-métriques.** 234

I) Linéarisation de la courbe de titrage : <b>AF</b> /soude.	235
II) Linéarisation de la courbe de titrage : <b>AF</b> /soude.	237
III) Linéarisation de la courbe de titrage d'un mélange <b>AF+AF</b> .	239
IV) Linéarisation de la courbe de titrage d'un polyacide par la soude.	239
V) Linéarisation du dosage : acide fort par la soude carbonatée.	242
VI) Etalonnage en concentration de l'électrode de verre.	243

### **Thème 162. Les solutions tampon.** 266

I) Mise en évidence colorimétrique de l'effet tampon.	269
II) pH des solutions tampon équimolaires.	269
III) Préparation des solutions tampon 7 et 4.	273
IV) Pouvoir tampon à la neutralisation et pH.	275
V) Pouvoir tampon à la neutralisation et courbe de dosage.	276
VI) Evolution du pouvoir tampon à la dilution avec <b>c</b> .	277
VII) Effet de sel sur le pH des solutions tampon.	278
VIII) Dosage des solutions tampon commerciales 7 et 4.	279
IX) Additivité du pouvoir tampon.	280
X) Tampon universel.	281
XI) Utilisation d'une solution tampon dans un dosage à pH stat.	283
XII) Pouvoir tampon en milieu biphasique.	284
XIII) Pouvoir tampon d'un comprimé de <b>Vitascorbol</b> .	286

### **Thème 163. Les courbes de dosage $v = f(\text{pH})$ .** 316

I) Mise en évidence de l'influence de <b>I</b> sur la qualité du fit.	318
II) Dosage d'un acide faible par la soude : l'acide acétique.	318
III) Quelles valeurs limites de $\text{pK}_a$ peut-on extraire du fit?	321

IV) Dosage des ampholytes de type <b>AH</b> .	323
V) Dosage de diacides.	324
VI) Dosage d'un triacide : l'acide citrique.	326
VII) Détermination du nombre d'acidités par fit.	328
VIII) Allure du premier palier et nombre de <b>H</b> échangés.	329
IX) Dosages acide et basique des ampholytes.	330
X) Dosage des mélanges d'acides : les acides aminés.	332
XI) Etalonnage des solutions d'acide et de base.	334

### **Thème 164. Le nombre d'entités liées et les courbes de Bjerrum.** 374

I) Valeur du $pK_a$ de <b>AcOH</b> par la méthode de <b>Bjerrum</b> .	376
II) Corrélation entre $n_{m/2}$ et $pH_a$ pour un diacide.	378
III) Courbe de <b>Bjerrum</b> pour un triacide.	380
IV) Courbe de <b>Bjerrum</b> des ligands amino-acides.	381
V) Influence de la précipitation sur la courbe de <b>Bjerrum</b> .	382
VI) Détermination des constantes de formation avec <b>HIDA</b> .	385
VII) Limites de la mesure pH des constantes de formation.	386
VIII) Complexation de métaux divalents par l'ion glycinate.	389
IX) Complexation entre les ions <b>Ag<sup>+</sup></b> et le <b>tris</b> .	390
X) Méthode d' <b>Irving-Rossotti</b> .	391
XI) Mise en évidence de complexes ternaires.	393

### **Thème 165. Les dosages acido-basiques à pH stationnaire.** 430

I) Dosage d'un acide fort à pH stationnaire.	432
II) Dosage d'un acide faible à pH stationnaire.	434
III) Dosage d'une base faible à pH stationnaire.	435
IV) Dosage d'un mélange d'acide fort et faible.	437
V) Dosage d'un diacide à pH stationnaire.	438
VI) Dosage à pH stationnaire des ions <b>ClO<sup>-</sup></b> par les ions <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> .	439
VII) Dosage à pH stationnaire des ions <b>ClO<sup>-</sup></b> par les ions <b>Br<sup>-</sup></b> .	440
VIII) Dosage à pH stationnaire des ions <b>ClO<sup>-</sup></b> par les ions <b>I<sup>-</sup></b> .	442
IX) Dosage à pH stationnaire de la vitamine <b>C</b> .	443
X) Notion d'isohydricité.	444
XI) Point isohydrique.	446

