

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Abbes Laghrour – Khanchela-
Faculté des sciences et de technologie
Département des sciences de la matière



Cours de : Chimie Analytique II
3^{ième} Année Licence Chimie Fondamentale

Dr. BOUAKKADIA Amel
Email amelbouakkadia@yahoo.fr

Année 2018

Sommaire

Chapitre 1 : Paramètres statistiques de base.	1
- Valeur centrale, justesse et fidélité d'un ensemble de mesures	1
- Variance et écart-type	4
- Erreur aléatoires ou indéterminées	5
- Intervalle de confiance de la moyenne	6
- Comparaison des résultats –Tests paramétriques	7
- Test de rejet- Quotient Q ou test de Dixon	8
- Courbes d'étalonnage	9
- Méthodes robustes ou tests non-paramétriques	11
- Optimisation par la méthode un seul facteur à la fois	12
Chapitre 2: Généralités sur les titrages volumétriques.	15
- Définitions des méthodes titrimétriques (volumétrie, gravimétrie et coulométrie)	15
- Considérations générales sur les titrages (substances étalons, solutions étalons, concentration des solutions, point d'équivalence et point de fin de titrage).	17
Chapitre 3: pH de solutions aqueuses et non aqueuses.	21
- Définitions et rappels (couples acido-basiques, $K_{aH/A-}$, R.A.I. du solvant, opérateur p , force des acides et des bases en rapport avec le solvant, nivellement de la force des acides et des bases par le solvant, loi de dilution d'Ostwald)	21
- pH des solutions aqueuses et non aqueuses.	25
- Acides forts : résolution rigoureuse et discussion des limites d'utilisation de formule simplifiée	29
- Bases fortes : résolution rigoureuse et discussion des limites d'utilisation de formule simplifiée	29
- Acides faibles (équation du 3ème degré, simplification au 2ème degré....)	31
- Bases faibles et basicité moyenne.	34
- Mélanges d'espèces acido-basiques.	37
- Dosages acido-basique.	45
- Choix des indicateurs colorés.	52
Chapitre 4 : Dosage par précipitation	56
- Titration des ions halogénures par la méthode de MOHR.	57
- Titration des ions halogénures par la méthode de VOHLARD.	58
- Les indicateurs chimiques lors des titrages par précipitation.	59
Chapitre 5 : Dosage d'oxydo-réduction	60
- Réalisation pratique	60
- Exemples de courbes de titrage redox	60
- Indicateurs d'oxydo-réduction	67

Chapitre 6 : Dosage par complexométrie.....	69
- Réalisation pratique	69
- Indicateurs de complexométrie	73
Chapitre 7 : Gravimétrie	74
- Méthodes par volatilisation.	75
- Méthodes par précipitation	76
- Facteur gravimétrique	76
- Propriétés des précipités et de réactifs de précipitation	78
- Mécanisme de formation des précipités	78
- Traitement des précipités colloïdaux	79
- Séchage et calcination	79
- Réactifs organiques de précipitation	80

Symboles et Abréviations

Chapitre 01

a	La pente de la droite
b	L'ordonnée à l'origine
DM	Déviatiion moyenne
$\bar{d}$	Erreur expérimentale moyenne
E_R	Erreur relative
F	Fisher
M_e	La médiane
m	Moyenne vraie
n	Nombre d'observation
Q	DIXON
R	Coefficient de corrélation
S_{xx}	Somme des carrée des écarts des x
S_{xy}	Somme des carrée des écarts des xy
S_{yy}	Somme des carrée des écarts des y
s, σ	L'écart type
s^2	La variance
t	Student
x_i	Variables indépendantes
$\bar{x}$	Moyenne arithmétique
Y_i	Variables dépendantes
ε_i	Erreur expérimentale absolue

Chapitre 02 - 07

AH	Acide
B	Base
C	Concentration
E	Potentiel

E_0	Potentiel standard
FG	Facteur gravimétrique
In	Indicateur coloré
K_a	Constante d'acidité
K_b	Constante de basicité
K_D	Constante de dissociation
K_e	Produit ionique de l'eau
K_F	Constante de formation
K_s	Produit de solubilité
L	Ligand
M	Métal
N	Nombre de mole
Ox	Oxydant
p	Indice de coordination.
pH	Le potentiel hydrogène
q	Charge totale du complexe
Red	Réducteur
S	Solubilité
V	Volume
α	Coefficient de dissociation

Chapitre 1 : Paramètres statistiques de base

En analyse chimique comme dans beaucoup d'autres sciences, les méthodes statistiques sont incontournables. Le tracé de chaque droite d'étalonnage en constitue une application de tous les jours, de même qu'un résultat d'analyse n'a de valeur que s'il est assorti d'une estimation de l'erreur possible. Dès qu'une mesure est répétée, une exploitation statistique s'impose, mais les lois d'échantillonnages et les tests d'hypothèses doivent être maîtrisés pour éviter toute conclusion sans valeur, ou bien permettre la mise en place de l'assurance qualité. Les erreurs systématiques (personnelles, instrumentales...) ou les erreurs grossières qui conduisent heureusement à des résultats hors limite ne rentrent pas dans ce domaine. Seules les erreurs indéterminées sont prises en considération avec les tests les plus courants rencontrés en chimie.

On a deux types de paramètres qui caractérisent une variable mesurée, les caractéristiques de position et les caractéristiques de dispersion.

1- LES PARAMETRES DE POSITION: LA MOYENNE, LE MODE, LA MEDIANE

Quand les statisticiens se trouvent en face des résultats d'une enquête, ils trouvent intéressant d'en déterminer les "tendances moyennes". Pour cela, ils disposent de plusieurs outils: la moyenne arithmétique, le mode, la médiane. La moyenne arithmétique est le paramètre de position le plus utilisé. Il existe également d'autres types de moyenne, comme la moyenne harmonique ou la moyenne géométrique dont on ne parlera pas.

Les paramètres de position (ou de tendance centrale) permettent de savoir autour de quelles valeurs se situent les valeurs d'une variable statistique.

1-1- Valeur centrale (Moyenne), justesse et fidélité d'un ensemble de mesures

Quand on répète une mesure faite sur un même échantillon (au sens chimique du terme), on obtient, d'autant plus fréquemment que ces mesures se veulent précises, des valeurs individuelles légèrement différentes. Dans ce cas on estime que pour calculer le résultat final il est préférable de se baser sur la moyenne arithmétique de ces n mesures, désignée par la valeur centrale $\bar{x}$, ou moyenne, plutôt que sur une des mesures individuelles prise au hasard :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (1)$$

La moyenne arithmétique d'une série statistique est la somme des valeurs divisée par le nombre total des valeurs.

La valeur centrale, de même que les mesures sont des variables aléatoires, puisque impossibles à connaître par avance.

Cependant ce n'est pas parce qu'en répétant une mesure un grand nombre de fois, on trouve des valeurs peu différentes entre elles, que la valeur centrale est proche de la valeur exacte, désignée par la valeur vraie x_0 , (que l'on ne connaît pas) par suite de l'existence possible d'erreurs systématiques.

On considère que chaque mesure x représente la somme de la valeur vraie x_0 et d'une erreur expérimentale absolue ε . L'erreur absolue ε_i sur la mesure i est donc exprimée par :

$$\varepsilon_i = x_i - x_0 \quad (2)$$

Si n devient très grand (cas d'une population statistique), la valeur centrale $\bar{x}$ devient la moyenne vraie, m , qui se confondra avec la valeur vraie x_0 en l'absence d'erreurs systématiques et à condition que les mesures suivent la loi dite Normale, encore appelée distribution de Gauss.

Si la valeur vraie x_0 est connue (analyse effectuée, par exemple, sur un étalon de composition parfaitement définie), on caractérise la justesse (ou exactitude) du résultat ou de la méthode utilisée par l'erreur totale ε calculée comme suit à partir de la moyenne vraie.

$$\varepsilon = m - x_0 \quad (3)$$

L'erreur relative E_R sur une mesure (ou sur la valeur centrale) correspond au quotient de la valeur absolue de l'écart correspondant $|\varepsilon_i|$ (ou $|\varepsilon|$), par la valeur vraie. E_R peut s'exprimer en % ou en ppm.

$$E_R = \frac{|x - x_0|}{x_0} \quad (x \text{ pour } x_i \text{ ou } \bar{x}) \quad (4)$$

Si on ne connaît pas x_0 , ce qui est en général le cas en analyse chimique, on calcule l'erreur expérimentale de la mesure i , soit e_i , en remplaçant dans (2), x_0 par la moyenne $\bar{x}$:

$$e_i = x_i - \bar{x} \quad (5)$$

e_i représente l'écart algébrique entre la moyenne et la i^e mesure. L'erreur expérimentale moyenne $\bar{d}$, ou moyenne des écarts, calculée sur les n mesures, permet d'apprécier la fidélité:

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (6)$$

Dans cette dernière relation on fait intervenir les valeurs absolues des erreurs expérimentales, sinon $\bar{d}$ tendrait rapidement vers 0 avec n .

1-2- Moyenne pondérée

Lorsque les valeurs sont affectées de coefficients, on parle de « moyenne pondérée »

La moyenne pondérée de X se calcule de la manière suivante :

$$\bar{x} = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2 + \dots + n_N x_N}{n_1 + n_2 + \dots + n_N} \quad (7)$$

Dans cette formule, $n_1, n_2, \dots, n_N$ sont les effectifs correspondants aux modalités $x_1, x_2, \dots, x_N$

1-3- Médiane

La médiane (M_e) est la valeur, observée ou possible, dans la série des données classées par ordre croissant (ou décroissant) qui partage cette série en deux parties comprenant exactement le même nombre de données de part et d'autre de M_e

Dans le cas d'une série ordonnée simple, on peut trouver aisément la médiane :

- si n est impair, la médiane est la valeur de la variable de rang $\frac{n+1}{2}$

Par exemple, la série ordonnée $\{1, 3, 7, 8, 9, 15, 17\}$ comporte 7 observations ; sa médiane est la quatrième observation ($\frac{7+1}{2}$) et est égale à 8.

- si n est pair, la médiane est la moyenne arithmétique des valeurs de la variable de rang $\frac{n}{2}$ et $\frac{n+1}{2}$

Par exemple, la série ordonnée {1, 3, 7, 8, 9, 15} comporte 6 observations et a pour médiane 7,5, obtenue en prenant la moyenne arithmétique entre la troisième observation (7) et la quatrième (8).

1-4- Le Mode

Le mode est la valeur de la variable (ou la classe) dont l'effectif est le plus important (la valeur de la variable la plus fréquente)

Exemple : Dans une enquête relative au moyen de transport, on a obtenu le tableau suivant:

Moyens de transport	effectifs
Taxi	6
Vélo	4
à pied	8
Bus	11
Vélocycle	3

Dans ce cas, il n'est pas possible de calculer une moyenne. On pourrait cependant se demander quel est le moyen de transport le plus utilisé ("à la mode"). C'est évidemment le bus qui correspond au plus grand nombre d'effectifs.

2- LES PARAMETRES DE DISPERSION: VARIANCE ET ECART-TYPE

Les paramètres de dispersion donnent des informations sur la répartition des valeurs autour de la valeur centrale de référence.

2-1- La variance :

La moyenne de la série des carrés des écarts entre la moyenne et les valeurs de la variable de tous les individus de la population. La variance est un indicateur de la dispersion d'une série par rapport à sa moyenne. La définition de la variance d'une série statistique est donnée par la formule :

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (8)$$

2-2- L'écart- type :

La racine carrée positive de la variance. C'est l'écart-type qui est généralement le plus utilisé.

Il est désigné par s lorsqu'on est en présence d'un petit nombre n de mesures et par σ lorsqu'il s'agit d'une population statistique de valeurs. L'écart-types, « indicateur de dispersion », est donc exprimé avec les unités de x .

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (9)$$

Si l'écart-type est faible, cela signifie que les valeurs sont assez concentrées autour de la moyenne et si l'écart-type est élevé, cela veut dire au contraire que les valeurs sont plus dispersées autour de la moyenne.

3- ERREUR ALEATOIRES OU INDETERMINEES

En l'absence d'erreurs systématiques, on a affaire aux erreurs accidentelles « dues au hasard » qui ne peuvent être contrôlées car indéterminées. Le sens et l'amplitude de ce type d'erreurs varient de manière non reproductible d'une mesure à l'autre. L'analyse mathématique de la courbe d'erreur conduit à la conclusion que la moyenne arithmétique $\bar{x}$ des valeurs individuelles est la meilleure estimation de la moyenne vraie m .

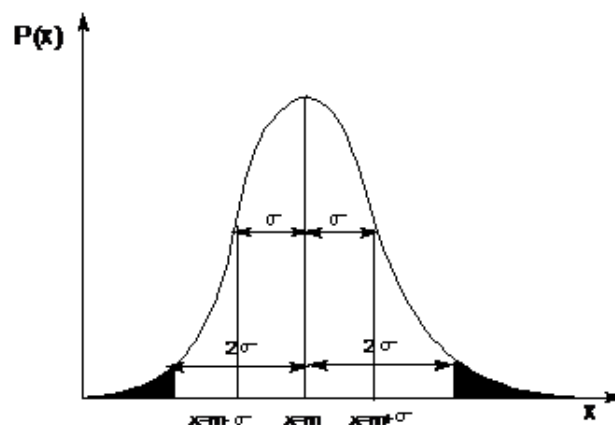


Figure 1 : La courbe de distribution de Gauss

La symétrie de cette courbe et son aspect montrent que :

- il y a un nombre égal d'erreurs positives et négatives par rapport à la valeur centrale ;
- les petites erreurs sont plus nombreuses que les grandes erreurs ;

–la valeur la plus souvent rencontrée est la valeur centrale m (sans erreur).

La loi de distribution Normale (courbe de distribution de Gauss) est le modèle mathématique qui représente le mieux la répartition des erreurs dues au hasard :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (10)$$

Afin de rendre cette expression universelle, on prend pour origine des x la moyenne vraie m de la population et pour unité de mesure son écart-types.

L'aire hachurée que l'on retrouve en dehors des limites $\pm 2\sigma$, représente 4,57% de l'aire totale sous la courbe.

La fonction de répartition est l'intégrale de la fonction $f(X)$. Cette courbe est telle que 95,4 % de l'aire est comprise dans un intervalle de $\pm 2s$ autour de la valeur centrale. On dit encore que les chances sont de 95,4 % pour que l'erreur d'une mesure donnée soit comprise dans un intervalle de $\pm 2s$. Une valeur élevée de l'écart-types signifie une courbe d'erreur évasée. Si le nombre de valeurs est modeste (quelques unités), on doit prendre s . Plus n est grand, la correspondance est meilleure.

4- INTERVALLE DE CONFIANCE DE LA MOYENNE

Quand le nombre n de mesures est petit, (n compris entre 4 et 15 par exemple), et qu'il n'y a pas d'erreur systématique, la moyenne vraie m peut être assez différente de la valeur centrale $\bar{x}$. On est donc réduit à faire son estimation en calculant un intervalle de confiance à l'intérieur duquel on se donne une probabilité que l'on s'impose (par exemple 95 %), que la valeur vraie s'y trouve. Cette opération entraîne un risque d'erreur.

