

Protonation de la 1,10-phénanthroline

par C. BERGOUNHOU, M.-H. DENIEL,
J.-C. MICHEAU, D. LAVABRE
Université Paul Sabatier - Toulouse
et G. LEVY

IUFM - Toulouse
avec la collaboration technique de G. BIASINI
CAPES de Sciences Physiques
118, route de Narbonne - 31077 Toulouse

INTRODUCTION

La 1,10-phénanthroline (o-phen) est utilisée dans l'enseignement pour caractériser l'ion ferreux Fe^{2+} en formant le tris (1,10-phénanthroline) Fe II appelé encore ferroïne : $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$, complexe rouge-orangé. Ce dernier, comme il a été montré dans l'article précédent [1] peut aussi être oxydé en tris (1,10-phénanthroline) Fe III ou ferriïne : $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}$, complexe de couleur bleue. Ainsi, le couple $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+} / [\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ ou ferriïne / ferroïne constitue un indicateur redox dont le potentiel standard est égal à 1,06 V. La 1,10-phénanthroline est un chélatant par ses deux atomes d'azote donneurs de doublets électroniques, notamment vis-à-vis du fer II et du fer III. Mais c'est aussi, et cela est moins connu, une **base de BRONSTED**. On peut le montrer expérimentalement par pH-métrie et par conductimétrie en enregistrant les données expérimentales correspondantes à l'aide d'un micro-ordinateur. On dispose de deux logiciels, l'un pour l'acquisition et le traitement des mesures et l'autre pour la simulation des courbes théoriques. Une telle étude de cette basicité de BRONSTED, inédite à notre connaissance dans l'enseignement général traditionnel, peut trouver sa place dans les montages sur l'acido-basicité au CAPES de Sciences Physiques ou dans les concours de l'agrégation, mais aussi dans les classes de terminales S et dans celles de préparation aux Grandes Écoles.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Pour réaliser les deux études pH-métrique et conductimétrique, nous avons préparé une solution $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de 1,10-phénanthroline monohydratée : $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PM = 198,2 g.mol $^{-1}$). Après pesée

(198 mg pour 100 mL de solution), on effectue la dissolution dans un peu d'éthanol à 95° avant de compléter avec de l'eau distillée dans la fiole jaugée adaptée. Une faible quantité d'éthanol facilite la dissolution de la 1,10-phénanthroline, mais ne perturbe pas les mesures. On obtient ainsi une solution mère S. Ensuite, pour chacune des deux études physico-chimiques, on fait un prélèvement (pipette jaugée) de 10 mL de S que l'on place dans un bécher de 150 mL avec 90 mL d'eau distillée. Les dosages sont alors effectués avec une solution d'acide chlorhydrique de même titre que S, soit : $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le dispositif expérimental comprend :

- un bécher de 150 mL avec un agitateur magnétique et un barreau aimanté,
- un dispositif d'addition du réactif titrant à débit constant, suffisamment lent pour atteindre les états stationnaires (dans notre cas, il s'agit d'une pompe péristaltique de débit $1,30 \text{ mL.min}^{-1}$),
- un micro-ordinateur compatible PC et son imprimante,
- un pH-mètre équipé de ses électrodes (électrodes simples ou électrode combinée) et/ou un conductimètre avec sa cellule de mesure. Ces appareils doivent être munis d'une sortie *enregistreur analogique* afin de pouvoir être couplés à un micro-ordinateur par une interface analogique/digitale, ici une carte CANDIBUS [2] permettant de faire, à intervalles de temps égaux, l'acquisition du signal de sortie des appareils de mesure et de le convertir en signal numérique. Pour cela, on utilise le logiciel CINETIT [3] de gestion de la carte interface d'acquisition automatique et de traitement des mesures.
- le logiciel SIMULTIT [4] de simulation des courbes, permettant la comparaison de la courbe expérimentale pH-métrique avec la courbe théorique. Celle-ci est obtenue à partir de l'expression des constantes d'acidité des couples acide/base en présence, de la relation de bilan de matière et de la relation d'électroneutralité. On obtient ainsi une expression $[\text{H}_3\text{O}]^+ = f(V, \text{volume de réactif titrant})$ traduite sur l'écran par la courbe $\text{pH} = f(V \text{ mL})$. En outre, le logiciel SIMULTIT permet d'imprimer les courbes de distribution des différentes espèces présentes en solution en fonction de V.

