

50376
1991
292

65346

N° d'ordre : 824

50376
1991
292

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES - ARTOIS

pour obtenir le grade de

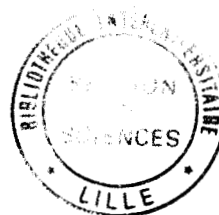
DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie

par

Abdelghani ABDELLAOUI

Maître ès Sciences



ACIDITE ET PROPRIETES COMPLEXANTES
DE LA DIPHENYLCARBAZONE EN MILIEU
AQUEUX ET EN MILIEU EAU - DIOXANE

Soutenue le 06 Décembre 1991 devant la Commission d'Examen

Messieurs	J. M. LEROY	:	Président
	P. DECOCK	:	Rapporteur
	H. KOZLOWSKY	:	Rapporteur
	J. DESBARRES	:	Rapporteur
	J. HENNION	:	Examineur
	J. NICOLE	:	Examineur
			Directeur de travail

*Ces travaux de recherche ont été effectués au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur **J. NICOLE***

Nous lui sommes très reconnaissants de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et d'avoir dirigé ce travail.

*Monsieur le Professeur **J. M. LEROY** nous a fait l'honneur de bien vouloir présider notre Jury et d'examiner notre travail.*

Nous lui présentons nos remerciements et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

*Nous sommes reconnaissant à Messieurs **H. KOZLOWSKI** et **DECOCK**, Professeurs à l'Université de Wrocław et de Lille I, d'avoir accepter de faire partie de notre Jury. Nous leurs présentons toute notre gratitude.*

*Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur **J. HENNION**, Maître de Conférence à l'Université de Lille I pour nous avoir fait bénéficier de ses judicieux conseils.*

*Monsieur **J. DESBARRES**, chargé de recherche, a bien voulu juger ce travail, je n'osai espérer un tel honneur et je l'en remercie.*

*Je ne peut que réitérer mes plus vifs remerciements à Monsieur **Y. VANDEWALLE** Maître de Conférence à l'Ecole Centrale de Lille pour l'expérience et les conseils dont il m'a fait bénéficier.*

*Je remercie également Messieurs **G. FORET** et **G. CAMBIEN** pour leurs aide appréciable et leurs encouragements.*

Enfin je ne saurais oublier l'ensemble du personnel technique de l'E.N.S.C.L..

A mes parents,

A Amina,

A mes frères et soeurs

En témoignage de toute mon affection

SOMMAIRE

SOMMAIRE

	Pages
<i>INTRODUCTION</i>	1
<i>TECHNIQUES OPERATOIRES</i>	4
 CHAPITRE I	
 ETUDE DES PROPRIETES ACIDOBASIQUES DE LA DIPHENYLCARBAZONE	
 <i>A - MILIEU AQUEUX</i>	
- A - 1 - <i>Etude Protométrique</i>	13
A - 1 - a - Introduction	13
A - 1 - b - Théorie	14
A - 1 - c - Hypothèses de travail	15
A - 1 - d - Calcul de la constante mixte d'ionisation de l'eau K_w^*	16
A - 1 - e - Calcul de la constante d'acidité	18
A - 1 - f - Résultats	20
- A - 2 - <i>Etude spectrophotométrique</i>	25
A - 2 - a - Théorie	25
A - 2 - b - Résultats	27
- A - 3 - <i>Etude Polarographique</i>	33
A - 3 - a - Théorie	33
A - 3 - b - Résultats	35
- A - 4 - <i>Conclusion</i>	41
 <i>- B - MILIEU EAU DIOXANE</i>	
- B - 1 - <i>Méthode Protométrique</i>	43
B - 1 - a - Théorie	43
B - 1 - b - Résultats	46
- B - 2 - <i>Méthode Spectrophotométrique</i>	49
B - 2 - a - Résultats	49
- B - 3 - <i>Conclusion</i>	49

CHAPITRE II

ETUDE DES SELS ALCALINS

I - Préparation des sels	53
I - 1 - Sels de sodium	53
I - 2 - Sels de potassium	54
II - Analyse thermogravimétrique	55
II - 1 - Diphénylcarbazone	55
II - 2 - Sels de sodium	56
II - 2 - a - (Na, DPCO) DPCO	56
II - 2 - b - (Na, DPCO) H ₂ O	57
II - 3 - Sels de potassium	57
II - 4 - Etude de diffractométrie X	66

CHAPITRE III

PROPRIETES COMPLEXANTES DE LA DIPHENYLCARBAZONE

- B - MILIEU AQUEUX - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

INTRODUCTION	75
I - METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE	76
- A - Méthode de Job	76
- B - Méthode de MOMOKI et SATO	77
a) Théorie	77
II - RESULTATS	80
a) Complexation de l'ion Ni ²⁺	80
b) Complexe de l'ion Cu ²⁺	85
c) Complexe de Zn ²⁺ , Cd ²⁺	89

- B - MILIEU EAU/DIOXANE - ETUDE PROTOMETRIQUE

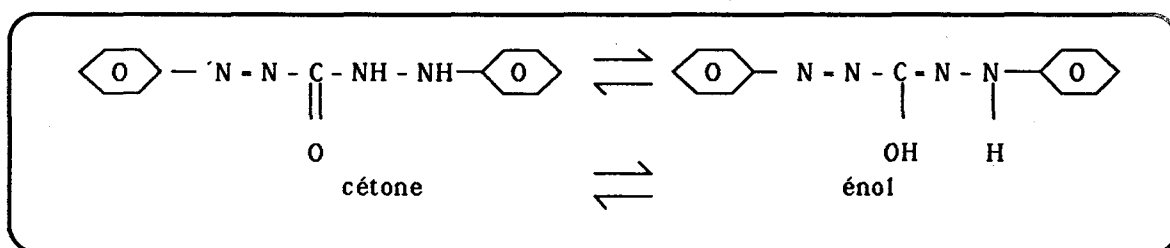
I - pH METRIE	97
B - 1 - a - Théorie	97
II - RESULTATS	101
IV - DISCUSSION - CONCLUSIONS	107
I - CONSTANCE D'ACIDITE	107
- A - Potentiométrie	107
- B - Spectrophotométrie	109
- C - Polarographie	109
II - COMPLEXATION	110
- A - Potentiométrie	110
- B - Spectrophotométrie	
III - SELS ALCALINS	112
ANNEXES	
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

La diphénylcarbazone est un corps asymétrique, étudiée pour la première fois par CAZENEUVE (1), (2), (3)

Depuis ces travaux, beaucoup d'études en milieu mixte eau-solvant organique montrent que la diphénylcarbazone forme des composés colorés avec les ions métalliques. Selon certains auteurs (4), la structure de la diphénylcarbazone suggère qu'il existe un équilibre de tautomerie.

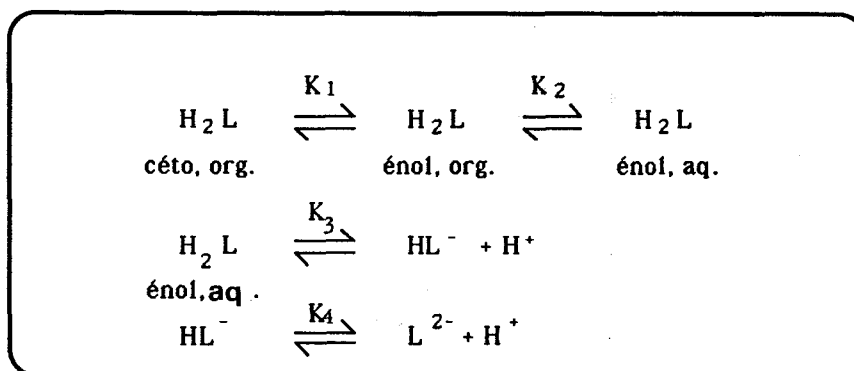
La diphénylcarbazone peut être présente dans la phase organique sous forme cétonique et énolique : ce qui explique la variation des longueurs d'onde des maxima d'absorption à différents pH.



La forme cétonique prédomine à des pH acides, alors que la forme énolique prédomine à des pH basiques.

Dans la phase aqueuse, il existe la forme énolique ; celle-ci est dissociée en proton H^+ et en anion HL^- dont le spectre d'absorption présente un maximum à $\lambda = 490 \text{ nm}$ [(avec diphénylcarbazone = H_2L)].

Une série de ces équilibres est présentée comme suit :



où les termes :

céto. org. : représente la forme cétonique dans la phase organique

énol. org. : représente la forme énolique dans la phase organique

énol. aq. : représente la forme énolique dans la phase aqueuse.

avec :

$$K_1 = \frac{[H_2L] \text{ Cét, org.}}{[H_2L] \text{ énoI, org.}}$$

$$K_2 = \frac{[H_2L] \text{ énoI, org.}}{[H_2L] \text{ énoI, aq.}}$$

$$K_3 = \frac{[H^+] [HL^-]}{[H_2L] \text{ énoI, aq.}}$$

$$K_4 = \frac{[H^+] [L^{2-}]}{[HL^-]}$$

Les équilibres de la diphénylcarbazonne en solution ont été étudiés par KRUMHOLZ et WATZEK, MINCZENOSKI et ZMIJEWSKA et par KEMULA, KUBLIK et NAJDEKER (5). (6). (7)

P. KRUMHOLTZ et E. KRUMHOLTZ (8) ont constaté que la diphénylcarbazonne a tendance à créer des liaisons intermoléculaires ; en effet, la diphénylcarbazonne forme une liaison intermoléculaire durable avec la diphénylcarbazine en donnant un composé équimolaire.

Du point de vue oxydo-réduction, la diphénylcarbazonne est un ampholyte.

Diphénylcarbazine $\rightleftharpoons$ Diphénylcarbazonne $\rightleftharpoons$ Diphényldiazocarbazone

Il existe de nombreuses études (9 - 23) sur la détermination des traces de métaux par la diphénylcarbazonne.

En nous en inspirant, nous avons étudié, les propriétés acido-basique et complexantes de la diphénylcarbazonne en solution aqueuse et en milieu eau-dioxane (50 % / 50 % en volume).

Ce mémoire comprend 4 parties :

I - Propriétés acidobasiques de la diphénylcarbazonne

A - Milieu aqueux

- 1 - Etude protométrique
- 2 - Etude spectrophotométrique
- 3 - Etude polarographique

B - Milieu eau-dioxane

- 1 - Etude protométrique
- 2 - Etude spectrophotométrique

II - Etude des sels alcalins

III - Propriétés complexantes de la diphénylcarbazonne

A - Milieu aqueux

- Etude spectrophotométrique

B - Milieu eau-dioxane

- Etude protométrique

IV - Discussions et Conclusions

TECHNIQUES
OPERATOIRES

Toutes les solutions utilisées pour la préparation des solutions d'acide, de sels métalliques, des tampons ou de force ionique donnée sont faites avec de l'eau distillée, déionisée sur colonnes de résines mixtes (anioniques + cationiques). Cette eau bouillie, pour éliminer le gaz carbonique, est refroidie à l'abri de l'air et manipulée sous courant d'azote décarbonaté sec.

Ces solutions sont conservées à l'abri de CO_2 .

Les mesures de pH s'effectuent avec un pH mètre Radiometer pHM 84 (précision 0,001).

L'étalonnage du pH mètre se fait à l'aide des tampons hydrogène-phthalate de potassium (pH : 4,008) et tétraborate de sodium (pH = 9,180) à la température de $25^\circ\text{C} \pm 0,01$.

Les mesures de conductance sont effectuées avec un conductimètre de précision WRB, le domaine de mesure s'étendant de 1 à $10^6 \Omega$ et la précision étant de 0,2 %.

Les mesures spectrophotométriques, dans le domaine U.V. et visible sont élaborées sur un spectrophotomètre double faisceau, PERKIN - ELMER Lambda 5, la précision étant de 0,001 en densité optique.

En polarographie, nous avons utilisé le montage à trois électrodes avec le polarographe Tacussel PRG 5 (hauteur de mercure 55 cm, temps de chute de goutte imposé de 2s et vitesse de défilement du potentiel de 4 m V s^{-1}).

En ce qui concerne l'étude des composés solides, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

- l'analyse thermogravimétrique sur une thermobalance ADAMEL avec une vitesse de chauffe de 250°C/heure, sous une atmosphère d'air.
- l'analyse thermique différentielle (vitesse de chauffe 250°C/heure).
- la spectrophotométrie infrarouge avec PERKIN-ELMER 683 dont la zone de balayage s'étend de 4000 à 200 cm⁻¹.

L'analyse par rayons X en tant que moyen d'identification des composés solides isolés, permet de réaliser les clichés de diffraction X à l'aide d'une chambre à focalisation de type GUINIER en utilisant un rayonnement issu d'une anticathode de cuivre, rendu monochromatique par diffraction sur un cristal de quartz ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

CHAPITRE I
ETUDES DES PROPRIETES ACIDOBASIQUES DE LA DIPHENYLCARBAZONE

Pour nos études, nous avons utilisé la diphénylcarbazone commerciale de pureté 99 %.

La **figure 1** montre les variations de conductance en milieu aqueux avec la présence d'une cassure au rapport base/acide égal à 1.

En milieu éthanol 96 %, il existe respectivement deux cassures, pour les rapports base/acide égaux à 1/2 et 1 (**figure 2**). Dans ce cas, nous constatons la formation de deux sels : un dimère monosodique $[(\text{diphénylcarbazone})_2 \text{Na}]$ et un sel monosodique $[(\text{diphénylcarbazone}) \text{Na}]$.

En ce qui concerne la pureté, certains auteurs (**24 - 27**) explicitent les moyens de purification. Avant de procéder à cette purification, nous avons d'abord effectué une analyse centésimale par le biais du C.N.R.S..

TABEAU 1

	C	H	N
Théorie	64,92	4,99	23,30
Expérience	64,98	5,27	23,05

Par la suite, nous avons effectué les spectres de masse de la diphénylcarbazone commerciale.

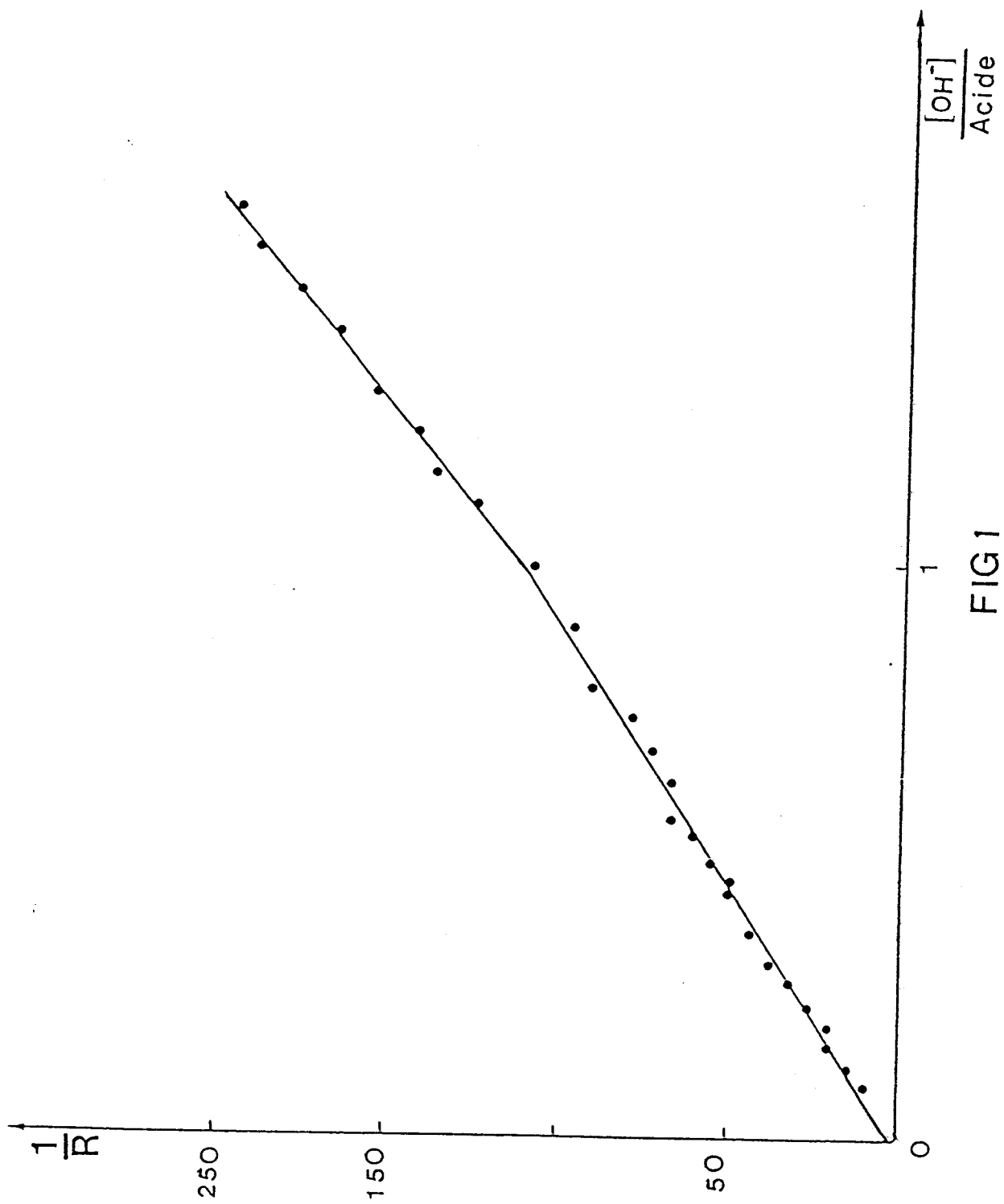
La **figure 3** présente deux spectres à 350°C, le premier étant dû à la participation de la diphénylcarbazone, le second représentant le courant ionique total.

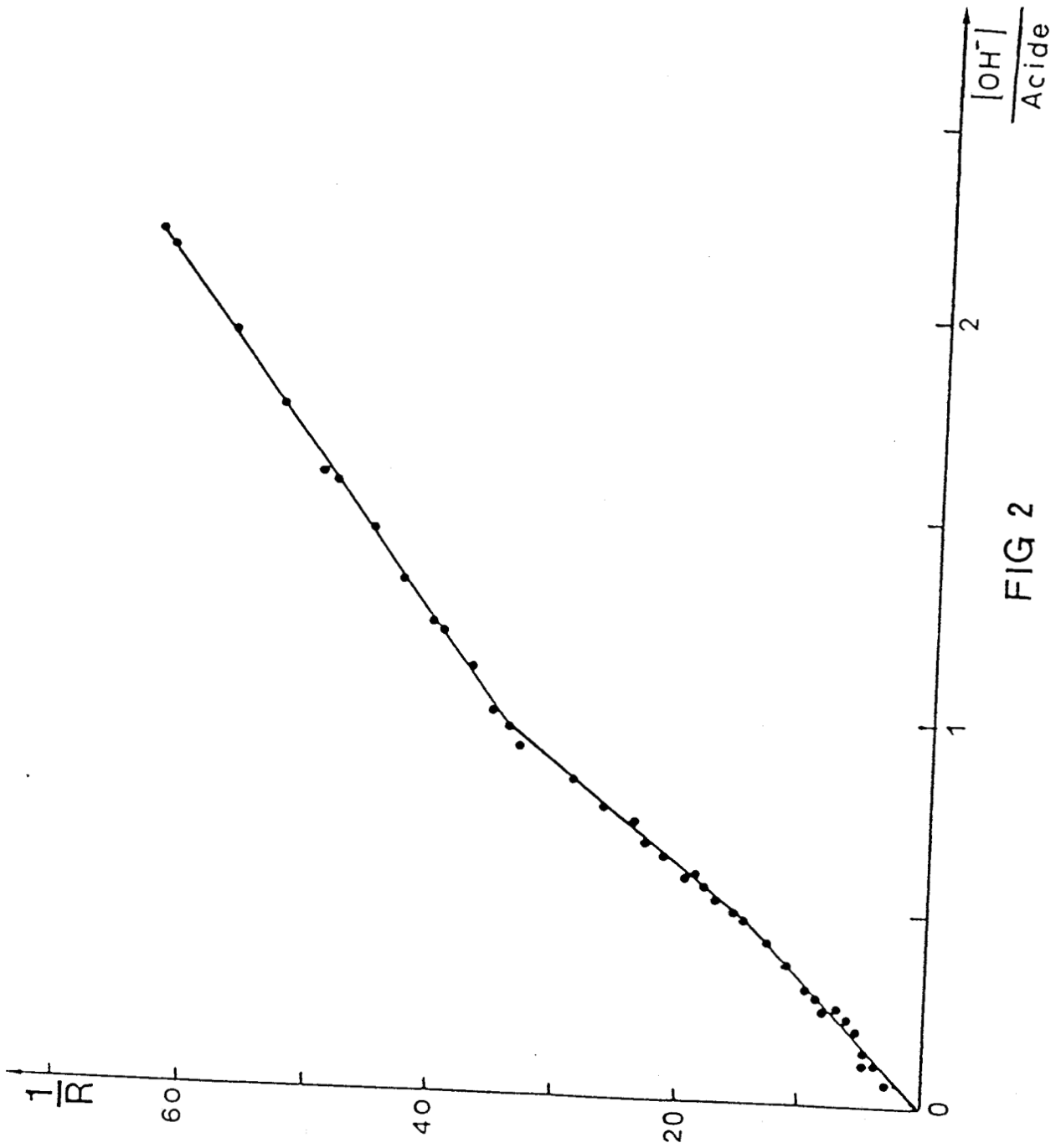
Pour un courant ionique total de 6170 nous avons une participation de la diphénylcarbazone de 45,4.

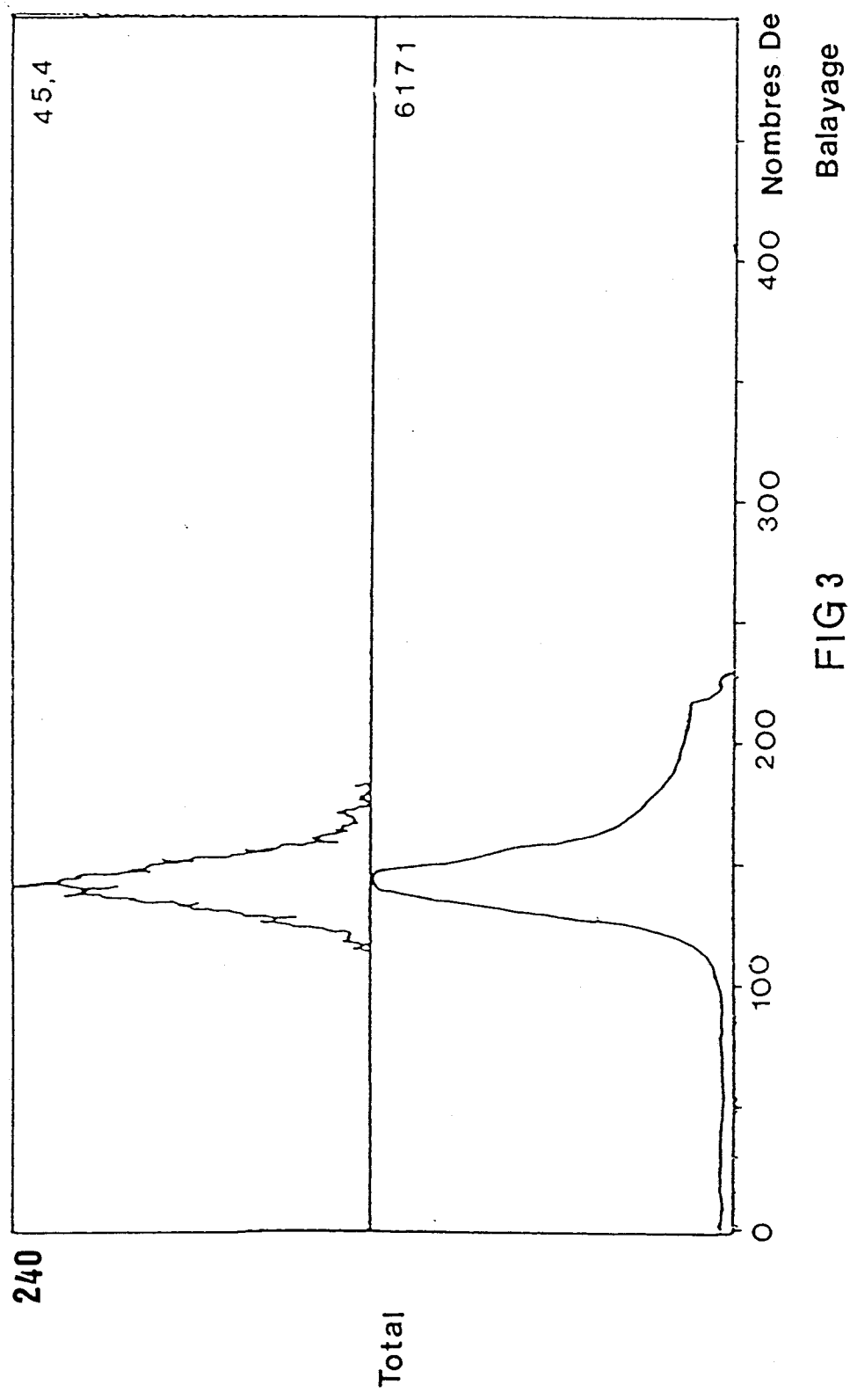
La **figure 4** donne les différents fragments de la molécule de diphénylcarbazone, nous retrouvons l'ion moléculaire à 240, la masse de

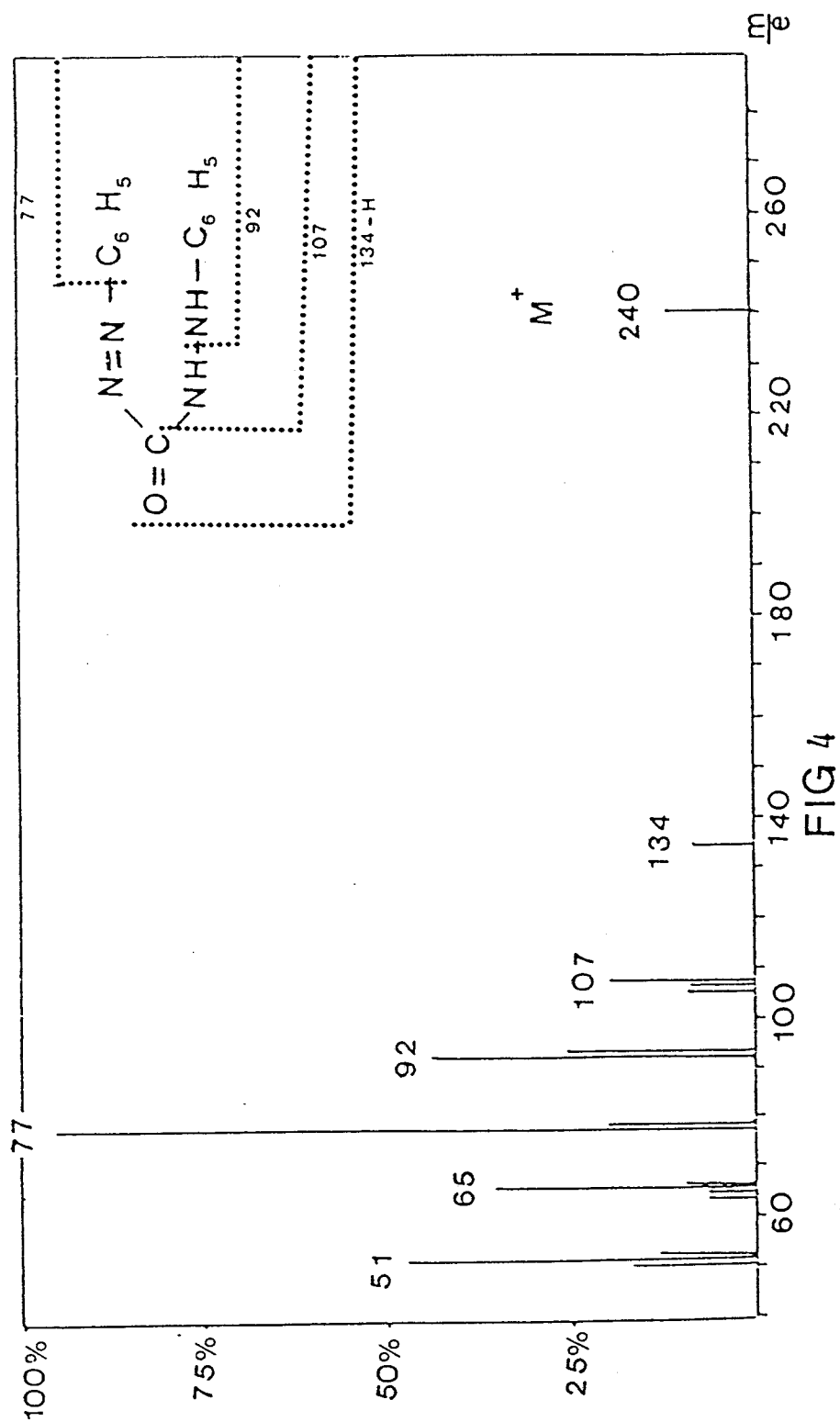
base à 77 ; le courant de base est de 1,41 A avec un temps de rétention de 1 min. 48 s.

Nous pouvons remarquer que l'ion moléculaire 242 n'apparaît pas : cette constatation révèle que la diphenylcarbazone commerciale est pure, contrairement à ce qu'avancent les auteurs cités ci-dessus.









- A -

MILIEU AQUEUX

- A - 1 -

ETUDE PROTOMETRIQUE

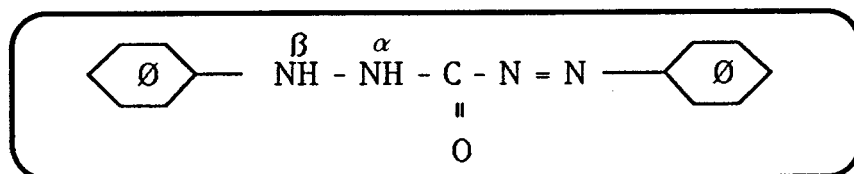
Signification des symboles utilisés

C_T :	Concentration molaire totale
$[x]$:	Concentration de l'espèce x
$\langle x \rangle$:	Activité de l'espèce x
γ_{H^+} :	Coefficient d'activité de H^+
γ_{OH^-} :	Coefficient d'activité de OH^-
K_M :	Constante mixte d'acidité
K_w^* :	Constante mixte d'ionisation de l'eau
K_1 :	Première constante d'acidité de H_2CO_3
K_2 :	Deuxième constante d'acidité de H_2CO_3
D.P.C.O. :	Diphénylcarbazonne
D.P.C.I. :	Diphénylcarbazide
V_o :	Volume initial
V :	Volume de Soude versé

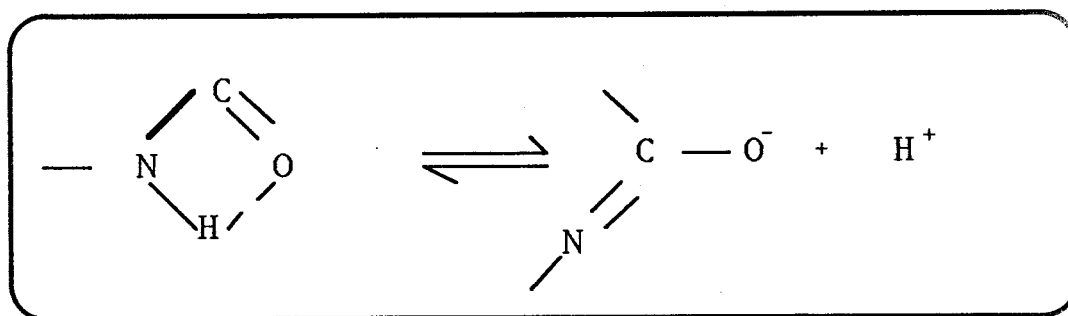
A - Milieu aqueuxA - 1 - Méthode protométriqueA - 1 - a - Introduction

Des résultats antérieurs ont montré que la diphénylcarbazone (D.P.C.O.) se comportait comme un acide faible.

L'atome d'hydrogène du groupement (-N-H) situé en position α par rapport au groupement polaire (-C=O) est comparativement moins fortement lié que l'atome d'hydrogène du groupement (-N-H) situé en position β .



Entre les groupes (-N-H) et (-C=O) il y a une interaction identique à celle existant dans les amides en configuration cis. C'est un premier stade qui provoque l'arrachement du proton de l'atome d'azote, ainsi que son transfert vers l'atome d'oxygène : ce qui mène à la dissociation.



De cette façon, nous pouvons expliquer les propriétés acides de la diphénylcarbazone. Jusqu'à présent, toutes les études concernant la détermination de la constante d'acidité de la diphénylcarbazone ont été

établies dans un mélange eau/solvant organique. Parmi ces études, nous pouvons citer **(28 - 31)**.

Systèmes	PK A	techniques	Références
tétra chlorure de carbone/eau	7,65	spectrophotométrie U.V.	(28)
tétra chlorure de carbone/eau	8,53	spectrophotométrie U.V.	(29)
dioxane/eau 50/50 (Vol.)	9,26	potentiométrie	(30)
dioxane/eau 50/50 (Vol.)	9,3	potentiométrie	(31)

Nous avons essayé de mener une étude en milieu aqueux et en milieu eau dioxane.

A - 1 - b - Théorie

Nous désignons par $I = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2$ la force ionique du milieu où C_i et Z_i sont respectivement la concentration et la valence de l'ion i .

En utilisant un sel de fond NaNO_3 0,5 M à une concentration supérieure à celle des autres ions en solution, NaNO_3 impose alors la force ionique du milieu est $I = 1/2 ([\text{Na}^+] + [\text{NO}_3^-])$.

Avec la variation du volume qui passe de V_0 à $(V_0 + V)$ la force ionique varie légèrement : c'est la raison pour laquelle le volume ajouté V est toujours faible par rapport au volume initial V_0 . En cas contraire, il faut ajuster la solution versée à la même force ionique que celle de la

solution initiale ; c'est-à-dire additionner le sel de fond à la solution de façon à obtenir une force ionique équivalente.

Par contre, si les ions en solution n'ont plus une concentration négligeable par rapport au sel de fond, (c'est le cas des forces ioniques faibles) une correction s'impose :

$$I' = I \cdot V_0 / (V_0 + V) + 1/2 [Na^+] + 1/2 [H^+] + 1/2 [L^-]$$

Dans notre cas, pour éviter de tels problèmes, nous avons fixé une force ionique à 0,5 M (Nitrate de Sodium). A cette force ionique, les formules théoriques fournissant le coefficient d'activité moyen ne sont plus applicables.

Le problème majeur réside dans l'impossibilité de réaliser la détermination du coefficient d'activité de H^+ ; en effet, cette dernière doit tenir compte de γOH^- pour des pH compris entre 8,1 et 9,3. Par conséquent, nous ne pouvons obtenir de véritables précisions.

Le second problème est la présence de CO_2 aléatoire nécessitant des conditions rigoureuses de dégazage.