L'intervalle de confiance à prendre autour de $\bar{x}$, afin qu'il englobe la moyenne vraie m (ou x_0 en l'absence de toute erreur systématique) est donné par la formule suivante :

$$\bar{x} - \frac{t.s}{\sqrt{n}} \leq m \leq \bar{x} + \frac{t.s}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

t , paramètre de Student est un facteur statistique qui dépend de n et du niveau de confiance choisi. Ses valeurs sont dans une table. Plus n est grand, plus cet intervalle diminue. s est l'écart-type de la série de mesures.

Ce test de la variable t de Student permet également d'ajuster le nombre de mesures à effectuer pour atteindre un résultat avec un niveau de confiance choisi par avance.

5- COMPARAISON DES RESULTATS - TESTS PARAMETRIQUES

Quand il s'agit de comparer les résultats de deux méthodes de dosage sur un même échantillon ou les résultats de deux appareils appliquant la même méthode ou bien encore les résultats de deux laboratoires pour un même échantillon il est d'usage de faire appel à des tests statistiques. Les uns sont appelés tests paramétriques qui supposent que les données se distribuent selon une loi Normale (telles les valeurs de la table de Student), et les autres dits tests non paramétriques basés sur les statistiques dites robustes, c'est-à-dire peu sensibles à une valeur aberrante. En chimie analytique, on ne recueille pas souvent de grandes quantités de données, si bien que les tests présentent un certain risque, choisi traditionnellement sous forme de pourcentage de 10 ou 5 ou 1 %.

5-1- Comparaison de deux variances, loi de Fisher-Snedecor

On recherche si l'écart-types₁ du premier ensemble de résultats est significativement différent de celui du second ensemble, s_2 . C'est ce qu'on appelle le test d'égalité de variances. On calcule le rapport F en plaçant la plus grande variance au numérateur afin que $F > 1$:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (12)$$

L'hypothèse nulle (terminologie des statisticiens) consiste à dire que s'il n'y a pas de différence significative, le rapport doit être proche de 1. On va donc se reporter à la table des valeurs critiques de F, de Fisher-Snedecor, établie pour des nombres d'observations variées. Si la valeur calculée excède la valeur tabulée, les moyennes sont considérées comme significativement différentes. La variance s_1^2 étant supérieure s_2^2 , la seconde série de mesures est donc plus précise.

5-2- Comparaison de deux moyennes expérimentales $\bar{x}_1$ et $\bar{x}_2$

On cherche à savoir si les moyennes obtenues à partir de deux séries de résultats doivent être considérées comme significativement différentes sachant que l'on ignore la valeur vraie. On doit commencer par vérifier qu'il n'y a pas de différence significative concernant les précisions sur ces deux moyennes. Ensuite on calcule selon l'expression l'écart-type s_p groupé puis la valeur de t correspondante qu'il faut comparer à la valeur du tableau pour $n=n_1+n_2-2$ mesures et pour le niveau de confiance choisi. Si la valeur de t dans la table est supérieure à la

valeur calculée, on peut conclure que ces deux moyennes ne sont pas significativement différentes.

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}} \quad (13)$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (14)$$

5-3- Estimation d'une limite de détection d'un analyte

Les deux expressions précédentes de s_p et t sont utiles pour estimer la plus petite concentration d'un analyte pouvant être détectée mais non quantifiée avec un niveau de confiance choisi. On considère que l'une des deux moyennes ($\bar{x}_2$ par exemple) résulte d'une série de mesures sur le blanc analytique. Elle sera notée $\bar{x}_b$ avec un écart-type s_b . En remarquant, si $n_1=1$, que l'expression se simplifie en $s_p = s_b$, on écrira (la valeur de t étant extraite du tableau, à la ligne n_1+n_b-2) :

$$\Delta x = \bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm t \cdot s_b \sqrt{\frac{n_1 + n_b}{n_1 \cdot n_b}} \quad (15)$$

6- TEST DE REJET – QUOTIENT Q OU TEST DE DIXON

Il peut arriver qu'une valeur dans un ensemble semble aberrante. On peut être tenté de la rejeter, bien qu'une mesure ne soit aberrante qu'en référence à une loi de probabilité donnée. Il existe un critère statistique simple pour conserver ou rejeter cette valeur « hors-la-loi ». On fait le test de Dixon qui consiste à calculer le rapport suivant (à condition qu'il y ait au moins 7 mesures) :

$$Q = \frac{|\text{valeur en question} - \text{valeur la plus proche}|}{(\text{valeur la plus grande} - \text{valeur la plus petite})} \quad (16)$$

On compare Q ainsi calculé à une table des valeurs critiques de Q en fonction du nombre de données. Si Q calculé est supérieur à Q critique, la donnée peut être rejetée.

7- COURBE D'ETALONNAGE

L'analyse quantitative instrumentale est basée sur des méthodes comparatives. On admettra par exemple que l'échantillon qui contient l'analyte, et un standard qui contient la même quantité de cet analyte donnent avec un instrument dont les réglages n'ont pas été modifiés, des signaux de sortie identiques. Dans la majorité des cas on préparera non pas une seule mais plusieurs solutions (ou spécimens solides) contenant des concentrations connues en analyte. Pour se mettre à l'abri d'effets de matrice, on pourra utiliser la méthode des additions standard. Les quelques valeurs de référence ainsi obtenues vont être reportées sous forme de points figuratifs sur un graphe dont les abscisses correspondent aux concentrations et les ordonnées aux valeurs de signaux. Suivant l'hypothèse choisie et sachant quela position de chaque point est entachée d'une erreur on va définir la courbe d'étalonnage. Autrement dit on modélise le signal de sortie de l'appareil (placé en Y) en fonction de la concentration (portée en X). On adopte une fonction modèle $Y = F(X)$ qui permet ensuite d'évaluer Y connaissant X et cette fonction. L'incertitude sur le résultat cumule l'incertitude liée à la mesure et sur la forme choisie pour la fonction (qui peut être trop simple ou trop complexe).

L'interprétation des résultats de l'étalonnage fait appel à des méthodes statistiques.

7-1- Régression linéaire simple

Le tracé de la meilleure droite au milieu de points expérimentaux est un problème courant au laboratoire. Une méthode numérique objective appelée *analyse de régression* permet d'établir cette droite et de calculer les incertitudes associées. On ne considère ici que la méthode de régression la plus simple, la *méthode des moindres carrés*.

-Hypothèses:

Soit une relation linéaire

$$y = a x + b$$

On considère que x est affecté d'incertitude négligeable mais que y est entaché d'erreurs expérimentales aléatoires. Ce cas simple s'applique facilement dans le cas d'une courbe d'étalonnage.

- Calcul de la droite des moindres carrés:

L'écart vertical de chaque point à la droite est appelé un *résidu*. La droite calculée par la méthode des moindres carrés est celle qui minimise la somme des carrés des résidus de tous

les points.

En pratique on définit trois grandeurs

S_{xx} , S_{yy} , S_{xy} :

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (17)$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \quad (18)$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i)(\sum y_i)}{n} \quad (19)$$

où x_i et y_i sont des paires de données, n le nombre de paires et $\bar{x}$ et $\bar{y}$ sont les valeurs moyennes des variables.

On peut en déduire:

La pente de la droite:

$$a = S_{xy} / S_{xx}$$

L'ordonnée à l'origine:

$$b = \bar{y} - a \bar{x}$$

Ces calculs sont facilement accessibles sur calculatrice. Par ailleurs il existe de nombreux logiciels sur micro-ordinateur, tableurs ou graphiques, intégrant ces calculs avec le tracé automatique des points et de la droite ce qui permet un contrôle visuel du résultat.

Les écarts types obtenus sont analogues à l'écart type de données unidimensionnelles.

-*Le coefficient de corrélation:* R ou coefficient de Pearson permet d'établir le niveau de validité de la relation linéaire entre les deux variables x et y :

$$R = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\left[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \right] \left[n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 \right]}} \quad (20)$$

Plus la valeur de R est proche de 1 plus grande est la probabilité d'une corrélation de linéarité entre les deux variables x et y. Ainsi un jugement sur la valeur de R peut être porté à partir de tables des valeurs critiques de R

7-2- Régression linéaire multiple

L'analyse par régression linéaire multiple permet de prévoir un résultat (la variable dépendante) lorsqu'il dépend d'un certain nombre de facteurs (les variables indépendantes). Les tableurs permettent de faire ce type de calcul dans lequel la contribution de chaque facteur est établie à partir d'étalons. La prévision du résultat est calculée par une formule générale, telle que l'équation dans l'hypothèse de trois facteurs :

$$y = a + bx_1 + cx_2 + dx_3$$

8- METHODES ROBUSTES OU TEST NON- PARAMETRIQUES

Les tests statistiques développés ci-dessus supposent que les résultats suivent la loi de distribution Normale. Or il existe des méthodes d'analyse dont les résultats montrent des distributions différentes. Ou bien elles ne sont pas symétriques, ou bien elles sont symétriques mais non normales. On les considère, dans certains calculs, comme résultant de la superposition d'une distribution normale et de points aberrants. L'usage de la médiane, à la place de la moyenne arithmétique, fait partie de cet autre type d'approche. L'écart-type est remplacé par la déviation moyenne DM.

$$DM = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (21)$$

En chimie cette méthode gagnerait à être plus utilisée lorsqu'on ne dispose pas d'assez de mesures pour faire une étude sérieuse de la normalité de la distribution. Trois points, qui peuvent être des avantages, méritent d'être soulignés :

- on ne suppose pas que toutes les erreurs sont en y;
- on ne suppose pas d'abord que ces erreurs suivent une distribution normale ;
- on remarque qu'un point aberrant n'affecte pas la droite.

9- OPTIMISATION PAR LA MÉTHODE UN SEUL FACTEUR À LA FOIS

Lorsqu'un dosage dépend d'un signal de mesure (absorbance, ou intensité de fluorescence...) qui est lui-même influencé par plusieurs facteurs, on recherche généralement les conditions qui conduisent globalement au signal le plus élevé.

Si les facteurs sont indépendants, on peut étudier l'influence de chacun d'eux sur le résultat global par une méthode répétitive simple comme il est indiqué dans l'exemple suivant.

Supposons que la valeur donnée par un capteur de détection dépende de deux facteurs indépendants x et y . Après avoir fixé le facteur x à la valeur x_1 , on étudie l'influence sur le signal (3^e dimension) du second facteur y . On observe que pour la valeur Y , le signal passe par un maximum. On choisit cette valeur Y et on fait maintenant varier x en suivant l'évolution du signal de façon à optimiser sa valeur, soit X . Généralement en répétant ce procédé on trouve un nouveau couple XY donnant un signal un peu meilleur.

Cette méthode répétitive ne constitue pas toujours la meilleure approche du problème. Si les courbes d'isoréponses forment des surfaces complexes présentant notamment une arête, illustration mathématique d'une interaction entre les deux facteurs, la méthode précédente peut conduire à un faux optimum suivant les paramètres choisis au départ. En fait il est préférable de faire varier tous les facteurs à la fois. Cette approche différente a pour but de trouver les conditions optimales avec le minimum d'essais. Elle est illustrée par la méthode d'optimisation simplexe séquentielle et par les plans d'expérience expliqués dans des ouvrages spécialisés.

Tableau : Valeurs du coefficient de confiance bilatéral (calculs de la distribution de Student).

<i>n</i>	niveau de confiance 90 %	niveau de confiance 95 %	niveau de confiance 99 %
2	6,31	12,71	63,66
3	2,92	4,30	9,93
4	2,35	3,18	5,84
5	2,13	2,78	4,60
6	2,02	2,57	4,03
7	1,94	2,45	3,71
8	1,90	2,36	3,50
9	1,86	2,31	3,36
10	1,83	2,26	3,25
11	1,81	2,23	3,17
12	1,80	2,20	3,11
15	1,76	2,14	2,98
20	1,73	2,09	2,86
30	1,70	2,05	2,76
60	1,67	2,00	2,66
120	1,66	1,98	2,62
9 999	1,65	1,96	2,58

Tableau : Abrégé des valeurs seuil de F établi pour un niveau de confiance de 95 %.

Nombre de mesures (dénominateur)	Nombre de mesures (numérateur de la fraction <i>F</i>)						
	3	4	5	6	7	10	100
3	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,38	19,50
4	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,81	8,53
5	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,00	5,63
6	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,78	4,36
7	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,10	3,67
10	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,18	2,71
100	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,88	1,00

Tableau : Abrégé de la table des valeurs critiques de Q (test de Dixon).

nombre de mesures		niveau de confiance bilatéral	
<i>n</i>	95 %	99 %	
3	0,94	0,99	
4	0,77	0,89	
5	0,64	0,78	
6	0,56	0,70	
7	0,51	0,64	
8	0,47	0,59	
9	0,44	0,59	
10	0,41	0,53	

Chapitre 02 : Généralités sur les titrages volumétriques

1- Définitions des méthodes titrimétriques

La titrimétrie comprend l'ensemble des méthodes analytiques basées sur la détermination d'un réactif de concentration connu qui est nécessaire pour réagir complètement avec une solution de volume connu contenant la substance à analyser (l'analyte). Le réactif peut être une solution étalon (c-à-d une solution de concentration connue avec précision) (titrage volumétrique), un produit chimique (titrage gravimétrique ou par précipitation) ou un courant électrique de grandeur connue (titrage coulométrique).

Le point d'équivalence est le point du titrage où la quantité(en moles) de réactif étalon est égale à la quantité d'analyte.

La détermination du point d'équivalence repose sur le fait qu'aux environs de ce point, la concentration des réactifs libres varie très rapidement. Ce changement peut être mis en évidence soit par des moyens chimiques (à l'aide d'un indicateur) soit par des moyens physico-chimiques (p.ex. par une mesure électrochimique, photométrie etc.).

1-1- Gravimétrie :

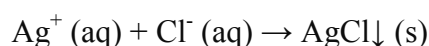
Les méthodes gravimétriques sont des méthodes quantitatives qui sont basées sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement.

Deux méthodes sont utilisées: les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation.

Les analyses gravimétriques s'appuient sur la précipitation de substances peu solubles que l'on pèsera après filtrage, lavage et séchage. Le choix des réactifs pour obtenir une précipitation quantitative (près de 100 % du composé précipité) nécessite la connaissance des règles de solubilité.

Exemple :

Il est possible de déterminer la concentration en ions chlorure Cl^- dans un échantillon d'eau de mer en les précipitant par addition d'une solution de nitrate d'argent, AgNO_3 , en excès, et pesée de la quantité de chlorure d'argent obtenu suivant la réaction ionique de précipitation :



Supposons que l'on obtienne 0,673 g de AgCl pour 5,00 ml d'un échantillon d'eau de mer. La concentration en Cl^- dans cet échantillon vaudra, avec la masse molaire de AgCl égale à 143,32 g/mol :

$$c_{\text{Cl}^-} = (0,673 \text{ g} / 143,32 \text{ g/mol}) / 5,00 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,939 \text{ mol/L}$$

Le volume minimum de solution de nitrate d'argent, AgNO_3 , à 0,1 mol/L qu'il aura fallu ajouter à ces 5 ml d'eau de mer pour précipiter tous les ions Cl^- présent, vaudra :

$$V (\text{ml}) = (0,939 \text{ mol/l} \times 5,00 \times 10^{-3} \text{ l}) \times 1000 / 0,100 \text{ mol/l} = 46,96 \text{ ml.}$$

1-2- Volumétrie

En volumétrie le volume d'une solution de concentration connue nécessaire à une réaction complète avec l'analyte, est déterminé.