RÉSULTATS

1 - pH-métrie

Le tracé expérimental (courbe +) montre une faible variation du pH ($\approx$ trois unités) en fonction du volume d'acide versé. Du fait de l'absence d'un saut de pH net, il n'est pas possible de déterminer avec

précision la position du point d'équivalence, même en utilisant la courbe dérivée ou une méthode type GRAN [5]. En considérant que la 1,10-phénanthroline est une monobase de BRONSTED dont le pK est sensiblement égal à cinq, on constate que la courbe simulée (tracé continu) s'adapte bien à la courbe expérimentale, sauf au début du titrage. En effet, il n'a pas été tenu compte, lors de la simulation, de la présence du dioxyde de carbone dissous dans les solutions. Dans ces conditions, le pK est obtenu au moyen de la construction géométrique présentée sur la figure 1. On peut alors estimer le volume à l'équivalence, soit : $V_e = 10,0 \pm 0,4$ mL ce qui correspond à la fixation d'un seul proton. La 1,10-phénanthroline est donc une monobase de BRONSTED.

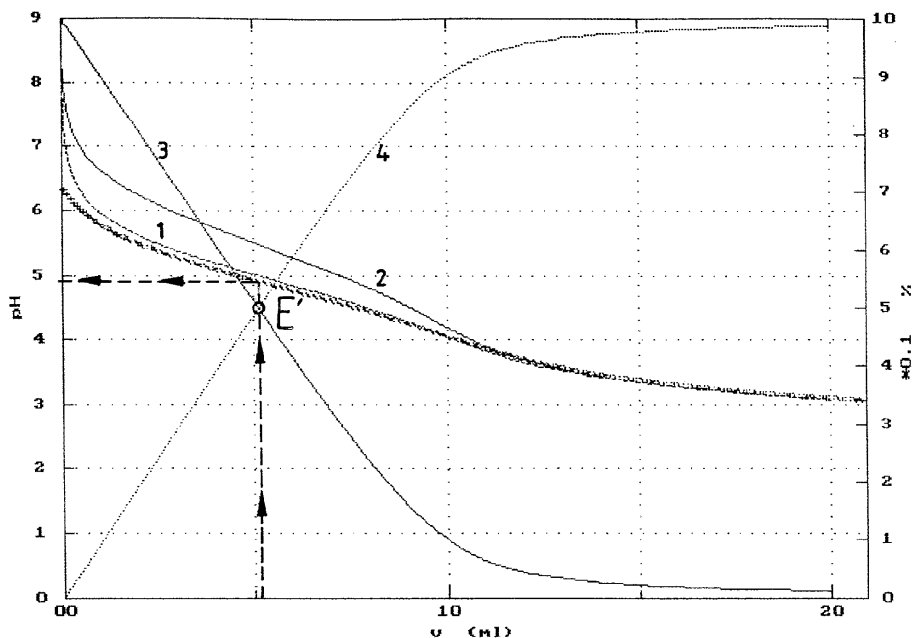


Figure 1 : Titrage de la 1,10-phénanthroline par l'acide chlorhydrique :

(+) Courbe pH-métrique expérimentale,

(1) Courbe pH-métrique simulée pour une monobase de $pK = 5$,

(2) Courbe pH-métrique simulée pour une dibase de $pK_1 = 5$ et $pK_2 = 6$.

Notez la proximité de la courbe expérimentale et de la courbe (1) sauf au départ (voir texte). Les courbes de distribution : (3) o-phen et (4) p-phenH⁺ ont été obtenues avec SIMULTIT dans le cas d'une monobase de $pK = 5$. Le point de croisement E' correspond ici à la demi-équivalence. En ce point, le pH expérimental est égal au pK (voir construction).

Remarques

– Nous avons vérifié que pour une expérience effectuée sous atmosphère inerte (argon ou diazote) avec de l'eau distillée débarrassée de dioxyde de carbone, la courbe expérimentale se superpose parfaitement à la courbe théorique. Elle n'est pas présentée ici, car nous avons préféré publier la courbe effectuée dans les conditions expérimentales les plus courantes.

– En faisant l'hypothèse que la 1,10-phénanthroline est une dibase de pK voisins ([5 et 6], par exemple), on constate que la courbe théorique (courbe 3 en pointillés de la figure 1) peut aisément être différenciée de la courbe expérimentale obtenue pour la monobase de $pK = 5$; cela exclue donc la possibilité d'une double protonation.