A - 1 - c - Hypothèses de travail

Suite à cela, nous avons pensé relier directement la constante mixte d'ionisation de l'eau K_w^* à l'une des variables dans le domaine de pH considéré : nous avons choisi comme variable, l'activité en H^+ .

$$K_w^* = <H^+> \cdot [OH^-]$$

en tenant compte du carbonate présent dans la solution de soude.

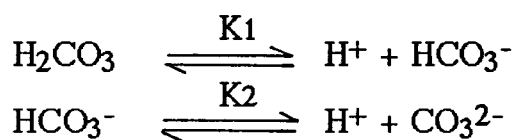
$$Ca = [HNO_3]$$

$$C_1 = [NaOH]$$

$$C_2 = [Na_2CO_3]$$

A - 1 - d - Calcul de la constante mixte d'ionisation de l'eau K_w^*

soit les équilibres d'acide carbonique :



on a :

$$K_1 = <H^+> \cdot [HCO_3^-] / [H_2CO_3] \quad (1)$$

$$K_2 = <H^+> \cdot [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] \quad (2)$$

lois de conservation

$$[CO_3^{2-}]_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C_2 \cdot V_o / (V_o + V) \quad (3)$$

$$[Na^+]_T = [Na^+]_{NaOH} + 2 [Na^+]_{Na_2CO_3} = C_1 \cdot V_o / (V_o + V) \quad (4)$$

Electroneutralité

$$[OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [NO_3^-] = [Na^+] + [H^+]$$

$$[OH^-] = [Na^+] + [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [NO_3^-] \quad (5)$$

d'après (1) on a :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \langle \text{H}^+ \rangle \cdot [\text{HCO}_3^-] / K_1$$

d'après (2) on a :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 \cdot [\text{HCO}_3^-] / \langle \text{H}^+ \rangle$$

d'où

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{HCO}_3^-] \cdot [1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_1 + K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle] \quad (6)$$

de même, on trouve :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_2 + \langle \text{H}^+ \rangle^2 / K_1 \cdot K_2] \quad (7)$$

d'après (6) on a :

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]_T / (1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_1 + K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle)$$

d'après (7) on a :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]_T / (1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_2 + \langle \text{H}^+ \rangle^2 / K_1 K_2)$$

l'équation (5) devient en tenant compte des équations (3) et (4) :

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + C_1 V_o / (V_o + V) + 2C_2 \cdot V_o / (V_o + V) - C_2 V_o / (V_o + V) / (1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_1 + K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle) -$$

$$\frac{2C_2 \cdot V_0 / (V_0 + V)}{(1 + \langle H^+ \rangle / K_2 + \langle H^+ \rangle^2 / K_1 K_2)} - \frac{Ca V}{(V_0 + V)}$$

avec :

$$\langle H^+ \rangle = 10^{-pH}$$

$$K_w^* = 10^{-pH} \cdot [OH^-]$$

Le K_w^* évolue en allant de $pH = 8,1$ à $pH = 9,3$: c'est une pseudo-constante qui dépend de la concentration de chaque espèce et pouvant varier en fonction du pH .

La courbe obtenue est une parabole (**figure 5**) ; K_w^* est ainsi relié au pH par la relation :

$$K_w^* = A pH^2 + B pH + C$$

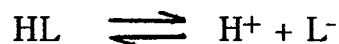
tel que : $A = - 1,48361144099 \cdot 10^{-14}$

$$B = 2,57456586917 \cdot 10^{-13}$$

$$C = - 1,09404806724 \cdot 10^{-12}$$

A - 1 - e - Calcul de la constante d'acidité

La diphenylcarbazone (ou diazenecarboxylic acid, phenyl, 2 phényl hydrazide) est un mono acide faible dont l'équilibre en solution peut se symboliser sous la forme :



les relations de conservation de masse et de neutralité électrique, lors du titrage d'une solution d'acide de concentration C_1 et de volume V_0 par un

volume V de soude de concentration C_2 avec un pourcentage de carbonate de concentration C_2' , s'écrivent :

$$[\text{NaOH}] = C_2 \cdot V / (V_0 + V)$$

$$[\text{HL}]_T = C_1 \cdot V_0 / (V_0 + V) = [\text{L}^-] + [\text{HL}]$$

$$[\text{Na}^+]_T = [\text{Na}^+]_{\text{NaOH}} + 2[\text{Na}^+]_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_2 \cdot V / (V_0 + V) + 2 C_2' \cdot V / (V_0 + V)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{L}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Na}^+]_T + [\text{H}^+]$$

les constantes d'acidité de H_2CO_3 se traduisent par :

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] \cdot \langle \text{H}^+ \rangle / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \langle \text{H}^+ \rangle / [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{HCO}_3^-] \cdot [1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_1 + K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]_T / (1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_1 + K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle)$$

$$[\text{L}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] \cdot (1 + 2[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]) = [\text{Na}^+]_T + [\text{H}^+]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle$$

$$[\text{L}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] \cdot (1 + 2 K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle) = [\text{Na}^+]_T + [\text{H}^+]$$

$$[\text{Na}^+]_T + [\text{H}^+] = [\text{L}] + [\text{OH}^-] + \left([\text{CO}_3^{2-}]_T / (1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_1 + K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle) \right) \cdot (1 + 2K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle)$$

$$[\text{Na}^+]_T = C_2 \cdot V / (V_0 + V) + 2C'_2 \cdot V / (V_0 + V)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = C'_2 \cdot V / (V_0 + V)$$

d'où

$$[\text{L}^-] + [\text{OH}^-] + \left(C'_2 \cdot V / (V_0 + V) / (1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_1 + K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle) \right) \cdot (1 + 2K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle) = (C_2 + 2C'_2) \cdot V / (V_0 + V) + [\text{H}^+]$$

$$[\text{L}^-] = V \cdot (C_2 + 2C'_2) / (V_0 + V) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - \left(C'_2 \cdot V \cdot (1 + 2K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle) / (V_0 + V) \right) / (1 + \langle \text{H}^+ \rangle / K_1 + K_2 / \langle \text{H}^+ \rangle)$$

$$K_W^* = \langle \text{H}^+ \rangle \cdot [\text{OH}^-] ; \langle \text{H}^+ \rangle = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{HL}]_T = C_1 \cdot V_0 / (V_0 + V) = [\text{HL}] + [\text{L}^-]$$

$$[\text{HL}] = C_1 \cdot V_0 / (V_0 + V) - [\text{L}^-]$$

$$K_M = \langle \text{H}^+ \rangle \cdot [\text{L}^-] / [\text{HL}]$$

$$\text{p}K_M = \text{pH} + \log [\text{HL}] / [\text{L}^-]$$

A - 1 - f - Résultats

La **figure 6** montre la courbe de neutralisation par la soude ; toutes les mesures ont été effectuées sous atmosphère inerte à la température de $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Les calculs de la constante mixte d'acidité, dans la zone de neutralisation, donnent une valeur de constante :

$$pK_M = 9,10 \pm 0,02$$

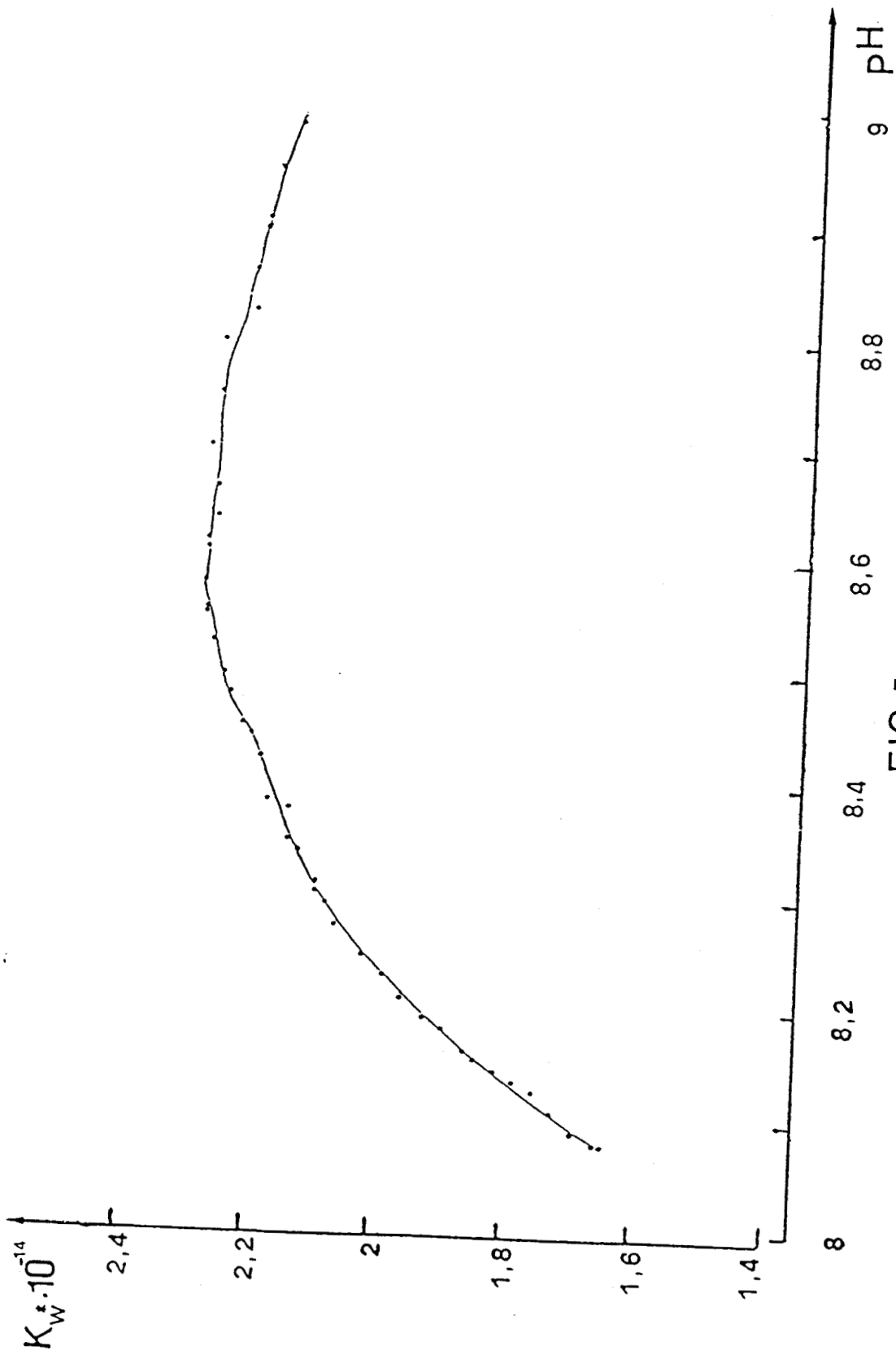


FIG 5

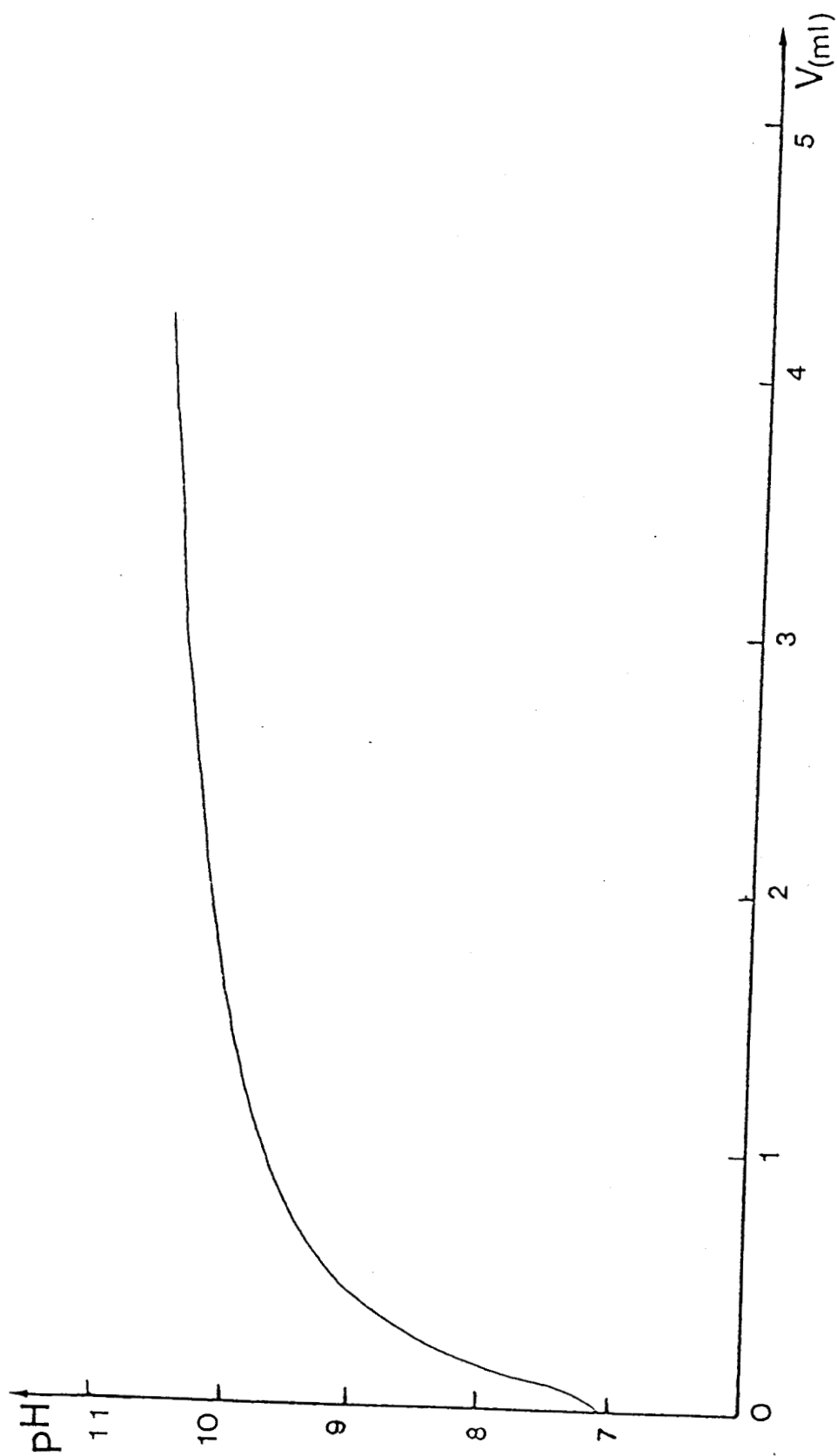


FIG 6

- A - 2 -

ETUDE
SPECTROPHOTOMETRIQUE

Liste des symboles utilisés

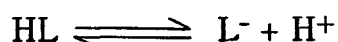
α :	Fraction molaire
ϵ_{HL} et ϵ_{L^-} :	Coefficient molaire d'extinction relatifs aux espèces HL et L^-
$\gamma_{\pm}$:	Coefficient d'activité moyen
$C(HL)$, $C(L^-)$:	Concentration des espèces HL, L^- en mole/litre (M/l)
D_{HL} et D_{L^-} :	Densités optiques relatives aux espèces HL et L^-
γ_{HL} , γ_{L^-} :	Coefficient d'activité relatif aux espèces HL, L^-
I :	Force ionique de la solution
l :	Longueur du trajet optique
K_M :	Constate mixte d'acidité
DPCO :	Diphénylcarbazonne

A - 2 - Détermination de la constante d'acidité par spectrophotométrie

La spectrophotométrie U.V et visible permet d'étudier des composés peu solubles ou présentant des constantes d'acidité très grandes ou très faibles.

A - 2 - a - Théorie

Considérons l'équilibre acide-base suivant :



la constante mixte K_M associée à cet équilibre s'écrit :

$$K_M = \langle \text{H}^+ \rangle \cdot [\text{L}^-] / [\text{HL}] \quad (2.1)$$

d'où

$$\text{p}K_M = \text{pH} - \log [\text{L}^-] / [\text{HL}] \quad (2.2)$$

En désignant par ϵ_{HL} et ϵ_{L^-} les coefficients d'extinction molaire des deux espèces et par l la longueur du trajet optique, la densité optique, pour une valeur quelconque du pH, est :

$$D = l (\epsilon_{\text{HL}} \cdot [\text{HL}] + \epsilon_{\text{L}^-} \cdot [\text{L}^-]) \quad (2.3)$$

la conservation des éléments nous donne :

$$[\text{HL}] + [\text{L}^-] = C_0$$

En milieu acide, la forme prépondérante, dans le cas de la première acidité, est HL et l'absorption est uniquement due à cette forme.

$$D_{HL} = \epsilon_{HL} [HL] = \epsilon_{HL} C_o \quad (2.4)$$

En milieu basique, l'espèce ionisée L^- , largement prédominante, absorbe seule:

$$D_{L^-} = \epsilon_{L^-} \cdot C_o \quad (2.5)$$

De ces relations nous tirons :

$$\epsilon_{HL} = D_{HL} / 1 \cdot C_o \text{ et } \epsilon_{L^-} = D_{L^-} / 1 \cdot C_o \quad (2.6)$$

En reportant ces valeurs dans l'expression générale de la densité optique, nous obtenons :

$$D = 1 \cdot (D_{L^-} \cdot [L^-] / 1 \cdot C_o + D_{HL} \cdot [HL] / 1 \cdot C_o) \quad (2.7)$$

avec :

$$[L^-] = C_o - [HL]$$

$$D = (D_{L^-} / C_o) \cdot (C_o - [HL]) + D_{HL} \cdot [HL] / C_o$$

$$D = D_{L^-} + (D_{HL} - D_{L^-}) \cdot [HL] / C_o \quad (2.8)$$

Ce qui conduit aux relations :

$$[HL] / C_o = (D - D_{L^-}) / (D_{HL} - D_{L^-})$$

$$[L^-] / Co = 1 - (D - DL^-) / (DHL - DL^-) = (DHL - D) / (DHL - DL^-)$$

et finalement :

$$[L^-] / [HL] = (DHL - D) / (D - DL^-)$$

d'où :

$$pH = pK_M + \log. (DHL - D) / (D - DL^-) \quad (2.9)$$

l'ordonnée à l'origine de la droite représentant le pH en fonction de $\log. (DHL - D)/(D - DL^-)$ fournit la valeur de pK_M .

A - 2 - b - Résultats

L'utilisation de la relation (2.9) nécessite la connaissance des coefficients d'extinction, donc de la densité optique des espèces seules et du pH en tout point de la neutralisation.

Pour des solutions de force ionique 0,5 M (Nitrate de Sodium), nous avons préféré l'addition de NaOH plutôt que celle des tampons pour suivre le pH. Nous avons exploré le domaine spectral 350 - 700 nm en cuve de 1 cm pour une concentration de diphénylcarbazone de $8,57 \cdot 10^{-5}$ M.

Les spectres obtenus (**figure 7**) montrent l'absorption relative à l'espèce basique [490 nm - 500 nm] ainsi que la présence d'un point isobestique bien défini, qui se trouve vers 360 nm.

La **figure 8** représente l'évolution des spectres d'absorption de la diphenylcarbazone en fonction de pH à la longueur d'onde $\lambda = 490 \text{ nm}$.

La droite du pH en fonction de $\log (D - D_{L-}) / (D_{HL} - D)$ (**figure 9**) permet de déterminer la valeur de pK_M , de façon plus précise.

Nous trouvons :

$$pK_M = 9,40 \pm 0,2$$

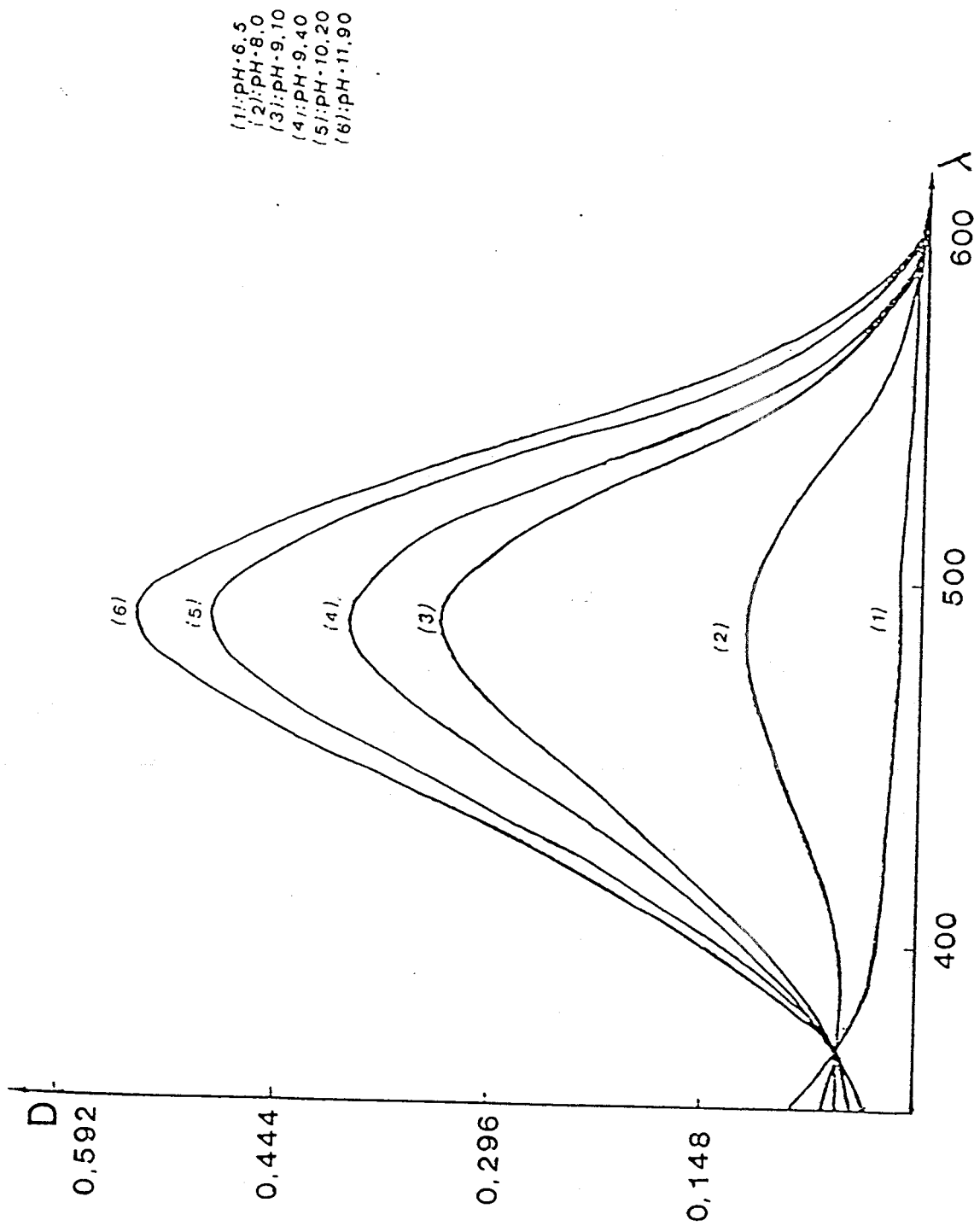
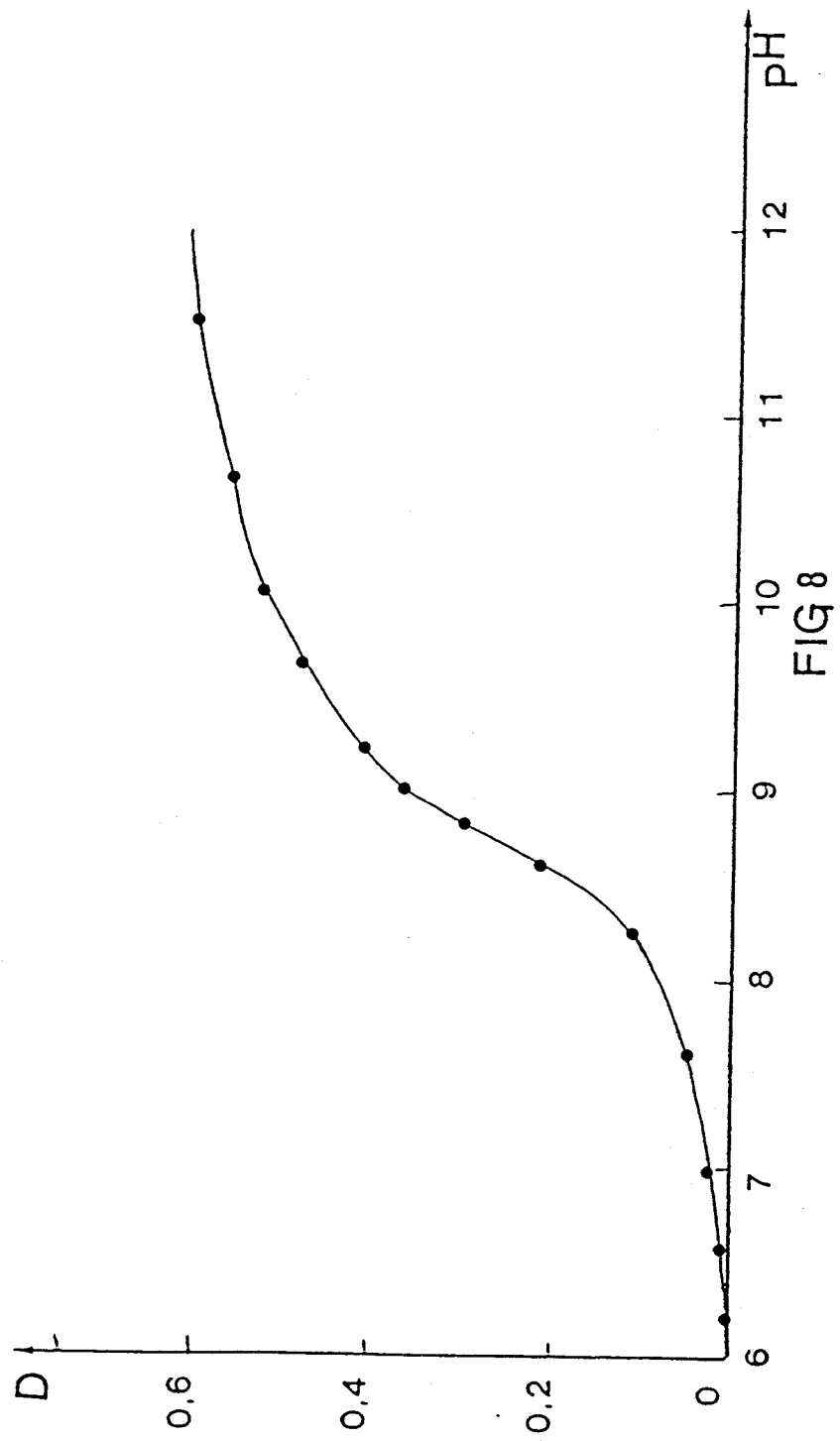


FIG 7



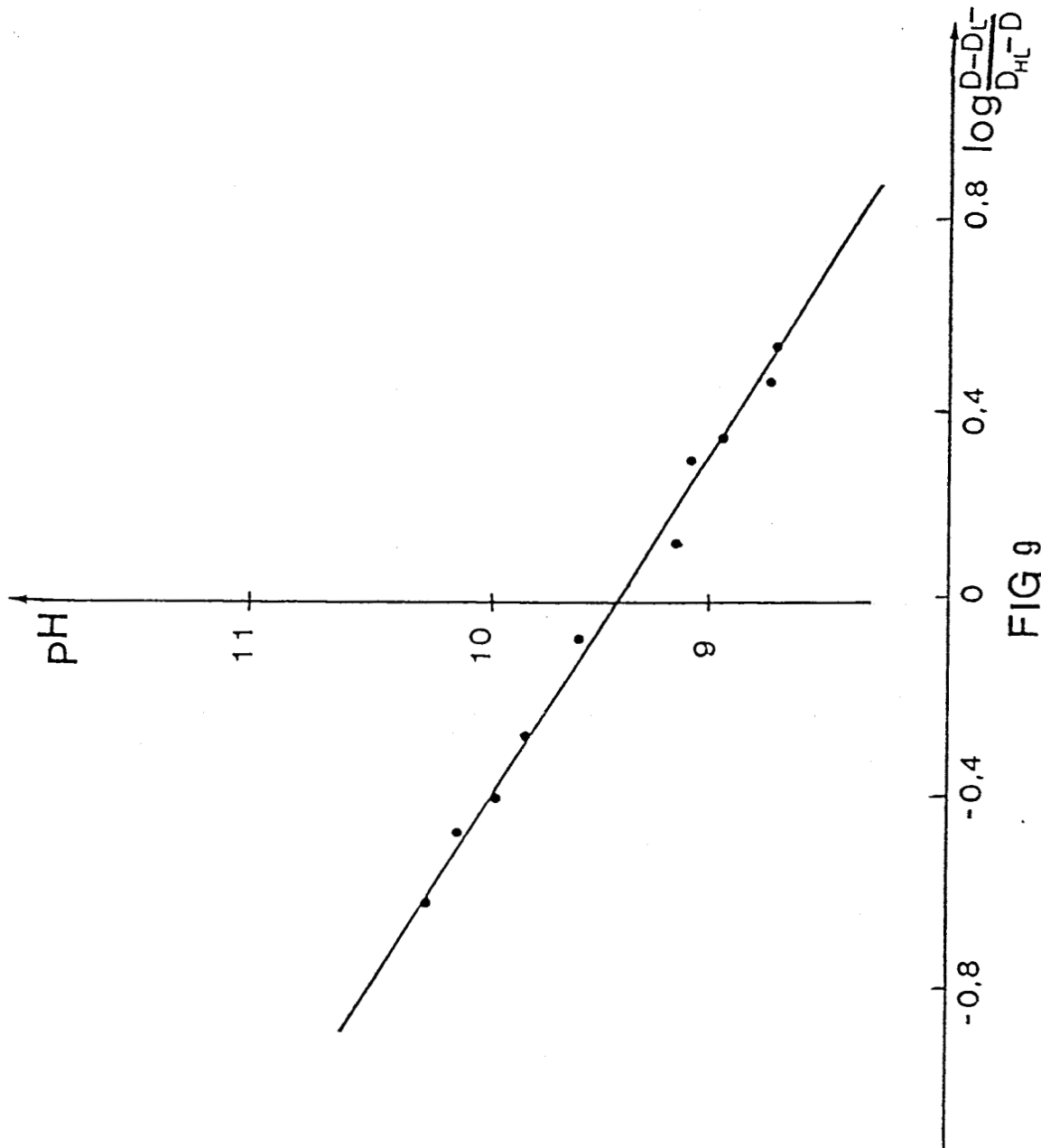


FIG 9

- A - 3 -

ETUDE POLAROGRAPHIQUE

Liste des symboles

E_0 :	Potentiel standard du processus de transfert de charge
$E_{1/2}$:	Potentiel de demi-vague
n :	Nombre d'électrons
i_d :	Courant de diffusion limite
i :	Courant de diffusion
DPCO :	Diphénylcarbazonne
DPCI :	Diphénylcarbazine

A - 3 - Méthode polarographique

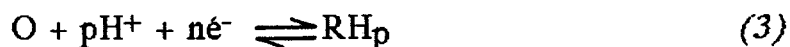
L'activité polarographique des composés organiques est due à la présence dans la molécule d'un ou plusieurs groupements fonctionnels électroactifs. Les vagues polarographiques obtenues sont généralement déterminées par la vitesse du processus d'échange à l'électrode et par la diffusion des espèces chimiques du sein de la solution à la surface de l'électrode.

A - 3 - a - Théorie

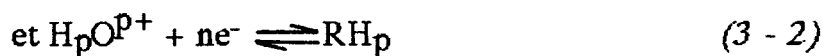
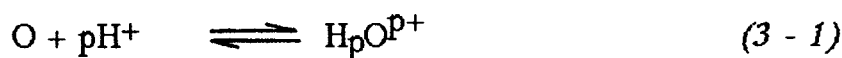
Dans les réactions électrochimiques mettant en jeu des substances organiques, les ions H^+ jouent très souvent un grand rôle. En général, ils sont consommés au cours d'une réduction et libérés au cours d'une oxydation.

Pour être significative, toute étude doit être menée dans un milieu tamponné en pH. Les protons ont un rôle comparable à celui de l'agent complexant lors de la réduction électrochimique des complexes métalliques ; de ce fait, le potentiel de demi-vague du phénomène est souvent fonction du pH de la solution étudiée. De même, la théorie de la réduction de composés organiques est semblable à celle de la réduction des complexes.

Un composé organique O est réduit suivant la réaction.



Généralement, il existe préalablement à la réaction du transfert de charge, une réaction de transfert protonique rapide, et l'équation (3) peut se décomposer en deux relations.



ce sont les espèces O et H_pO^{p+} qui peuvent présenter des propriétés acido-basiques, l'espèce RH_p n'en ayant pas.

L'équilibre chimique (3 - 1) est régi par la constante K définie par :

$$K = \frac{[H_pO^{p+}]}{[H^+]^p [O]} \quad (3 - 3)$$

C'est la constante de formation de l'espèce protonée.

Si la réaction (3 - 2) a lieu à 25°C, le potentiel de demi-vague, pour un processus réversible, est donnée par :

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[H_pO^{p+}]}{[RH_p]} \quad (3 - 4)$$

E° est le potentiel standard du processus de transfert de charge.

En calculant $[H_pO^{p+}]$ et $[RH_p]$ à partir de (3 - 3) et de la conservation de masse on obtient :

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{K[H^+]^p}{K[H^+]^{p+1}} \quad (3 - 5)$$

Lorsque l'espèce $[H_pO^{p+}]$ prédomine, $K[H^+]^p$ est très grand devant 1 l'équation (3 - 5) se réduit à :

$$E_{1/2} = E_0 \quad (3 - 6)$$

Si c'est l'espèce [O] qui prédomine, $K[H^+]^p$ est négligeable devant 1 et nous obtenons.

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log K - p \frac{0,059}{n} \text{ pH} \quad (3 - 7)$$

la fonction $E_{1/2} = f(\text{pH})$ est donc composée de deux demi-droites dont l'intersection se situe à la valeur de pH égale à $(\log K)/p$.

A - 3 - b - Résultats

La détermination de la constante d'acidité nécessite des solutions tampons différentes.

KH_2PO_4 , NaOH, NaNO_3	pH : 7,5 à 8
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, HCl, NaNO_3	pH : 8,2 à 9
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH, NaNO_3	pH : 9 à 10,5
Na_2HPO_4 , NaOH, NaNO_3	pH : 11 à 12

La courbe polarographique d'une solution de diphénylcarbazone en milieu non tamponné présente trois vagues de réduction successives avec des potentiels de demi-vague de - 0,33, - 0,52 et - 1,09 volt (**figure 10**).

La première et la troisième vague correspondent à deux stades de réduction tandis que la deuxième vague correspond à la libération d'un proton (**figure 11**) et (**figure 12**).

En milieu tamponné, nous observons les trois vagues ; seule la deuxième vague correspond au transfert d'un seul électron, son potentiel de demi-vague reste constant jusqu'à $\text{pH} = 9,12$ puis augmente avec le pH .