Pour que le dosage soit réalisable expérimentalement, la réaction de dosage doit être totale (ou quantitative), unique et rapide.

Exemple :

Dosage acide par une base.

Dosage oxydo- réduction

1-3- Coulométrie

Le réactif est ici un courant électrique constant d'intensité connue; le temps requis pour la réaction électrochimique est mesuré.

Avantages du titrage coulométrique

- Un avantage des titrages coulométriques est que les sources de courant constant, produisant le réactif, sont très simples à construire.
- La génération électrochimique du réactif est, de plus, beaucoup plus sensible et plus précise à contrôler qu'un dosage mécanique par un moteur de burette. Une impulsion de courant de $10 \mu\text{A}$ pendant 100ms est vite donnée et correspond environ à une quantité de réactif de 10^{-8} mol ou quelques microgrammes.

- La préparation de solutions étalons et la détermination du titre deviennent superflues.
- Les substances chimiques instables ou difficiles à manipuler, en raison de leur volatilité ou de leur réactivité en solution, peuvent très facilement servir de réactif en coulométrie. Exemples: brome, chlore, Ti^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{2+} et réactifs Karl Fischer (iode).
- Les titrages coulométriques sont plus faciles à automatiser ou à contrôler, vu que le contrôle de la source de courant est nettement plus facile que la commande d'un moteur de burette.
- Ils peuvent aussi être effectués sous atmosphère inerte, ou par télécommande dans le cas de substances radioactives.
- Les effets de dilution par ajout de réactif n'interviennent pratiquement pas, ce qui facilite la détermination du point final.

2- Considérations générales sur les titrages :

- **Titration**

Adjonction du réactif jusqu'à la transformation complète de la substance à doser (souvent avec une burette).

- **Solutions étalons**

Solutions contenant le réactant, de concentration connue, utilisée pour effectuer une analyse volumétrique (autre terme: solution titrante standard).

- Jouent un rôle central dans toutes les méthodes titrimétriques.
- $\Rightarrow$ Doivent satisfaire les propriétés suivantes:
 1. être suffisamment stable (inutile de réévaluer constamment sa concentration),
 2. réagir rapidement avec l'analyte (temps minimal entre ajout successif du réactif),
 3. réagir le plus complètement possible avec l'analyte (fin de titrage satisfaisant),
 4. réagir sélectivement avec l'analyte (réaction décrite par une simple équation équilibrée).

$\Rightarrow$ L'exactitude d'une méthode titrimétrique ne peut pas être meilleure que l'exactitude de la concentration de la solution étalon utilisée durant le titrage.

$\Rightarrow$ La concentration de la solution étalon est déterminée par deux méthodes.

- **Etalon primaire**

Un étalon primaire est un composé de très grande pureté qui sert de référence lors d'une méthode titrimétrique volumétrique et gravimétrique. L'exactitude d'une telle méthode est fortement dépendante des propriétés de ce standard.

- Haute pureté (possibilité de la contrôler par une méthode établie).
- Stabilité dans l'air.
- Absence d'eau d'hydratation (la composition ne change pas avec des variations de l'humidité relative).
- Disponible commercialement à un coût modéré.
- Solubilité raisonnable.
- Masse formulaire assez grande afin que l'erreur associée à la pesée du composé soit minimisée.

Les étalons primaires sont rares, c'est pourquoi il faut souvent se rabattre sur des étalons secondaires moins purs (exemple: comportant de l'eau d'hydratation que l'on peut éliminer par séchage).

- **Point d'équivalence**

Est atteint lorsque la quantité de titrant ajouté correspond à la quantité stoechiométrique de la substance à doser. Point théorique qui ne peut pas être déterminé expérimentalement.

- **Fin de titrage**

Est atteinte lorsque l'on détecte par des méthodes optiques, potentiométriques, conductimétriques, etc., un changement d'une propriété physique associée avec la condition d'équivalence.

- **Erreur de titrage**

Différence en volume entre le point d'équivalence et la fin de titrage.

- **Indicateur**

Est souvent ajouté à la solution de l'analyte. Il doit posséder une propriété physique (par. ex. la couleur) qui change brusquement (fin de titrage) à l'approche ou au point d'équivalence.

- **Titration en retour**

On ajoute un excès de la solution titrante. L'excès est ensuite déterminé par titrage en retour avec une seconde solution étalon.

- **Concentration des solutions**

Molarité: (M) Nombre de moles d'une espèce chimique par litre de solution.

$$M = \text{mol l}^{-1} = \text{mmol ml}^{-1}$$

Molarité analytique: – décrit comment une solution a été préparée – donne le nombre total de moles d'un soluté par litre de solution.

Molarité à l'équilibre : – donne le nombre de moles d'une espèce particulière ou d'espèces: dans un litre de solution.

Molalité : la quantité de soluté (nombre de moles) contenue dans 1 Kg de solvant.

Normalité : le nombre d'équivalent gramme de soluté par litre de solution.

$$M = N/x$$

Parties par million (ppm) :- utilisé pour des solutions très diluées ou billion: (ppm ou ppb)

$$\text{ppm} = \text{mg/kg} (10^6), \text{ppb} = \mu\text{g/kg} (10^9)$$

Fraction molaire: (X_i) rapport du nombre de moles d'un composant i avec le nombre totale de moles de tous les composants en solution.

$$x_i = \frac{i}{i + j + \dots + n}$$

Pourcentage : (%)

$$\text{Pour-cent masse (w/w)} \quad \frac{\text{masse solute}}{\text{masse solution}} \times 100\%$$

$$\text{Pour-cent volume (V/V)} \quad \frac{\text{volume solute}}{\text{volume solution}} \times 100\%$$

p-Fonction : Les scientifiques expriment fréquemment la concentration d'une espèce X en terme de sa p-fonction, La p-valeur est le logarithme négatif (base 10) de la concentration

molaire d'une espèce.

$$pX = -\log [X]$$

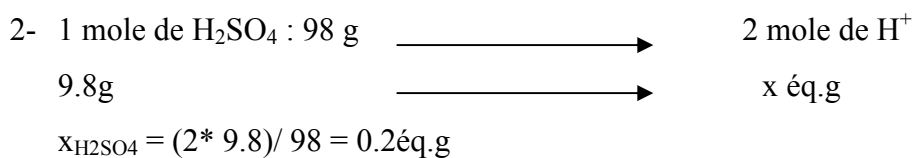
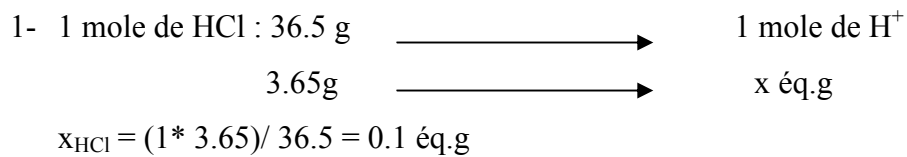
Masse volumique: La masse volumique ("density" en anglais) d'une substance ou solution est sa masse par unité de volume (en unité SI, la densité est exprimée en kg m^{-3} ou g/cm^{-3})

La densité : ("specificgravity" en anglais) est le rapport de la masse volumique d'une substance ou solution à la masse volumique d'un corps pris comme référence, pour les liquides et les solides le corps de référence est l'eau à 4°C, dans le cas des gaz ou des vapeurs le corps de référence est l'air (sans dimension)

Exercice d'application :

- 1- Quel est le nombre d'éq.g d'une solution aqueuse à 3.65g de HCl
- 2- Quel est le nombre d'éq.g d'une solution aqueuse de 9.8g de H_2SO_4

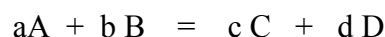
Solution :



Chapitre 03 : pH de solutions aqueuses et non aqueuses

1- Définitions et rappels

La constante d'équilibre de n'importe réaction acido- basique K, est donnée par la loi d'action de masse:



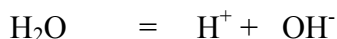
$$K = \frac{a^c C \cdot a^d D}{a^a A \cdot a^b B} = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$

Où a_A , a_B , a_C , et a_D sont les activités des espèces A, B, C, et D à l'équilibre et $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$, $[C]_{eq}$, et $[D]_{eq}$ sont les concentrations de ces mêmes espèces à l'équilibre.

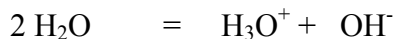
1-1- Ionisation de l'eau pure

L'eau pure (après plusieurs distillations) conduit légèrement le courant électrique, Kohlrausch a pu mesurer (en 1894) $\gamma = 5,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}m^{-1}$, à 25°C.

Cette conductivité résulte de l'auto- ionisation de l'eau :



Le proton H^+ n'existant pas dans l'eau, on écrira :



On peut écrire : $K_e = (H_3O^+)(OH^-)$, K_e étant le produit ionique de l'eau (l'activité de l'eau, égale à l'unité, n'intervient pas).

On définit également le pK_e qui est égale à $-\log K_e$.

A 25°C, $pK_e = 14$.

• Application :

- 1- On utilise une solution d'acide bromhydrique (HBr) de concentration molaire $c = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure du pH de cette solution donne $pH = 2,3$. Calculer la concentration molaire en ion H_3O^+ dans la solution. Comparer le résultat obtenu à la concentration molaire de la solution et conclure.
- 2- Le pH d'une solution aqueuse est 10,0 à 25 °C. Cette solution est-elle acide ou basique? Quelle est la concentration molaire en ions HO^- dans la solution ?

Donnée : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ à 25 °C.

1-2- Constante d'acidité

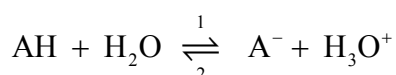
À tout couple acide/base, A/B, qui donne lieu en solution aqueuse à l'équilibre chimique représenté par l'équation, $A + H_2O = B + H_3O^+$, on associe une constante d'équilibre, que l'on appelle constante d'acidité K_a , qui ne dépend que de la température :

$$K_a = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[A]}$$

On pose $pK_a = -\log K_a$

1-3- Force des acides et des bases

a- Un acide est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H^+ .



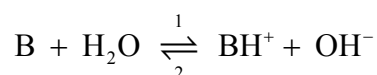
L'acide sera fort si la réaction est totale, autrement dit s'il n'existe plus de molécules AH dans la solution (exemple : HCl, HNO₃)

Par contre, si la réaction n'est pas totale, donc s'il reste des molécules AH on pourra appliquer les résultats de la théorie des équilibres :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

Plus un acide est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus K_a est grand, et plus pK_a est petit.

b- Une base est d'autant plus forte qu'elle capte plus facilement un proton H^+ .



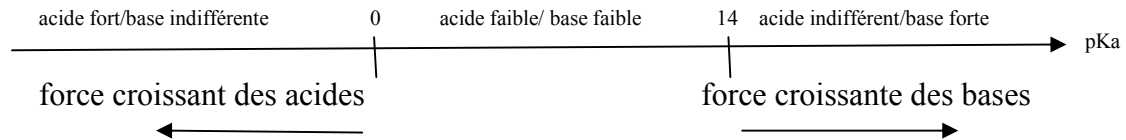
La base sera forte si la réaction est totale, autrement dit s'il n'existe plus de molécules dans la solution

Dans le cas contraire, on pourra écrire :

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Plus une base est forte, plus l'équilibre est déplacé dans le sens 1 et par conséquent plus K_a du couple acido-basique BH^+/B est petite, et plus pK_a est grand.

c- L'eau est à la fois un acide et une base. Les pK_a des 2 couples H_3O^+/H_2O ($K_a = 1$) et H_2O/OH^- ($K_a = 10^{-14}$) sont respectivement 0 et 14 à 25°C.



d- Relation entre pK_a et pK_b d'un couple acido- basique

Pour l'acide AH : $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

Pour sa base conjuguée A^- on peut écrire : $A^- + H_2O = AH + OH^-$

$$K_b = \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Faisons le produit $K_a \cdot K_b$:

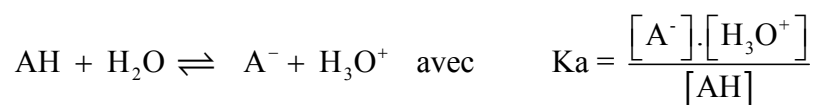
$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \cdot \frac{[AH] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e$$

D'où : $pK_a + pK_b = 14$

$$K_e = K_a \cdot K_b$$

1-4- Loi de la dilution d'OSTWALD

Soit une solution aqueuse d'un acide faible AH :



La dissociation de cet acide dans l'eau est caractérisée par un coefficient de dissociation α ($\alpha = \frac{\text{qte d acide dissocié}}{\text{qte initiale d acide}}$), introduisons le taux de dissociation α de AH :

$$[AH] = C - C\alpha = C(1 - \alpha) ; [A^-] = [H_3O^+] = C\alpha ; \text{avec } [AH] + [A^-] = C$$

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} [H_3O^+]$$

Quand C diminue, la fonction $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ augmente ainsi que α .

1-5- Sens d'évolution spontanée des réactions acido- basiques

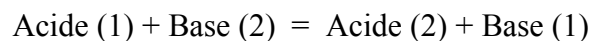
- **Acide et base forts (nivellement par le solvant) :**

Un acide fort ne peut pas exister dans l'eau, il a été totalement remplacé par une quantité égale en moles de H_3O^+ , on dit qu'il y a nivellement de la force des acides par l'eau, l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau est H_3O^+ ($\text{pK}_a = 0$).

De la même façon, la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau est OH^- ($\text{pK}_b = 0$)

- Acide et base faibles:

Soit la réaction entre deux couples acido- basiques :



$$K = \frac{[\text{Base(1)}] \cdot [\text{Acide(2)}]}{[\text{Acide(1)}] \cdot [\text{Base(2)}]} = \frac{[\text{Base(1)}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide(1)}]} \times \frac{[\text{Acide(2)}]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Base(2)}]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-\text{pK}_{a1}}}{10^{-\text{pK}_{a2}}} = 10^{\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}}$$

Donc, on peut écrire :

$$K = 10^{\Delta \text{pK}_a} ; \text{ avec } \Delta \text{pK}_a = \text{pK}_{a1} - \text{pK}_{a2}$$

- $K_{a1} > K_{a2}$ ou $\text{pK}_{a1} < \text{pK}_{a2}$: la constante d'équilibre $K > 1$, l'équilibre déplace dans le sens 1. La réaction se fait donc entre la base la plus forte (pK_a le plus grand) et l'acide le plus fort (pK_a le plus faible).

La réaction spontanée est dite quantitative ou totale lorsqu'elle consomme au moins 99% du réactif limitant. C'est le cas pour $K > 10^4$ ou $\Delta \text{pK}_a > 4$.

- $K_{a1} < K_{a2}$ ou $\text{pK}_{a1} > \text{pK}_{a2}$: la constante d'équilibre $K < 1$, l'équilibre déplace dans le sens 2.