2 - Conductimétrie

Le suivi du dosage conductimétrique en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé conduit à deux portions de courbe sensiblement rectilignes. En effet, le logiciel CINETIT qui gère cette acquisition prend en compte la dilution. L'intersection de ces droites permet la détermination du volume équivalent, soit : $10,0 \pm 0,5$ mL de solution acide, valeur sensiblement équivalente à celle obtenue par la méthode pH-métrique. La poursuite de l'expérience au-delà de 20 mL d'acide ne permet pas de mettre en évidence un autre changement de pente, ce qui confirme donc la monobasicité de BRONSTED de la 1,10-phénanthroline. A partir du rapport ($p_2/p_1 = 3,5$) des pentes des deux droites et des conductivités molaires limites des ions H_3O^+ ($350.10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$) et Cl^- ($76.10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$), il est possible d'avoir une estimation de la conductivité molaire limite λ° de l'ion 1,10-phénanthrolium (o-phenH⁺). En effet, l'augmentation de la conductance observée le long de la première droite est due aux ions Cl^- et o-phenH⁺, tandis que celle observée le long de la seconde droite est due à l'excès d'ions H_3O^+ et Cl^- , la concentration [o-phenH⁺] demeurant alors constante. On a donc :

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{350.10^{-4} + 76.10^{-4}}{76.10^{-4} + \lambda^\circ} = 3,5$$

et : $\lambda^\circ = 46.10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$

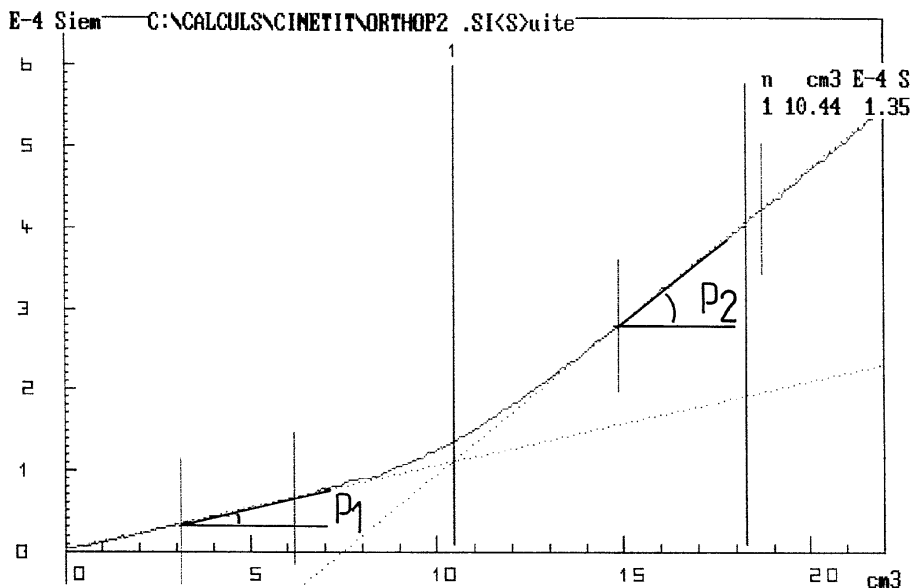


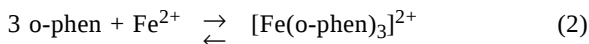
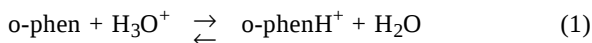
Figure 2 : Courbe conductimétrique du titrage de la 1,10-phénanthroline par l'acide chlorhydrique. Le point d'intersection des deux droites (1) et (2) correspond au point d'équivalence E.

Droite (1) - ions en présence : o-phenH^+ , Cl^-

Droite (2) - ions en présence : o-phenH^+ , Cl^- , H_3O^+ .

3 - Compétition protonation/complexation

Lors de la réaction de complexation du fer II par la 1,10-phénanthroline, la protonation (équilibre (1)) interfère avec la complexation (équilibre (2)). En effet, en milieu acide, la concentration $[\text{o-phen}]$ en ligand libre étant très faible, on observe que la réaction de complexation est ralentie :



Cette compétition peut faire l'objet d'une vérification cinétique qualitative (simple observation du retard à la complexation) ou quantitative (étude approfondie du mécanisme). Pour notre part, nous nous sommes limités à des observations semi-quantitatives. Nous avons

mesuré les temps de demi-réaction relatifs à cinq expériences de complexation réalisées en mélangeant des volumes égaux de solutions $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{2+} (sel de Mohr) et $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de 1,10-phénanthroline, mais en faisant varier la concentration en ions H_3O^+ (acide sulfurique) de chacune d'elles. La figure 3 représente les variations de $t_{1/2}$ en fonction de la concentration en ions H_3O^+ . Elle montre que la complexation est d'autant plus lente que la concentration en acide est plus importante.