La représentation de $E_{1/2}$ pour la deuxième vague en fonction du pH n'est pas continue et fait apparaître un domaine constitué de deux segments de droite concourantes, et conforme à la théorie (**figure 13**). Le point de concours se situe au pH dont la valeur correspond à la valeur du pK de la diphénylcarbazonne. Nous trouvons alors.:

$$\text{pK} = 9,1 \pm 0,3$$

L'équation (3 - 6) appliquée au seul domaine donne une valeur de E° respectivement égale à - 0,58 Volt, ce qui pourrait correspondre au potentiel standard du couple DPCO/DPCI.

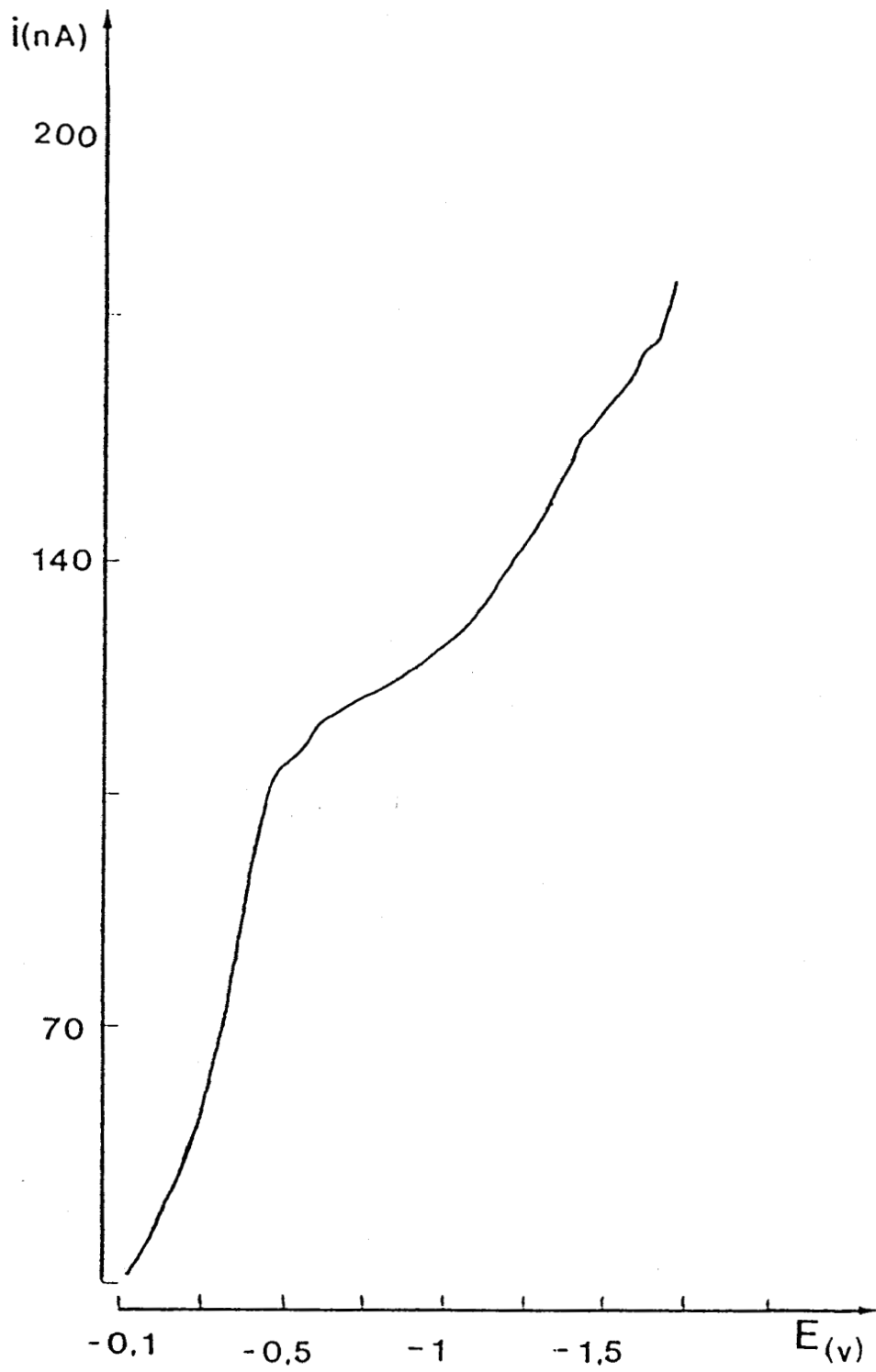


FIG 10

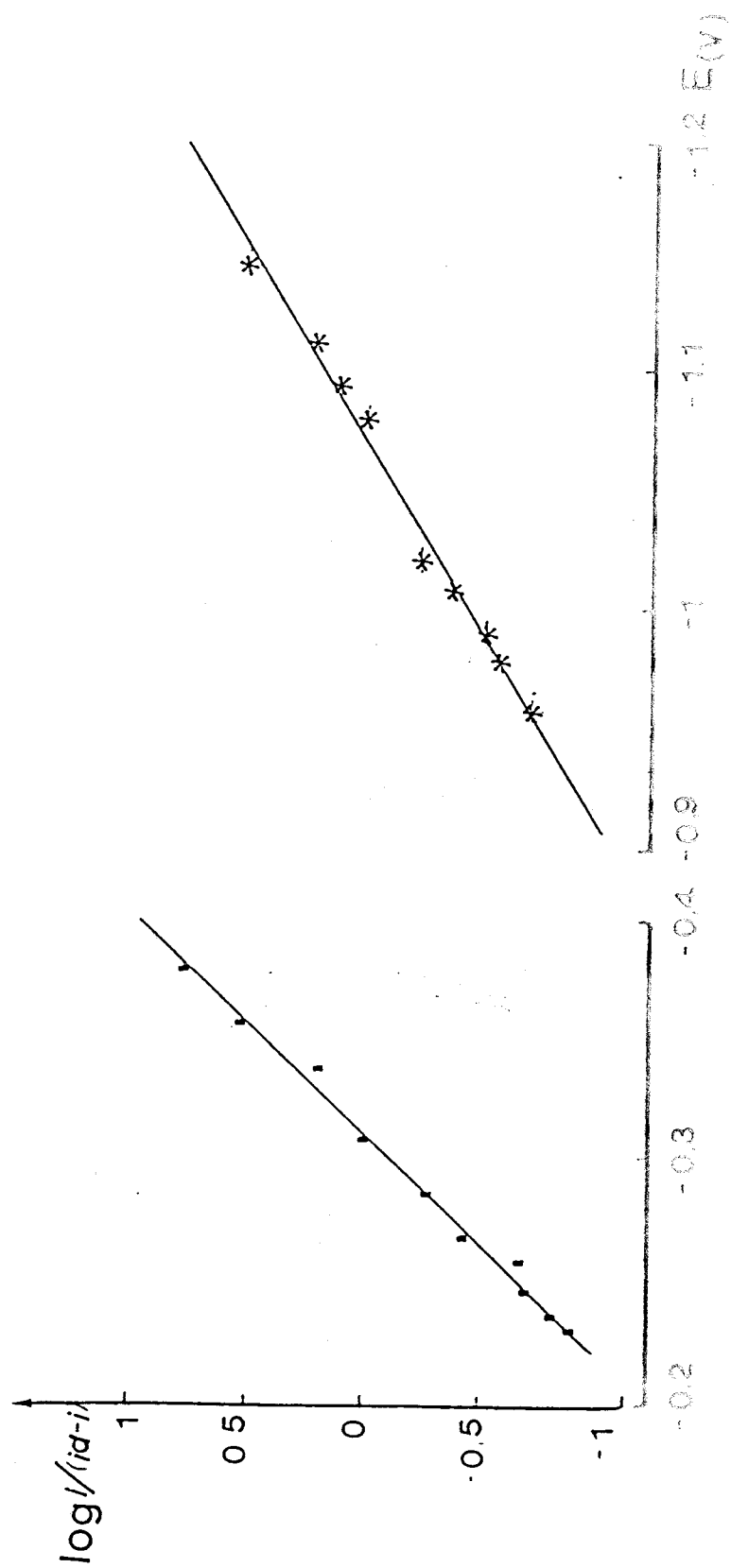


FIG 11

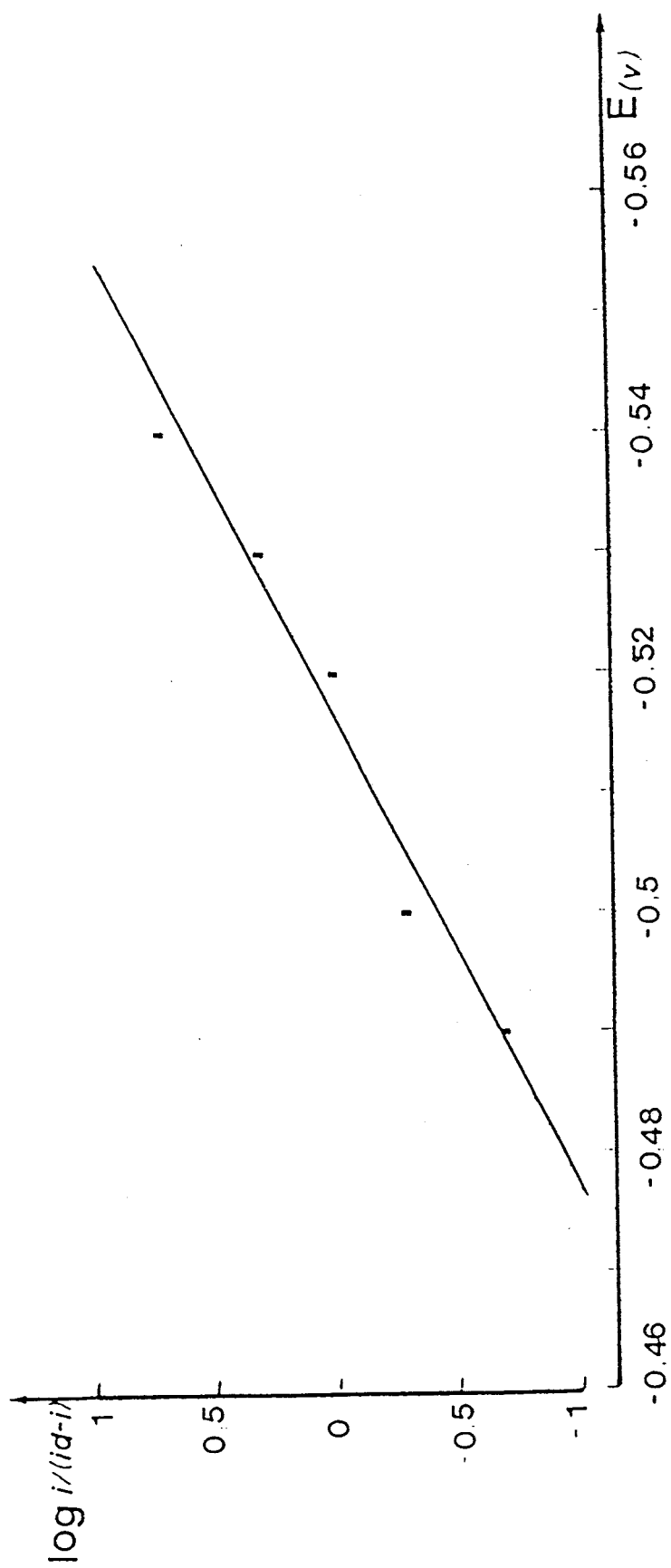


FIG 12

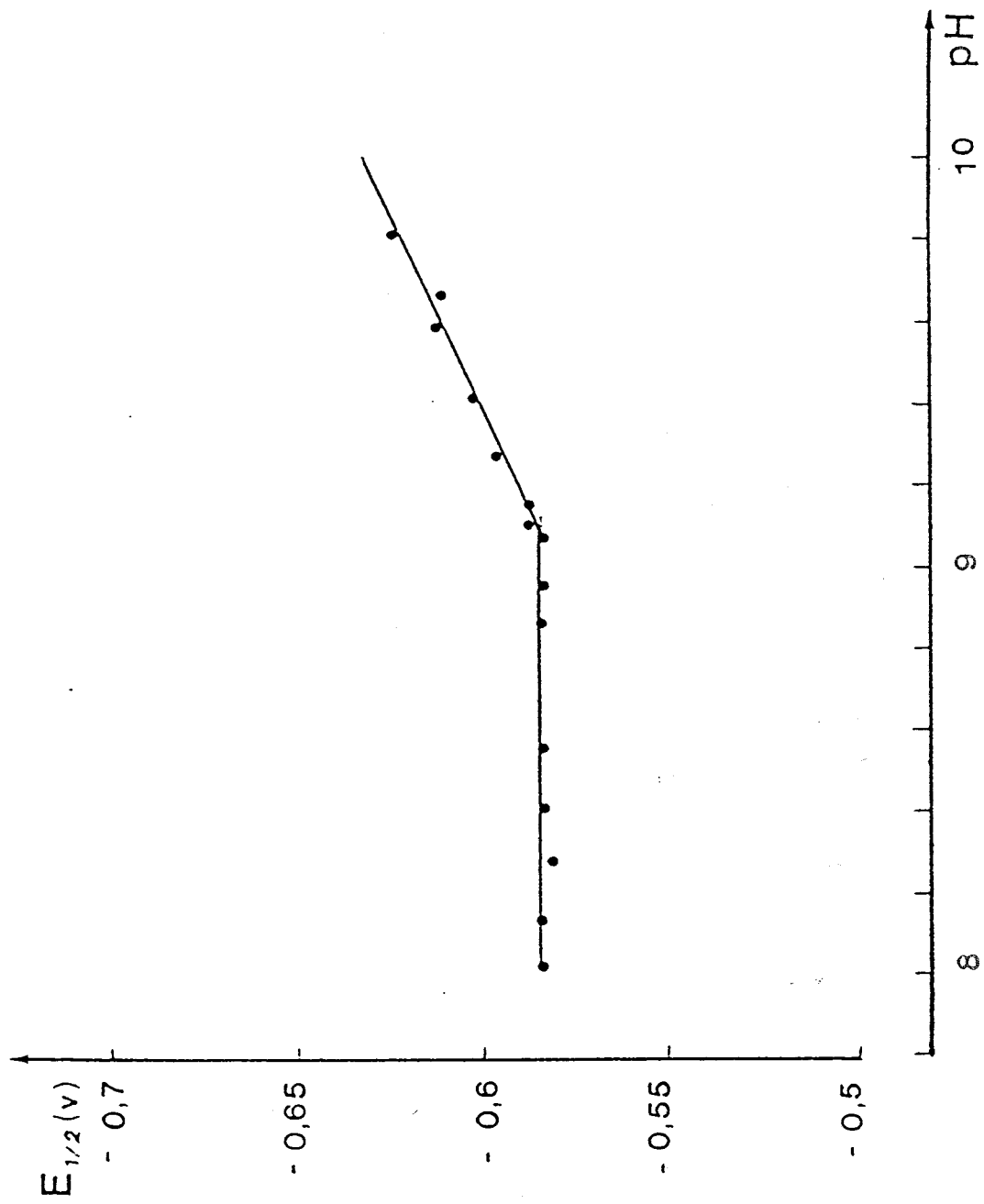


FIG 13

A - 4 - Conclusion

En milieu aqueux, la diphénylcarbazone se conduit comme un monoacide faible. Quelle que soit la méthode utilisée, les valeurs sont proches l'une de l'autre.

TABLEAU 2

Méthode	Valeur de constante d'acidité
pH métrie	$9,10 \pm 0,02$
Spectrophotométrie	$9,40 \pm 0,2$
Polarographie	$9,1 \pm 0,3$

- B -

MILIEU EAU DIOXANE

- B - 1 -

ETUDE PROTOMETRIQUE

Liste des symboles utilisés

C_p :	Concentration de l'acide minéral (HClO_4)
C_s :	Concentration de la soude
C_L :	Concentration totale de ligand (diphénylcarbazone) [HL]
$\bar{n}$:	Fonction de formation de Bjerrum
K_M :	Constante mixte d'acidité
V et V' :	Volumes de la soude versés pour la neutralisation de l'acide minéral et de l'acide minéral + la diphénylcarbazone respectivement.
V_o :	Volume initial

B - 1 - Méthode protométriqueB - 1 - a : Théorie :

Nous avons utilisé la méthode de Calvin Bjerrum, qui a été modifiée par Irving et Rossotti **(32)** afin d'éviter le calcul des coefficients d'activité.

Dans un premier temps, nous dosons un acide minéral HClO_4 par la soude décarbonatée.

La neutralité électrique donne :

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClO}_4^-] \quad (1 - 1)$$

Dans un second temps, nous établissons le dosage issu d'un mélange d'acide minéral et de diphenylcarbazone (HL) par la même soude.

Les relations de neutralité électrique et de conservation de masse s'écrivent :

$$[\text{H}^+]' + [\text{Na}^+]' = [\text{OH}^-]' + [\text{ClO}_4^-]' + [\text{L}^-]' \quad (1 - 2)$$

$$[\text{HL}]_{\text{T}}' = [\text{HL}]' + [\text{L}^-]' \quad (1 - 3)$$

La fonction de formation de Bjerrum décrite par J. C. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI **(33)** donne le nombre moyen de ligand complexé sous forme HL.

$$\bar{n}_L = [HL]' / [HL]_T \quad (1 - 4)$$

d'après **(4)** nous avons :

$$[HL]' = \bar{n}_L \cdot [HL]_T$$

et d'après (1 - 3) :

$$[L-]' = [HL]_T - [HL]'$$

En remplaçant dans (1 - 2) on obtient :

$$[H^+]' + [Na^+]' = [OH^-]' + [ClO_4^-]' + [HL]_T - \bar{n}_L [HL]_T$$

d'où :

$$[H^+]' = [OH^-]' + [ClO_4^-]' + [HL]_T - \bar{n}_L [HL]_T - [Na^+]'$$

pour le même nous avons :

$$[H^+] = [H^+]' \text{ et } [OH^-] = [OH^-]'$$

d'où :

$$[ClO_4^-] - [Na^+] = [ClO_4^-]' + [HL]_T - \bar{n}_L [HL]_T - [Na^+]'$$

donc :

$$\bar{n}_L = (([\text{ClO}_4^-]' - [\text{ClO}_4^-]) + ([\text{Na}^+]' - [\text{Na}^+]) + [\text{HL}]_T) / [\text{HL}]_T$$

avec :

$$[\text{ClO}_4] = V_0 \cdot C_p / (V_0 + V)$$

$$[\text{Na}^+] = V \cdot C_s / (V_0 + V)$$

$$[\text{ClO}_4^-]' = V_0 \cdot C_p / (V_0 + V')$$

$$[\text{Na}^+]' = V' \cdot C_s / (V_0 + V')$$

$$[\text{HL}]_T = V_0 \cdot C_L / (V_0 + V')$$

Nous obtenons finalement :

$$\bar{n}_L = 1 - (C_s + C_p) \cdot (V' - V) / (V_0 + V) C_L$$

Pour l'équilibre suivant :



on a :

$$K_M = [\text{H}^+] \cdot [\text{L}^-] / [\text{HL}]$$

$$\text{p}K_M = \text{pH} - \log [\text{L}^-] / [\text{HL}]$$

avec :

$$\bar{n}_L = [\text{HL}] / ([\text{HL}] + [\text{L}^-])$$

nous trouvons :

$$\text{pH} = \text{p}K_M + \log (1 - \bar{n}_L) / \bar{n}_L$$

$$10^{-\text{pH}} = k_M \cdot \bar{n}_L / (1 - \bar{n}_L)$$

La pente de la droite $10^{-pH} = f(\bar{n}_L / (1 - \bar{n}_L))$ fournit la constante mixte K_M .

B - 1 - b - Résultats :

La **figure 14** montre, d'une part l'allure de la courbe de neutralisation pour la soude de l'acide perchlorique de concentration 10^{-3} M et d'autre part, celle de l'acide perchlorique et de la diphénylcarbzone de concentration $2 \cdot 10^{-3}$ M. Toutes les mesures ont été effectuées sous atmosphère inerte à la température de $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Dans le milieu eau dioxane l'acide faible HL est mieux identifié que dans le milieu aqueux.

La **figure 15** représente la droite $10^{-pH} = f(\bar{n}_L / (1 - \bar{n}_L))$, le calcul de la constante mixte d'acidité donne une valeur de constante telle que :

$$pK_M = 9,47 \pm 0,01$$

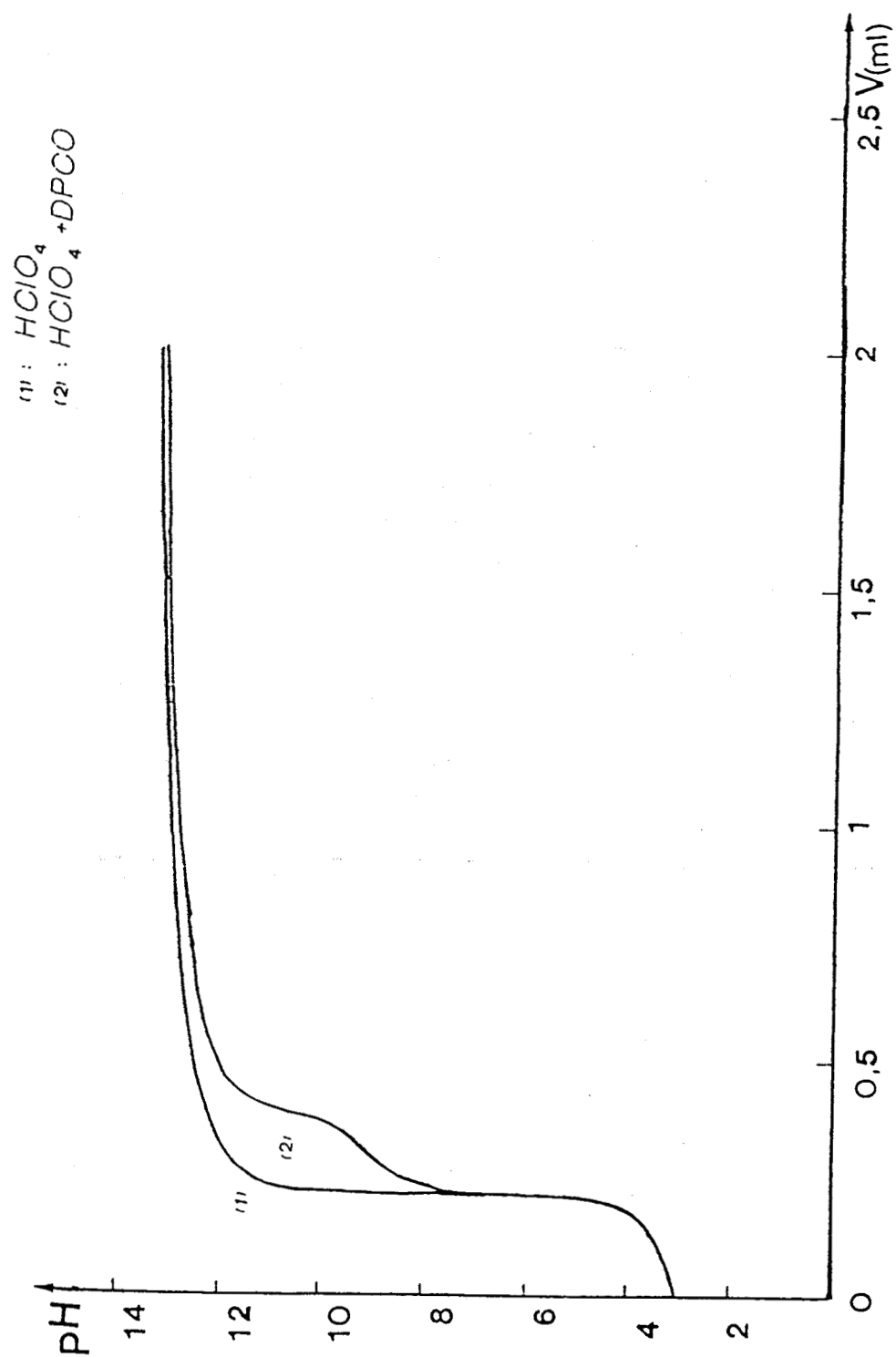


FIG 14

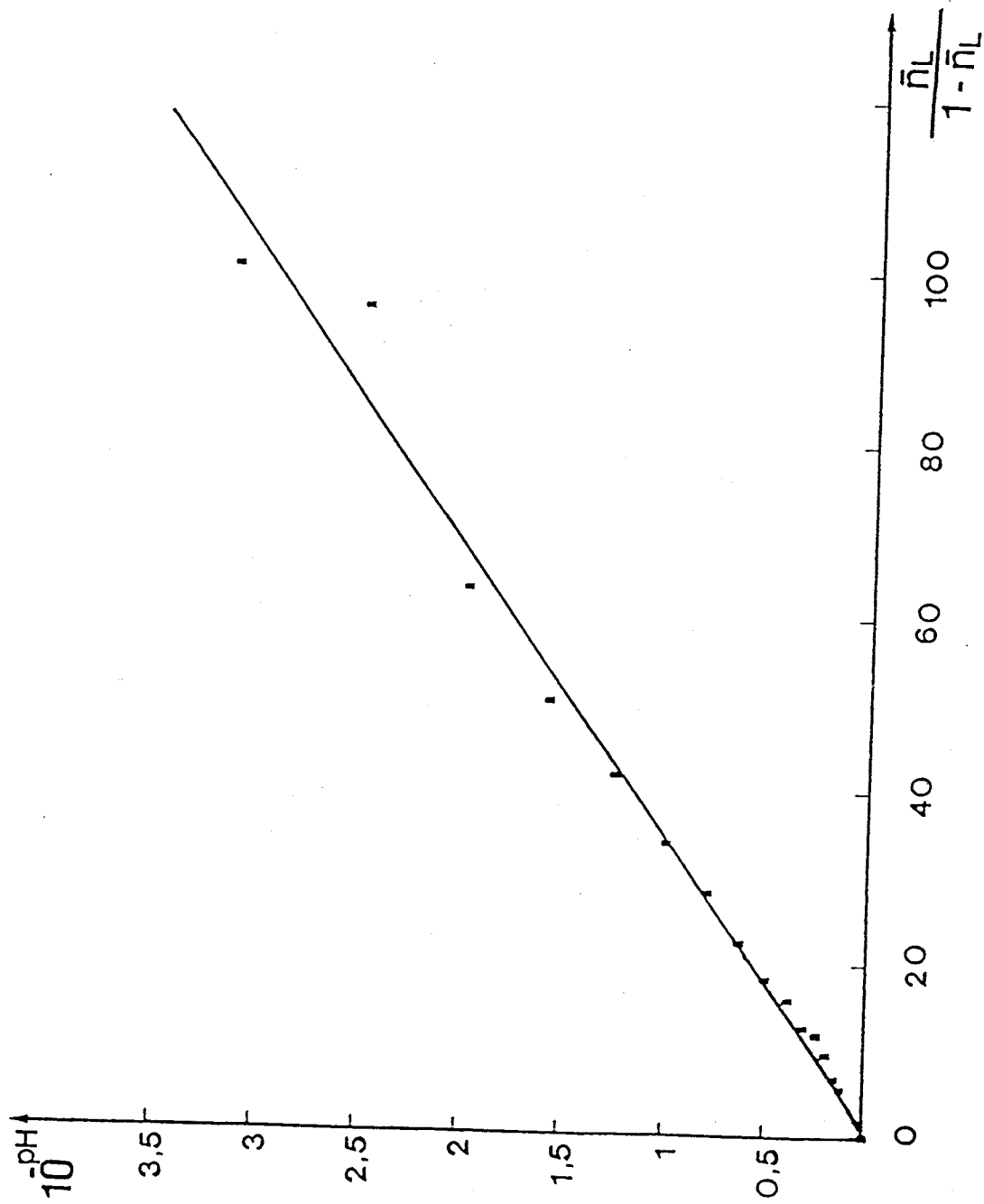


FIG 15

- B - 2 -

ETUDE
SPECTROPHOTOMETRIQUE

B - 2 - Méthode spectrophotométrique

B - 2 - a : Résultats :

Nous avons procédé de la même façon qu'en milieu aqueux. La **figure 16** montre l'absorption relative à l'espèce basique (490 nm - 500 nm) en fonction du pH.

La **figure 17** met en évidence l'évolution des maxima d'absorption en fonction du pH à la longueur d'ion $\lambda = 490$ nm.

La **figure 18** représente la droite de pH en fonction de $\log (D - DL^-) / (DHL - D)$ qui permet de déterminer de façon plus précise la valeur de pK_M .

Nous trouvons :

$$pK_M = 9,75 \pm 0,2$$

B - 3 - Conclusion

Les résultats des 2 méthodes sont résumés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 3

Méthode	Valeur de constante mixte d'acidité
pH métrie	9,47 + 0,01
Spectrophotométrie	9,75 + 0,2

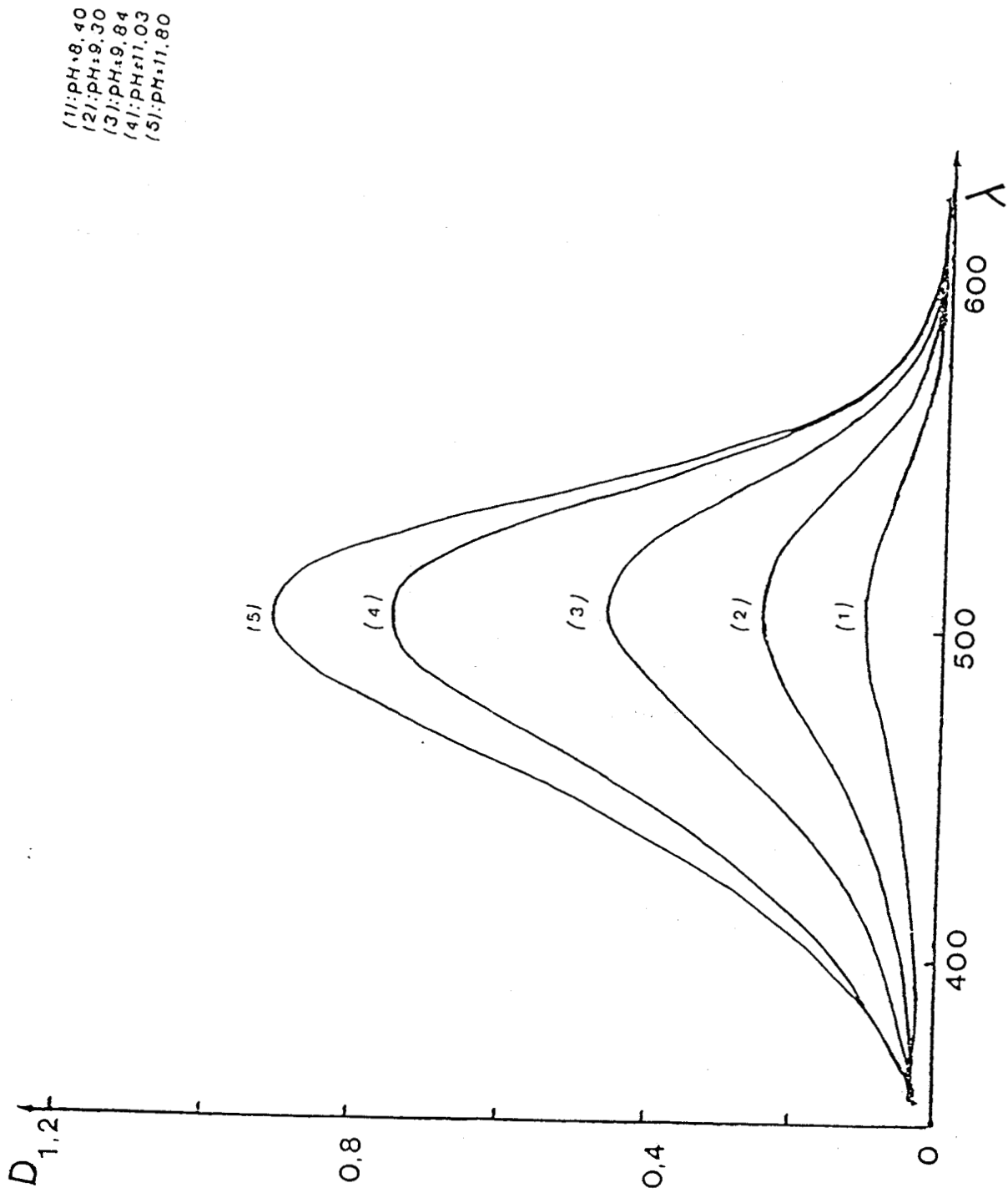


FIG 16

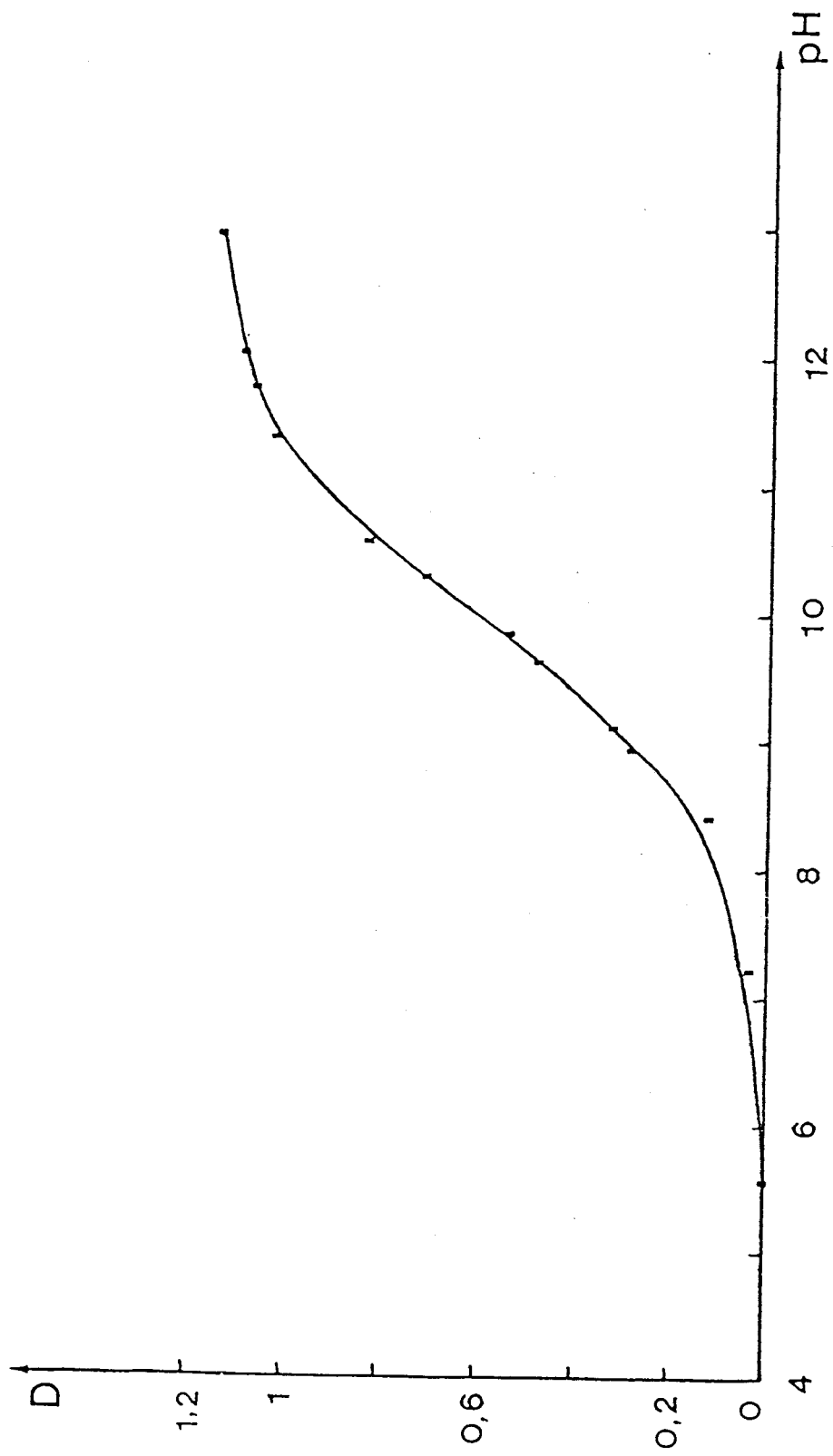


FIG 17

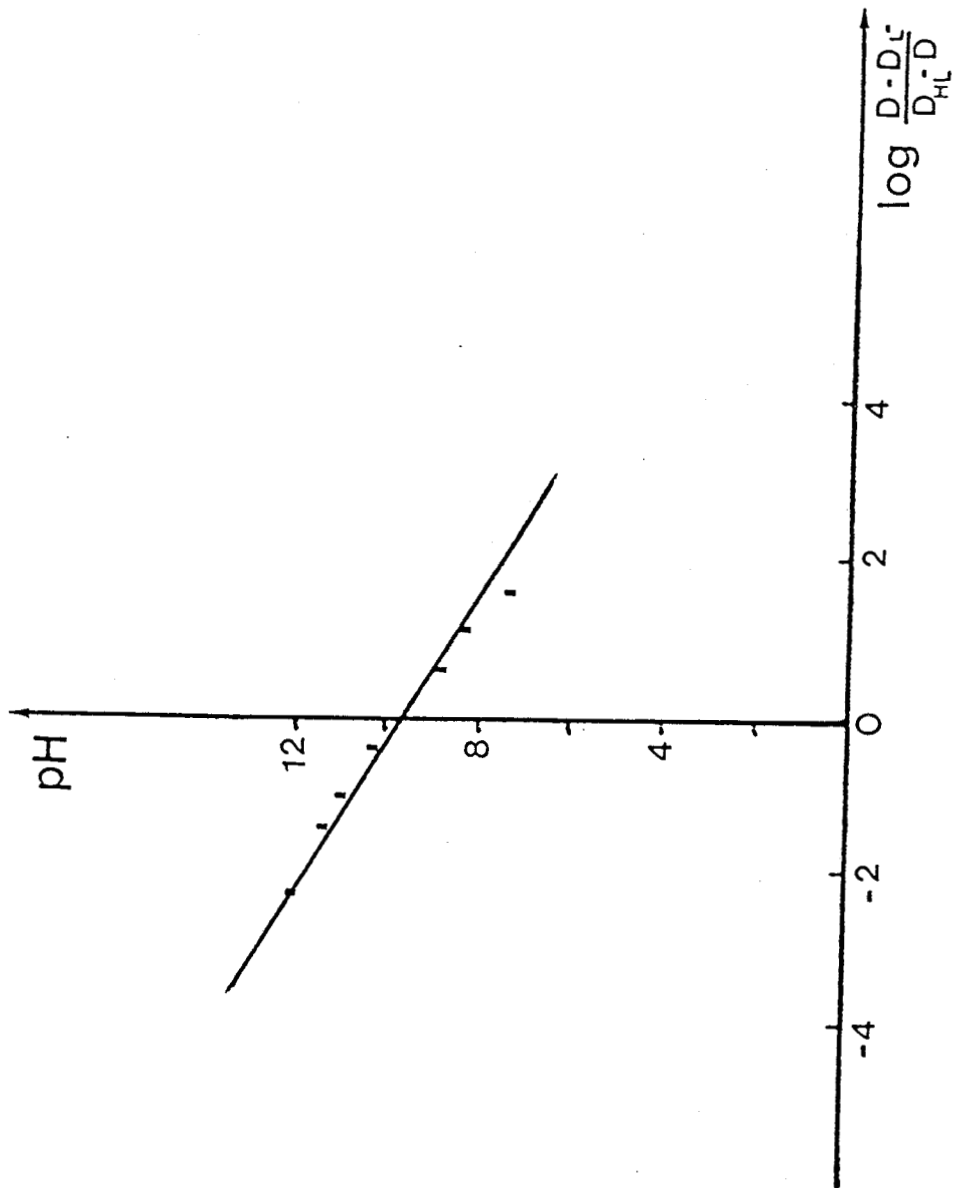


FIG 18

CHAPITRE II

ETUDE DES SELS ALCALINS

I - Préparation des sels

I - 1 - Sels de sodium

Par action de la soude sur la diphenylcarbazone en solution alcoolique.