### **Thème 166. Synthèse et propriétés chimiques des phtaléines.** 473

I) Synthèse des phtaléines : la phénolphtaléine.	474
II) Bromation de la phénolphtaléine.	476
III) Estérification de la phénolphtaléine.	478
IV) Nitration de la phénolphtaléine.	481
V) Dosage potentiométrique des phtaléines par <b>I-Cl</b> .	482
VI) Dosage pH-métrique des phtaléines et des sulfonephtaléines.	483
VII) Mise en évidence spectrophotométrique du caractère diacide de la phénolphtaléine.	485
VIII) Constante de tautomérisation lactone/quinone ( <b>K<sub>T</sub></b> ) des phtaléines.	486
IX) La constante <b>K<sub>T</sub></b> dépend-t-elle de la substitution?	488
X) La constante <b>K<sub>T</sub></b> dépend-t-elle du solvant?	489
XI) Caractère électrophile de la phénolphtaléine.	490
XII) Caractère basique des phénolphtaléines.	494
XIII) Extraction dans <b>CHCl<sub>3</sub></b> des phtaléines.	495
XIV) Etude <b>RMN</b> de l'équilibre acide-base de la phénolphtaléine.	498

### **Thème 167. Synthèse et propriétés chimiques des sulfonephtaléines.** 538

I) Synthèse des sulfonephtaléines : le rouge de phénol.	540
II) Détermination des $pK_2$ par fit des courbes $A = f(pH)$ .	541
III) Détermination du $pK_{app}$ d'un indicateur à <b>c</b> variable.	543
IV) Détermination du $pK_{app}$ d'un indicateur sans mesure des absorbances limites.	545
V) Estimation du $pK_1$ du <b>VBC</b> et du <b>BBT</b> .	547

VI) Mesure du $pK_{2c}$ du <b>VBC</b> sans pH-mètre.	548
VII) Peut-on mesurer le pH de l'eau distillée sans pH-mètre?	550
VIII) Diagramme de distribution du <b>BBT</b> par déconvolution.	552
IX) Existence de la sultone en milieu organique.	554
X) Réaction entre une amine et le <b>VBC</b> en milieu organique.	555
XI) Mesure de la <b>cmc</b> et de la <b>cac</b> avec l'aide du <b>BBT</b> .	556
XII) Evolution du $pK_{app}$ avec la concentration de surfactant.	559
XIII) Formation de paire d'ions entre le <b>BBT</b> et le <b>CPC</b> .	560

### **Thème 168. Déplacement des équilibres acide-base (précipitation, complexation, extraction, micelle, association, température).** 596

I) Dosage biphasique des acides neutres peu solubles.	597
II) Dosage biphasique des bases neutres peu solubles.	599
III) Complexation de l'acide borique par le mannitol.	600
IV) Association du rouge neutre.	602
V) Influence de l'interaction micelle/ <b>RCOOH</b> sur le $pK_{app}$ .	605
VI) Dosage des carboxylates d'acides gras.	607
VII) Mesure des $pK_{app}$ dans des mélanges eau/ <b>EtOH</b> .	608
VIII) Dosage des polymères hydrosolubles acido-basiques.	610
IX) Adsorption et propriétés acide-base.	613
X) Détermination des microconstantes de la cystéine.	616
XI) Evolution du $pK_a$ avec la température.	619

## XVIII- Les tables

<b>XVIII-1. Les solutions tampon.</b>	<b>651</b>
a) Caractéristiques de quelques tampons standard.	651
b) Variation du pH des tampons primaires standard en fonction de la température.	652
c) Quelques tampons d'intérêt biologique.	653
d) Tampon universel.	654
e) Solutions tampon à valeurs décimales.	655
<b>XVIII-2. pH de référence pour quelques solvants aqueux.</b>	<b>656</b>
<b>XVIII-3. Les diamètres effectifs des ions hydratés.</b>	<b>657</b>
<b>XVIII-4. Les fonctions <math>v = f(pH)</math>.</b>	<b>658</b>
a) Définition des fractions molaires.	658
b) Fraction de dissociation d'un acide ou d'un sel.	658
c) Les fonctions $v = f(pH)$ .	659
<b>XVIII-5. Les principaux indicateurs colorés acido-basiques.</b>	<b>660</b>
<b>XVIII-6. Les valeurs de <math>pK_a</math> des couples acide-base.</b>	<b>663</b>
a) $pK_a$ de quelques acides inorganiques.	663
b) Acido-basicité des groupements fonctionnels.	664
c) $pK_a$ de quelques acides organiques.	665

## XIX- Les index

<b>XIX-1. Les mots-clefs.</b>	<b>671</b>
<b>XIX-2. Les réactifs et les substrats.</b>	<b>685</b>