- **Application :**

On considère les deux couples $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{pK}_a = 9.2$) et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a = 4.8$)

Dans quel sens la réaction est totale ?

2- pH des solutions aqueuses

2-1- Définition du pH

On définit (Sørensen, 1909) le pH comme étant le cologarithme décimal de l'activité des protons.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C}$$

C est la concentration dans l'état de référence $C^\circ = 1 \text{ mol/l}$

Dans les conditions de dilution telles que les interactions ioniques sont négligeable (solution idéale), $\gamma_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \approx 1$, et la molarité de H_3O^+ est faible (inférieure à 1M) nous prendrons :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ou } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

pour l'eau pure $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e}$ soit $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e = 7$. La solution est neutre.

Si $\text{pH} < 7,0$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$: la solution est acide.

Si $\text{pH} > 7,0$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$: la solution est basique.

D'après l'expression de $\text{p}K_e$, on constate que le pH de l'eau pure (point de neutralité) décroît lorsque la température augmente.

Par analogie, on définit $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$.

Compte tenu de $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e$, pH et pOH vérifient la relation :

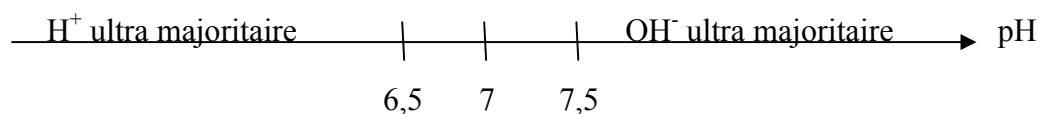
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14$$

On utilise souvent le diagramme de prédominance à 10% dans les problèmes acido- basiques.

Les ions H_3O^+ sont ultra majoritaires si : $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} \geq 10$. Comme $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_e$ on

obtient : $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ soit : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10 K_e \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \geq 10^{-13} \Rightarrow \text{pH} \leq 6,5$

De même, les ions OH^- seront ultra majoritaires pour $\text{pH} \geq 7,5$



2-2- Domaine de prédominance :

1°) **Cas d'un acide (ou d'une base) :** Soit un acide AH : $K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$ que l'on peut

écrire sous la forme logarithmique : $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$

Il ne s'agit pas d'une nouvelle formule, mais d'une formulation différente du K_a d'un acide.

Pour un couple acido- basique A/B on aura (relation de Henderson- Hasselbalch) :

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$$

- Si $pH = pK_a$, $\log \frac{[A^-]}{[AH]} = 0$ et $[AH] = [A^-]$, il ya égalité des concentrations de l'acide et de la base conjuguée.
- Si $pH < pK_a$, $\log \frac{[A^-]}{[AH]} < 0$ et $[AH] > [A^-]$, il ya prépondérance de AH sur A^- .
- Si $pH > pK_a$, $\log \frac{[A^-]}{[AH]} > 0$ et $[AH] < [A^-]$, il ya prépondérance de A^- sur AH.

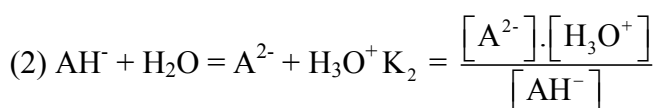
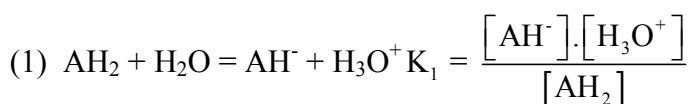
On peut ainsi définir les domaines de prépondérance :

- Pour l'acide AH : $pH < pK_a$
- Pour la base A^- : $pH > pK_a$

2°) **Cas des polyacides (ou des polybases) :** l'acide AH, susceptible de libérer un proton par molécule, est un monoacide.

Il existe des polyacides ou n- acides, AH_n , substances susceptibles de libérer n protons par molécule : on pourra définir n couples acido- basiques et n pK_i (lorsqu'aucune précision n'est donnée sur le pK , il s'agit de pK_a).

Soit un diacides AH_2 . On peut écrire :

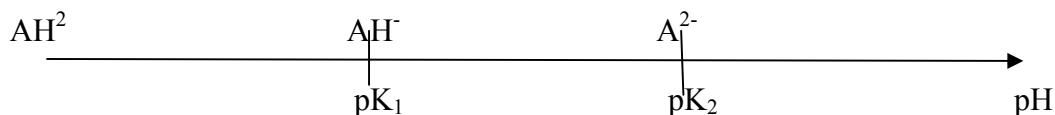


$K_1 > K_2$ ($pK_1 < pK_2$): la libération du H^+ dans (1) est freinée par l'attraction électrostatique de AH^- et celle du H^+ dans (2) par A^{2-} . La charge de A^{2-} étant double de celle de AH^- , cette deuxième ionisation sera plus difficile.

(Remarquons que A^{2-} est une dibase et que AH^- est un ampholyte). Nous pouvons écrire :

$$pH = pK_1 + \log \frac{[AH^-]}{[AH_2]} \quad \text{et} \quad pH = pK_2 + \log \frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}$$

Portons sur l'axe gradué en pH, les deux valeurs pK_1 et pK_2 .



On peut ainsi faire apparaître trois domaines de prédominance :

$$pH < pK_1 (AH_2) ; pK_1 < pH < pK_2 (AH^-) ; pH > pK_2 (A^{2-})$$

2-3- Diagramme de distribution d'un couple acide/ base :

On représente en fonction de pH le pourcentage de la forme acide et de la forme basique d'un couple donné. Soit le couple A/B de pK_a donné tel que :

$$K_a = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[A]} \dots \dots \dots (1)$$

$$[A] + [B] = C \dots \dots \dots (2)$$

De (1) :

$$[B] = \frac{K_a [A]}{[H_3O^+]}$$

Qu'on remplace dans l'équation (2) :

$$[A] + \frac{K_a [A]}{[H_3O^+]} = C \Rightarrow [A] = \frac{C \times [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}$$

Et finalement :

$$\% \text{ acide} = \frac{[A]}{C} \times 100 = \frac{100 \cdot [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}$$

$$\% \text{ base} = \frac{[B]}{C} \times 100 = \frac{100 \cdot K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

On distingue trois zones :

- Zone 1, si $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$, ou $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a \rightarrow \% \text{ acide} \approx 100 \% \text{ et } \% \text{ base} \approx 0 \%$
- Zone 2, si $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$: les deux formes acide et base coexistent en pourcentages non négligeables.
- Zone 3, si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$, ou $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a \rightarrow \% \text{ acide} \approx 0 \% \text{ et } \% \text{ base} \approx 100 \%$

Le diagramme de distribution est représenté ci-dessus pour un pK_a du couple égale à 4,8.

Pour une autre valeur de pK_a , le diagramme est translaté, mais l'allure générale est la même.

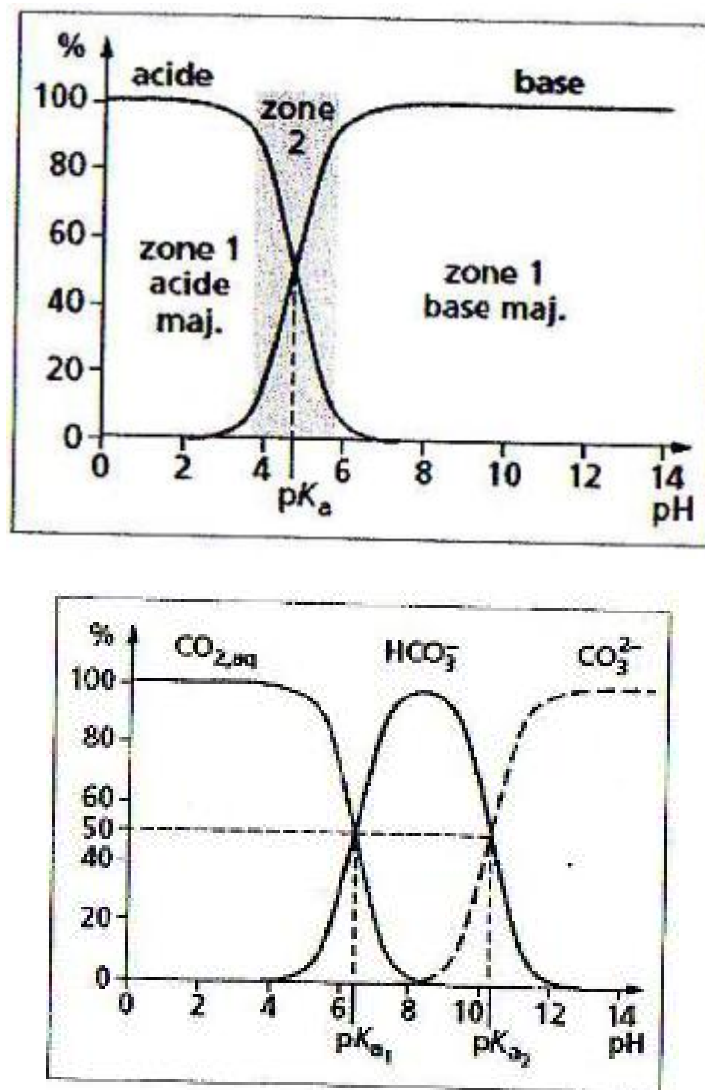


Figure 2: diagramme de distribution d'un diacide

2-4- Calcul du pH des solutions aqueuses :**2-4-1- Monoacide fort AH :**

La molécule AH ne peut pas exister en solution aqueuse la réaction (1) :



- Si l'on peut négliger les ions H_3O^+ venant de l'eau, on aura : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = C$, C étant la molarité de l'acide d'où

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C$$

Cette relation est valable pour $\text{pH} \leq 6,5$, donc pour une concentration de l'acide $C \geq 3.10^{-7} \text{ mol/l}$

Si l'acide fort à $C \leq 3.10^{-7} \text{ mol/l}$ (valable pour : $6,5 \leq \text{pH} \leq 7$), l'autoprotolyse de l'eau doit être prise en compte tel que : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acide}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = C + [\text{OH}^-]$
 $\rightarrow [\text{OH}^-] = C - [\text{H}_3\text{O}^+]$, on remplace dans :

$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (C - [\text{H}_3\text{O}^+])$, on obtient l'équation du second degré:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C[\text{H}_3\text{O}^+] + K_e = 0$$

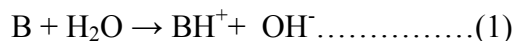
Et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine positive de l'équation, $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 - 4K_e}}{2}$

Donc :

$$\text{pH} = -\log \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

2-4-2- Monobase forte B :

Soit B la monobase de molarité C



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Par un raisonnement analogue au précédent, on montre que l'on ne tient pas compte de la réaction d'ionisation de l'eau si $\text{pOH} < 6,5$ (soit $\text{pH} > 7,5$). Dans ces conditions la réaction prépondérante est (1) et on déduit: $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = O$ soit :

$$K_b = \frac{O^2}{C - O}$$

Si l'on compare cette formule avec

$$K_a = \frac{H^2}{C - H}$$

On constate que l'on passe des formules obtenues avec un acide aux formules d'une base en remplaçant :

- K_a par K_b soit pK_a par pK_b
- H par O soit pH par pOH

a) Base forte à $C \geq 3.10^{-7}$ mol/l (valable pour $pH \geq 7,5$)

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable tel que :

$$[OH^-]_{base} \gg [OH^-]_{eau} \rightarrow [OH^-] \approx [OH^-]_{base} \text{ donc } [OH^-] = C$$

Du produit ionique : $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$ on tire

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{K_e}{C} \Rightarrow pH = pK_e + \log C$$

Et on aura à la fin :

$$pH = 14 + \log C$$

b) Base forte à $C < 3.10^{-7}$ mol/l (valable pour $7 < pH < 7,5$)

L'autoprotolyse de l'eau doit être prise en compte tel que :

$$[OH^-] = [OH^-]_{base} + [OH^-]_{eau} = C + [H_3O^+]$$

On remplace dans : $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = [H_3O^+] \cdot (C + [H_3O^+])$, on obtient l'équation du second degré :

$$[H_3O^+]^2 + C[H_3O^+] - K_e = 0$$

Et $[H_3O^+]$ est la racine positive de l'équation, $[H_3O^+] = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$

Donc :

$$\text{pH} = -\log \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

2-4-3- Monoacide faible :

Soit un acide faible HA dissous dans l'eau à la concentration C.

- Dissociation partielle de l'acide : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- Espèces en solution : HA, A⁻, H₃O⁺, OH⁻
- Conservation de la matière : $C = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$
- Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$
- Constantes d'équilibre :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_a(\text{HA/A}^-) = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

On a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{A}^-] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] + [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{HA}] = C - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

On remplace les expressions de [A⁻] et [HA] dans l'expression de K_a

$$K_a(\text{HA/A}^-) = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{\left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{C - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

On trouve une équation de 3^{ème} degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_e + K_a C)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_e = 0$$

On peut résoudre cette équation du 3^{ème} degré en fonction de $[H_3O^+]$ avec une méthode numérique, mais il vaut mieux faire des approximations raisonnables pour simplifier le calcul.

Approximation 1 :

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable ($pH \leq 6,5$) :

$[H_3O^+]_{\text{eau}} \ll [H_3O^+]_{\text{acide}}$ ce qui revient à négliger $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] \approx [H_3O^+]_{\text{acide}}$$

$$[H_3O^+] \approx [A^-]$$

$$[HA] = C - [A^-] = C - [H_3O^+]$$

Les expressions de $[A^-]$ et $[HA]$ sont reportées dans K_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$$

$[H_3O^+]$ est obtenu en résolvant l'équation :

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C = 0$$

Approximation 2 :

L'acide est faiblement dissocié, alors HA est majoritaire devant A^- :

On peut écrire :

$$\frac{[HA]}{[A^-]} \geq 10 \text{ soit } [A^-] \leq \frac{1}{10} C \Rightarrow [A^-] \ll C$$

Donc : $[HA] \approx C$

Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau : $[H_3O^+] \approx [A^-]$

Donc :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C} \text{ soit } [H_3O^+] = (K_a \cdot C)^{\frac{1}{2}}$$

a) **Acide faiblement dissocié** : si l'approximation 2 est valide, HA est majoritaire devant A^- et :

$$pH \leq pK_a - 1 \dots\dots\dots (1)$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C) \dots\dots\dots (2)$$

En remplaçant l'équation du pH dans l'équation (1), on obtient :

$$pK_a + \log C \geq 2$$

Qui est vérifié pour pouvoir utiliser l'équation (2).

b) **Acide presque totalement dissocié** : A^- est majoritaire devant HA, donc :

$$pH \geq pK_a + 1 \dots\dots\dots (1)$$

$$\rightarrow [A^-] \approx C$$

Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau : $[H_3O^+] \approx [A^-] \approx C$

Donc, on utilise la formule du pH d'un acide fort :

$$pH = -\log C \dots\dots\dots (2)$$

En remplaçant l'expression du pH dans l'équation (1), on obtient :

$$pK_a + \log C \leq -1$$

Qui est vérifié pour pouvoir utiliser l'équation (2).

c) **Acide moyennement dissocié** : la situation ici est intermédiaire entre les deux cas précédents :

$$-1 < pK_a + \log C < 2$$

$[H_3O^+]$ est obtenu en résolvant l'équation :

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC}}{2}$$

Donc :

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \right)$$

d) Prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau : ($6,5 < \text{pH} < 7$)

- Lorsque l'acide est presque totalement dissocié, le traitement est celui d'un acide fort de $C < 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$
- Lorsque l'acide est moyennement dissocié, aucune approximation ne peut être faite et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est racine d'une équation du 3^{ième} degré
- Lorsque l'acide est faiblement dissocié, l'expression de K_a est modifiée pour tenir compte de la contribution de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = [\text{OH}^-]_{\text{eau}}$ et

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot C)^{\frac{1}{2}}$$

2-4-4- Monobase faible :

Soit une base faible B dissoute dans l'eau à la concentration C.