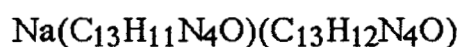
Nous obtenons, soit Na(DPCO) , H_2O soit $(\text{Na}^+, \text{DPCO}^-)\text{DPCO}$: les deux sels sont de teinte rose ; la solubilité de ces deux composés dans l'eau ou dans l'alcool est relativement importante.

Les résultats des analyses élémentaires réalisées par le service de microanalyse du C.N.R.S. sont les suivants :

TABLEAU 4



Eléments Analyse en %	C	H	N	Na
Théorique	55,71	4,67	19,98	8,2
Trouvée	55,88	4,44	19,76	8,13

TABLEAU 5

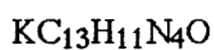
$$m = 503,52 \text{ g/mol}$$

Elément Analyse en %	C	H	N	Na
Théorique	62,022	4,80	22,25	4,56
Trouvée	60,71	4,92	21,92	4,60
	61,45	4,93	22,33	4,61
	61,15	4,96	21,74	4,79
	61,47	4,82	22,06	4,79

I - 2 - Sel de potassium

Il s'obtient par l'action de la potasse (KOH) sur la diphenylcarbazone en milieu alcoolique. Il est de couleur violet foncé et répond à la formule $\text{KC}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$.

Les résultats de l'analyse sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 6

$$m = 278,362 \text{ g/mol}$$

Elément Analyse en %	C	H	N	K
Théorique	56,09	3,98	20,12	14,04
Trouvée	55,54	3,68	19,31	14,06
	55,04	3,81	19,58	14,01
	55,06	3,82	19,48	14,58

II - Analyse thermogravimétrique

II - 1 - Diphénylcarbazone

La **figure 19** représente le thermogramme de la diphénylcarbazone obtenu à 250°C/h. La décomposition de la molécule organique se manifeste par cinq pertes de masse inégale mais dont la deuxième et la troisième sont à peu près identiques.

La première perte débute à 154°C et s'achève vers 195°C ; nous constatons une chute de masse de 18 % qui correspondrait au départ d'une mole d'hydrogène et de trois moles d'azote.

La deuxième commence vers 195°C et se termine vers 274°C ; avec une perte de masse de 31 % qui correspondrait à la disparition du premier groupement phényle.

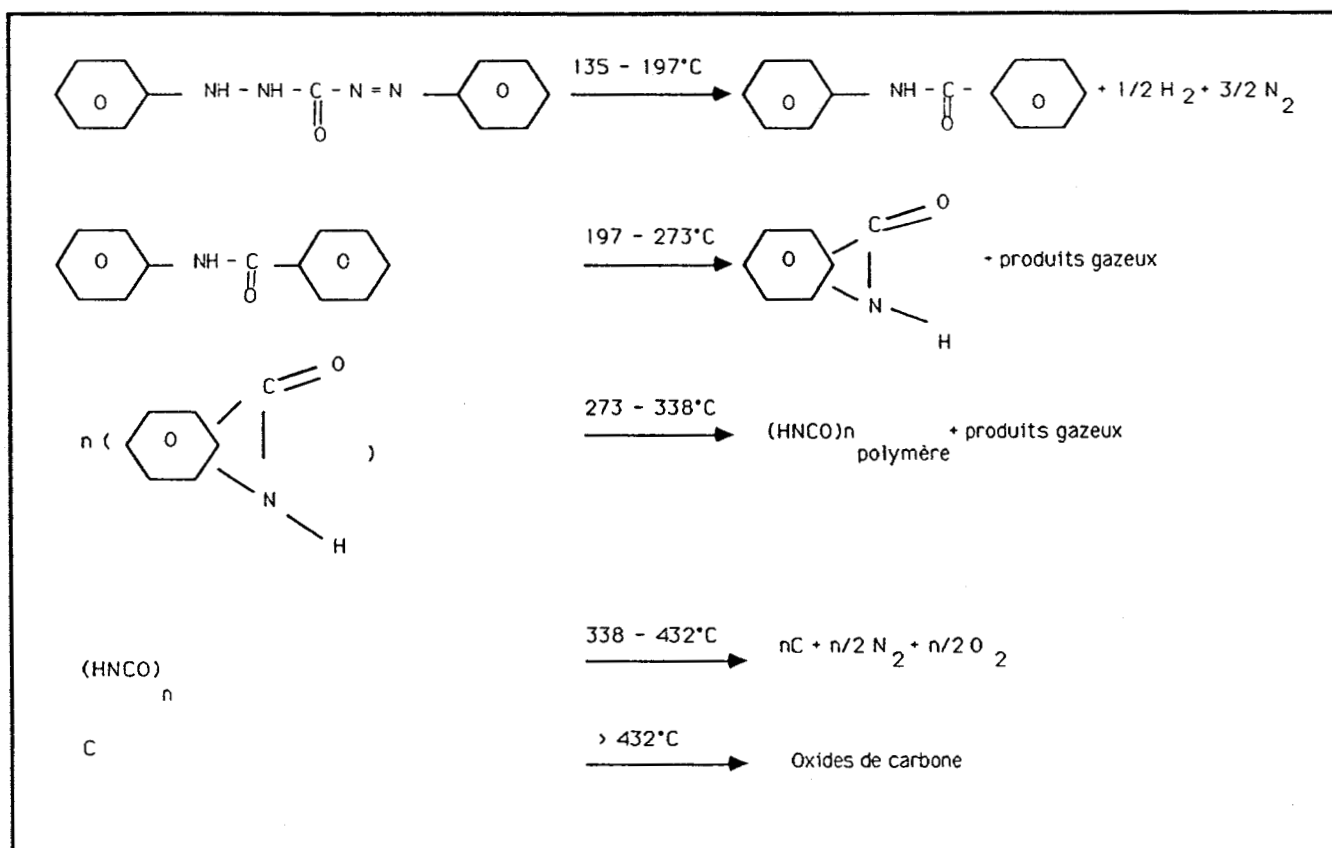
La troisième perte débute vers 274°C et se termine vers 340°C avec une perte de masse de 32 % qui correspondrait au départ du second groupement phényle.

La quatrième commence vers 340°C et se termine vers 475°C avec une perte de masse de 12 %.

La cinquième commence à une température supérieure à 475°C avec une perte de masse de 7 % qui correspondrait à la disparition de CO₂.

Nous pouvons observer qu'il ne s'agit pas de paliers nettement marqués mais d'une perte progressive : ce qui s'explique par une non stabilité des produits intermédiaires.

Ces résultats semblent en accord avec les résultats trouvés par HASSANEIN, FOUDA et AMIN **(34)** concernant la dégradation thermique, qui se ferait selon le schéma suivant :



La courbe $\Delta T = f(t)$ (**figure 20**) confirme ces cinq pertes successives.

II - 2 - Sels de sodium

II - 2 - a - (Na, DPCO) DPCO

La courbe thermogravimétrique présente une perte brutale qui commence vers 190°C et se termine vers 200°C avec une chute de masse de 60 % suivie d'une dégradation progressive (**figure 21**) : ceci est confirmé par la courbe $\Delta T = f(t)$ (**figure 22**) qui montre en plus, deux pics correspondant à la dégradation des carbonates.

II - 2 - b - (Na-DPCO), H₂O

Le thermogramme montre d'abord une perte d'eau (1H₂O) vers 80°C (**figure 23**) suivie d'une dégradation importante vers 200°C puis une évolution progressive vers les carbonates. Ceci est confirmé par la courbe $\Delta T = f(t)$ (**figure 24**).

La dégradation ne semble plus se faire selon le schéma de la diphénylcarbazone, à notre avis, la perte des groupements phényl s'effectue dès 200°C et le terme ultime, est le carbonate de sodium.

II - 3 - Sels de potassium

Le sel anhydre se décompose brutalement vers 200°C avec perte progressive de masse (**figure 25 et figure 26**).