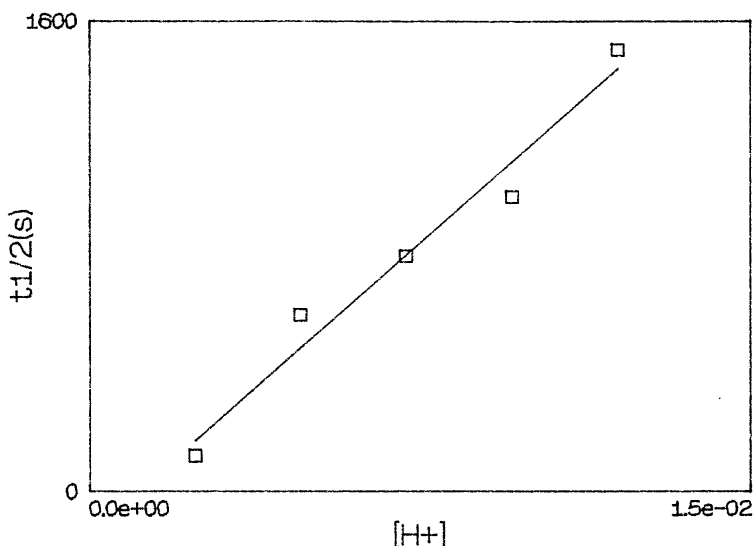


Figure 3 : Augmentation du temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) de la complexation du fer II (ion Fe^{2+}) par la 1,10-phénanthroline (o-phen) en fonction de la concentration en acide. Les $t_{1/2}$ sont mesurés sur les courbes Absorbance versus Temps obtenues pour la longueur d'onde $\lambda = 508 \text{ nm}$.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons montré que la 1,10-phénanthroline est une monobase de BRONSTED. Ce résultat a pour origine une gêne stérique due à la rigidité de la molécule (délocalisation électronique sur les trois cycles aromatiques) et à la proximité des deux atomes d'azote distants seulement de 0,250 nm [6]. Dans le cas de la complexation octaédrique du Fe II et du Fe III, il y a aussi un seul ion (ferreux ou ferrique) entre les deux atomes d'azote, mais dans ce cas,

chaque ion (agissant comme acide de LEWIS) accepte deux doublets. La 1,10-phénanthroline joue ainsi le rôle de **dibase de LEWIS** alors qu'elle n'est qu'une **monobase de BRONSTED**.

L'utilisation de l'outil informatique apporte des avantages indéniables. En particulier, outre le nombre et la précision des mesures, la superposition de la courbe expérimentale et de la courbe théorique nous a permis :

- la vérification des hypothèses préliminaires quant au nombre de couples acide/base à considérer,
- la mise en évidence d'un phénomène de faible amplitude : l'action du dioxyde de carbone,
- la détermination du pK et l'estimation du point d'équivalence.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.-H. DENIEL, D. LAVABRE, J.-C. MICHEAU et G. LEVY : «*Un exemple d'autocatalyse équilibrée : l'oxydation de la [tris(1,10-phénanthroline)] ferreuse par l'acide nitrique*», B.U.P. n° 787, octobre 1996, pp. 1503-1518.
- [2] CANDIBUS, carte interface d'acquisition de mesures, Langage et Informatique - 8, avenue E. Serres - 31770 COLOMIERS.
- [3] CINETIT, logiciel d'acquisition et de traitement de mesures, commercialisé par le CAPES de Chimie, Bât. 2A - Université Paul Sabatier - 118, route de Narbonne - 31062 TOULOUSE Cedex.
- [4] SIMULTIT, logiciel de simulation, Langage et Informatique - 8, avenue E. Serres - 31770 COLOMIERS.
- [5] M. VERGNES et A. GILLES, Bulletin de l'Union des Physiciens, 704, 1988, 577.
- [6] T.S. LEE, I.M. KOLTHOFF et D.L. LEUSSING, Journal of American Chemical Society, 70, 1948, 2348.