- Dissociation partielle de la base : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} = \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

Autoprotolyse de l'eau : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

- Espèces en solution : B, BH^+ , H_3O^+ , OH^-
- Conservation de la matière : $C = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$
- Electroneutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$
- Constantes d'équilibre :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_b(\text{BH}^+/\text{B}) = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \text{ou} \quad K_a(\text{BH}^+/\text{B}) = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

Le but est d'exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction de K_a , K_e , et C. le traitement du système conduira à une équation du 3^{ième} degré :

$$[H_3O^+]^3 + (C + K_a)[H_3O^+]^2 - K_e[H_3O^+] - K_aK_e = 0$$

On peut résoudre cette équation du 3^{ème} degré en fonction de $[H_3O^+]$ avec une méthode numérique, mais il vaut mieux faire des approximations raisonnables pour simplifier le calcul.

Dans le cas de la solution d'une base très faible et/ ou très diluée ($[OH^-]_{base} < 3 \cdot 10^{-7}$ mol/l), la contribution de l'autoprotolyse de l'eau ne peut pas être négligée.

Approximation 1 :

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable ($pH \geq 7$) :

$[OH^-]_{eau} \ll [OH^-]_{base}$ ce qui revient à négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$

$$[BH^+] \approx [OH^-] = K_e/[H_3O^+]$$

$$[OH^-] \approx [OH^-]_{base} \quad ([H_3O^+] \approx [H_3O^+]_{eau})$$

$$[B] = C - [BH^+] = C - K_e/[H_3O^+]$$

Les expressions de $[BH^+]$ et $[B]$ sont reportées dans K_a :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \left(C - \frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)}{\frac{K_e}{[H_3O^+]}}$$

$[H_3O^+]$ est la racine positive de l'équation :

$$C[H_3O^+]^2 - K_e[H_3O^+] - K_aK_e = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 K_e K_a C}}{2C}$$

Donc :

$$pH = -\log \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4 K_e K_a C}}{2C} \quad \text{avec } pH \geq 7,5$$

Approximation 2 :

La base est faiblement dissociée, alors B est majoritaire devant BH^+ :

On peut écrire :

$$\frac{[B]}{[BH^+]} \gg 10 \text{ ou } [BH^+] \leq \frac{1}{11}C \Rightarrow [BH^+] \ll C$$

Donc : $[B] \approx C$

Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau : $[BH^+] \approx [OH^-] = K_e/[H_3O^+]$

Donc :

$$K_a = \frac{C [H_3O^+]^2}{K_e} \text{ soit } [H_3O^+] = \left(\frac{K_a K_e}{C} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C)$$

2-4-5- pH de solutions de polyacides ou de polybases**a- diacide et polyacides :**

Excepté l'acide sulfurique pour lequel la première acidité est forte et la deuxième est faible ($pK_{a1} = -2$; $pK_{a2} = 1,92$), les diacides courants sont faibles et la plupart possèdent des pK_a , distant d'au moins deux unités.

Seule la première acidité, la plus forte correspondant à la valeur du pK_a est à prendre en considération, et le problème se ramène au calcul du pH d'un monoacide faible.

C'est également le cas des polyacides dont les deux premières acidités sont suffisamment distantes, comme H_3PO_4 ($pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,4$), donc le calcul du pH on applique la formule du pH d'un acide faible en utilisant pK_{a1}

b- dibases et polybases :

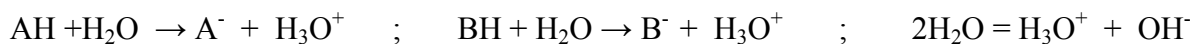
Les observations précédentes sont transposables aux dibases et aux polybases. Seule est alors prise en considération la basicité la plus forte correspondant à l'acidité la plus faible (valeur du pKa la plus élevée). C'est par exemple pKa2 dans le cas de l'ion CO_3^{2-} (pKa₁ = 6,4 ; pKa₂ = 10,3) ou pKa₃ dans le cas de l'ion PO_4^{3-} (pKa₁ = 2,1 ; pKa₂ = 7,2 ; pKa₃ = 12,4)

3- pH d'une solution aqueuse d'un mélange :**3-1- Mélange de monoacides forts :**

Le mélange a été obtenu par réunion de :

- Un volume v_1 d'une solution d'un premier acide fort (AH) de concentration initiale c_1
- Un volume v_2 d'une solution d'un deuxième acide fort (BH) de concentration initiale c_2

On a en solution:



$$n_1 = c_1 \cdot v_1$$

$$n_2 = c_2 \cdot v_2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mélange}} = C'_1 + C'_2 = (n_1 + n_2)/(v_1 + v_2)$$

- Si $C'_1 + C'_2 \geq 3 \cdot 10^{-7}$ mol/l. on néglige l'autoprotolyse de l'eau, et le pH se calcul comme suit :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mélange}}$$

- Si $C'_1 + C'_2 \leq 3 \cdot 10^{-7}$ mol/l, l'autoprotolyse de l'eau est prise en compte, et on aura à résoudre une équation du second degré :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] = C'_1 + C'_2 + (\text{Ke} / [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (C'_1 + C'_2) [\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Ke} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(C'_1 + C'_2) + \sqrt{(C'_1 + C'_2)^2 + 4\text{Ke}}}{2}$$

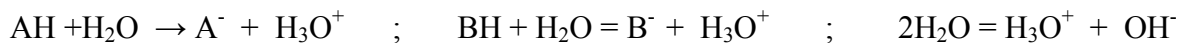
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{(C'_1 + C'_2) + \sqrt{(C'_1 + C'_2)^2 + 4\text{Ke}}}{2} \right)$$

3-2- Mélange d'un monoacide fort et d'un monoacide faible :

Le mélange a été obtenu par réunion de :

- Un volume v_1 d'une solution d'un premier acide fort (AH) de concentration initiale $c_1 \rightarrow C'_1 = c_1 \cdot v_1 / (v_1 + v_2)$
- Un volume v_2 d'une solution d'un deuxième acide faible (BH) de concentration initiale $c_2 \rightarrow C'_2 = c_2 \cdot v_2 / (v_1 + v_2)$

On a en solution:



Espèces en solution: A^- , BH, B^- , H_3O^+ , OH^-

Electroneutralité: $[\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow C'_1 + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Conservation de la matière: $[\text{A}^-] = C'_1$; $C'_2 = [\text{BH}] + [\text{B}^-]$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$K_a = \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}]}$$

Si on résout le système sans approximations, donc on a une équation de 3^{ième} degré

- Si $C'_1 \approx C'_2$ ou $C'_1 > C'_2$ l'acide faible est à négliger devant l'acide fort, conformément au principe de Le Chatelier, l'excès de H_3O^+ fourni par l'acide fort déplace l'équilibre de dissociation de l'acide faible dans le sens de l'acide non dissocié : dans le mélange, l'acide faible est bien moins dissocié que dans l'eau.

Il faut toutefois tenir compte de la dilution de l'acide fort par l'addition de l'acide faible.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mélange}} = C'_1 = n / (v_1 + v_2)$$

On déduit le pH: $\text{pH}_{\text{mélange}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mélange}}$

- Si $C'_1 \ll C'_2$ il faut négliger l'autoprotolyse de l'eau pour pouvoir résoudre le problème.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

Electroneutralité: $C'_1 + [\text{B}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{B}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - C'_1$

Conservation de la matière: $C'_2 = [\text{BH}] + [\text{B}^-] \rightarrow [\text{BH}] = C'_2 - [\text{B}^-] = C'_1 + C'_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_a = \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}]} = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - C'_1)[\text{H}_3\text{O}^+]}{C'_1 + C'_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est la racine d'une équation du second degré

$$[H_3O^+] = \frac{(C'_1 - K_a) + \sqrt{(C'_1 + K_a)^2 + 4K_e(C'_1 + C'_2)}}{2}$$

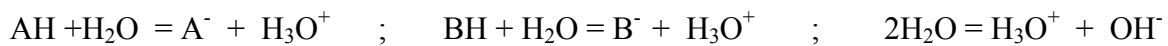
pH = - log $[H_3O^+]$ valable pour pH $\leq 6,5$

3-3- Mélange de monoacides faibles :

Le mélange a été obtenu par réunion de :

- Un volume v_1 d'une solution d'un premier acide faible (AH) de concentration initiale $c_1 \rightarrow C'_1 = c_1 \cdot v_1 / v_1 + v_2$
- Un volume v_2 d'une solution d'un deuxième acide faible (BH) de concentration initiale $c_2 \rightarrow C'_2 = c_2 \cdot v_2 / v_1 + v_2$

On a en solution:



Espèces en solution: AH, A^- , BH, B^- , H_3O^+ , OH^-

Electroneutralité: $[A^-] + [B^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$

Conservation de la matière: $C'_1 = [AH] + [A^-]$; $C'_2 = [BH] + [B^-]$

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$K_{a1} = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]}$$

$$K_{a2} = \frac{[B^-] \cdot [H_3O^+]}{[BH]}$$

Si on essaye de résoudre le système d'équation cela nous mènera à une équation du 4^{ème} ordre
→ procéder à des approximations.

Approximation 1 : négliger l'autoprotolyse de l'eau → pH $\leq 6,5$ et l'électroneutralité devient :

$$[H_3O^+] = [A^-] + [B^-] = \frac{K_{a1} \cdot [AH]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \cdot [BH]}{[H_3O^+]}$$

En utilisant ces différentes équations nous allons aboutir à une équation du 3^{ème} ordre compliquée à résoudre.

Approximation 2 : les acides AH et BH sont peu dissociés → $[AH] \gg [A^-]$ et $[BH] \gg [B^-]$

- On peut négliger A^- devant AH si $[AH] \geq 10 [A^-] \rightarrow pH \leq pK_{a1} - 1$
- On peut négliger B^- devant BH si $[BH] \geq 10 [B^-] \rightarrow pH \leq pK_{a2} - 1$

$$C'_1 = [AH] ; C'_2 = [BH]$$

Résolution du problème en utilisant les deux approximations : remplaçons les expressions précédentes dans l'équation de $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1} \cdot C'_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2} \cdot C'_2}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C'_1 + K_{a2} \cdot C'_2}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log(K_{a1} \cdot C'_1 + K_{a2} \cdot C'_2)$$

Relation valable si : $pH \leq 6,5$, $pH \leq pK_{a1} - 1$ et $pH \leq pK_{a2} - 1$

Remarques :

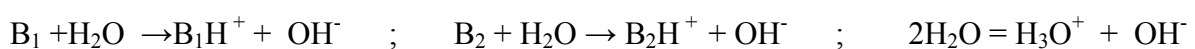
- Si pK_{a1} et pK_{a2} sont proches ($\Delta pK_a \leq 2$) on utilise pour le calcul du pH la relation précédente, mais si $\Delta pK_a > 2$ on sera dans le cas d'un diacide.
- Si les deux acides faibles sont fortement dissociés, les nouvelles approximations seront : $C'_1 \approx [H_3O^+]_{acide1}$ et $C'_2 \approx [H_3O^+]_{acide2}$
- Donc : $[H_3O^+]_{total} = [H_3O^+]_{acide1} + [H_3O^+]_{acide2}$ et on aura le cas du mélange de deux acides forts.

3-4- Mélange de monobases fortes :

Le mélange a été obtenu par réunion de :

- Un volume v_1 d'une solution d'une première base forte (B_1) de concentration initiale c_1
- Un volume v_2 d'une solution d'une deuxième base forte (B_2) de concentration initiale c_2

On a en solution :



Les espèces chimiques: B_1H^+ , B_2H^+ , H_3O^+ , OH^-

Electroneutralité: $[OH^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] = [H_3O^+] + C'_1 + C'_2$

Conservation de la matière: $C'_1 = [B_1H^+]$; $C'_2 = [B_2H^+]$

- Si $C'_1 + C'_2 \geq 3 \cdot 10^{-7}$ mol/l. on néglige l'autoprotolyse de l'eau, $[OH^-] \geq 10 [H_3O^+] \rightarrow pH \geq 7,5$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + C'_1 + C'_2; Ke = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \rightarrow [H_3O^+] = \frac{Ke}{C'_1 + C'_2}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{Ke}{C'_1 + C'_2}$$

$$\text{Donc : } pH = pKe + \log(C'_1 + C'_2)$$

- Si $C'_1 + C'_2 \leq 3 \cdot 10^{-7}$ mol/l, l'autoprotolyse de l'eau est prise en compte

$$Ke = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + C'_1 + C'_2 \rightarrow \frac{Ke}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] + C'_1 + C'_2$$

$$[H_3O^+]^2 + (C'_1 + C'_2)[H_3O^+] - Ke = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-(C'_1 + C'_2) + \sqrt{(C'_1 + C'_2)^2 + 4Ke}}{2}$$

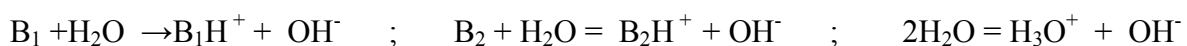
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{-(C'_1 + C'_2) + \sqrt{(C'_1 + C'_2)^2 + 4Ke}}{2} \right)$$

3-5- Mélange d'une monobase forte et d'une monobase faible :

Le mélange a été obtenu par réunion de :

- Un volume v_1 d'une solution d'une première base forte (B_1) de concentration initiale $c_1 \rightarrow C'_1 = c_1 \cdot v_1 / v_1 + v_2$
- Un volume v_2 d'une solution d'une deuxième base faible (B_2) de concentration initiale $c_2 \rightarrow C'_2 = c_2 \cdot v_2 / v_1 + v_2$

On a en solution:



Espèces en solution: B_2 , B_1H^+ , B_2H^+ , H_3O^+ , OH^-

Electroneutralité: $[OH^-] = [H_3O^+] + [B_1H^+] + [B_2H^+] = [H_3O^+] + C'_1 + [B_2H^+]$

Conservation de la matière: $C'_1 = [B_1H^+]$; $C'_2 = [B_2] + [B_2H^+]$

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$K_{b_2} = \frac{[B_2H^+] \cdot [OH^-]}{[B_2]} \text{ ou } K_{a_2} = \frac{[B_2] \cdot [H_3O^+]}{[B_2H^+]}$$

- Si $C'_1 \approx C'_2$ ou $C'_1 > C'_2$ la base faible est à négliger devant la base forte, conformément au principe de Le Chatelier, l'excès de OH^- fourni par la base forte déplace l'équilibre de dissociation de la base faible dans le sens de la base non dissociée : dans le mélange, la base faible est bien moins dissociée que dans l'eau.