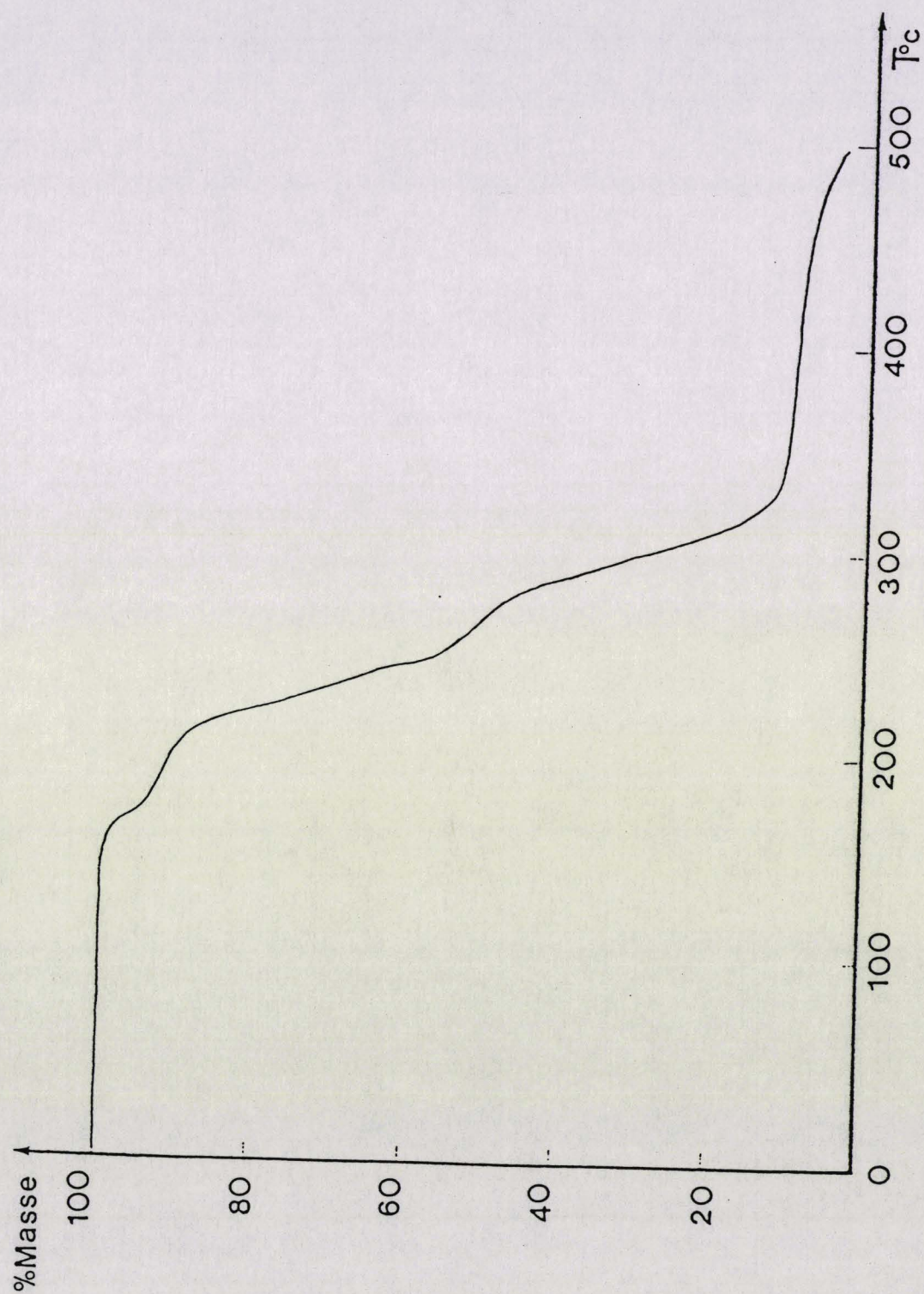


FIG 19

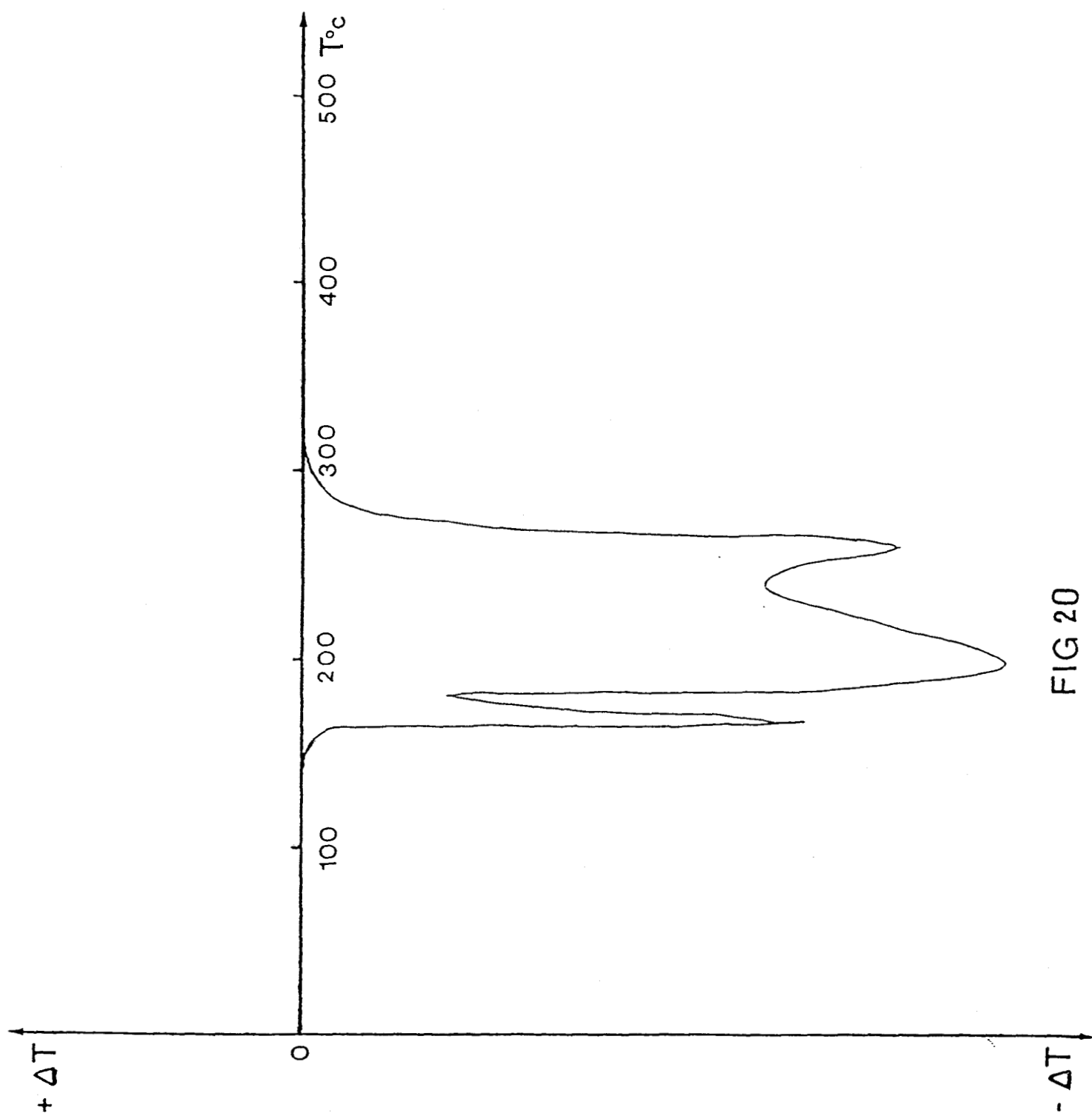


FIG 20

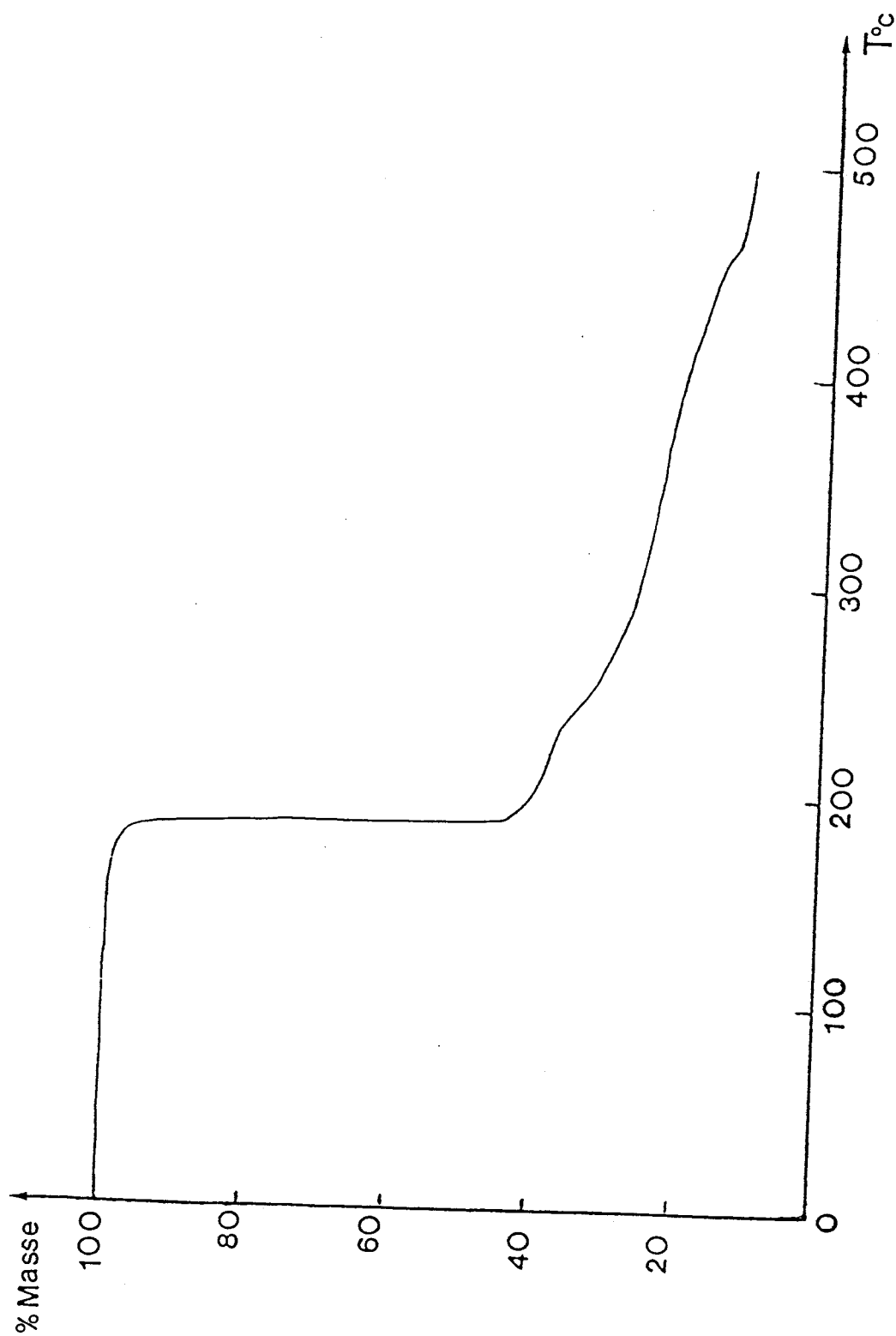


FIG 21

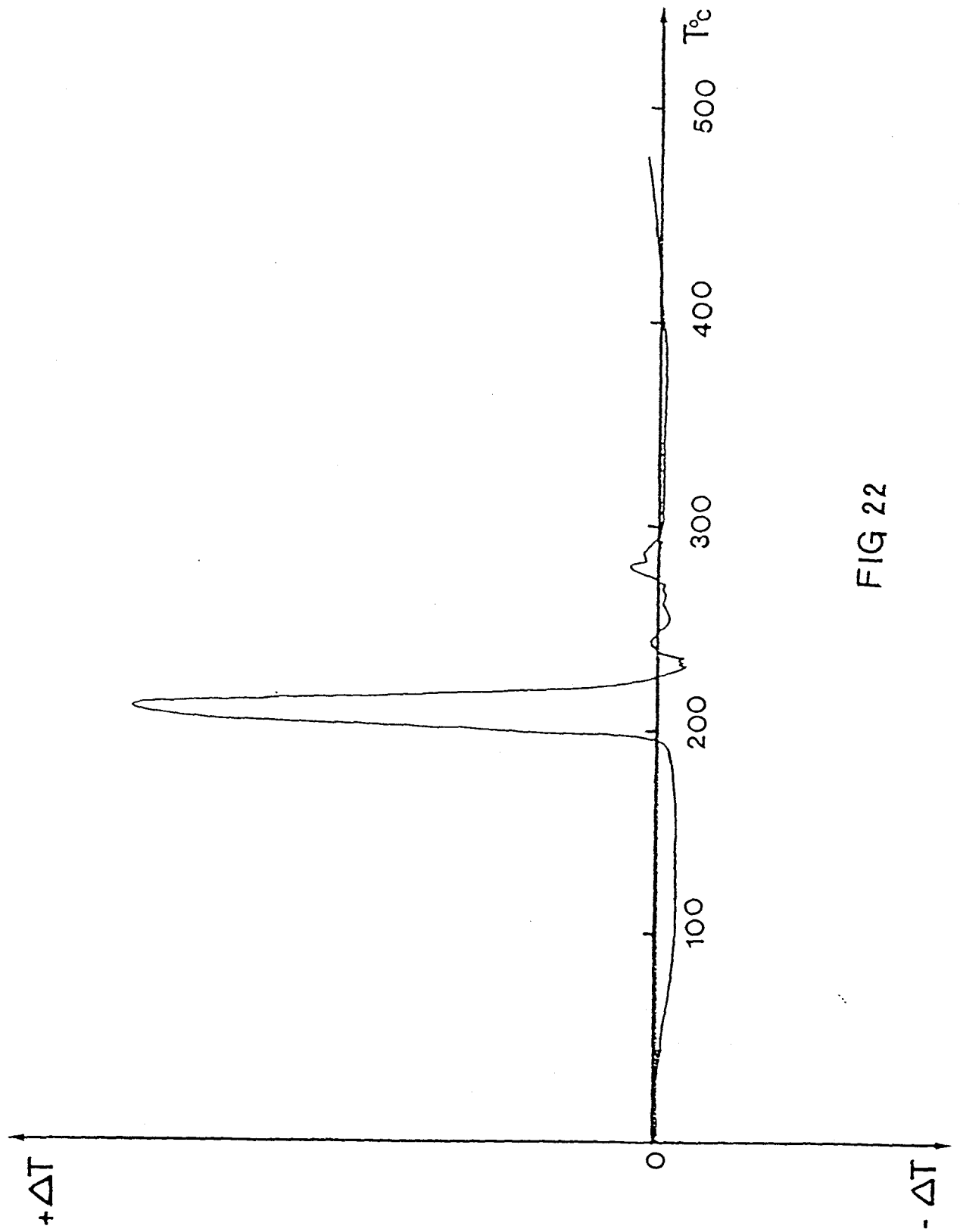


FIG 22

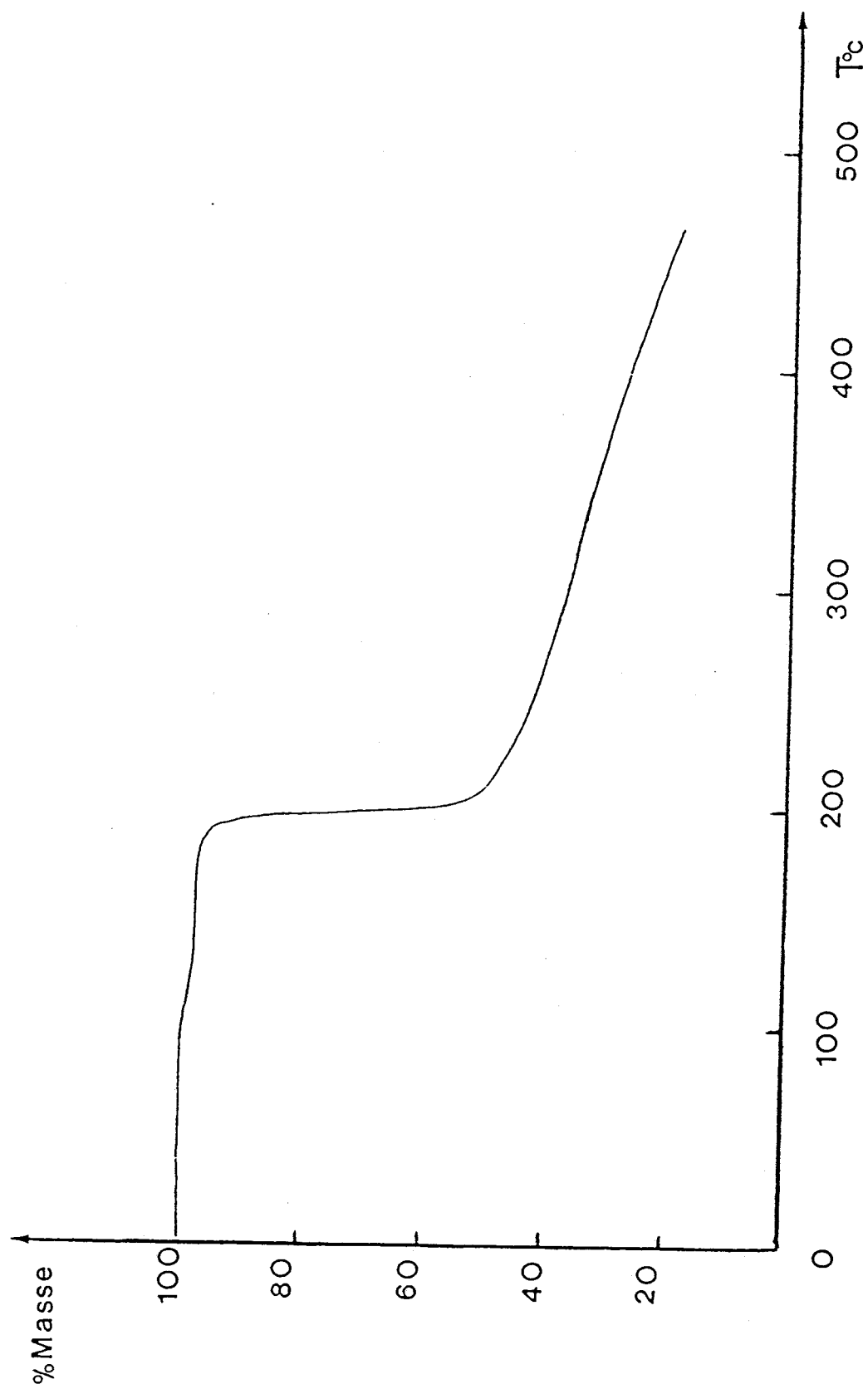


FIG 23

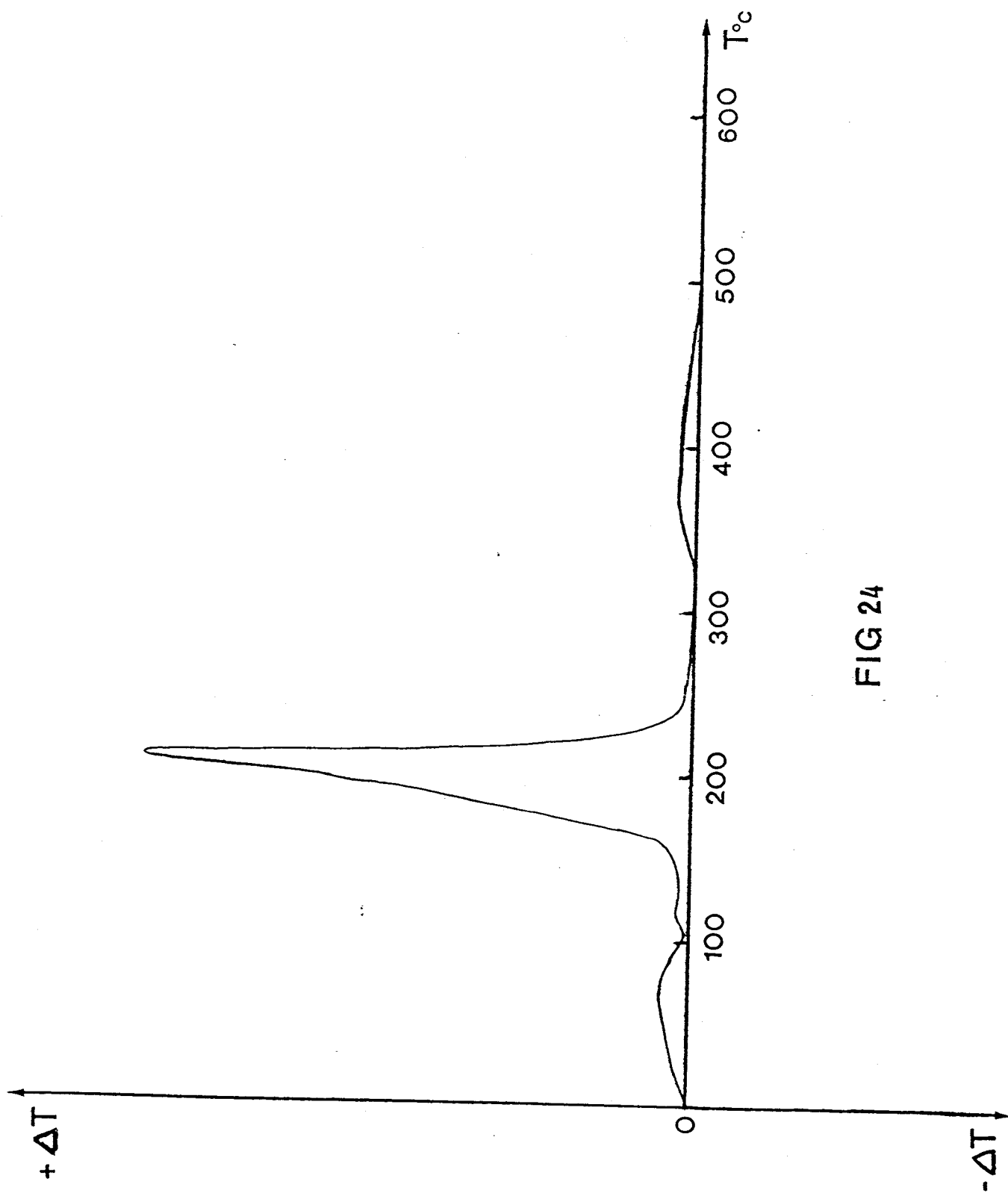


FIG 24

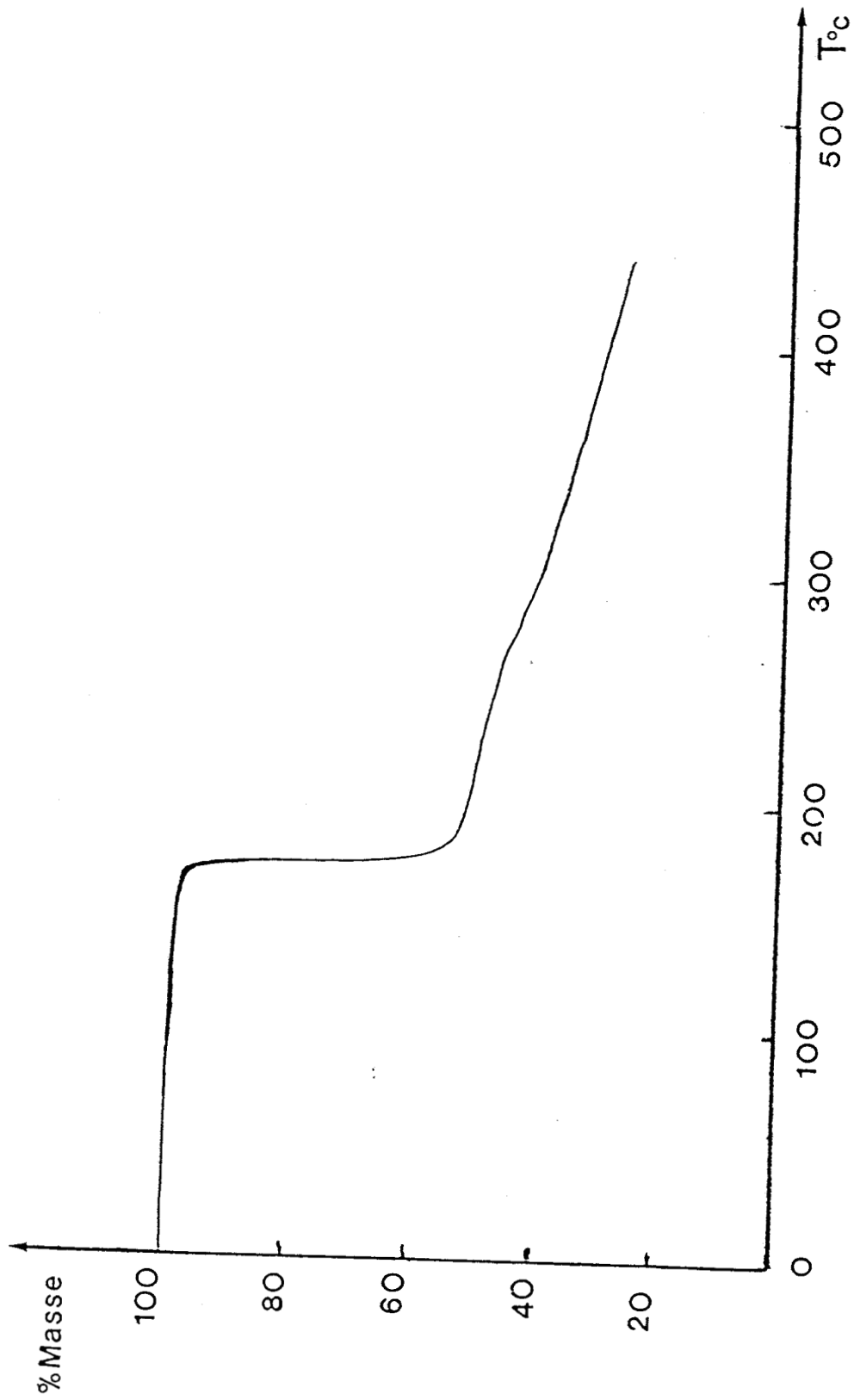


FIG 25

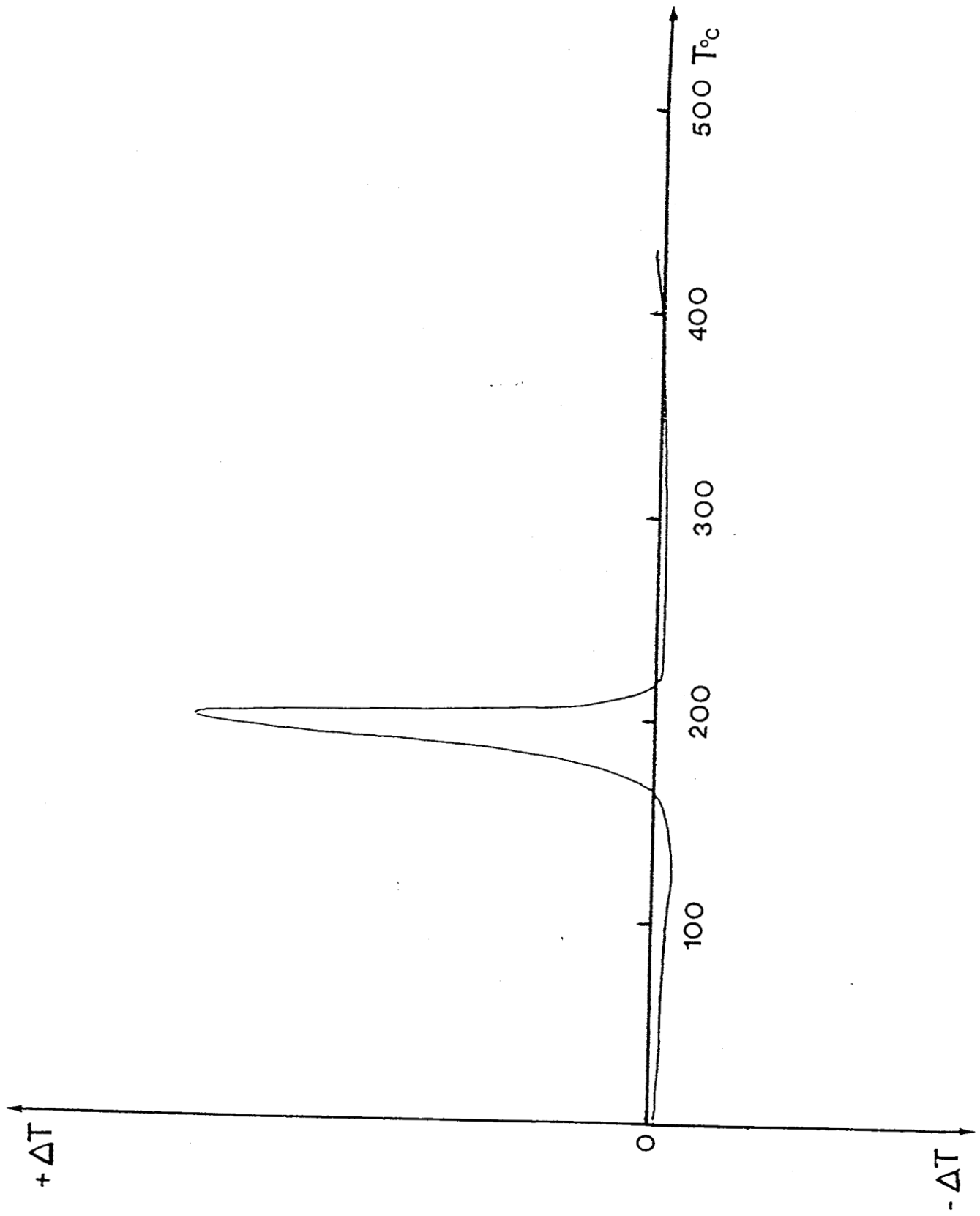


FIG 26

II - 4 - Etude de diffractométrie X

Les clichés R. X. complètent l'étude de l'acide et de ses sels alcalins.
Nous appliquons la relation de BRAGG pour les raies $K\alpha_1$ du Cu.

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

$$\text{soit } d = \frac{0,77025}{\sin \theta}$$

Nous avons noté les raies les plus importantes, la valeur 4θ est obtenue par lecture directe en mm sur les clichés.

L'intensité I de la raie est notée f (faible), tf (très faible) F(forte) et tF (très forte).

Les résultats sont donnés dans les tableaux **(7, 8, 9, 10)**.

TABLEAU 7

Diphénylcarbazonne (DPCO)

Intensité	d(Å)	4θ (deg.)
f	6,45	27,43
f	5,58	31,74
F	4,68	37,89
F	4,29	41,37
f	4,11	43,21
F	3,82	46,53
f	3,49	51,00
f	3,41	52,22
t.f	3,30	53,99
f	2,93	60,97
f	2,86	62,50

TABLEAU 8

(Na⁺, DPCO)DPCO

Intensité	d	4θ
f	13,5013	13,082
f	7,3357	24,115
f	4,9911	35,51
F	4,5799	38,728
tf	4,4511	39,86
f	4,3580	40,72
F	4,1380	42,91
tF	3,6324	48,97
f	3,1513	56,59
f	2,9752	60,015

TABLEAU 9

(Na⁺ DPCO), H₂O

Intensité	d	4θ
f	13,978	12,635
tf	5,012	35,36
F	4,600	38,551
f	4,3805	40,509
F	4,1509	42,775
tF	3,6463	48,78
f	3,5283	50,438
tf	3,3236	53,6
F	3,1535	56,55
F	2,9847	59,82

TABLEAU 10

(K, DPCO .)

Intensité	d	4θ
F	14,3122	12,34
f	9,1379	19,341
f	7,9853	22,141
f	5,2633	33,66
f	4,8332	36,68
f	4,3511	40,785
F	3,8891	45,692
f	3,6353	48,93
F	3,0671	58,177
f	2,9208	61,16

Etude spectrophotométrique Infra-Rouge :

L'utilisation de la spectrophotométrie I. R. permet de répertorier les différentes bandes d'absorption de l'acide et de ses sels alcalins.

Ils présentent de nombreuses bandes d'absorption dans le domaine 4000 et 200 cm^{-1} .

La comparaison des spectres de sels (**figures 28, 29, 30**) avec celui de l'acide (**figure 27**) montre que les sels sont tous voisins, mise à part un léger décalage des différents maxima d'absorption. Ils sont tous sous forme énolique.

Le tableau suivant présente les bandes caractéristiques de tous les composés.

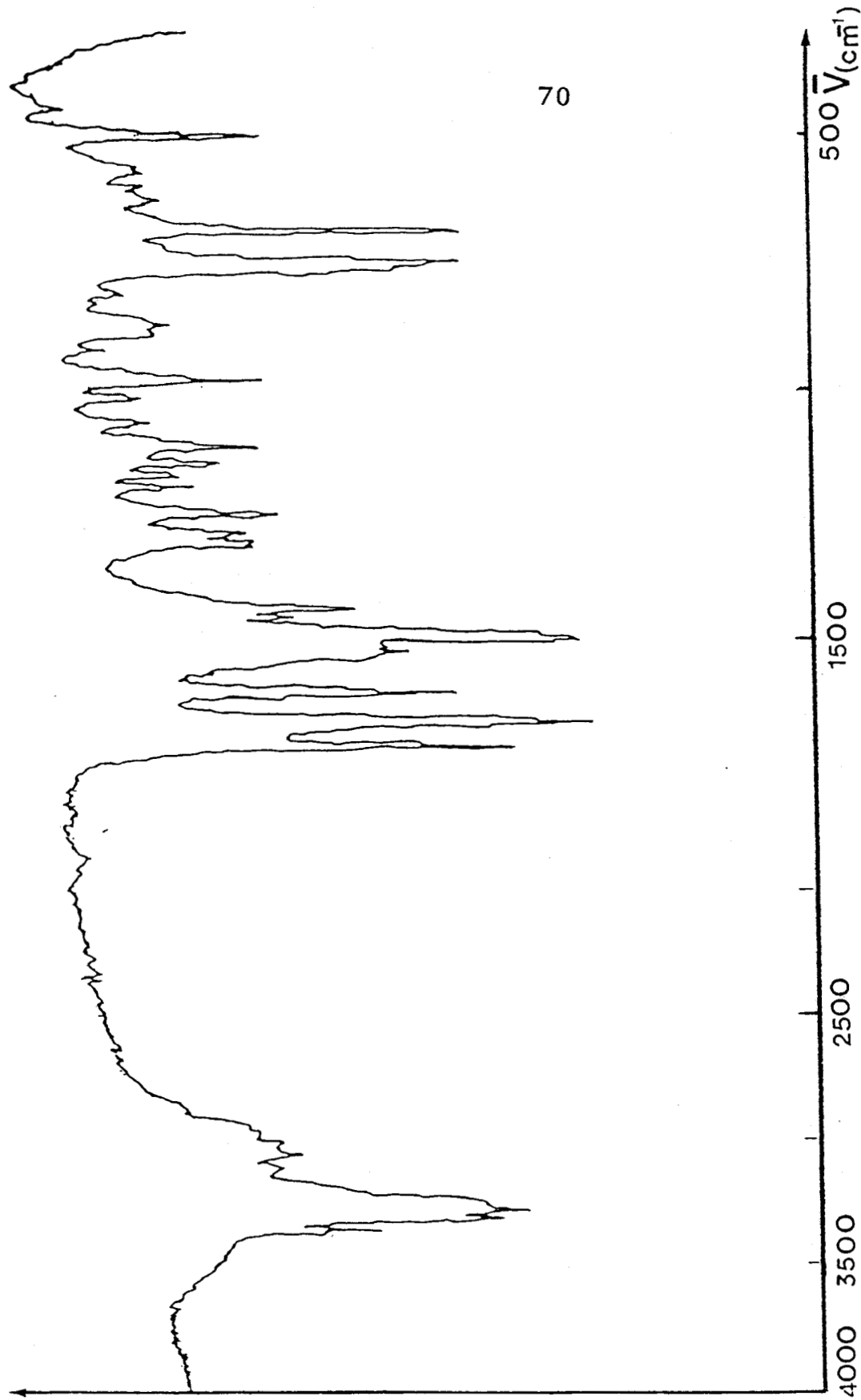


FIG 27

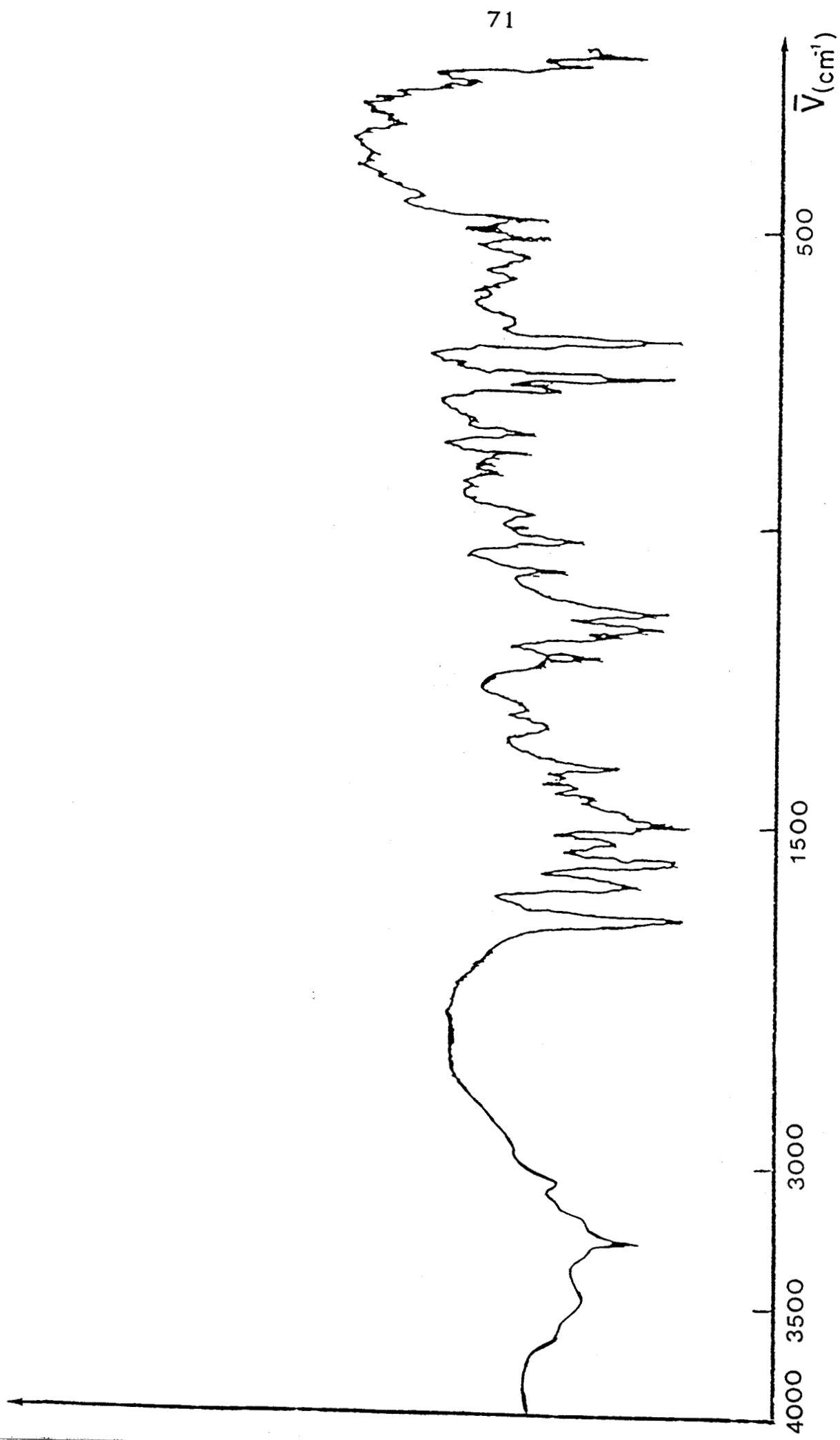


FIG 28

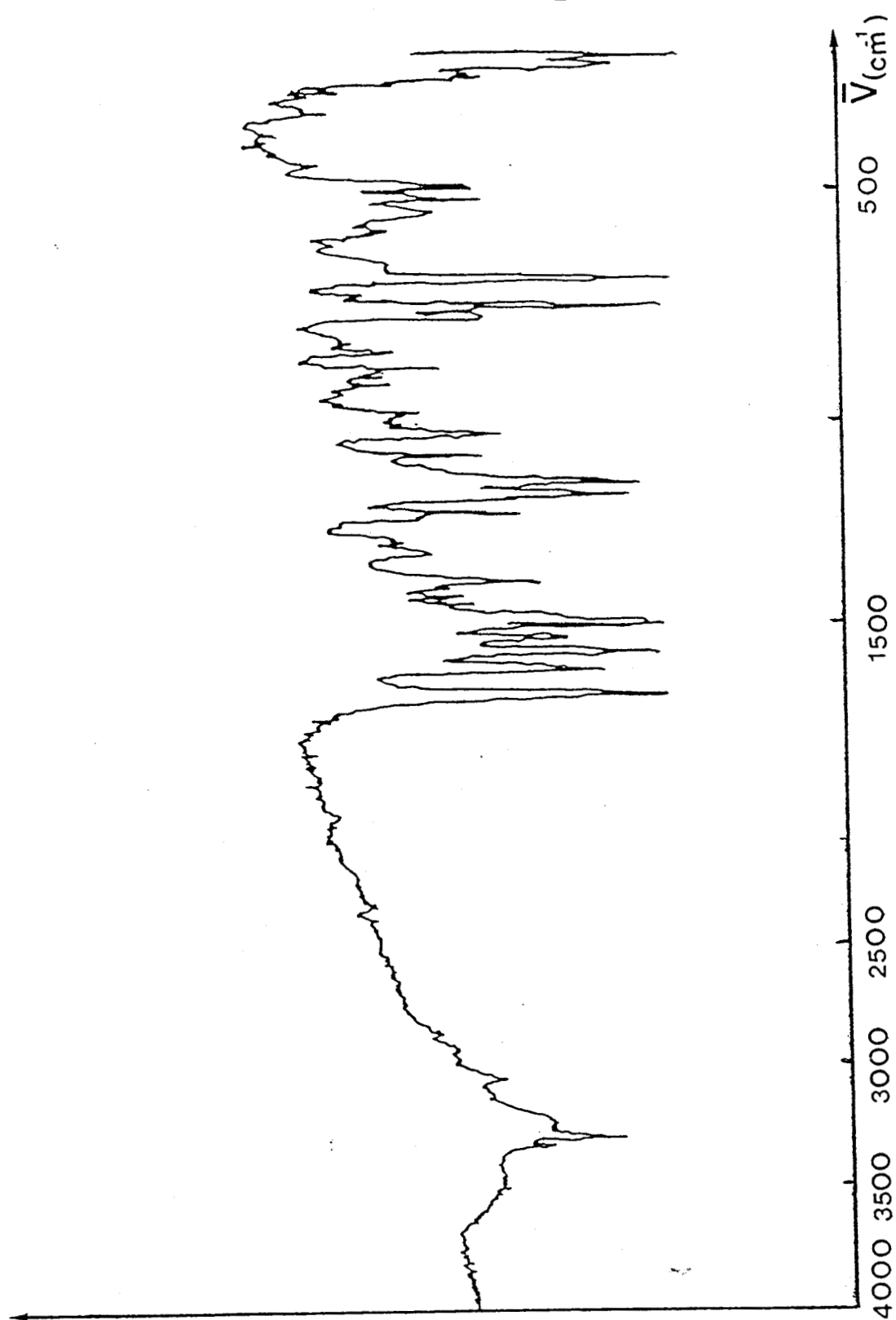


FIG 29

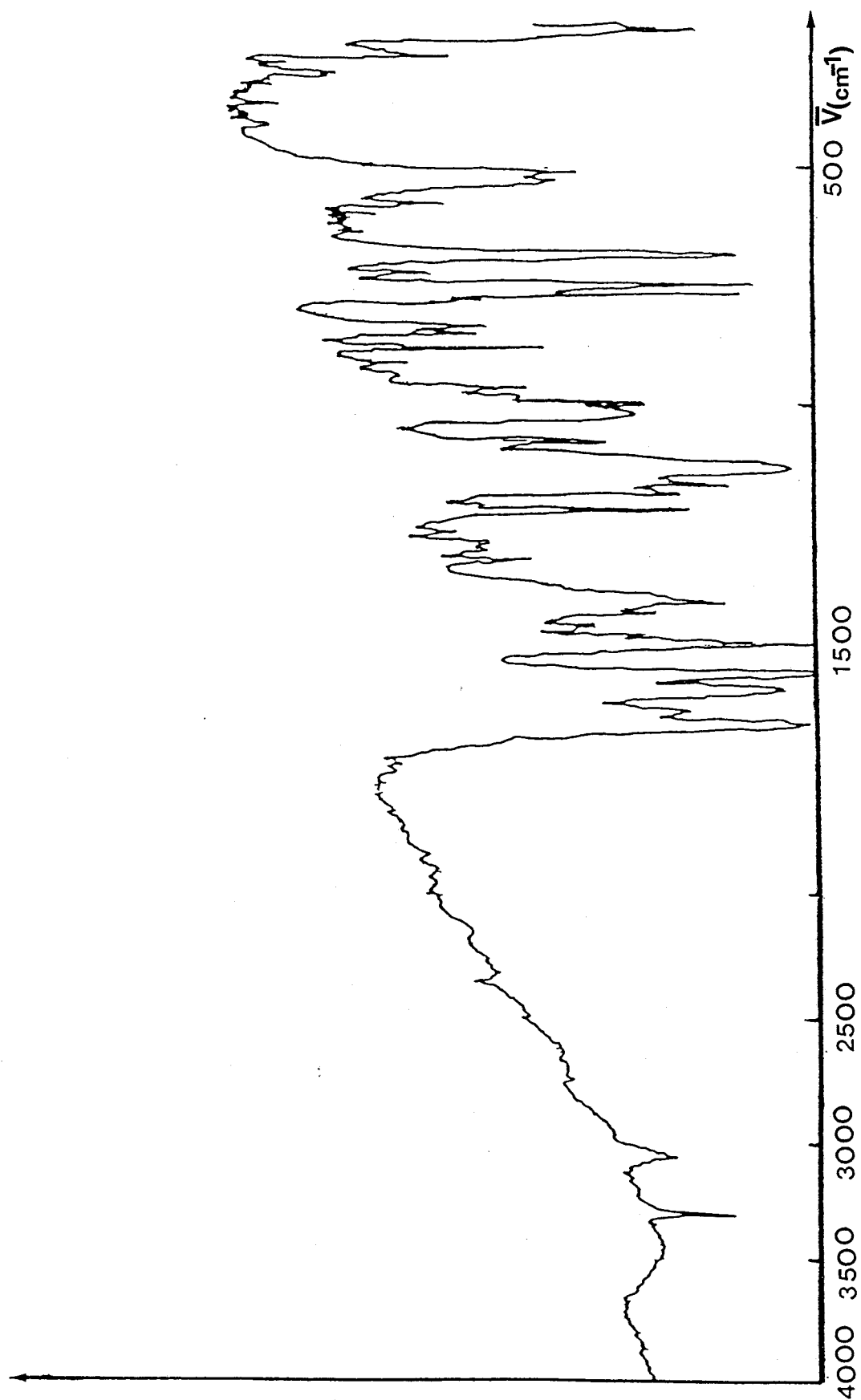


FIG 30

TABLEAU 11

Liaisons	Diphényl carbazone (DPCO) [35 à 38]	Sel monosodique Na(DPCO), 1H ₂ O	Sel disodique (Na ⁺ , DPCO ⁻)(DPCO)	Sel de potassium (K ⁺ , DPCO ⁻)
Na-O Na-N K-O K-N		< 500	< 500	< 500
γ C=O	1716			
γ C=N		1564	1562	1564
δ N-H	2525	1530	1530	1520 (moins nette)
γ N-H	771	771	771	779
γ (C-N) + δ (N-H)	1496 - 1500	1496 - 1502	1496 - 1502	1496 - 1502
δ (C-H) _{aro.}	752	751	751	748
γ (C=C) _{aro.}	1608	1603	1603	1592
γ (N-H)	3241 position α 3278 position α L. H. 3341 position β 3363 position β L. H.	3295	3295	3296
γ N- φ	1290 1307	1294 1336	1294 1334	1296 1320

CHAPITRE III :
PROPRIETES COMPLEXANTES
DE LA DIPHENYLCARBAZONE

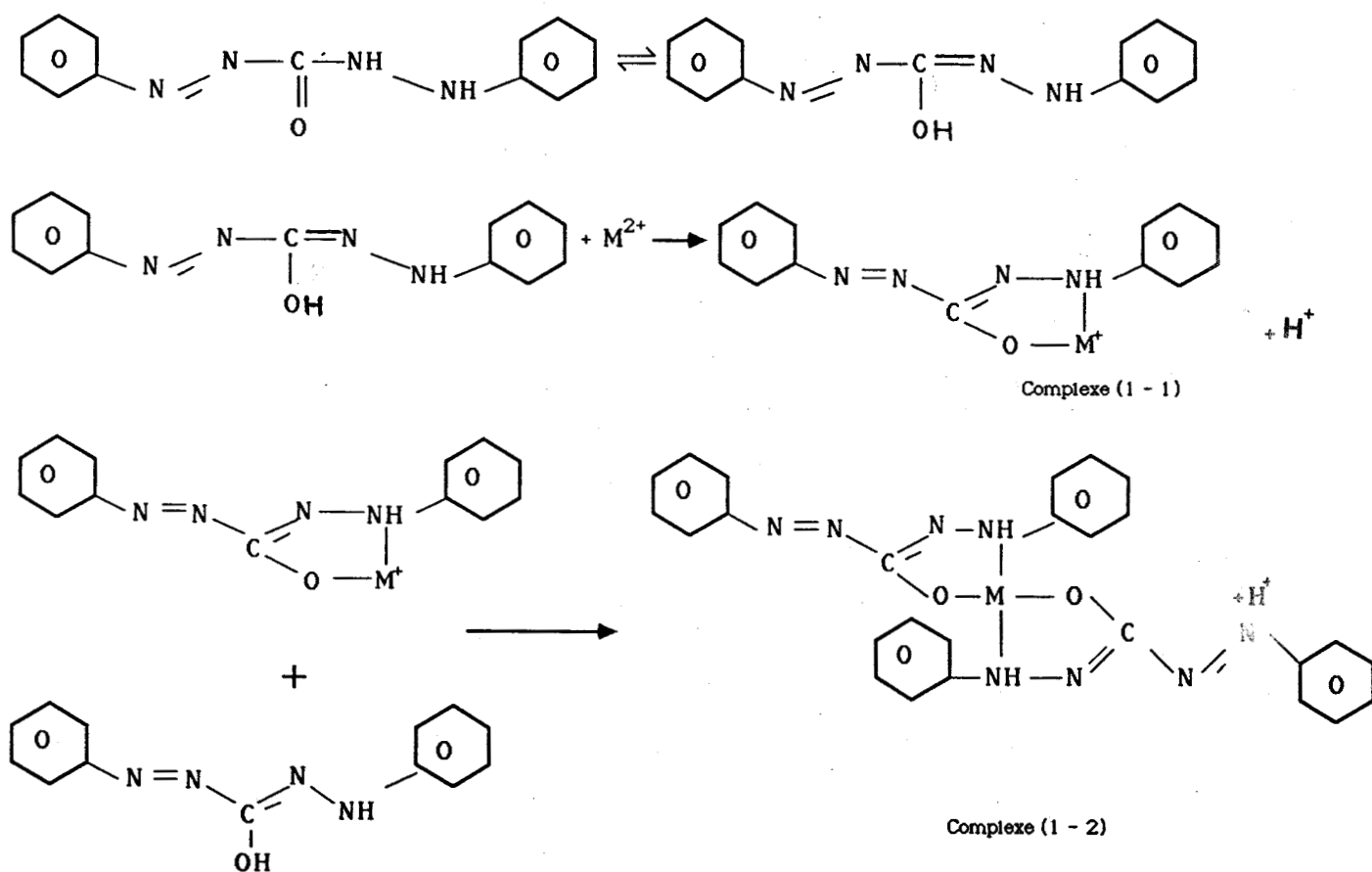
- A -

MILIEU AQUEUX
ETUDE
SPECTROPHOTOMETRIQUE

INTRODUCTION

Les études pré-établies sur les complexes de D.P.C.O. dans des milieux mixtes [39 - 71] montrent que la formation du complexe pour le ligand et le métal prend place entre l'oxygène et l'azote..

D'après [72] la formation des complexes, (1-1) et (1-2), peut être schématisée comme suit :



I - METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE

La réaction de la diphénylcarbazone avec les métaux en milieu aqueux se traduit par une formation de complexes fortement colorés de teintes très différentes de celles des réactifs initiaux et absorbant à une longueur d'onde également très différente.

La spectrophotométrie U. V. et visible semble donc être la méthode de choix pour l'étude de ces complexes ; cependant, l'exposition trop longue au rayonnement de la lumière peut détruire les complexes formés, il y a donc lieu de faire la lecture de densité optique dans un temps assez court.

Sans nous soucier du degré d'avancement de la réaction, nous avons cherché le pH pour lequel la possibilité de teinte était la plus prononcée : ceci correspondant à une formation maximum de complexe.

La coloration intense du complexe à faible concentration nous a permis d'utiliser sans variation du milieu, le tampon hydrogène carbonate (pH 8,3).

A) Méthode de Job :

La méthode de Job **[73]** (réalisation de différents mélanges d'acides et d'ions métalliques dont la somme des concentrations reste constante)

permet de vérifier la composition du complexe et de déterminer la coexistence éventuelle d'autres complexes.

Il faut noter que la méthode de Job n'est pas très sélective pour des rapports ligand/cation supérieurs à 2.

B) Méthode de MOMOKI et SATO [74] :

a) Théorie :

La constante de stabilité d'un complexe M_mL_n ne peut s'exprimer qu'en fonction des concentrations totales en cation, en ligand et en complexe.

soit l'équilibre :



et la constante qui y est associée

$$K = [M_mL_n] / (C_M - m[M_mL_n])^m (C_L - n[M_mL_n])^n$$

La connaissance d'une grandeur proportionnelle à la concentration du complexe suffit à la détermination de la constante.

En spectrophotométrie U. V. et visible, lorsque la loi de BEER est suivie, les densités optiques obtenues sont les sommes des densités optiques de toutes les espèces absorbantes (complexe formé et réactifs).

En ne considérant que deux espèces absorbantes, le complexe et le ligand, la densité optique s'écrit :

$$D = (\epsilon_{M_m L_n} \cdot [M_m L_n] + \epsilon_L \cdot [L])l$$

En prenant un trajet optique unité et en utilisant la relation de conservation de la masse pour le ligand :

$$C_L = [L] + n [M_m L_n]$$

cette relation devient :

$$D = [M_m L_n] (\epsilon_{M_m L_n} - n\epsilon_L) + \epsilon_L C_L$$

d'où nous tirons la concentration en complexe :

$$[M_m L_n] = (D - \epsilon_L C_L) / (\epsilon_{M_m L_n} - n\epsilon_L)$$

Même si dans dans le meilleur cas, le terme $\epsilon_L C_L$ est négligeable, il est rare de connaître les coefficients d'absorption molaire du complexe et du ligand.

Ainsi, nous devons passer par l'intermédiaire de la concentration maximale du complexe ; cette dernière, atteinte par un excès de cation ou de ligand, se traduit sur les courbes de densité optique par un palier horizontal.

Cette concentration maximale est donnée par la relation :

$$[M_m L_n]_{\max} = (D_{\max} - \epsilon_L C_L) / (\epsilon_{M_m L_n} - n \epsilon_L)$$

Nous éliminons la quantité $[\epsilon_{M_m L_n} - n \epsilon_L]$ en définissant un rapport r de la concentration du complexe à sa concentration maximale :

$$r = [M_m L_n] / [M_m L_n]_{\max} = (D - \epsilon_L C_L) / (D_{\max} - \epsilon_L C_L)$$

Deux cas se présentent :

* la concentration totale en ligand est constante, celle de M variable ;
dans ce cas, la concentration maximale du complexe s'écrit :

$$[M_m L_n]_{\max} = C_L / n$$

ce qui donne $[M_m L_n] = r C_L / n$

en posant

$R = C_M / C_L$ et en reportant dans l'expression de K des relations précédentes nous obtenons :

$$R = (m / n) \cdot r + (n K)^{1/m} \cdot C_L^{-(m+n-1)/m} \cdot r^{1/m} \cdot (1-r)^{-n/m}$$

la détermination de K se fait par représentation graphique en portant R / r en fonction de $r^{1/m} \cdot (1-r)^{-n/m}$.

* la concentration C_M est constante et la concentration en ligand varie.

$|M_m L_n|_{\max} = C_M / m$ devient la concentration maximale du complexe.

Ce qui donne :

$$|M_m L_n| = r \cdot C_M / m$$

et en posant d'une façon semblable

$$R = C_L / C_M$$

de même, nous obtenons, en reportant dans l'expression de K :

$$R = (n / m)r + (mK)^{-1/n} \cdot C_M^{-(m+n-1)/n} (1-r)^{-m/n}$$

R/r en fonction de $r^{1/n} \cdot (1-r)^{-m/n}$ permet de déterminer K

II - RESULTATS

a) Complexation de l'ion Ni^{2+} :

La **figure 31** montre la fonction de JOB obtenue entre 380 et 820 nm dont le maximum de densité optique est pour la proportion de 25 % en ions Ni^{2+} ; cette dernière met en évidence l'existence d'un complexe de rapport ligand/cation égal à 3.

Pour d'autres longueurs d'onde situées de part et d'autre du maximum d'absorption, les courbes de JOB sont semblables sans déplacement apparent du maximum de la fonction.

La **figure 32** montre l'évolution de la densité optique en fonction du rapport M / L .

Nous avons conservé la concentration totale en diphénylcarbazone constante $9,66 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et fait varier le rapport M / L jusqu'à 12. Dès le rapport $M / L = 6$, la densité optique ne varie plus, il faut, de plus, noter qu'aucun point d'inflexion n'apparaît, ce qui confirme nos conclusions.

Sur la **figure 33** nous avons représenté les variations de la fonction $R / r = f(1-r)^3$. La droite obtenue coupe l'axe des ordonnées à la valeur 0,33, ce qui correspond à ML_3 non condensé. La pente de cette droite donne aussi la constante conditionnelle K .

Pour cette méthode, il faut tenir compte d'un facteur correctif à double titre. Nous n'avons pu que corriger l'un des termes : ceci est dû au fait que le ligand n'est pas la concentration totale de l'acide C_L , mais seulement l'ion correspondant à la diphénylcarbazone, ce qui introduit le facteur $(1 + [H^+] / K_m)^{-1}$. Dans le cas de la complexation de la diphénylcarbazone par l'ion Ni^{2+} les résultats corrigés donnent :

$$K'_{Ni^{2+}} = 7,11 \cdot 10^{13}$$

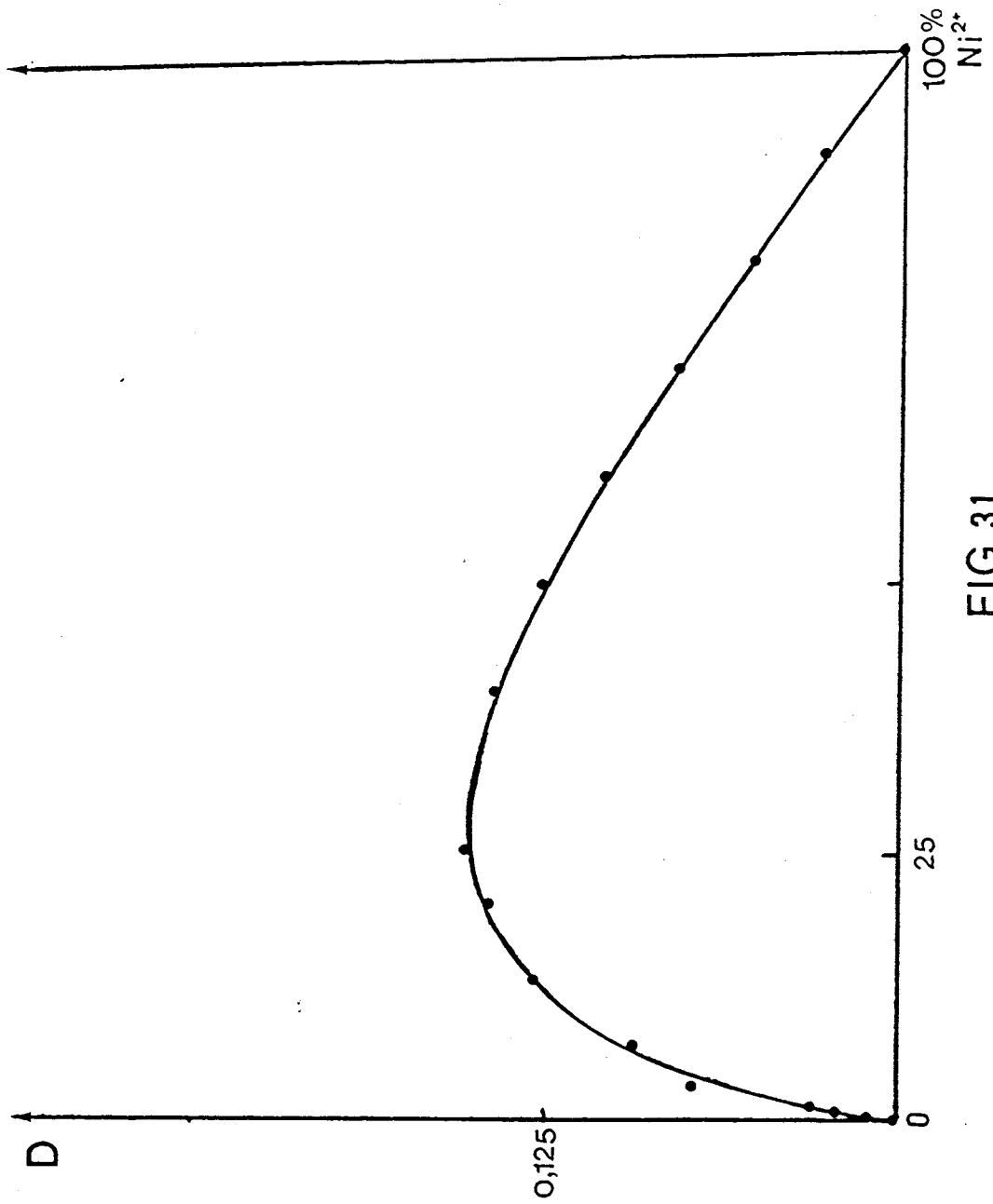
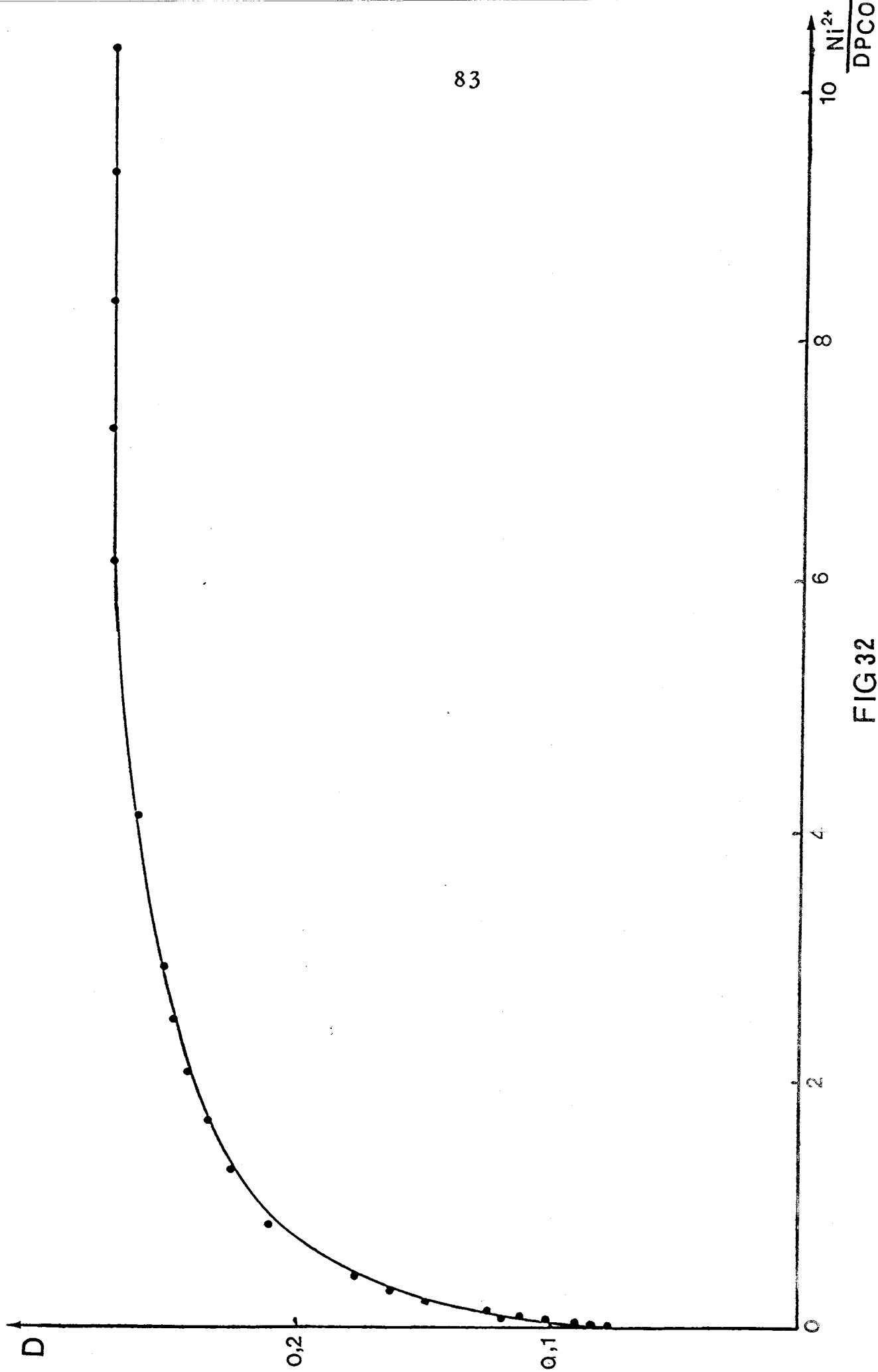


FIG 31



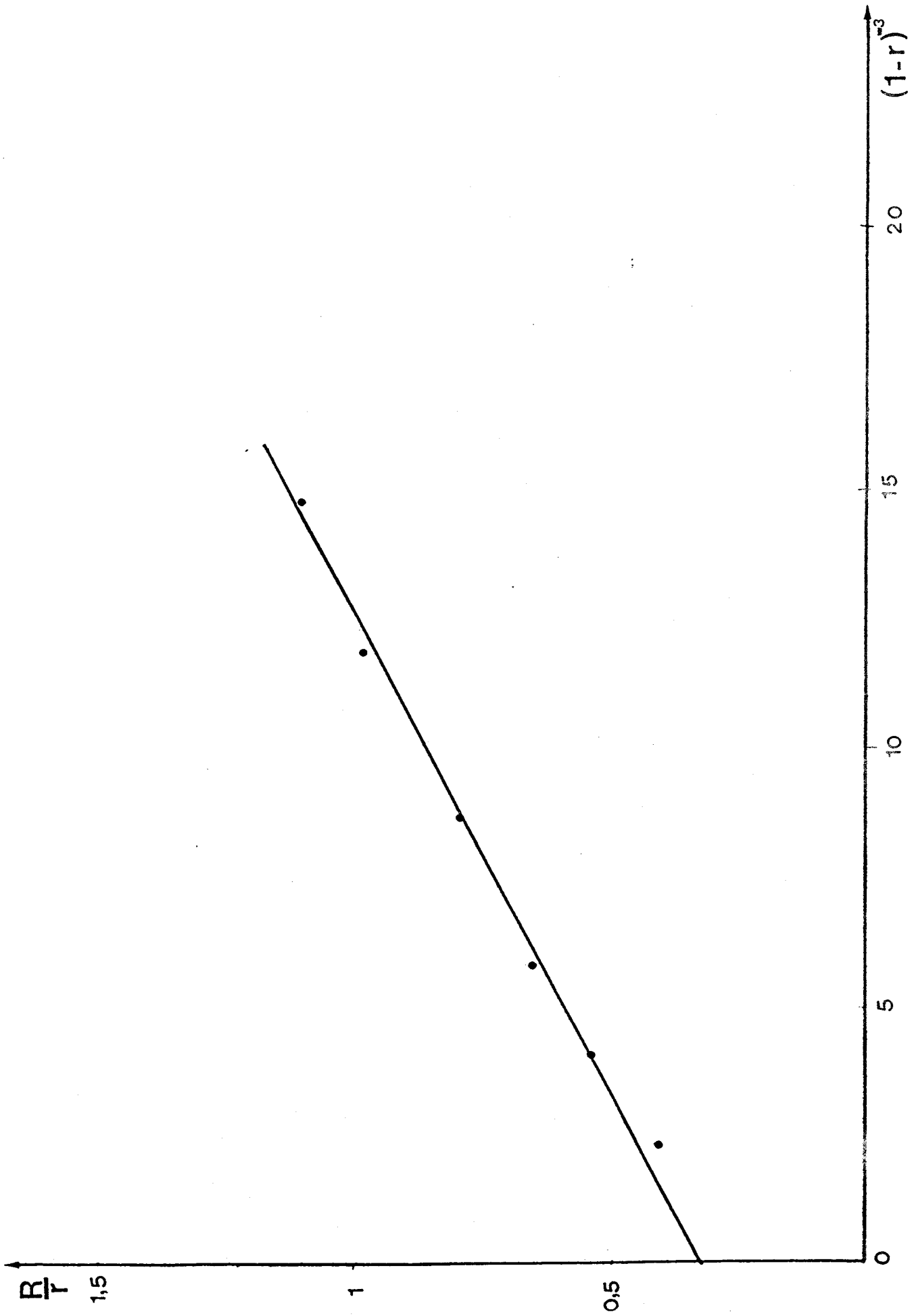


FIG 33

b) Complexe de l'ion Cu^{2+} :

La courbe de JOB (**figure 34**) montre un maximum de densité optique pour la proportion de 33 % en ion cuivre ce qui indique l'existence d'un complexe de rapport ligand-cation égal à 2.

La **figure 35** montre l'évolution de la densité optique en fonction du rapport M / L avec au départ la présence d'une courbure : ce qui indique que le complexe contient plus de 1 ligand. La concentration totale de la diphenylcarbazone est constante ($8,33 \cdot 10^{-5} \text{M}$) et la variation du rapport M / L va jusqu'à 12.

Dès le rapport $M / L = 5$ la densité optique ne varie plus.

Sur la **figure 36**, nous avons représenté les variations de la fonction $R / r = f (1-r)^{-2}$; la droite obtenue, coupe l'axe des ordonnées à la valeur 0,5 ce qui correspond à ML_2 . La pente de cette droite donne la constante conditionnelle K .

Les résultats corrigés donnent : $K' = 2,40 \cdot 10^{11}$

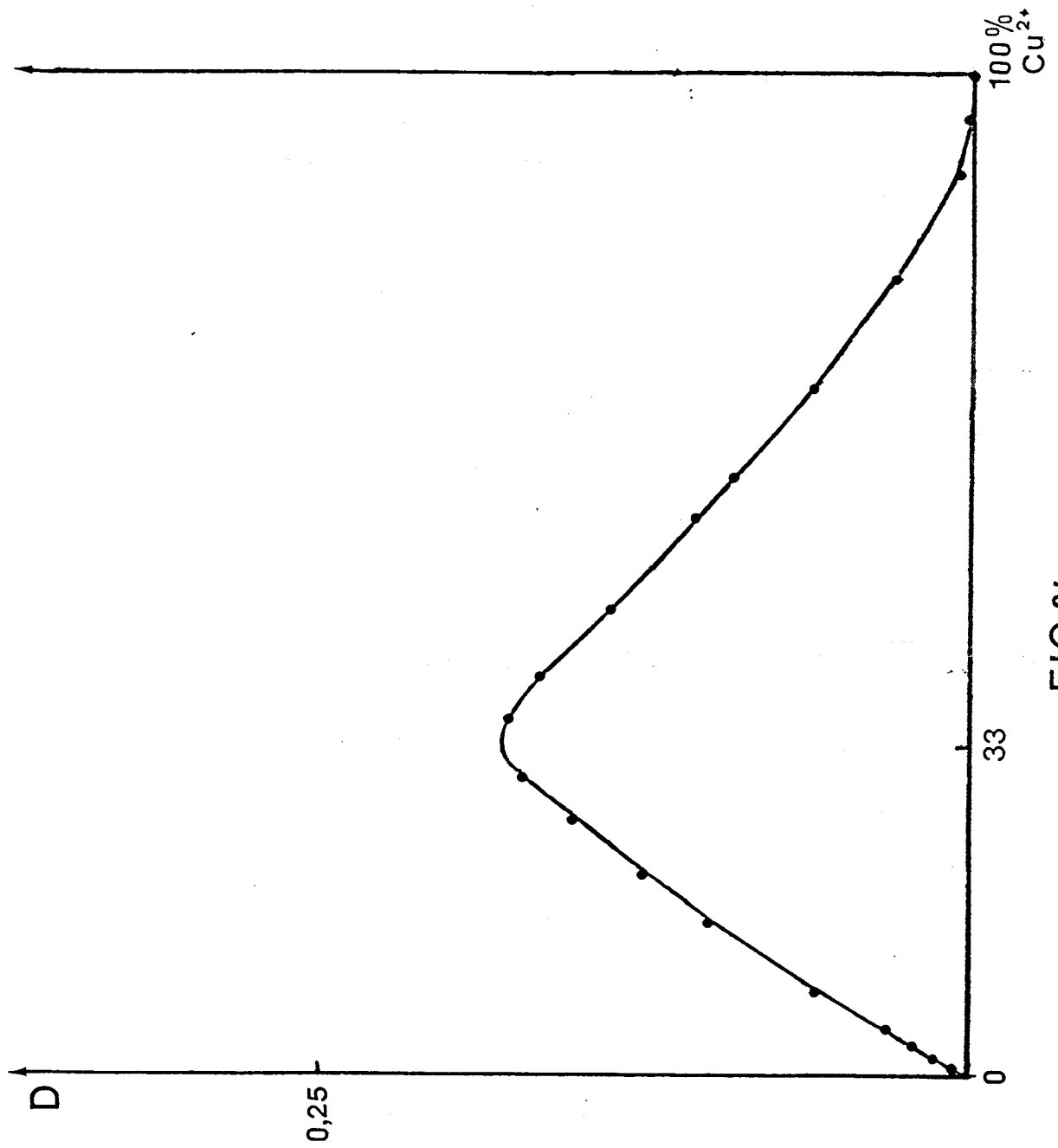


FIG 34

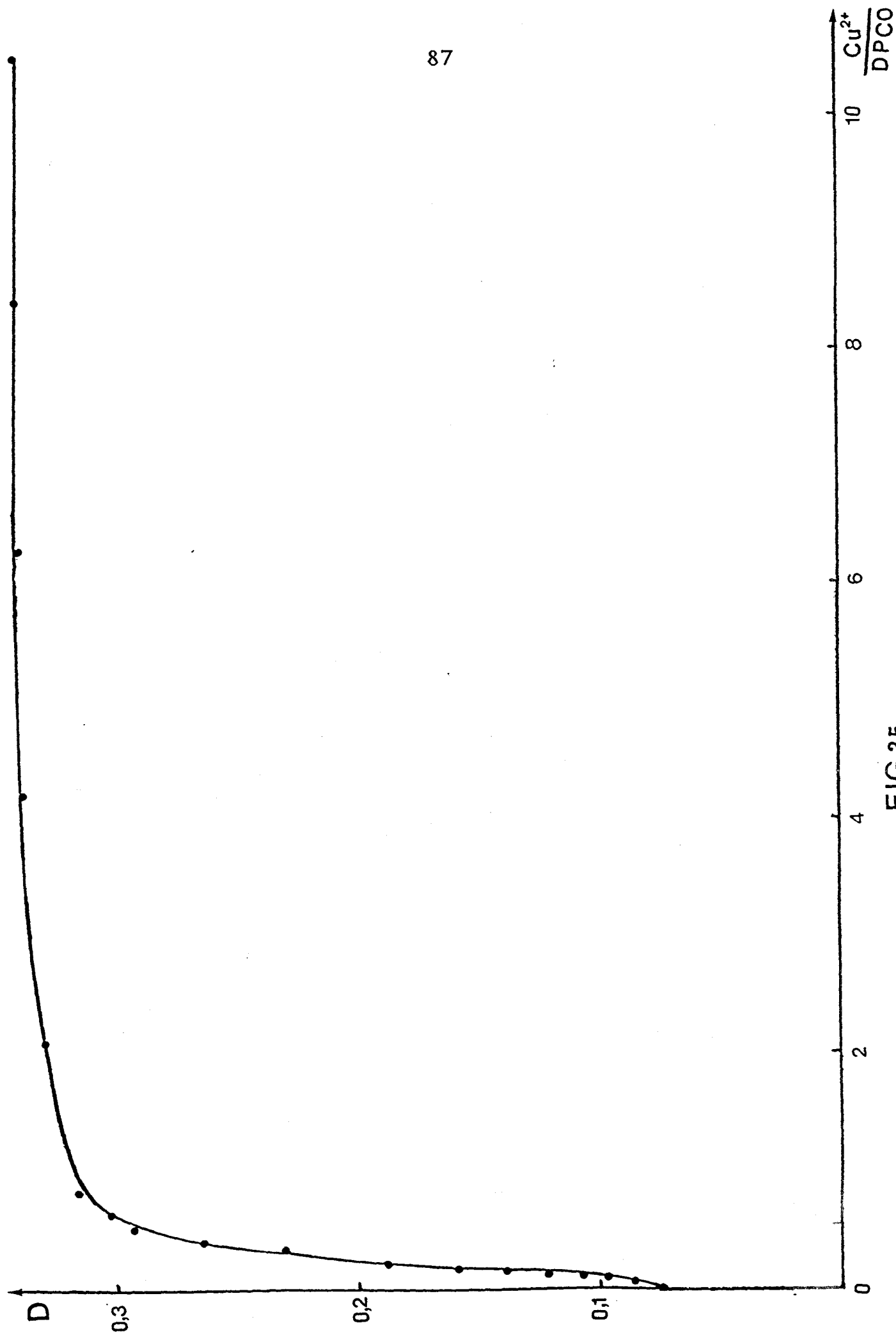


FIG 35

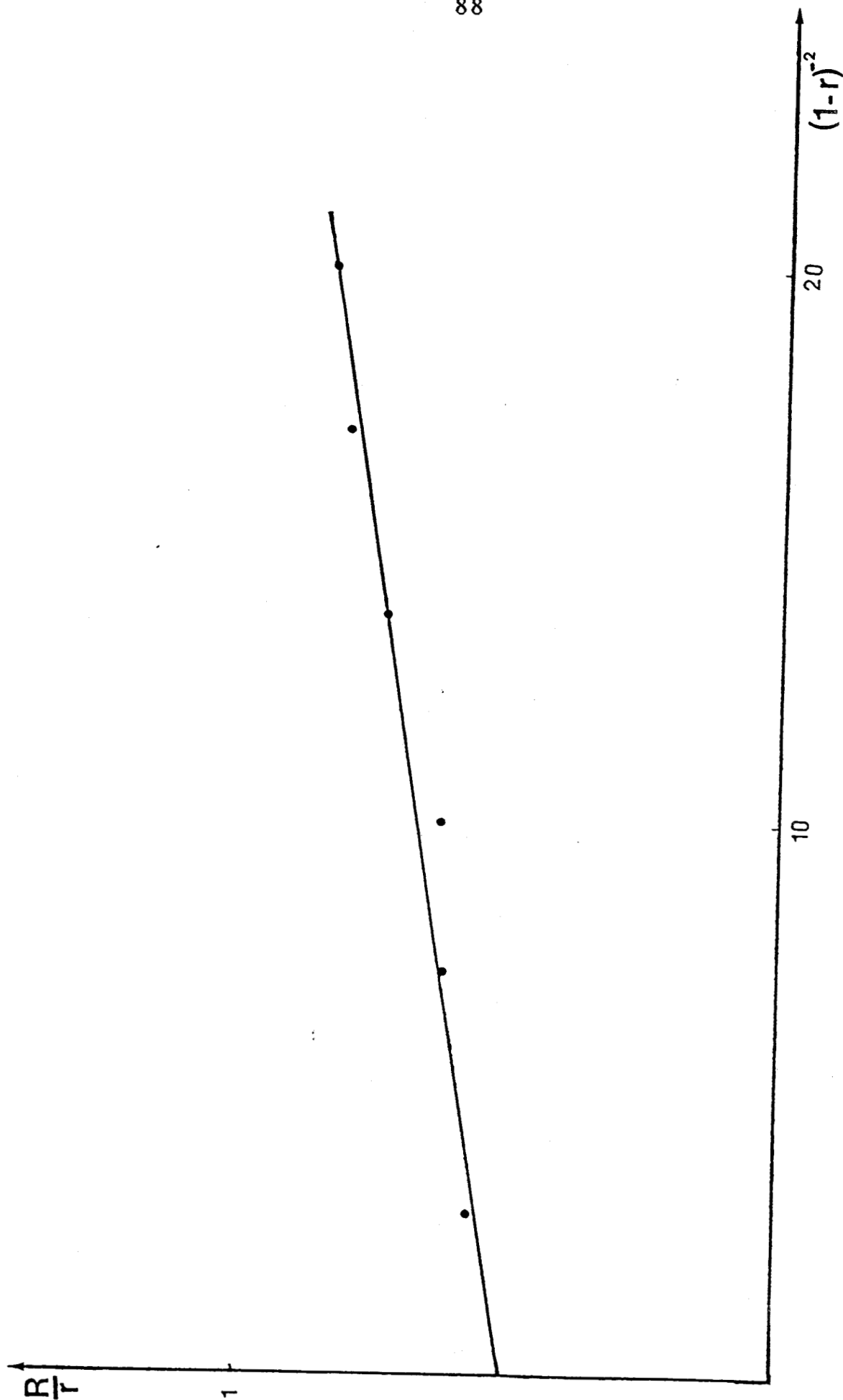


FIG 36

c) Complexe de Zn^{2+} , Cd^{2+} :

Les **figures 37 et 40** montrent respectivement les maximums de densité optique pour une proportion de 33 % en ions Zn^{2+} et Cd^{2+} : ce qui indique l'existence d'un complexe de rapport ligand/cation égal à 2.

Les **figures 38 et 41** soulignent l'évolution de la densité optique en fonction du rapport M / L.

Les concentrations de la diphenylcarbazone sont respectivement égales à $9,502 \cdot 10^{-5}$ M et $8,37 \cdot 10^{-5}$ M.

Sur les **figures 39 et 42**, les deux densités coupent l'axe des ordonnées à 0,5 ce qui correspond à ML_2 . Les pentes de ces deux droites donnent les constantes conditionnelles K' respectivement pour Zn^{2+} et Cd^{2+} .

Les résultats corrigés donnent :

$$K'_{\text{Zn}^{2+}} = 1,80 \cdot 10^9$$

$$K'_{\text{Cd}^{2+}} = 1,60 \cdot 10^9$$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus

TABLEAU 12

Métal	Forme Complexe	K' corrigée	Log K'
Ni^{2+}	ML_3	$7,11 \cdot 10^{13}$	13,85
Cu^{2+}	ML_2	$2,4 \cdot 10^{11}$	11,38
Zn^{2+}	ML_2	$1,80 \cdot 10^9$	9,25
Cd^{2+}	ML_2	$1,60 \cdot 10^9$	9,20