Il faut toutefois tenir compte de la dilution de la base forte par l'addition de la base faible.

$$[OH^-] = [H_3O^+] + C'_1$$

On déduit le pH: $pH_{\text{mélange}} = 14 - pOH$ avec $pOH = -\log [OH^-]_{\text{mélange}}$

- Si $C'_1 \ll C'_2$ il faut négliger l'autoprotolyse de l'eau, donc on travaille à un $pH \geq 7,5$ et on aura à résoudre une équation du second degré.

$$[OH^-] = C'_1 + [B_2H^+] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$C'_2 = [B_2] + [B_2H^+]$$

$$K_{a_2} = \frac{[B_2] \cdot [H_3O^+]}{[B_2H^+]} \Rightarrow [B_2] = \frac{K_{a_2} \cdot [B_2H^+]}{[H_3O^+]}$$

$$C'_2 = \frac{K_{a_2} \cdot [B_2H^+]}{[H_3O^+]} + [B_2H^+]$$

$$[B_2H^+] = \frac{C'_2 \cdot [H_3O^+]}{K_{a_2} + [H_3O^+]}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = C'_1 + [B_2H^+] = C'_1 + \frac{C'_2 \cdot [H_3O^+]}{K_{a_2} + [H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{C'_1 (K_{a_2} + [H_3O^+]) + C'_2 \cdot [H_3O^+]}{K_{a_2} + [H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] \times [C'_1 (K_{a_2} + [H_3O^+]) + C'_2 \cdot [H_3O^+]] = K_e (K_{a_2} + [H_3O^+])$$

$$\Rightarrow (C'_1 + C'_2) [H_3O^+]^2 - (K_e - C'_1 K_{a_2}) [H_3O^+] - K_e K_{a_2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{(K_e - C'_1 K_{a_2}) \pm \sqrt{(K_e - C'_1 K_{a_2})^2 + 4 K_e K_{a_2} (C'_1 K_{a_2} + C'_2)}}{2(C'_1 + C'_2)}$$

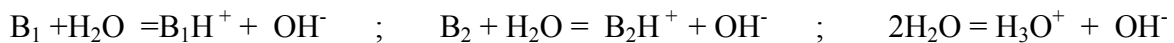
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ valable pour } \text{pH} \geq 7,5$$

3-6- Mélange de monobases faibles :

Le mélange a été obtenu par réunion de :

- Un volume v_1 d'une solution d'une première base faible (B_1) de concentration initiale $c_1 \rightarrow C'_1 = c_1 \cdot v_1 / v_1 + v_2$
- Un volume v_2 d'une solution d'une deuxième base faible (B_2) de concentration initiale $c_2 \rightarrow C'_2 = c_2 \cdot v_2 / v_1 + v_2$

On a en solution:



Espèces en solution: $B_1, B_2, B_1\text{H}^+, B_2\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$

Electroneutralité: $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [B_1\text{H}^+] + [B_2\text{H}^+]$

Conservation de la matière: $C'_1 = [B_1] + [B_1\text{H}^+]$; $C'_2 = [B_2] + [B_2\text{H}^+]$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$K_{a_1} = \frac{[B_1] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[B_1\text{H}^+]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[B_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[B_2\text{H}^+]}$$

Si on essaye de résoudre le système d'équation cela nous mènera à une équation du 4^{ème} ordre
→ procéder à des approximations.

Approximation 1 : négliger l'autoprotolyse de l'eau, $[\text{OH}^-] \geq 10 [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} \geq 7,5$

$$[\text{OH}^-] = [B_1\text{H}^+] + [B_2\text{H}^+]$$

Approximation 2 :

- La base faible B_1 est peu protonée si $[B_1] \geq 10 [B_1\text{H}^+] \rightarrow \text{pH} > \text{p}K_{a_1} + 1$
- La base faible B_2 est peu protonée si $[B_2] \geq 10 [B_2\text{H}^+] \rightarrow \text{pH} > \text{p}K_{a_2} + 1$

Donc, en utilisant les deux approximations :

$$[B_1\text{H}^+] + [B_2\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{C'_1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}} + \frac{C'_2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_e}{K_{a_2} \cdot C'_1 + K_{a_1} \cdot C'_2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) + \log(K_{a_2} \cdot C'_1 + K_{a_1} \cdot C'_2)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) + \log(K_{a_2} \cdot C'_1 + K_{a_1} \cdot C'_2)$$

Relation valable si : $\text{pH} \geq 7,5$, $\text{pH} \geq \text{p}K_{a_1} + 1$ et $\text{pH} \geq \text{p}K_{a_2} + 1$

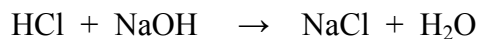
3-7- pH du mélange d'un acide fort et d'une base forte :

Soit un acide fort AH, de concentration C_a et de volume V_a , et une base forte B de concentration C_b et de volume V_b .

Les nouvelles concentrations sont : $C'_a = C_a \cdot V_a / V_t$

$$C'_b = C_b \cdot V_b / V_t$$

La réaction des deux substances en solution donne un sel :



$$t = 0 \quad C'_a C'_b \quad \text{excès}$$

- 1) Si $C'_a > C'_b$ $C'_a - C'_b$ excès
- 2) Si $C'_a = C'_b$ 0 excès
- 3) Si $C'_a < C'_b$ $C'_b - C'_a$ excès

Calcul du pH

- 1) Solution acide $\text{pH} = -\log(C'_a - C'_b)$ avec $\text{pH} \leq 6,5$
- 2) Solution neutre $\text{pH} = 7$
- 3) Solution basique $\text{pH} = -\log(K_e / (C'_b - C'_a))$ avec $\text{pH} \geq 7,5$

4- Titrage acido-basique

Introduction :

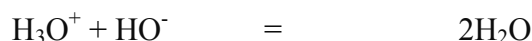
Ce type de titrage consiste en la détermination de la quantité d'acide (ou de base) présente dans une solution inconnue, en la neutralisant au moyen d'une solution de base (ou d'acide) de titre connu (solution étalon, ou solution préalablement standardisée au moyen d'une autre solution étalon). Il s'agira de détecter de manière sensible et précise le terme du titrage en mettant en évidence le saut de pH survenant au terme de la neutralisation. Ce but sera atteint grâce à l'addition d'une faible quantité d'un indicateur coloré approprié, dont la zone de virage (pK_{ind}) correspond au pH de neutralisation.

I- Titrage acide fort/base forte :

a- Suivi pH métrique :

A l'équivalence d'un titrage les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques. Envisageons le titrage d'une solution d'acide fort (contenu dans un bêcher) à la concentration c_a et de volume v_a . Le réactif titrant (contenu dans la burette) est une solution de base forte à concentration c_b .

Lors du titrage, le bêcher est le siège de la réaction :



Cette réaction est une réaction quantitative (de constante d'équilibre $K_T = 10^{14}$) et rapide, deux caractéristiques indispensable pour une réaction de titrage. A l'équivalence, la relation :

$$n_{H_3O^+} = (n_{HO^-})_{ajouté}$$

est vérifiée, il s'agit de la relation à l'équivalence. Cette équation est traduite par :

$$c_a v_a = c_b v_{b,eq}$$

ou $v_{b,eq}$ correspond au volume de base versé (titrant) lorsque l'équivalence est atteinte. Une mesure expérimentale de $v_{b,eq}$ conduit à la détermination c_a en acide fort.

Expression du pH au cours du titrage il est possible de déterminer de façon approchée l'expression analytique de $pH=f(v_b)$ ou v_b désigne le volume de base (titrant) ajouté.

- $v_b = 0$: le bêcher contient un acide fort

$$pH = -\log c_a$$

- $0 < v_b < v_{b,eq}$:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left(\frac{c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b} \right) = -\log \left(\frac{c_b (v_{b,\text{eq}} - v_b)}{v_a + v_b} \right)$$

En utilisant la relation en équivalence. Il s'agit d'une courbe dont la pente est croissante.

- $v_b = v_{b,\text{eq}}$: la solution équivalente ne contient que de l'eau, l'équilibre de contrôle est la réaction d'autoprotolyse qui conduit à $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Le pH vaut donc :

$$\text{pH} = 7$$

- $v_b > v_{b,\text{eq}}$: la base ajoutée est en excès dans le milieu et impose le Ph. Ainsi :

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{c_b (v_b - v_{b,\text{eq}})}{v_a + v_b} \right)$$

Il s'agit dans ce cas d'une courbe de pente décroissante.

Remarquons que la pente étant croissante avant l'équivalence et décroissante après, elle est par conséquent maximale à l'équivalence. Il s'agit donc d'un bon critère pour repérer expérimentalement la position de l'équivalence. Par ailleurs, notons que la valeur de $\text{pH} = 7$ au point équivalent est caractéristique d'un titrage acide fort/base forte.

Allure de la courbe : il s'agit d'une courbe symétrique par rapport au point équivalent. Un point d'inflexion est rencontré pour la courbe $\text{pH} = f(v_b)$ au point équivalent.

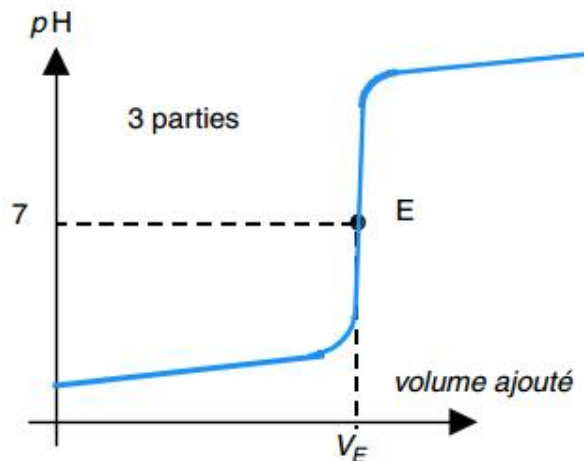


Figure 3 : $\text{pH} = f(v_b)$

- b- Localisation expérimentale de l'équivalence :** les indicateurs colorés acido-basiques sont couramment utilisés. Un indicateur coloré est une espèce manifestant un rôle acido-basique et participant à un couple noté HIn/In^- dont les formes HIn et In^- présentent des couleurs différentes détectables même en très faibles concentrations.

L'indicateur coloré, espèce acido-basique, doit être introduit en faible quantité pour ne pas perturber le titrage.

Tableau I : Quelques indicateurs colorés

Indicateur coloré	Couleur de l'acide	Couleur de la base	Zone de virage
Bleu de bromophénol	Jaune	Violet	3 – 4,6
Hélianthine	Rouge	Jaune	3,1 - 4,4
Vert de bromocrésol	Jaune	bleu	3,9 – 5,5
Rouge de méthyle	Rouge	Jaune	4,2 – 6,2
Rouge de bromophénol	Jaune	Rouge	5,2 – 6,8
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	6,1 – 7,6
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	7,2 – 8,8
Phénolphtaléine	incolore	Rose	8,1 - 10

Ainsi le bleu de bromothymol peut être utilisé pour le dosage acide fort/ base forte.

c- Méthode de GRAN : la méthode de GRAN cherche à linéariser la courbe $\text{pH} = f(v_b)$ avant l'équivalence :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{c_b (v_{b,\text{eq}} - v_b)}{v_a + v_b} \right) = 10^{-\text{pH}}$$

Ainsi :

$$10^{-\text{pH}}(v_a + v_b) = c_b (v_{b,\text{eq}} - v_b) = g(v_b)$$

L'expérimentateur, au lieu de tracer $\text{pH} = f(v_b)$, envisagera l'évolution de :

$$10^{-\text{pH}}(v_a + v_b) = g(v_b)$$

Il s'agit d'une droite qu'il suffit de prolonger jusqu'à l'axe des abscisses. L'expression précédente montre que l'intersection a lieu pour $v_b = v_{b,\text{eq}}$, déterminé ici avec précision.

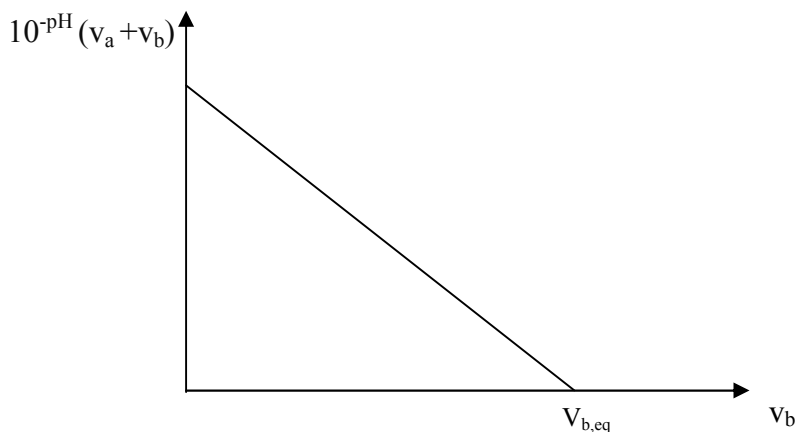


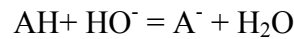
Figure 4 : $10^{-\text{pH}}(v_a + v_b) = g(v_b)$

II- Titrage base forte/acide fort :

Le traitement du dosage d'une base forte par un acide fort s'effectue de manière analogue à celui d'un acide fort, avec inversion des rôles des ions H_3O^+ et HO^- . La courbe $\text{pH} = f(v_a)$ est alors décroissante.

III- Titrage d'un acide faible par une base forte :

a- Suivi pH métrique :



La réaction est rapide et quantitative. A l'équivalence les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, la relation :

$$n_{\text{AH}} = (n_{\text{HO}^-})_{\text{ajouté}}$$

est vérifiée, il s'agit de la relation à l'équivalence. Cette équation est traduite par :

$$c_a v_a = c_b v_{b,\text{eq}}$$

ou $v_{b,\text{eq}}$ correspond au volume de base versé (titrant) lorsque l'équivalence est atteinte. Une mesure expérimentale de $v_{b,\text{eq}}$ conduit à la détermination c_a de l'acide.

Expression du pH au cours du titrage : il est possible de déterminer l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de base (titrant) ajouté.