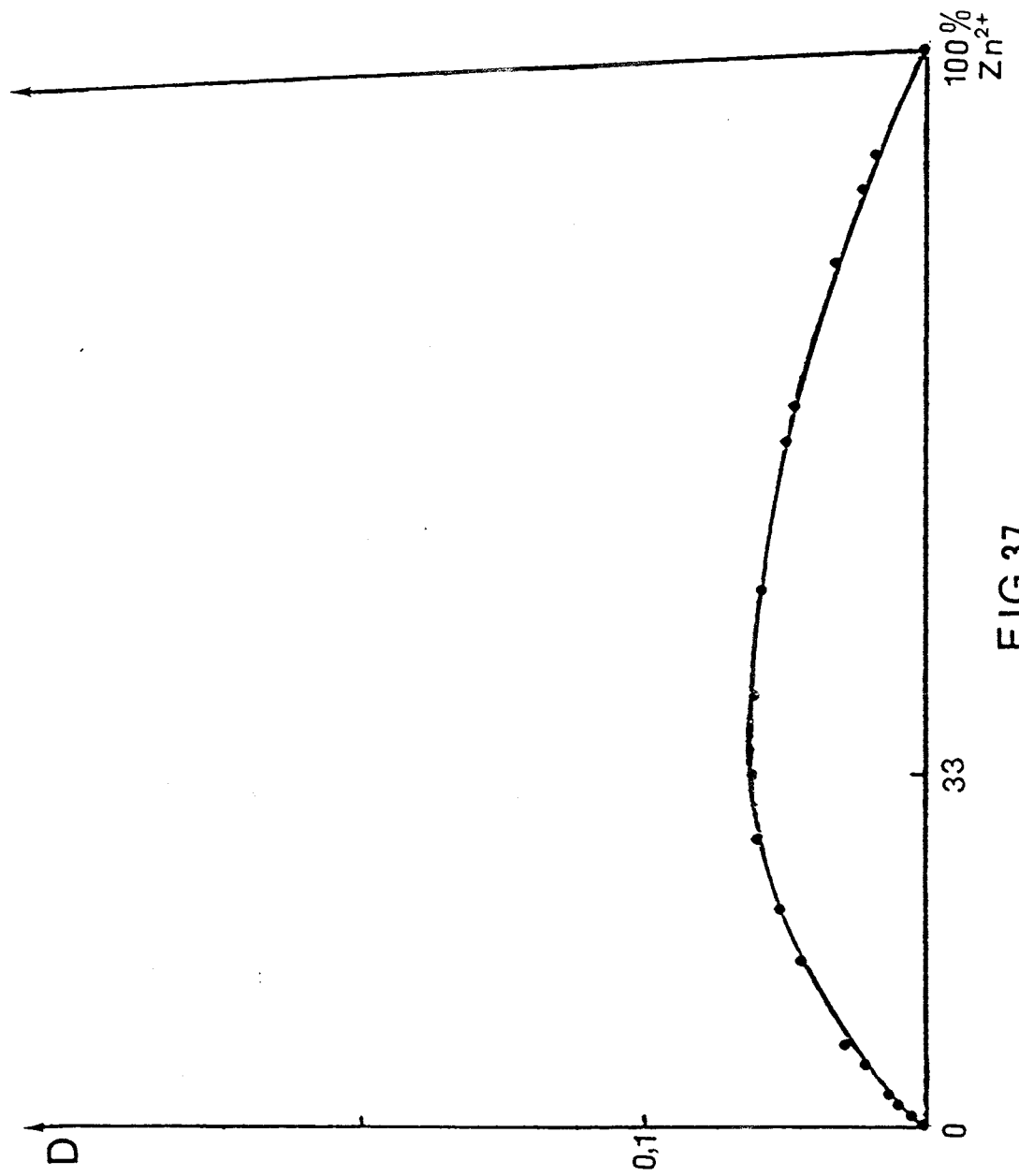


FIG 37

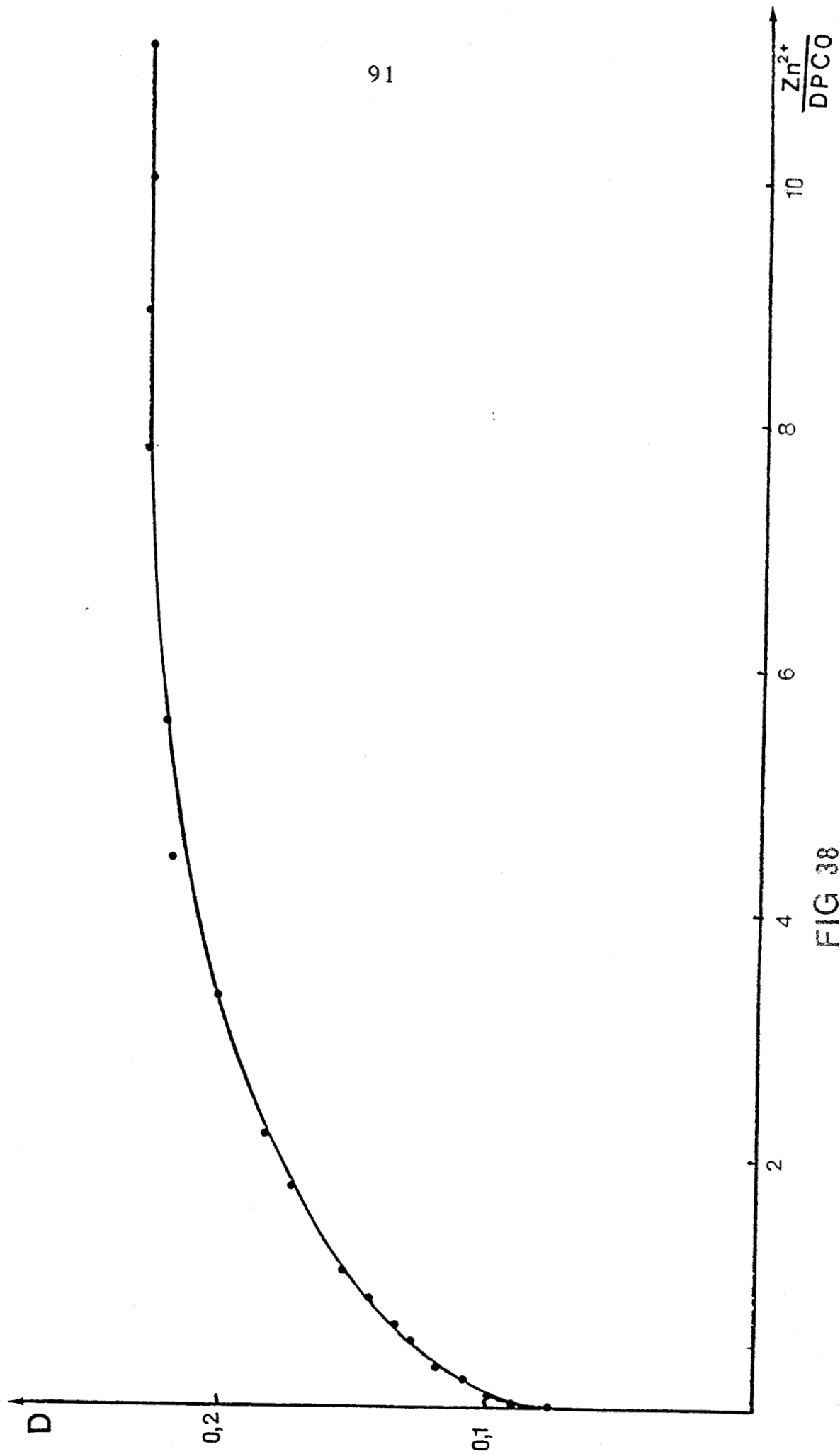


FIG 38

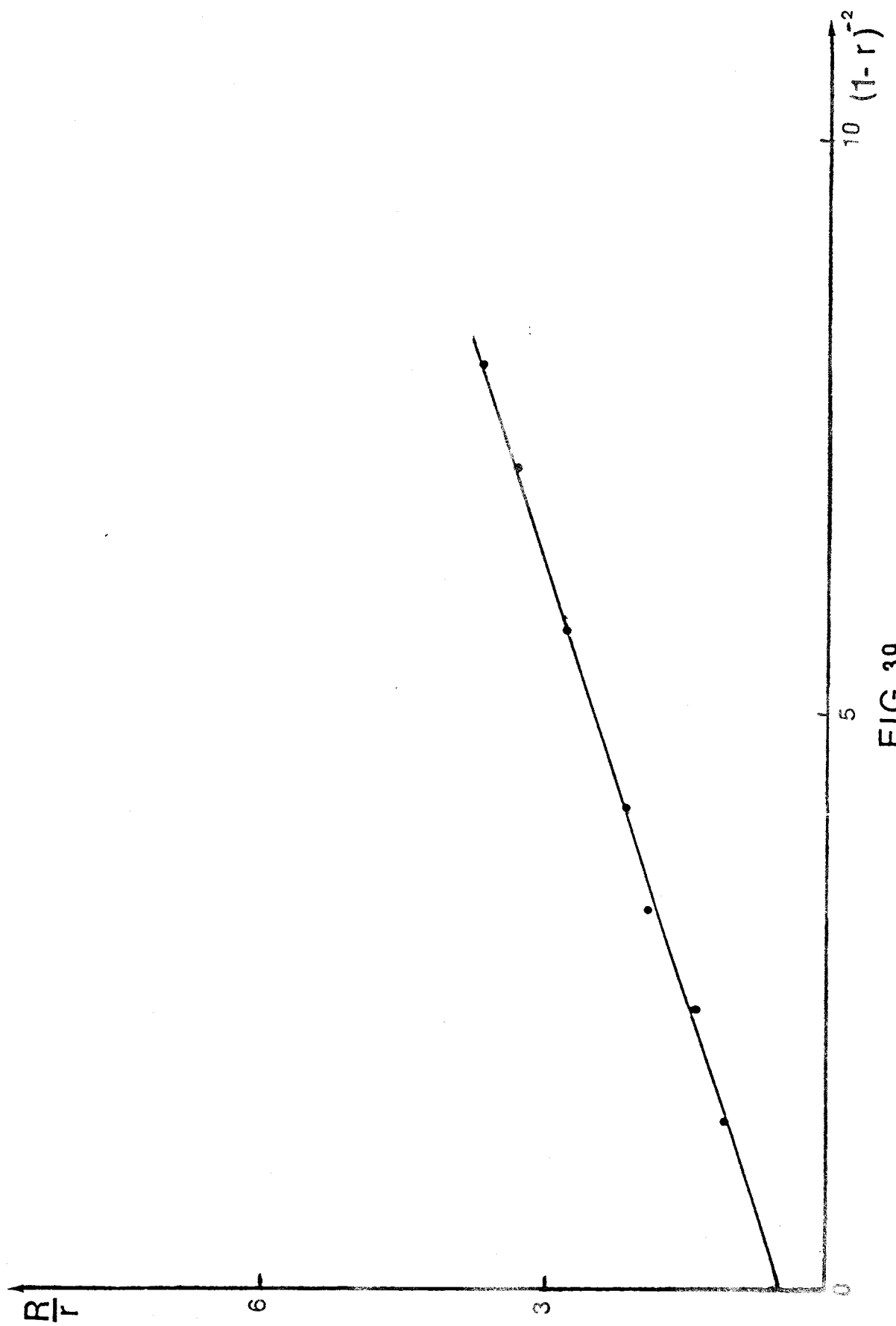
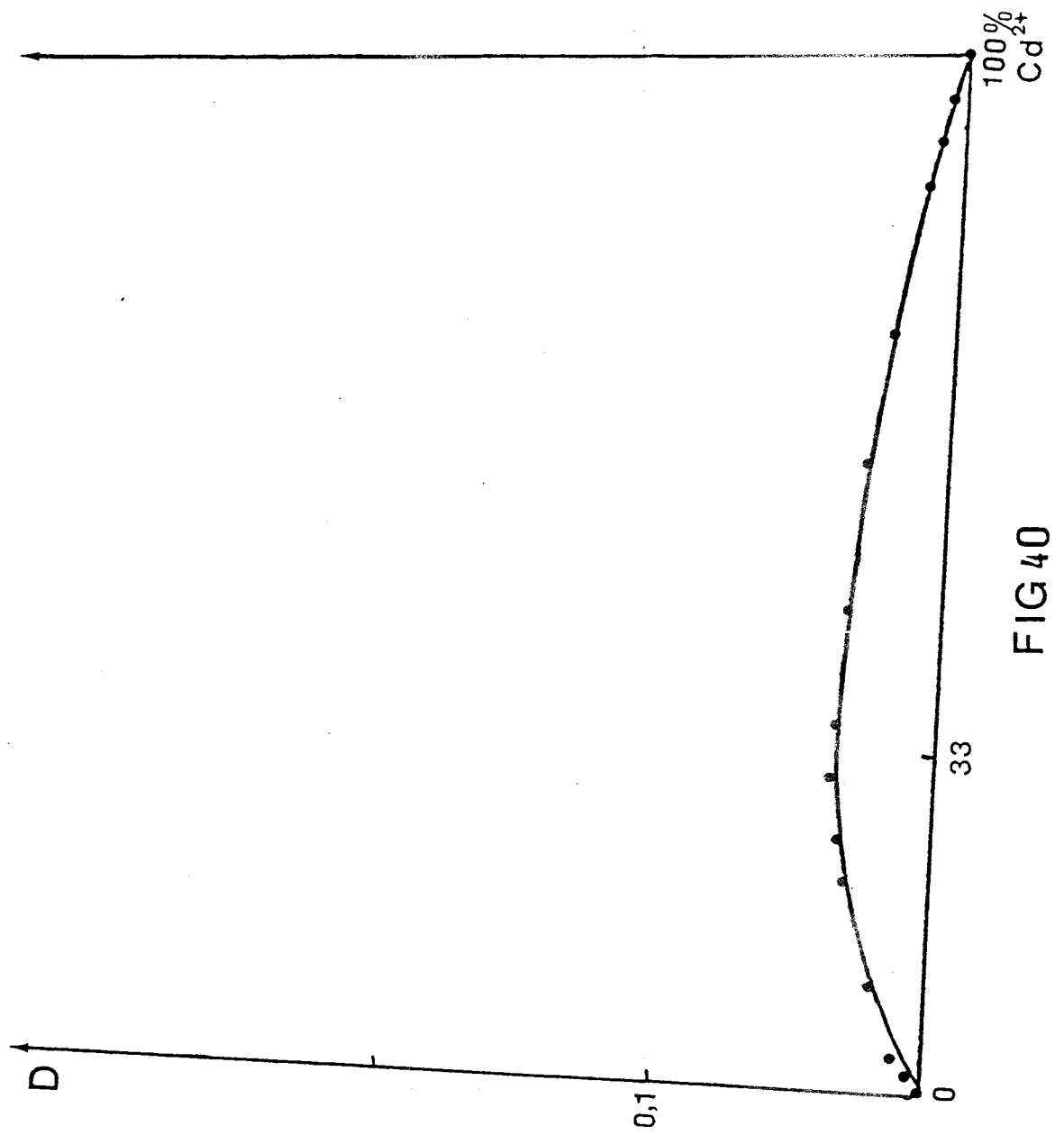


FIG 39



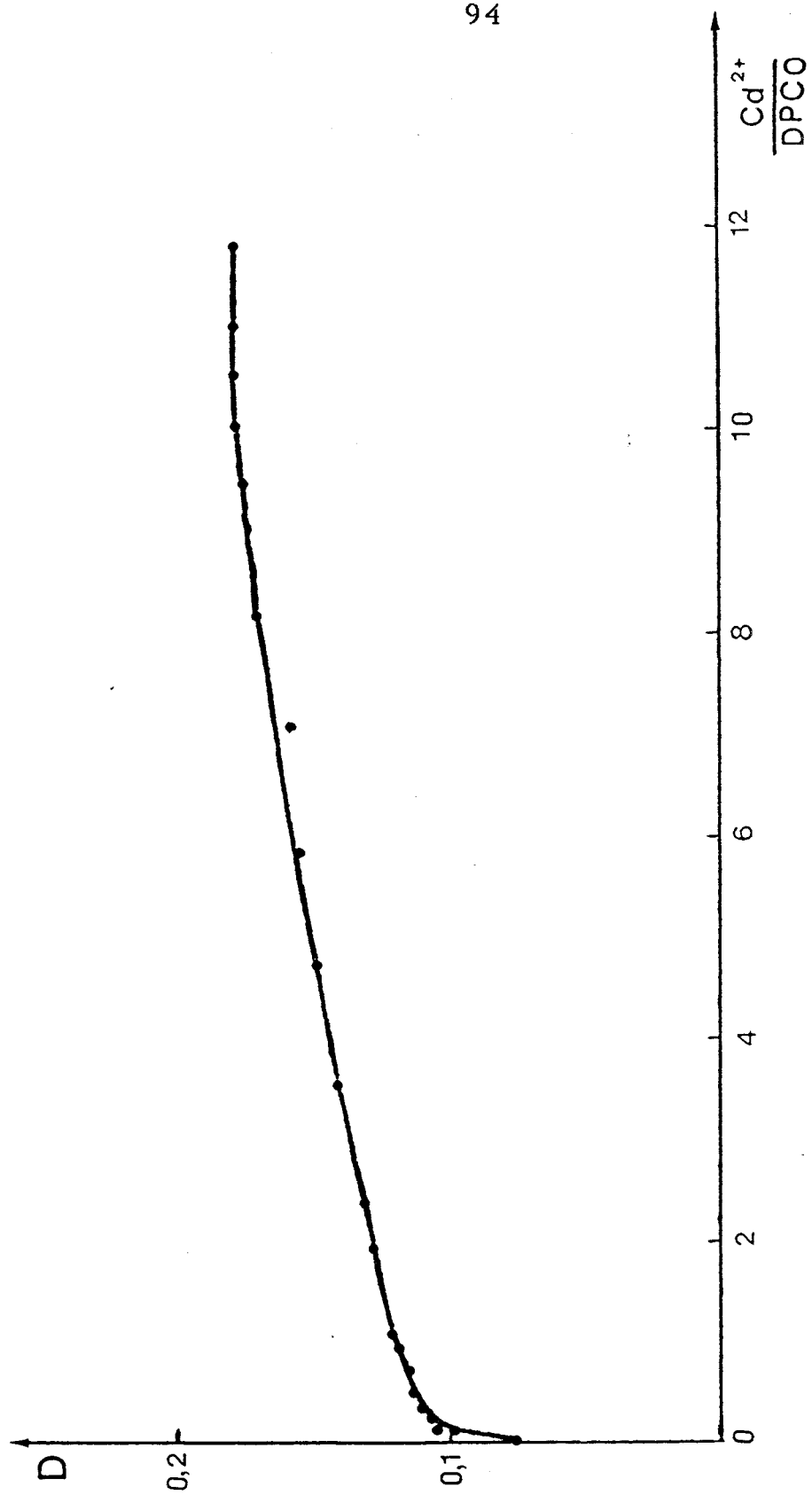


FIG 41

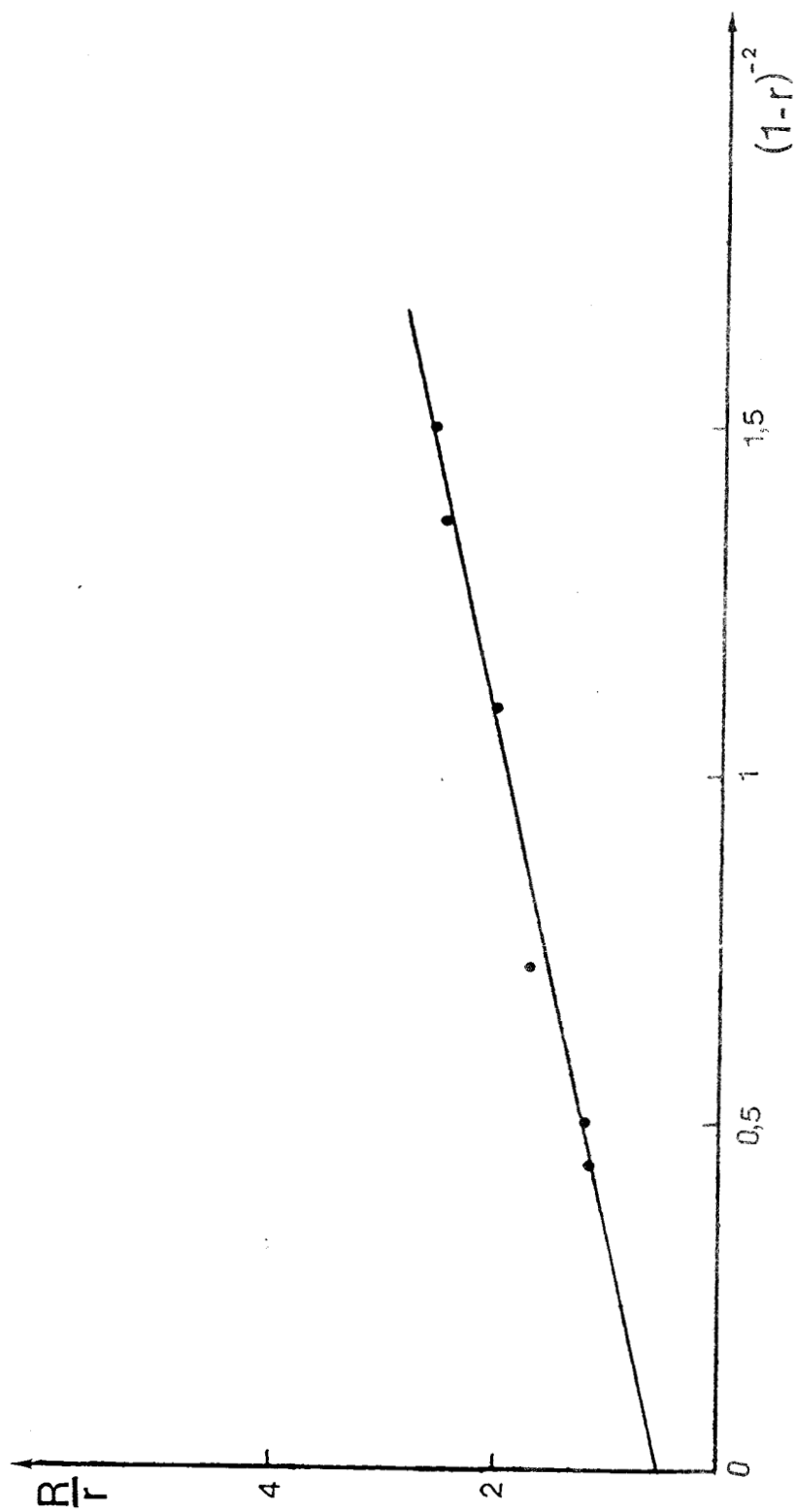


FIG 42

- B -

MILIEU EAU/DIOXANE

ETUDE PROTOMETRIQUE

Symboles

C_L :	Concentration de la diphénylcarbazonne
C_p :	Concentration de l'acide perchlorique
C_s :	Concentration de la soude
C_m :	Concentration du métal
V_0 :	Volume initial
V et V' :	Volumes de soude versés dans les mélanges acide perchlorique + diphénylcarbazonne + métal et acide perchlorique + diphénylcarbazonne respectivement.
$\bar{n}$:	Fonction de formation de Bjerrum'

I - pH METRIE

B - 1 - a - Théorie :

La neutralisation du mélange HClO_4 et de la diphénylcarbazonne par la soude décarbonatée d'une part et de HClO_4 , diphénylcarbazonne et métal, d'autre part permet la détermination des constantes de stabilité [32].

Nous avons :

Conservation de masse :

$$[\text{H}^+]_T = [\text{HL}] + [\text{H}^+]$$

$$[\text{HL}]_T = [\text{HL}] + [\text{L}^-] + [\text{ML}^+] + 2[\text{ML}_2]$$

$$[\text{M}]_T = [\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^+] + [\text{ML}_2]$$

Neutraltité électrique :

$$[\text{OH}^-] + [\text{L}^-] + [\text{ClO}_4^-] + [\text{NO}_3^-] = [\text{H}^+] + 2[\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^+] + [\text{Na}^+]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{L}^-] + [\text{ClO}_4^-] + [\text{NO}_3^-] - 2[\text{M}^{2+}] - [\text{ML}^+] - [\text{Na}^+] \quad (1)$$

La fonction de formation de BJERRUM $\bar{n}$ a pour définition :

$$\bar{n} = ([\text{ML}^+] + 2[\text{ML}_2]) / [\text{M}]_T = ([\text{HL}]_T - [\text{L}^-] - [\text{HL}]) / [\text{M}]_T \quad (2)$$

$$\bar{n}_L = [\text{HL}] / ([\text{L}^-] + [\text{HL}]) = [\text{HL}] / ([\text{HL}]_T - \bar{n} [\text{M}]_T)$$

$$[HL] = \bar{n}_L (|HL|_T - \bar{n} |M|_T) \quad (3)$$

la relation (2) nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \bar{n} |M|_T &= |HL|_T - |L^-| - |HL| \\ &= |ML^+| + 2 |ML_2| \end{aligned}$$

En remplaçant (3) dans (2) on a :

$$\begin{aligned} \bar{n} |M|_T &= |HL|_T - |L^-| - \bar{n}_L |HL|_T + \bar{n}_L \bar{n} |M|_T \\ |L^-| &= |HL|_T - \bar{n} |M|_T - \bar{n}_L |HL|_T + \bar{n}_L \bar{n} |M|_T \end{aligned} \quad (4)$$

les équations (4) et (1) nous permettent d'avoir :

$$\begin{aligned} [H^+] &= [OH^-] + (|HL|_T - \bar{n} |M|_T - \bar{n}_L |HL|_T + \bar{n}_L \bar{n} |M|_T) + [ClO_4^-] + [NO_3^-] \\ &\quad - 2[M^{2+}] - |ML^+| - [Na^+] \end{aligned}$$

or :

$$|M|_T = [M^{2+}] + |ML^+| + |ML_2|$$

donc :

$$\begin{aligned} [H^+] &= [OH^-] + |HL|_T - \bar{n}_L |HL|_T + \bar{n}_L \bar{n} |M|_T + [ClO_4^-] - [Na^+] \\ &\quad + [NO_3^-] - 2 |M|_T \end{aligned}$$

De la même façon, lorsqu'on fait le dosage sans métal, nous obtenons :

$$[H^+] = -[Na^+] + [OH^-] + [ClO_4^-] + [HL]_T - \bar{n}_L [HL]$$

pour le même pH, nous avons :

$$[H^+] = [H^+] \text{ et } [OH^-] = [OH^-]$$

Ce qui nous permet d'obtenir :

$$\bar{n} = \frac{[(ClO_4^-] - [ClO_4^-]) + ([Na^+] - [Na^+]) + ([HL]_T - [HL]) (1 - \bar{n}_L)}{\bar{n}_L \cdot [M]_T}$$

avec :



$$\begin{aligned} [ClO_4^-] &= V_o \cdot C_p / (V_o + V) \\ [Na^+] &= V' \cdot C_s / (V_o + V) \\ [HL]_T &= V_o \cdot C_L / (V_o + V) \\ [ClO_4^-] &= V_o \cdot C_p / (V_o + V) \\ [HL]_T &= V_o \cdot C_L / (V_o + V) \\ [Na^+] &= V \cdot C_s / (V_o + V) \\ [M]_T &= V_o \cdot C_m / (V_o + V) \end{aligned}$$

d'où :

$$\bar{n} = \frac{(V - V') \cdot [C_p + C_s + (1 - \bar{n}_L) \cdot C_L]}{\bar{n}_L \cdot C_m \cdot (V_0 + V')}$$

d'après la méthode basée sur la demi valeur **[75]** $\bar{n} = n - 1/2$ est la valeur moitié du nombre moyen de coordination. Si les étapes de formation successive du complexe sont distinctes, nous avons :



$$\text{et } |M|_T = |ML|_{n+1} + |ML|_n$$

$$\bar{n} = \frac{(n |ML_n| + (n+1) |ML_{n+1}|)}{(|ML_n| + |ML_{n+1}|)}$$

$$\text{Si } n > \bar{n} > n-1$$

$$\text{On a : } |ML_n| / |ML_{n+1}| = (\bar{n} + 1 - n) / (n - \bar{n})$$

$$K = \frac{|ML_{n+1}|}{(|ML_n| \cdot |L|)}$$

$$\text{et } pL = pK + \log (\bar{n} + 1 - n) / (n - \bar{n})$$

Pour :

$$0 < \bar{n} \leq 1$$

$$pL = pK + \log \bar{n} / (1 - \bar{n})$$

$$1 < \bar{n} \leq 2$$

$$pL = pK + \log (\bar{n} - 1) / (2 - \bar{n})$$

Pour le nickel ,il existe un complexe (3 - 1)

$$2 < \bar{n} \leq 3 \quad pL = pK + \log (\bar{n} - 2) / (3 - \bar{n})$$

II - RESULTATS

La **figure 43** montre d'une part l'allure des courbes de neutralisation de l'acide perchlorique [$2 \cdot 10^{-3}M$] et de la diphénylcarbazonne [$2 \cdot 10^{-3}M$] et d'autre part de l'acide perchlorique , la diphénylcarbazonne et du metal [$10^{-2}M$] par la soude [$3.52 \cdot 10^{-2}M$]. Nous remarquons un abaissement de pH dans le sens Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} : ce derier donne une idée de la stabilité des complexes.

La **figure 44** représente les droites $pL = f(-\log \bar{n} / (1 - \bar{n}))$ qui nous fournissent les constantes K_1 pour chaque métal.

Les droites $pL = f(-\log (1 - \bar{n}) / (2 - \bar{n}))$ donnent les constantes K_2 pour les même métaux (**figure 45**).

La **figure 46** montre la droite $pL = f(-\log (\bar{n} - 2) / (3 - \bar{n}))$ qui fournit la constante K_3 pour le nickel.

Le tableau suivant donne les résultats pour les quatres métaux à une température de $25^{\circ}C$ et une force ionique 0,5 M.

TABLEAU 13

Métal	log K1	log K2	log K3	Log B2	Log B3
Cu ²⁺	9,3	9,21	—	18,51	—
Ni ²⁺	6,9	6,4	4,15	13,3	17,45
Zn ²⁺	6,7	6,11	—	12,81	—
Cd ²⁺	5,06	4,44	—	9,5	—

- (1): HClO_4 + DPCO
 (2): HClO_4 + DPCO + Cd^{2+}
 (3): HClO_4 + DPCO + Zn^{2+}
 (4): HClO_4 + DPCO + Ni^{2+}
 (5): HClO_4 + DPCO + Cu^{2+}

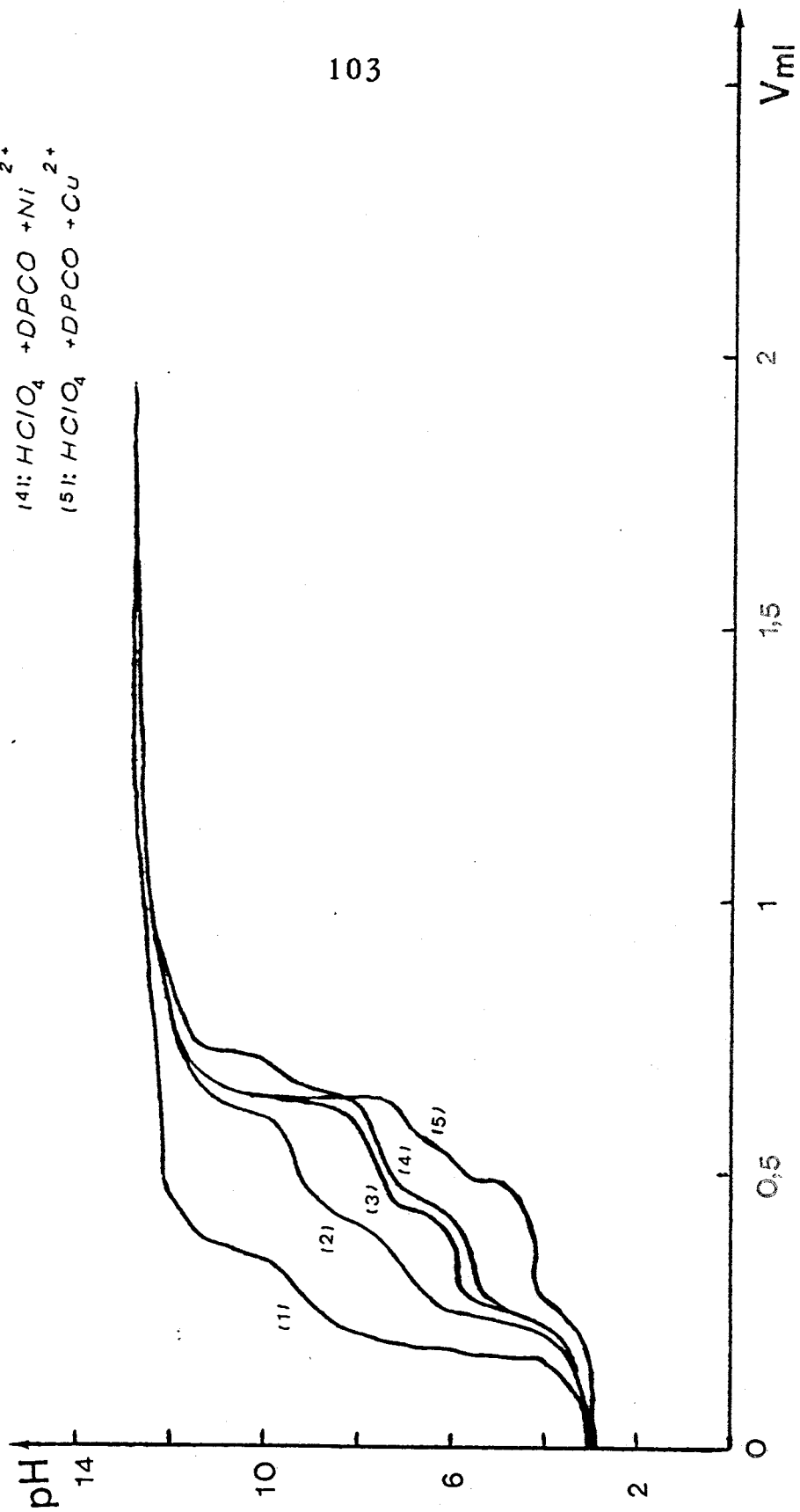


FIG 43

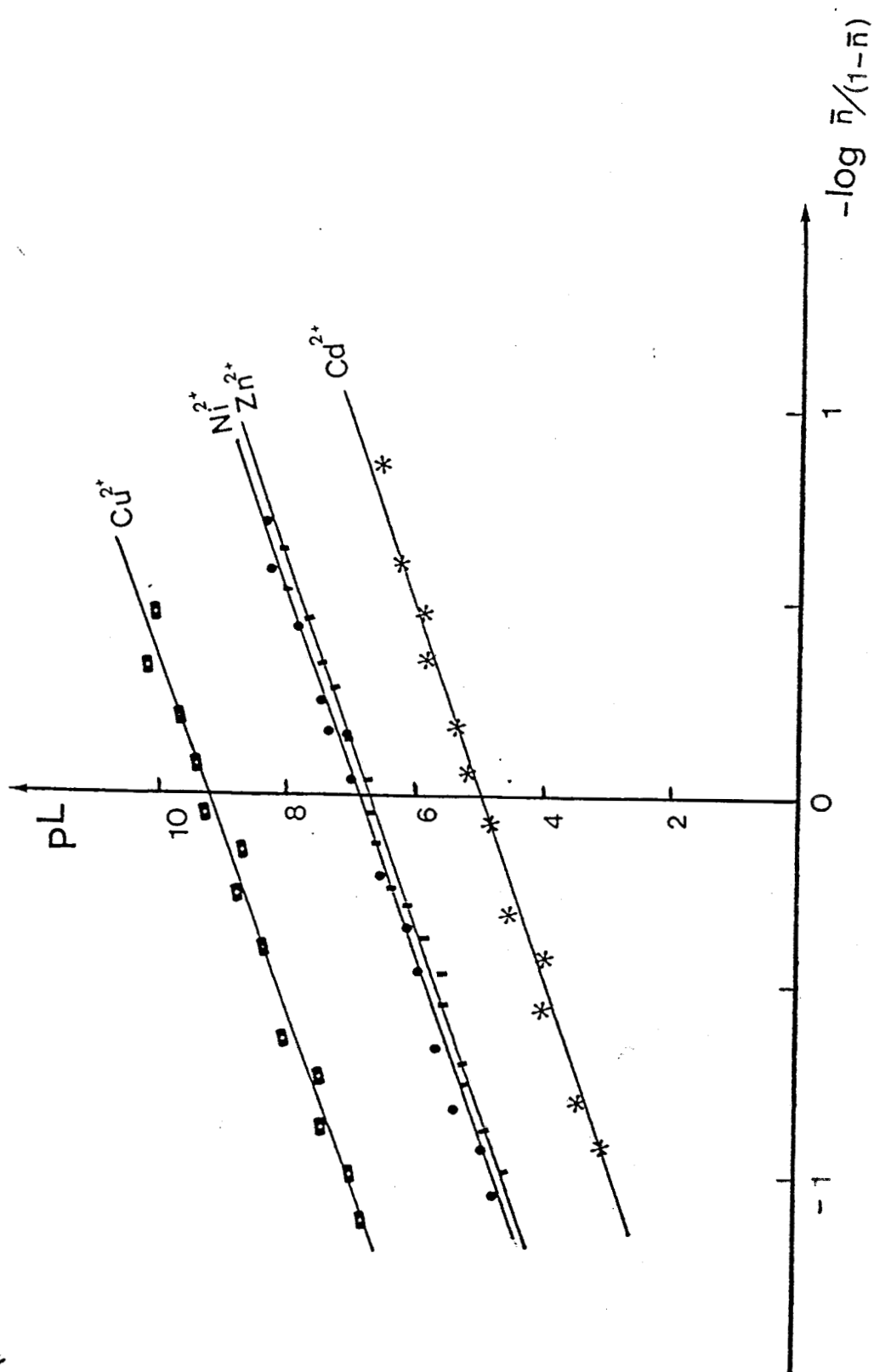
$0 < \bar{n} \leq 1$


FIG 44

$$1 < \bar{n} \leq 2$$

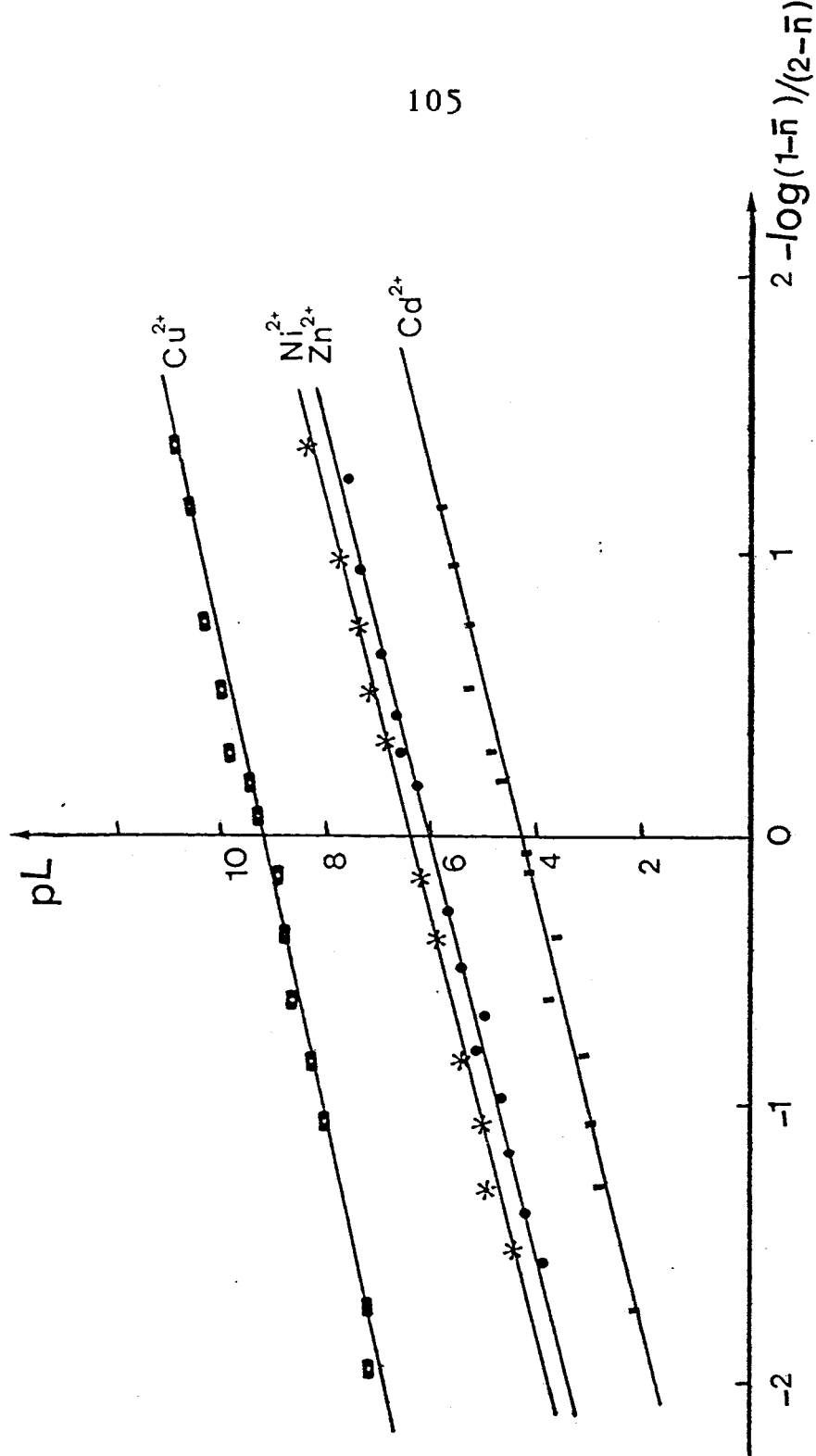


FIG 45

$$2 < \bar{n} \leq 3$$

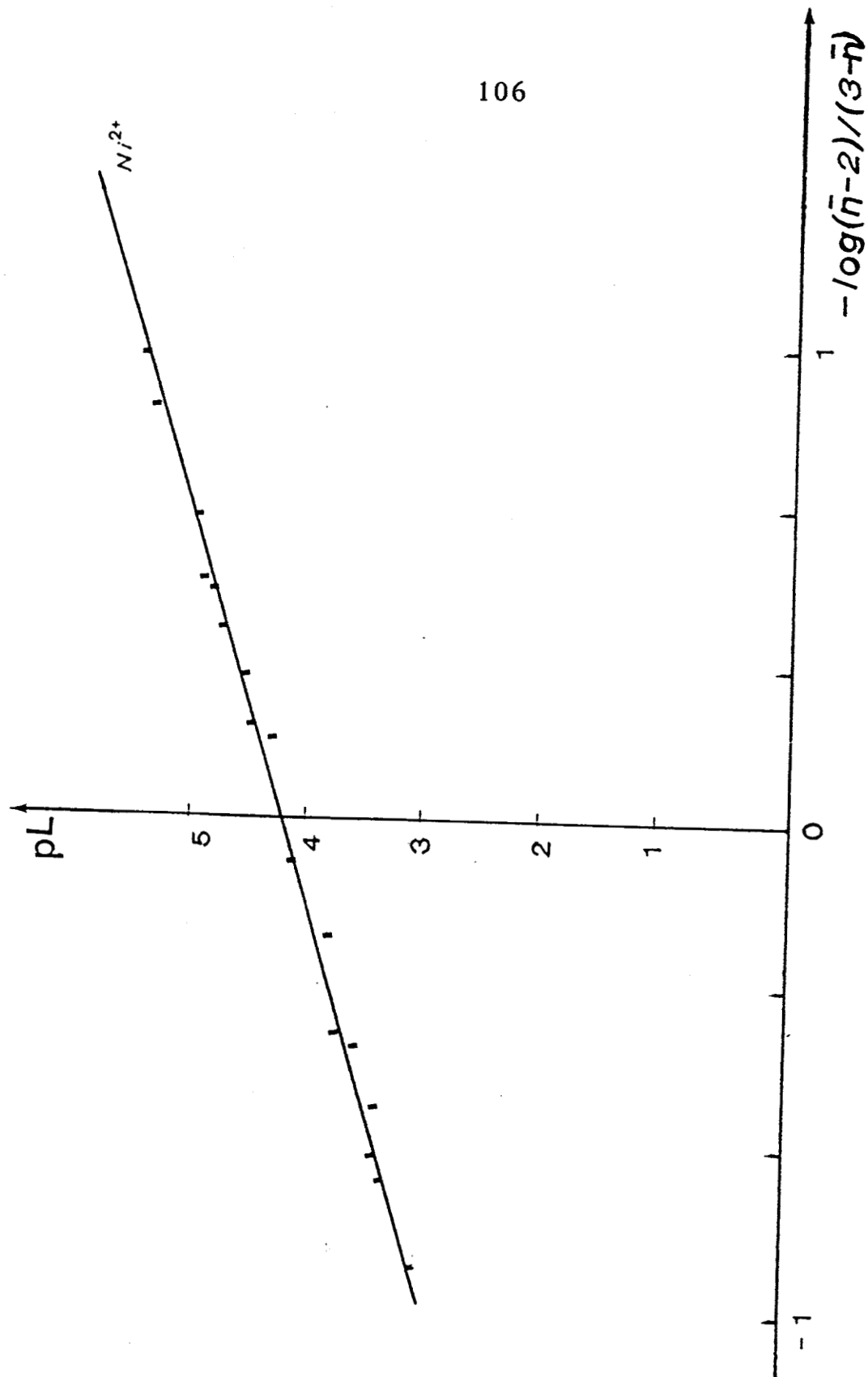


FIG 46

- IV -

DISCUSSIONS - CONCLUSIONS

DISCUSSIONS - CONCLUSIONS

I - CONSTANTE D'ACIDITE :A - Potentiométrie :

A partir de la conservation de masse en acide et de la neutralité électrique, la constante mixte d'acidité est définie par :

$$kM = \frac{[H^+] [H^+ + Na^+ - OH^-]}{[C - H^+ - Na^+ + OH^-]}$$

Si deux des concentrations C et Na⁺ sont directement connues, il n'en est pas de même pour les 2 autres bien que reliées entre elles par le produit ionique de l'eau.

Les concentrations de H⁺ et OH⁻ ne peuvent être déduites que du pH mesuré, ce qui conduit soit à connaître les coefficients d'activité de H⁺ ou de OH⁻ soit la fonction pH = f(- log [H⁺]). En ce qui concerne la connaissance des coefficients d'activité, la formule de Debye Hückel généralisée permet de les obtenir pour des forces ioniques inférieures à 0,1 , ce n'est pas notre cas.

Par contre, il est plus facile et surtout plus fiable de connaître la courbe pH = f(- log H⁺). C'est une parabole à grand rayon de courbure valable de pH 2 à pH 3,5. Il en est de même pour la connaissance de [OH⁻] dans la zone pH 9,5 - 13. Dans ces zones, le

produit ionique apparent de l'eau est $1,4 \cdot 10^{-14}$ (travaux de Nowogrocki en milieu acide et de Vanderwalle en milieu basique). En d'autres termes la courbe $\text{pH} = f(-\log \text{H}^+)$ ou pK_w permet d'obtenir la constante mixte d'acidité. Mais pour la zone $\text{pH} 4 - 9,5$, il n'en est plus de même, d'autant que, dans notre cas, H^+ et OH^- sont du même ordre de grandeur que C et Na^+ . Toute erreur dans l'expression des coefficients d'activité conduit à des résultats incohérents.

Ceci nous a amené à étudier la variation du produit ionique apparent de l'eau en fonction du pH dans la zone $8,1 - 9,3$. C'est une parabole (dont les coefficients ont été déterminés) qui a servi à obtenir la constante mixte d'acidité. Par ailleurs, nous avons inséré dans nos calculs, le carbonate de soude, terme connu mais sans faire intervenir le CO_2 provenant des gaz inertes ou de l'enceinte, concentration variant de façon aléatoire. Il n'est pas impossible qu'au cours de la neutralisation, la teneur en CO_2 soit de l'ordre de 10^{-6} M/l expliquant la difficulté de stabiliser la mesure de pH à mieux de 0,005 unités. Ce phénomène passe inaperçu pour des concentrations en acide plus élevées.

Compte tenu des difficultés rencontrées en milieu aqueux, pour le solvant mixte eau-dioxane (50 % - 50 %), nous ne nous sommes pas servis des coefficients d'activité mais de la méthode d'Irwing Rossotti qui se base sur la même valeur de pH pour un mélange acide perchlorique - acide faible et une solution d'acide perchlorique. Dans ce cas, il n'y a plus que des concentrations et l'utilisation de la fonction de Bjerrum permet l'obtention de la

constante d'acidité. Cette méthode applicable pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M/l ne tient pas compte des carbonates, faute de quoi, il faut se servir des coefficients d'activité. Dans notre cas, pour le solvant mixte, la concentration initiale en acide est 20 à 50 fois supérieure à celle dans l'eau.

B - Spectrophotométrie :

Dans les deux cas, nous avons choisi la neutralisation par la soude et la mesure de pH, plutôt que l'utilisation des tampons dont les pH sont théoriques et la force ionique variable. Il est à noter que ces mêmes tampons peuvent provoquer des interférences avec l'acide considéré.

C - Polarographie :

Compte tenu du caractère ampholyte de la diphenylcarbazone, nous pouvions en principe utiliser la polarographie. Effectivement, la deuxième vague de réduction évolue en fonction du pH, ce qui permet la détermination de K_M . Dans ce cas, nous avons utilisé des tampons, ramenés à force ionique 0,5 et dont le pH a été mesuré.

Des trois méthodes, deux donnent un résultat identique, compte tenu de leurs précisions. Il est évident que sur l'ensemble des manipulations établies que, seule la spectrophotométrie donne un résultat toujours supérieur.

Nous pouvons dire que la constante mixte de la diphénylcarbazone est, exprimée en pK_M : $9,1 \pm 0,2$ pour le milieu aqueux et de $9,47 \pm 0,3$ pour le solvant mixte.

II - COMPLEXATION :

A - Potentiométrie :

En milieu aqueux, les mélanges diphénylcarbazone - ions métalliques ne conduisent qu'à un abaissement de pH de l'ordre de quelques centièmes d'unités. Cet abaissement est insuffisant pour favoriser la rétrogradation de l'équilibre :



Compte tenu des travaux de Vandewalle (Thèse Doctorat d'Etat 1982), il apparaît que 10 à 15 % des complexes hydroxydes sont présents initialement dans les solutions.

Cette présence nécessite pour les calculs de constantes de stabilité des complexes ML_n la connaissance de la fonction de Bjerrum qui, elle même nécessite la connaissance de la concentration en H^+ . Or, dans notre cas, nous sommes en présence d'au moins six concentrations de valeur identique. La méconnaissance de γ_{H^+} et donc de la concentration ne permet pas le moindre calcul de n donc des constantes, notre hypothèse de travail pour l'acidité ne s'avérant plus vérifiée. Tous les résultats ont donné systématiquement des valeurs n négatives. Il est apparu que la potentiométrie ne pouvait d'être d'aucun secours dans notre cas.

Par contre, en milieu eau-dioxane, l'abaissement de pH pour les mélanges acide perchlorique, diphénylcarbazone, ions métalliques est nettement plus important d'où rétrogradation de l'équilibre précédent.

Par ailleurs, dans ce même milieu, pour des mélanges acide perchlorique-ions métalliques, nous avons pu évaluer l'importance des complexes hydroxydes. Il apparaît que leur importance se situe à moins de 1 % de la concentration initiale. Ceci élimine, pour la méthode d'Irwing-Rossotti employée précédemment, l'emploi de H^+ mais seulement des concentrations en comparant des valeurs de pH qui conduisent à n .

L'exploitation des valeurs de n pour différents mélanges, valeurs allant de 0 à 3 selon les cations, a permis l'obtention des constantes de stabilités K_n ($n = 1, 2$ ou 3).

B - Spectrophotométrie :

La méthode de Job appliquée aux deux milieux montre des différences essentielles. Alors qu'en milieu aqueux, nous n'observons qu'un seul maximum quelle que soit la longueur d'onde, pour le milieu eau-dioxane, apparaissent deux ou trois maxima selon les cations. Ceci signifie que deux ou trois complexes existent simultanément et qu'une technique spectrophotométrique ne permet l'obtention des constantes. Par contre, dans l'eau, l'existence du seul complexe supérieur permet d'utiliser la méthode de Momoki - Sato et d'obtenir K_n .

La diphenylcarbazone, acide faible, se conduit comme un bidentate, les liaisons se faisant par l'oxygène et l'azote. La coordinence 4 est respectée pour le zinc, le cadmium. La coordinence 6 est respectée pour le nickel mais non pour le cuivre.

En comparant une partie de la triade Cu, Ni, nous obtenons bien la classification d'Irwing - Williams ($\text{Cu} > \text{Ni}$) pour les complexes identiques.

III - SELS ALCALINS :

Nous avons obtenu trois sels : un dimère acide (NaDPCO , DPCO), le sel monosodique et le sel potassique tous caractérisés par Rayons X.

L'étude thermogravimétrique de la diphenylcarbazone et de ses sels montre une différence essentielle dans la dégradation thermique. La diphenylcarbazone se décompose en 5 étapes dont deux sont symétriques (perte des groupements phényle) tandis que tous les sels se dégradent vers 200°C d'un seul coup pour conduire aux carbonates.

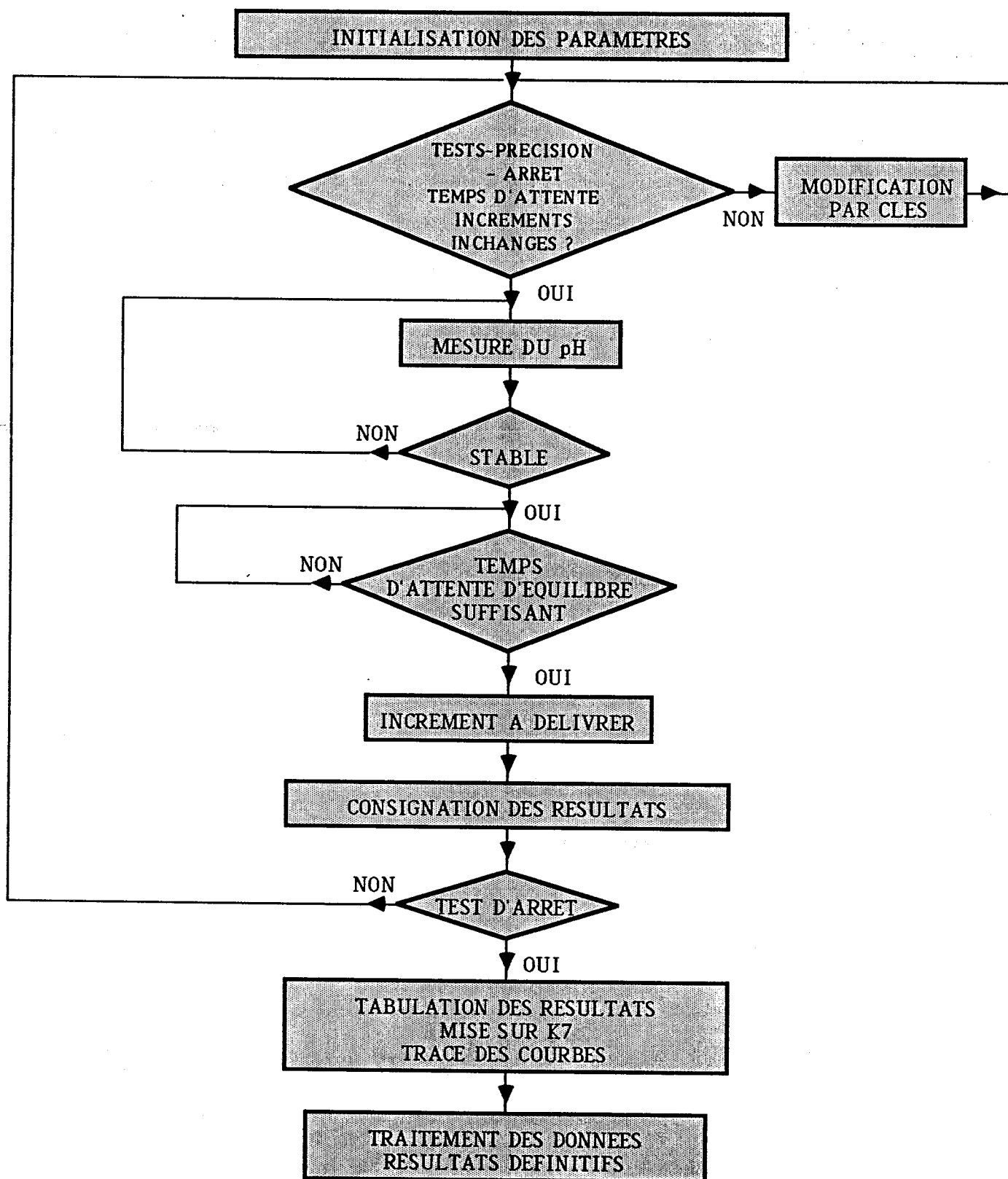
ANNEXES

ANNEXE I

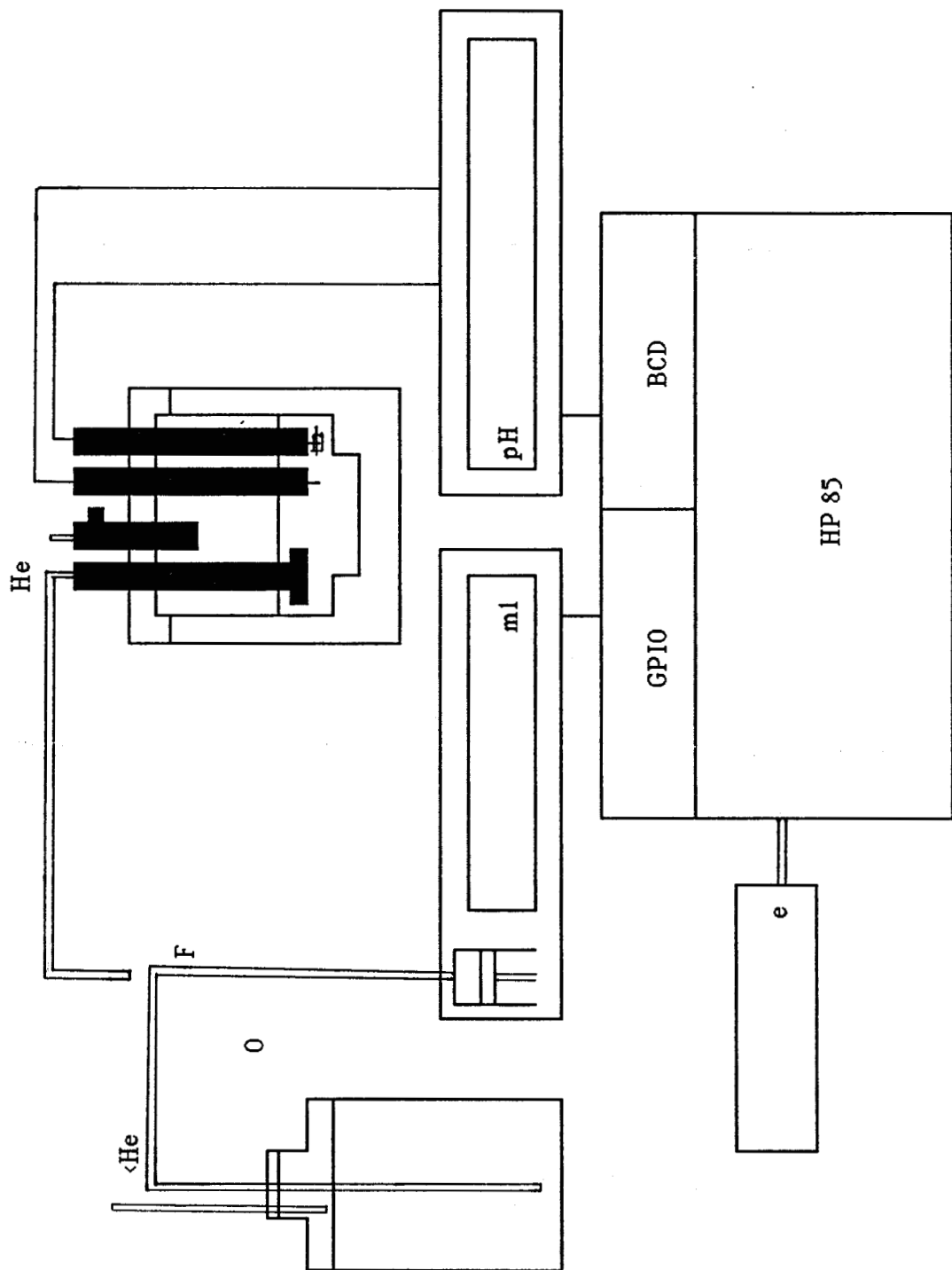
pH - métrie :

Les titrages s'effectuent dans un vase muni de 5 rodages permettant l'introduction des électrodes, l'arrivée d'hélium et d'un thermomètre. Une circulation d'eau pulsée, à partir d'un bain thermostaté régulé électroniquement maintient la température de la solution à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01$.

Un courant d'hélium saturé d'eau est maintenu à la température de travail, est véhiculé constamment dans le vase. Un système automatique de titrage est utilisé à partir d'une autoburette ABU 80 (Radiomètre) équipée d'une pointe anti-diffusion (Metrohm) et d'un pH mètre PHM 64 (Radiomètre) avec sortie BCD. Un microordinateur HP85 pilote l'autoburette par impulsions et remplit celle-ci (capacité 2,5 ml) par l'intermédiaire d'une interface GPIO. Il recueille, grâce à l'interface BCD, les indications du pH mètre, ainsi, à tout ajout de réactif fixe ou variable, le volume délivré le pH ou le potentiel et le temps d'équilibre sont consignés sur cassette HP puis réexploités à l'aide de programmes mathématiques élaborés pour l'étalonnage des électrodes et la détermination des constantes d'équilibres [76].



SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME
D'AUTOMATISATION DE L'ABU 80
A L'AIDE DU HP 85



SYSTEME AUTOMATIQUE DE TITRAGE

ANNEXE II

Dosage des métaux [77]

Dosage de Cd^{2+}

Le dosage est effectué avec l'orangé de Xylénol.

Mode opératoire :

La solution est légèrement acide (200 mg de Zn dans 100 ml) on ajoute environ 50 mg d'une trituration d'orangé de Xylénol [1 g d'orangé Xylénol + 99 g de KNO_3] on additionne ensuite l'hexaméthylènetétramine solide jusqu'à un pH (5 - 6) puis on titre avec l'E.D.T.A. jusqu'au virage jaune.

Réactifs :

Hexaméthylènetétramine orangé de Xylénol papier indicateur, nitrate de potassium.

Dosage de Zn^{2+}

Ce dosage est effectué avec les comprimés tampons indicateur.

Mode opératoire :

On dilue la solution à titrer à environ 100 ml avec de l'eau distillée, on neutralise approximativement avec la soude caustique si elle est fortement acide (Papier indicateur), on ajoute 1 comprimé tampon indicateur puis après dissolution, 1 ml d'ammoniaque, on titre alors sans attendre avec l'E.D.T.A. jusqu'à virage au vert.

Réactifs :

Ammoniaque, au moins 25 % (0,910) pour anal. Merk,
Comprimés tampons indicateur,

Papier indicateur pH : 1 - 10

Soude caustique : dissoudre 10 g d'hydroxyde de sodium très pur en pastilles dans 90 ml d'eau distillée.

Dosage de Cu^{2+}

Le dosage est effectué avec le chromazurol S.

Mode opératoire :

La solution approximativement neutre de sel cuivrique peut contenir jusqu'à 30 mg de sel de cuivre(II) par 100 ml. On additionne 5 ml d'acétate de sodium 2M. Le pH de la solution doit se situer vers 6 (papier indicateur). On ajoute à la solution environ 0,3 ml d'indicateur, puis titrer avec la solution d'E.D.T.A. jusqu'au virage du bleu au vert.

Réactifs :

Acétate de sodium,

Chromazurol S en solution aqueuse à 0,4 %.

Dosage du Ni^{2+}

Le dosage est effectué avec le murexide.

Mode opératoire :

La solution acide de sels de nickel, qui ne doit pas contenir plus de 15 mg de Ni par 100 ml, est additionnée d'ammoniaque jusqu'à la formation d'un sel complexe ammoniacal de nickel, on ajoute ensuite l'indicateur jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune intense. Si la couleur est jaune orange, c'est que le pH de la solution est encore inférieur à 10. On continue alors à additionner de l'ammoniaque jusqu'au virage au jaune. On dilue fortement la solution et on titre, jusqu'au virage au violet avec l'E.D.T.A.. Vers la fin on ajoute quelque ml d'ammoniaque, et on achève alors le titrage jusqu'à virage du jaune au bleu-violet qui est très net.

Réactifs :

Ammoniaque au moins 25 %

Indicateur :

Préparer une suspension avec environ 0,1 g de Murixide dans quelque ml d'eau distillée. Agiter énergétiquement, laisser sédimenter, puis decanter la solution saturée et limpide qui surnage. Utiliser toujours une solution fraîchement préparée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GAZENEUVE
Bull. Soc. Chim., pp 592 - 600 (1900)
- [2] GAZENEUVE
Bull. Soc. Chim., Vol. 23, pp 701 - 706 (1900)
- [3] GAZENEUVE
Bull. Soc. Chim., Vol. 25, pp 375 - 377 (1901)
- [4] HISAHIKO, E. INAGH, HADIME, I. SHIL
Analyst, Vol. 98, pp 802 - 810 (1973)
- [5] KRUMHOLZ, P. WATZEK, H.
Monatsh 70, 437, (1937)
- [6] MINCZEWSKI J. ZMLJEWSKA W.
Chemica anal., 5, 429 (1960)
- [7] KEMULA W., KUBLIK Z., NAJDEKER E.
Rocznikichem, 36, 937 (1962)
- [8] KRUMHOLZ P., KRUMHOLZ E.,
Monatsh 70, 431 (1937).
- [9] BHATIA P. G., MANKV G. S., BHAT A. N., JAIN B. D.
Mikrochim Acta, Vol. 5, pp. 788 - 793 (1971)
- [10] MANKU G. S.
Mikrochim Acta, Vol. 3, pp 341 - 348 (1973)
- [11] DOLMANOVA I. F., USHAKOVA N. M., PESHKOVA V. M.
Zh. Anal. Khim., Vol 28 **(6)**, pp 1131 - 1134 (1973)
- [12] SOLDATOVIC D, FARAH G.
Arh. Farm., Vol. 24 **(3)**, pp 129 - 133 (1974)
- [13] SOKOLOVICH V. B., GOMBOEVA G. E.
Izv. Tomsk. Polikekhn. In. Ta, Vol. 250, pp 16 - 18 (1975)
- [14] LAPIN L. N. I., REIS N. V.
Lab. Delo., Vol. 3, pp. 175 - 176 (1977)
- [15] MUDAKAVI J. R., RAMALKRISHNA T.V.
J. Indian Inst. Sci., Vol. 10 **(61)**, pp 151 - 162 (1979)
- [16] MEL'NIKOVAOI, SHEKHOVTSOVA T. N., DOLMANOVA I. F.
Zh. Anal. Khim., Vol. 35 **(10)**, pp 1960 - 1964 (1980)
- [17] BROVKO I. A.
Zh. Anal. Khim., Vol. 11 **(35)**, pp 2095 - 2100 (1980)
- [18] BROVKO I.A., TURSUNOV A. T.
U.Z.b., Khim. Zh, Vol. **(3)**, pp 18 - 22 (1981)

- [19] DASH K., KAIMAL K. G.
J. Indian Chem. Soc., Vol. 60 **(10)**, pp 1004 - 1006 (1983)
- [20] OSAKI, SUSUMU, OSAKI, TOME, TAKASHIMA, YOSHIMASA
Talanta, Vol. 30 **(9)**, pp 683 - 686 (1983)
- [21] DASH K.
J. Indian Chem. Soc., Vol. **(61)** 2, pp 182 - 183 (1984)
- [22] SARMAH K., DASH K.
J. Indian Chem. Soc., Vol. **(64)**, pp 449 - 451 (1987)
- [23] SARMAH K. DASH K.
J. Indian Chem. Soc., Vol. **(66)**, pp 355 - 356 (1989)
- [24] WILLEMS G. J., DE RANter C. J.
Anal. Chim. Acta., Vol. 68 **(1)**, pp 111 - 118 (1974)
- [25] WILLEMS G. PEETERS O., DE RANter C.
Analusius, Vol. 4 **(1)**, pp 47 - 49 (1976)
- [26] FREIZE B. UMLAND F.
Fresenius, Z. Anal. Chem., Vol. 286 **(1-2)**, pp 107 - 112 (1977)
- [27] NAGASHIMA H. MACHIDAW, UTSUMIS
Bunseki, Kagaku, Vol. 33 **(5)**, pp 265 - 270 (1984).
- [28] BALTS S., VANDALENE
Anal. Chem. Acta., Vol. **(25)**, pp 507 - 508 (1961)
- [29] BALTS S., VANDALENE
Anal. Chem. Acta., Vol. **(27)**, pp 188 - 193 (1962)
- [30] JAYADEVAPPA E. S., MATS K. S.
J. Indian, Chem. Soc., Vol. 60 **(4)**, pp 333 - 336 (1983)
- [31] MATH K. S., HIRE S. T., MATH, AMINA BHAVI T. M.
Indian Journal of Chemistry, Vol. **(25)** A, pp 603 - 604 (1986).
- [32] IRVING H.M.N.H., ROSSOTTI H.A.J.,
Chem. Soc. pp. 2904 (1954).
- [33] F.J.C. ROSSOTTI et H. ROSSOTTI
The determination of stability constants, Mc Craw Hill (1961)
- [34] M. HASSANEIN, M.F.R. FOU DA and R.S. AMIN
Thermichimica Acta. Vol. 132, pp. 265 - 273, (1988)
- [35] N. M. BLATON, O. M. PEETERS, C. J. DERANTER and G. J. WILLEMS
Acta Cryst. Vol. B35, pp. 2629 - 2634, (1979)
- [36] ANTONIO C. FABRETTI, GIORGIO PEYRONEL
J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 37, pp. 603-606 (1975)

- [37] KEMULA and NAJDEKER
Roczniki Chem., Vol. 40, pp. 9 - 18 (1966)
- [38] KEMULA and NAJDEKER
Roczniki Chem., Vol. 44, pp. 2289 - 2297, (1970)
- [39] LIUS, ZUBIETA J.
Polyhedron, Vol. 7151, pp. 401 - 404 (1988)
- [40] GOLUBITSKII G. B., GENL I. IVANOV V. M.
Zh Anal. Khim. Vol 39(11), p. 1969 - 1975, (1985)
- [41] OHASHIK, NAGASHIMAK, SEITA R. YAMAMOTOK
Bul. Chem. Soc. Jpn. Vol. 57 (11), pp. 3130 - 3133, (1984)
- [42] YAMADAE, NAKAYAMA, E. KUWAMATOT, FUJINAGA T.
Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol. 55(10), pp. 3151 - 3154, (1982)
- [43] YAMADA E., KUWAMOTO T., FUJINAGA T., NAKAYAMA E.
Anal. Chem. Acta., Vol. 138, pp. 409 - 412, (1982)
- [44] YAMADA E, KUWAMOTO T., FUJINAGA T. NAKAYAMA E.
Bul. Chem. Soc. Jpn. Vol. 55(10), pp. 3155 - 3159, (1982)
- [45] GUPTA, SINGH J. M., TANDOW S.N.
Indian, J. Chem. Sect. Vol. 20A(9), pp. 936 - 937 (1981)
- [46] JAIN B. SINGH J. M., GOYAL R.N., TANDON S. N.
J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 43(4), p. 773 - 777, (1981)
- [47] HOSHI S., YOTSUYANAGI T., AOMURA K.,
Nippon Kagaku Kaishi, Vol.(7), pp. 1132-1136, (1980)
- [48] YAYADEVAPPA E.S., MATH K.S., SIDDALINGAIAH A. H. M.
J. Electrochem. Soc. India. Vol. 32(2), pp. 163 - 166, (1983)
- [49] GEERING, HAROLD R. HODGSON, JOSEPH F.
Anal. Chim. Acta. Vol. 36(4), pp. 537 - 540, (1966)
- [50] PILIPENKO A.T., SHEVCHENKO L. L., DOMANSKAYAN V. N.
UrK, Khim. Zh. Vol. 49(4), pp. 339 - 342, (1983)
- [51] PILIPENKO A.T., SHEVCHENKO L. L., NEMAZANAYA N. V.,
TRACHEVSKII, V.V.
Zh. Neorg., Khim., Vol. 28(10), pp. 2259 - 2533, (1983)
- [52] EINAGA, HISAHIKO, ISHII, HAJIME
Analyst., Vol. 98(1172), pp. 802 - 810, (1973)
- [53] MATH K. S., HIREMATH S. T., AMINABHAVI T. M.,
Indian J. Chem. Sect. A, Vol. 25A(6), pp. 603 - 604, (1986)
- [54] BROVKO I. A., TOLMACHEVA G. M., NAZAROV Sh. N., RISH M. A.,
UZb Khim. Vol. (3), pp. 6 - 10, (1985)

- [55] PEETERS O. M., BLATON N. M., WILLEMS G., DERANTER I. J.
Bull. Soc. Chim. Belg. Vol. 87(11-12), pp. 845-848, (1978)
- [56] ZAIDI S. A. A., SIDDIGI K. S.
Indian J. Chem. Vol. 11(11), pp. 1170-1180, (1973)
- [57] WILLEMS G. J., ZEEGERS - HUYSKENS T.
ROZ - CHEM Vol. 50(11), pp. 1973 - 1985, (1976)
- [58] BHATIA P. G., MANKV G. S., BHAT A. N., JAIN B. D.
Mikrochim. Acta., Vol.(5), pp. 788 - 793, (1971)
- [59] OHASHI, KOUSBURO, YAMAMOTO, KATSUMI
Bunseki Kagaku, Vol.33(2), E77 - E80, (1980)
- [60] LIU SHUNCHENG, ZUBIETA, JON
Polyhedron, Vol. 8(5), pp. 677 - 688, (1989)
- [61] ZAIDI, SAIYID A. A., SIDDIGI, KHWAJA. S., TEHSEENK
Indian J. Chem. Vol. 9(4), pp 374 - 375 (1971)
- [62] MANKU, GUN. C.S.
J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 33(9), pp. 3173 - 3175, (1971)
- [63] GAVRILOVA, L. G. ZOLOTOV Yu. A.
Zh. Anal. Khim. Vol. 25(6), pp. 1054 - 1058, (1970)
- [64] OKUTANI, TADAO
Bul. Chem. Soc. Jap. Vol. 41(7), pp. 1728 - 1730, (1968)
- [65] KAWAMOTO S., YOKOYAMA Y., IKEDA S.
Bull. Chem. Soc. JPN, Vol. 53(2), pp. 391 - 394, (1980)
- [66] TULYUP A., F. M. VOROTYAGINA V. D., RYBKA N. I.
Vopr. Khimii, i. Khim. Tekhnol. Resp. Mezhved, Temah, Navch, Tekhn, Sb
Vol.(45), pp. 78 - 80, (1976)
- [67] WILLEMS G., PEETERS O., DE RAWTER C.
Analusis, Vol. 4(1), pp. 47 - 49, (1976)
- [68] DAS H. K. , KAIMAL K. G.
Curr. Sci., Vol. 44(18), pp. 663 - 664, (1975)
- [69] CETINIC F. PREDOLIN J.
Med. Zb. Vol. 9(1°, pp. 105 - 112, (1974)
- [70] PILIPENKO, A. T. SHEVCHENKO, L. L. BORISEIKO M. A.,
VOLOSOVICH S. P.
UKr, Khim. Zh. Vol. 44(12), pp. 1316 - 1319, (1978)
- [71] PILIPENKO A. T., SHEVCHENKO L. L., MAZUR N. B.,
Ukr, Khim, Zh. Vol. 48(7), pp. 764 - 748, (1982)

- [72] JAYADEVAPPA E. S., MATH K. S., SIDDALINGAIAH A. H. M.
J. Indian, Chem. Soc. Vol. 60(4), pp. 333 - 336, (1983)
- [73] P. JOB,
Ann. Chim. Paris, 9, 113, (1928)
- [74] MOMOKI, SATO.
Anal. Chem. 41, 1286, (1969)
- [75] M. T. BECKS, D. Sc
Chemistry of Complex Equilibria (1970)
- [76] Thèse d'Etat Yves VANDEWALLE (1982)
- [77] E. MERCK A.G., DARMSTADT - ALLEMAGNE
Méthodes d'analyses complécométriques par le titriplex 3^{ème} édition



RESUME

La diphenylcarbazone est un monoacide très faible. La constante d'acidité, définie par pH-métrie, spectrophotométrie U.V.-visible et polarographie, à une valeur moyenne, exprimée en pK_M , de $9,1 \pm 0,2$ en milieu aqueux. Dans ce même milieu, nous avons déterminé les complexes avec Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} par spectrophotométrie. Nous obtenons uniquement les complexes supérieurs ML_n ($2 \geq n \geq 3$). Les sels alcalins (Na^+ , K^+) ont été étudiés par spectrophotométrie I.R., diffraction des rayons X et thermogravimétrie. En milieu eau-dioxane (50 % - 50 %), la constante d'acidité et les complexes ont été déterminés par la méthode d'Irwing - Rossotti. Tous les complexes $1 \geq n \geq 2$ ou 3 ont été relevés et suivent, du point de vue des constantes, la loi d'Irwing Williams.

MOTS CLES :

diphenylcarbazone,

Acidité,

complexes,

milieu aqueux,

milieu aqueux - dioxane.