- $v_b = 0$: la solution est un acide faible. En le supposant peu dissocié il vient

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log c_a)$$

- $0 < v_b < v_{b,\text{eq}}$: la solution contient un mélange AH/A^- (mélange acide/base conjuguée). Le pH s'exprime par :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Exprimons chacune des concentrations:

$$[\text{AH}] = \left(\frac{c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b} \right) = \left(\frac{c_b (v_{b,\text{eq}} - v_b)}{v_a + v_b} \right) \quad \text{et} \quad [\text{A}^-] = \left(\frac{c_b v_b}{v_a + v_b} \right)$$

Ainsi :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{v_b}{v_{b,\text{eq}} - v_b}$$

En introduisant la variable réduite $x = \frac{v_b}{v_{b,\text{eq}}}$, le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{x}{1-x}$$

- $v_b = v_{b,eq}$: le b cher contient la base A^- à la concentration:

$$c' = c_a \frac{V_a}{V_a - V_{b,eq}}$$

En supposant la base peu protonée, il vient :

$$pOH = \frac{1}{2} (P_{K_B} - \log c') \quad \text{d'où} \quad pH = 14 - \frac{1}{2} (P_{K_B} - \log c')$$

- $v_b > v_{b,eq}$: le pH est imposé par la base forte en excès (en réalité la solution est un mélange base forte/ base faible:

$$pH = 14 + \log \left(\frac{c_b (v_b - v_{b,eq})}{v_a + v_b} \right)$$

b- validité des relations : Quelques points particuliers se distinguent :

- $v_b = v_{b,eq}/2$: il s'agit de la demi équivalence. L'application de la relation d termin e précédemment conduit à :

$$pH = P_{K_A}$$

- $v_b = v_{b,eq}$:  quivalence. La solution est alors une solution de base faible, le pH est basique (>7)

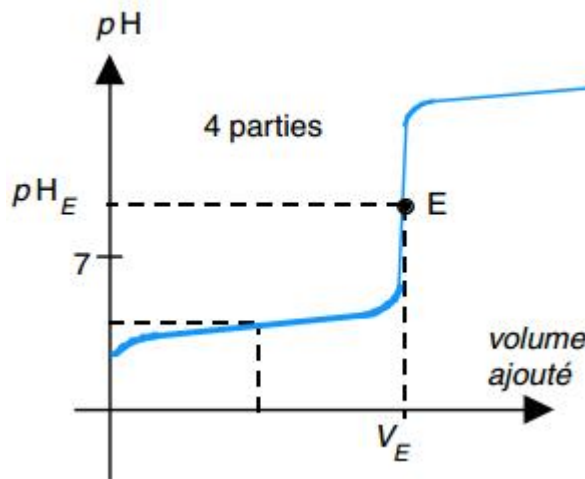


Figure 5 : $pH = f(v_b)$

c- domaine de HENDERSON :

Dans le cas des acides faibles vérifiant les hypothèses simplificatrices  nonc es au paragraphe précédent (acide faible initialement peu dissocié), il apparait une zone particulière appel e zone de HENDERSON est situ e pour $0 < v_b < v_{b,eq}$. elle est caract ris e par les propriétés suivantes :

- le pH varie peu et ne dépend pas la dilution.

- Le point de demi-équivalence est point de symétrie et point d'inflexion. Il s'agit d'une propriété de la fonction :

$$\log\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

- A la demi-équivalence $\text{pH} = \text{pK}_A$.

La tangente à la courbe au point d'inflexion est appelée droite de HENDERSON.

d- Méthode de GRAN :

La méthode de GRAN permet de linéariser la courbe $\text{pH} = f(v_b)$ pour $v_b < v_{b,\text{eq}}$. la constante d'équilibre K_A s'exprime par :

$$K_A = \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{10^{-\text{pH}} v_b}{v_{b,\text{eq}} - v_b}$$

En utilisant les expressions des concentrations déterminées précédemment. Ainsi le tracé de :

$$10^{-\text{pH}}(v_b) = g(v_b)$$

Doit être une droite de coefficient directeur $-K_A$ qui croisera l'axe des abscisses en $v_b = v_{b,\text{eq}}$, en effet l'expression de la constante d'équilibre K_A conduit à la relation :

$$10^{-\text{pH}} v_b = K_A(v_{b,\text{eq}} - v_b)$$

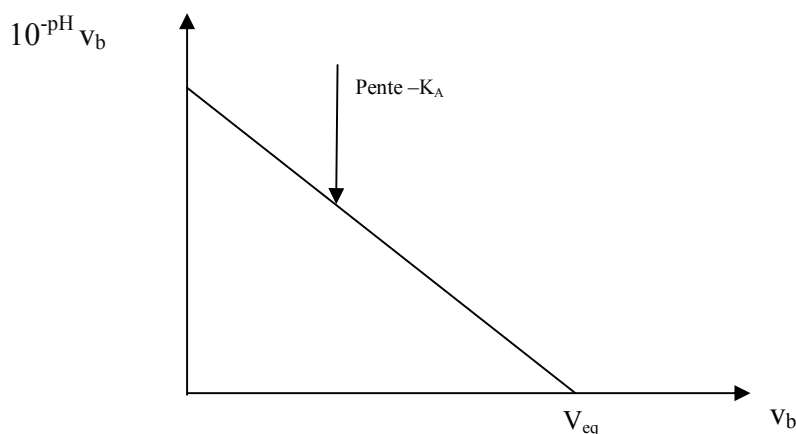
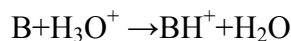


Figure 6 : $10^{-\text{pH}}(v_b) = g(v_b)$

Cette méthode permet de déterminer à la fois le volume équivalent avec précision mais aussi la constante d'acidité K_A .

IV- Titrage base faible/acide fort :

Ce dosage s'effectue de manière analogue à celui d'un acide faible, les ions H_3O^+ permettant le dosage de la base faible B

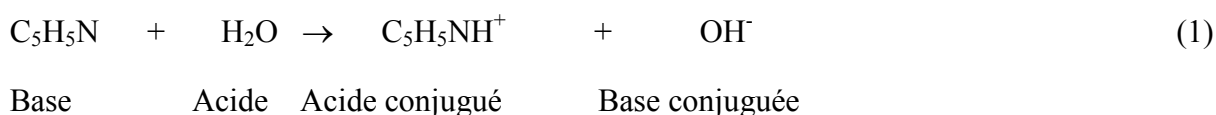
**5- Titrage acide-base en solvant non aqueux****BUT**

Le but de cette expérience est de déterminer l'effet du solvant sur une réaction acide-base.

THÉORIE

Les bases et les acides qui sont très faibles sont parfois difficiles à doser en milieu aqueux. Pour être capable de les doser, il est souvent nécessaire de le faire en milieu non aqueux. La pyridine dans l'eau est un bel exemple qui donne un point de neutralisation difficile à percevoir. La raison pour laquelle une base faible en solution aqueuse produit ce phénomène est que l'eau possède aussi un caractère basique. Par conséquent, les molécules d'eau vont rivaliser avec les molécules de la base et le changement de pH n'est pas suffisamment abrupt pour être interprété facilement par l'analyste.

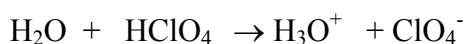
Soit la réaction suivante:



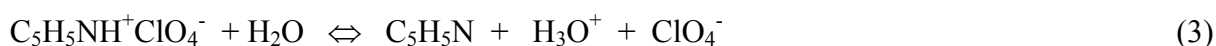
Si on titre la solution obtenue par l'acide perchlorique:



L'eau peut agir comme base en présence de l'acide fort:



De plus, le sel de l'acide conjugué peut subir l'hydrolyse de façon très prononcée en milieu aqueux:



Avant le point d'équivalence, nous sommes en présence d'un tampon basique. Les équilibres qui prédominent en solution proviennent alors des équations (1) et (2). La valeur de la constante de dissociation de la base sera:

$$K_b = \frac{[C_5H_5NH^+ClO_4^-][OH^-]}{[C_5H_5N]}$$

Le pH sera donc calculé en solution aqueuse par l'équation suivante:

$$[OH^-] = \frac{K_b \times [C_5H_5N]}{[C_5H_5NHClO_4]}$$

Au point d'équivalence, c'est l'équation (3) qui décrit le mieux le système à l'équilibre. La concentration des ions hydronium sera alors donnée par:

$$[H_3O^+] \cong (K_a[C_5H_5NHClO_4])^{1/2}$$

Pour diminuer l'effet tampon la titrage sera donc effectuée dans l'acide acétique glacial. La pyridine est inerte face à ce solvant car il n'y a pas d'eau. L'acide acétique est l'un des solvants courants utilisés pour ce type de dosage. Il a l'avantage d'être facile à obtenir à une pureté élevée, il est stable et facile à déshydrater.

6- Indicateurs colorés

I- Molécules organiques colorées

I.1 Structure moléculaire

La chimie organique est la chimie du vivant. Les molécules du vivant, donc les molécules organiques, sont des molécules principalement constituées d'atomes de carbone C et d'atomes d'hydrogène H. Les autres atomes que l'on rencontre sont les atomes d'oxygène O, les atomes d'azote N, les atomes de soufre S . . .

Les molécules organiques colorées comportent nécessairement des liaisons covalentes doubles, disposées d'une manière particulière.

I.2 Molécules à liaisons conjuguées

Une molécule possède des liaisons conjuguées lorsque dans sa structure apparaît au moins deux doubles liaisons séparées par une liaison simple :

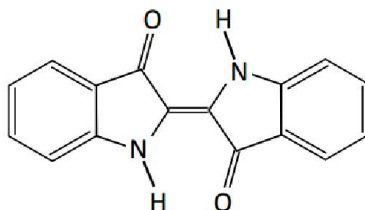
Exemples

- La molécule de buta-1,3-diène est à liaisons conjuguées :



Les deux doubles liaisons sont conjuguées car séparées par une liaison simple.

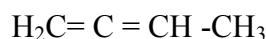
- La molécule qui donne la couleur bleue au jean, l'indigo, possède de nombreuses liaisons conjuguées :



Molécule d'indigo

Contre-exemple

La molécule de buta-1,2-diène n'est pas à liaisons conjuguées :



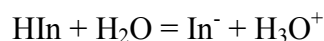
Les doubles liaisons sont côte à côte, donc non conjuguées.

II- Indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont des espèces chimiques qui existent sous deux formes de couleurs différentes, une des formes prédominant selon la nature du milieu. Ils existent des indicateurs colorés en acido-basicité, en oxydo réduction (et dans d'autres domaines) :

- Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acido-basique qui est jaune en milieu acide et bleu en milieu basique.
- L'empois d'amidon est un indicateur coloré d'oxydoréduction, il est incolore en solution aqueuse mais devient bleu dans une solution contenant du diiode.

Ostwald émet l'hypothèse suivante : l'indicateur est un acide ou une base faible dont les formes dissociées et protonées sont de couleurs différentes. Cette hypothèse s'avère exacte et la définition moderne la reprend en donnant plus de précisions : un indicateur coloré est un acide ou une base faible organique dont la structure interne change lors de l'échange de proton ce qui entraîne une variation de couleur. Pour un indicateur de type acide appartenant au couple HIn/In^- l'équilibre mis en jeu est :



Sa constante d'équilibre est le K_a du couple, noté ici $K_{a,I}$: $K_{a,I} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-] / [\text{HIn}] C^0$, où C^0 est la concentration standard 1 mol.L^{-1} que nous omettrons dans la suite. Le réarrangement de cette relation sous la forme $[\text{HIn}] / [\text{In}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a,I}$ montre que le rapport des concentrations entre les deux formes de l'indicateur est proportionnel à la concentration en ions hydronium. Si le pH du milieu est fixé, alors ce rapport et donc la couleur de la solution le sont également.

On constate que pour la plupart des substances utilisées, une des deux formes impose sa couleur lorsqu'elle est en quantité dix fois supérieure à l'autre : cela permet de distinguer

clairement deux domaines de pH de part et d'autre de $pK_{a,I}$ (cf figure 1). La zone de pH centrée sur $pK_{a,I}$ dans laquelle on observe le changement de teinte est appelée la zone de virage. La couleur à $pH = pK_{a,I}$ est la « teinte sensible ». Il faut toutefois remarquer que ce critère au dixième n'est pas universel : il dépend de la nature de l'indicateur coloré, mais également de la sensibilité aux couleurs de l'observateur.

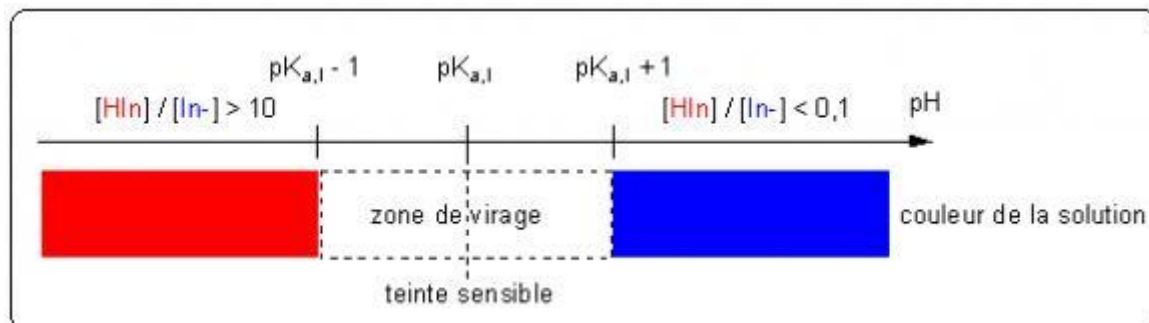


Figure 7. Couleur de la solution d'indicateur en fonction du pH

II-1 Couleur d'une substance et milieu de présence

Outre les indicateurs colorés qui, comme nous venons de le voir change de couleur selon la nature du milieu, il existe des espèces de couleurs différentes selon le solvant dans lequel elles sont solubilisées.

L'exemple le plus classique est le diiode :

- Le diiode est de couleur brune en solution aqueuse (même s'il y est peu soluble).
- Le diiode est de couleur violacée en solution dans le cyclohexane par exemple (il y est d'ailleurs plus soluble que dans l'eau).

II-2 Titrage colorimétrique

• Définitions

Un titrage permet de déterminer la concentration d'un analyte en le faisant réagir quantitativement avec un réactif titrant introduit en quantité contrôlée. L'équivalence chimique est atteinte lorsque le titrant est introduit en quantité stœchiométriquement égale à celle d'analyte, c'est une grandeur théorique. Pour la repérer, l'expérimentateur doit choisir une grandeur physique qui varie brutalement en ce point ou à défaut le plus près possible. Ce point expérimental est appelé le point de fin de titrage. Dans le cas du titrage colorimétrique, on repère le changement de couleur d'un indicateur coloré.

• Choix de l'indicateur coloré

Pour permettre un repérage efficace, la zone de virage de l'indicateur coloré doit être la plus étroite possible et centrée dans la zone où la variation de pH est la plus importante, idéalement de $pK_{a,I} = pH_{\text{éq}}$ (figure 2a.) Si le saut de pH est important, un indicateur dont le $pK_{a,I}$ est éloigné de $pH_{\text{éq}}$ peut également convenir (figure 2b.) Mais si l'écart entre son $pK_{a,I}$ et

pH_{éq} est trop important (figure 2c), ou si sa zone de virage est trop large (figure 2d), alors l'indicateur coloré est inapproprié.

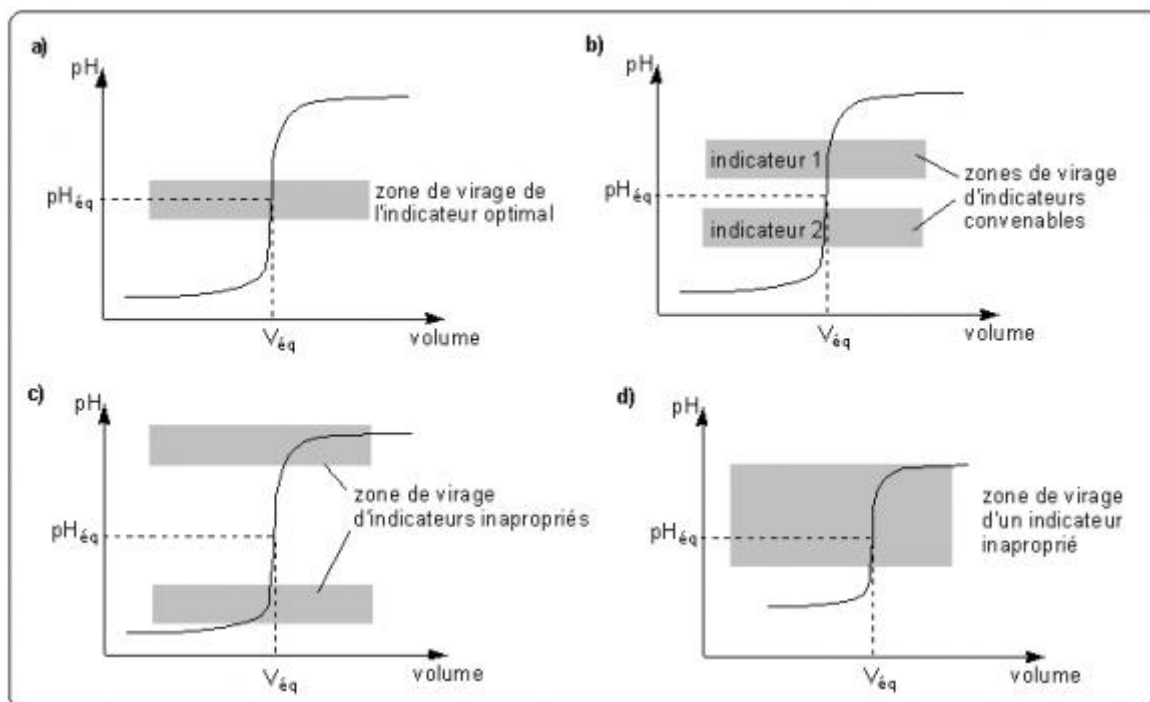


Figure 8. Choix de l'indicateur adapté au titrage colorimétrique

Chapitre 04 : Dosage par précipitation

I- Notion de dissolution et de solubilité

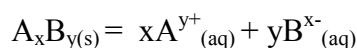
On appelle dissolution (totale ou partielle) d'une espèce chimique (gaz, liquide ou solide) sa mise en solution dans un solvant.

On appelle solubilité (S) d'une espèce dans un solvant, la quantité maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre pour obtenir un litre de solution. (S) s'exprime en mol/l ou g/l. elle dépend de la température T et de la nature du solide.

II- Equilibre de dissolution des solides ioniques :

Les équilibres de précipitation de solides ioniques sont des équilibres chimiques hétérogènes, dans les quels coexistent une phase solide et une phase liquide.

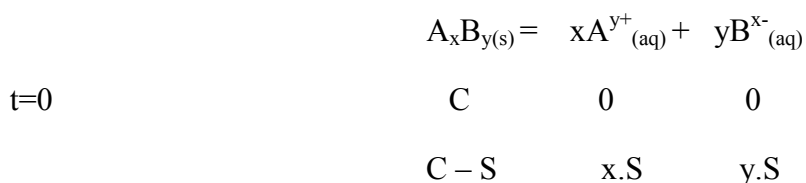
- Produit de solubilité – Réaction de dissolution



$K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$ sans unité et ne dépend que de la température.

Pour les espèces peu solubles, K_s est petit et pK_s est grand.

- Relation entre la solubilité et le produit de solubilité



$$K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = (y.S)^x \cdot (x.S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y} \Rightarrow S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

III- Condition de précipitation :

Pour un sel peu soluble : $A_x B_y$ on a trois cas :

- Cas où la solution n'est pas saturée : $[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y < K_s$: le sel ne précipite pas
- Cas où la solution est saturée : $[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = K_s$: équilibre entre formation du sel et sa dissolution
- Cas où la solution sursaturée: $[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y > K_s$: le sel précipite

IV- Influence de différents facteurs sur la solubilité :**- Influence de la température**

ΔH_r° : chaleur de dissolution de la réaction qui peut être < 0 ou > 0 .

Loi de van'tHoff :
$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$$

- Si $\Delta H_r^\circ > 0$ (endothermique) $\Rightarrow K_s$ augmente, ex : KCl, NH_4NO_3 ... (meilleur dissolution à chaud).
- Si $\Delta H_r^\circ < 0$ (exothermique) $\Rightarrow K_s$ diminue, ex : CaCl_2 , NaOH ... (meilleur dissolution à FROID).

- Influence du pH:

La solubilité d'un solide dissous est influencée par le pH, si l'anion ou le cation issu de ce solide a des propriétés acido- basique.

S d'un sel basique augmente en milieu acide

S d'un sel acide augmente en milieu basique

V- Dosage par précipitation :

Les titrages par précipitation, basé sur la formation de composés de solubilité limité, constituent une des plus anciennes techniques analytiques (milieu XIXe siècle). Les halogénures Cl^- , Br^- , I^- , excepté les fluorures, les cyanures CN^- , les thiocyanates SCN^- et quelques acides organiques forment des composés insolubles avec les ions Ag^+ . Ces composés pourront donc être dosés dans une solution par formation d'un précipité avec l'ion argent. Les méthodes de titrages basées sur le nitrate d'argent sont parfois appelées méthodes argentimétriques.

Parmi les titrages par précipitation les plus courants, l'argentimétrie occupe une place de choix.

Ceci est dû au fait que le produit de solubilité des (pseudo)halogénures d'argent est petit.

AgCl ($K_s = 1,82 \cdot 10^{-10}$) ; AgBr ($K_s = 5,0 \cdot 10^{-13}$) ; AgI ($K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$) ; AgSCN ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$) ; AgCN ($K_s = 2,2 \cdot 10^{-16}$).

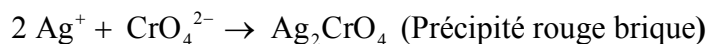
Trois approches distinctes existent: le titrage selon Mohr, le titrage selon Volhard et le titrage selon Fajans.

V-1- Titration selon Mohr

Le titrage selon Mohr permet de quantifier les halogénures et les pseudo halogénures en solution.

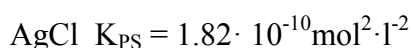
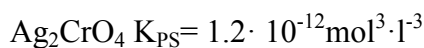
Il s'agit de dosages par précipitation différentielle en milieu neutre

Le chromate de sodium sert d'indicateur de fin de réaction pour le dosage des chlorures, bromures et cyanures car il réagit avec Ag^+ pour former un précipité rouge brique de chromate d'argent (Ag_2CrO_4) au point d'équivalence.



IMPORTANT Tant que les ions chlorures restent en solution, la concentration des ions argent est trop faible pour que le chromate d'argent précipite. Lorsque tous les ions chlorures sont consommés, la concentration en ions argent augmente rapidement, ce qui permet la précipitation du chromate

Comme indicateur de fin de titrage, on utilise le chromate (CrO_4^{2-}) qui forme un composé rouge peu soluble Ag_2CrO_4 (chromate d'argent).

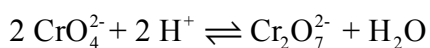


Attention aux unités (à la stoechiométrie):

Bien que le produit de solubilité K_{PS} (Ag_2CrO_4) soit comparable à ceux des (pseudo)halogénures d'argent, la solubilité est différente.

Afin d'effectuer un titrage de Mohr, il convient d'ajuster le pH entre 7-9.

A un pH trop acide, l'équilibre chromate–dichromate diminue sensiblement $[\text{CrO}_4^{2-}]$, ce qui empêche la formation du précipité rouge brique Ag_2CrO_4 .



A un pH trop basique, il se forme Ag_2O qui est insoluble.

1.1.Titrage selon Volhard

Le titrage selon Volhard permet d'introduire le concept du titrage en retour.

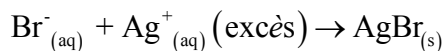
Le titrage en retour est recommandé lorsque la réaction à étudier est trop lente pour permettre un titrage direct ou qu'il n'existe pas d'indicateur approprié permettant de déterminer le point d'équivalence.

Dans un titrage en retour on ajoute un excès (connu) de réactif. On laisse ensuite réagir en s'assurant que la réaction est quantitative.

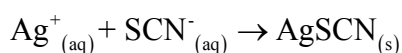
Le titrage de l'excès de réactif en retour permet de déterminer la quantité d'analyte présente avant le titrage.

- Titrage selon Volhard

Lors d'un titrage de Volhard, on ajoute un excès (quantité connue) d'argent à une solution contenant un (pseudo)halogénure.

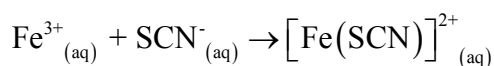


Après réaction complète, le précipité AgX(s) est filtré. La solution est titrée en retour avec une solution étalon de SCN^-



Titrage selon Volhard

Le Fe(III) sert d'indicateur car ce dernier forme un composé rouge brique (soluble) avec l'excès de SCN^- en solution.



Il faut travailler en milieu acide car Fe(OH)_3 $K_{\text{PS}} = 2 \cdot 10^{-39} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$

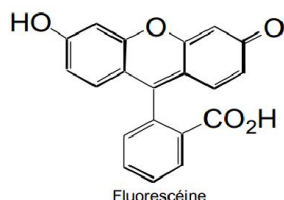
(Typiquement dans un titrage, on utilise $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$)

1.2. Titrage selon Fajans

Le titrage selon Fajans permet d'introduire le concept des indicateurs d'absorption.

L'indicateur d'absorption est un composé organique qui tend à s'absorber sur la surface d'un solide (colloïde) lors d'un titrage par précipitation.

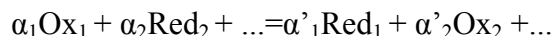
L'indicateur le plus souvent utilisé dans les titrages par précipitation est la fluorescéine. L'anion fluorescéinate (qui est vert-jaunâtre) forme avec l'argent un sel de couleur rouge intense qui est adsorbé à la surface du précipité colloïdal, suivant la charge de celui-ci.



Chapitre 05 : Titrage oxydo-réduction (REDOX)

Soit à doser le volume V d'une solution contenant le réducteur Red_2 par une solution d'oxydant Ox_1 de concentration molaire connue (on peut bien sûr doser Ox_1 par Red_2).

L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



La réaction de dosage doit être rapide, unique et quantitative. On considèrera que la réaction de dosage est quantitative si ΔE^0 entre les deux couples rédox, à 25 °C, est : $\Delta E^0 > 0,30/n$ (en volt avec n : nombre d'électrons échangés) : dans ce cas, la constante d'équilibre de la réaction est $K^0 > 10^4$.

• Équivalence rédox

À l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage.

Relation à l'équivalence :

- entre quantités de matière : $(n\text{Red}_2)_{\text{introduit}}/\alpha_2 = (n\text{Ox}_1)_{\text{ajouté à l'équivalence}}/\alpha_1$.
- entre concentrations : $[\text{Red}_2] \times V/\alpha_2 = [\text{Ox}_1] \times V_{\text{éq}}/\alpha_1$.

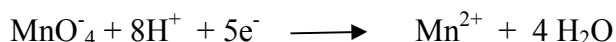
Le dosage peut être :

- colorimétrique : l'équivalence est repérée par un changement de couleur.
- potentiométrique : l'équivalence est déterminée par voie graphique (méthode de la courbe dérivée).

1- Titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- :

Nous allons étudier la réaction fondamentale de la manganimétrie. La manganimétrie comprend les dosages qui sont réalisés au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium.

En milieu acide (acide sulfurique) et en présence d'un réducteur convenable, le permanganate de potassium agit selon le couple oxydant- réducteur :



Généralement, on verse le permanganate dans le réducteur. Les produits issus du permanganate sont incolores ; donc, s'il en est de même de réducteur et du corps qu'il donne par oxydation, la fin de la réaction sera facile à saisir sans employer d'indicateur coloré ; une goutte de permanganate en excès amène l'apparition d'une teinte rose.

Remarques : 1- l'acide sulfurique doit être en grand excès. Si l'acide sulfurique en quantité insuffisante, il se forme des oxydes de manganèse qui colorent la solution en brun et la fin de la réaction est difficile à percevoir.

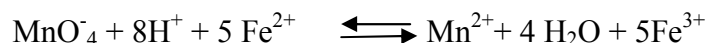
2- on ne peut pas utiliser l'acide chlorhydrique (sauf avec des solutions très étendues), car l'ion Cl^- , étant réducteur, peut réagir sur le permanganate avec dégagement de chlore :



De même l'acide nitrique est à éviter, car il peut agir comme oxydant concurremment avec le permanganate.

Expérience :

Le bécher contient la solution d'ions fer (II) Fe^{2+} (à la concentration c_0 et de volume v_0) et la burette contient la solution d'ions permanganate MnO_4^- (à la concentration c_1). Le volume ajouté est noté v . le titrage est suivi par une électrode de platine (électrode rédox) reliée à un voltmètre et à une électrode de référence (électrode au calomel saturée) plongeant elle aussi dans le bécher. Le pH est pris égal à $\text{pH} = 0$. La réaction de titrage s'écrit :



de constante d'équilibre $K^\circ_T = 10^{70}$. A l'équivalence les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques, ainsi :

$$(n_{\text{Fe}^{2+}})_{\text{initial}} = 5 (n_{\text{MnO}_4^-})_{\text{ajouté}}$$

D'où

$$c_0 v_0 = 5 c_1 v_1$$

en notant V_{eq} le volume de solution titrante versé à l'équivalence. L'équilibre chimique est rapidement réalisé en chaque point de titrage. Il est possible d'exprimer le potentiel de l'électrode de platine en utilisant indifféremment le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou bien le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Le potentiel de l'électrode de platine s'exprime en fonction du volume de permanganate ajouté.

- $V = 0$: de même que précédemment le potentiel n'est pas défini mais une mesure est effectuée par le voltmètre (présence d'ions Fe^{3+} en très faible quantité).
- $0 < V < V_{\text{eq}}$: il est plus facile d'exprimer le potentiel en utilisant le couple en excès $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ainsi :

$$E_{\text{pt}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{5c_1 V}{c_0 V_0 - 5c_1 V} \right)$$

$$E_{\text{pt}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{5c_1 V}{5c_1 V_{\text{eq}} - 5c_1 V} \right) = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{V}{V_{\text{eq}} - V} \right)$$

Ou encore :

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

En utilisant : $x = \frac{V}{V_{eq}}$

- $V_{eq} < V$: il est alors plus simple d'utiliser le couple MnO_4^-/Mn^{2+} (couple en excès).
En supposant un $pH = 0$, il vient :

$$E_{pt} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{c_1 (V - V_{eq})}{c_1 V_{eq}} \right) = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{V - V_{eq}}{V_{eq}} \right)$$

Ou encore:

$$E_{pt} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \log (x-1)$$

Les points particuliers sont les suivants:

$$E_{pt} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

A la demi équivalence et :

$$E_{pt} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$$

À la double équivalence. Le calcul du potentiel E_{eq} au point équivalent passe par l'utilisation des deux couples engagés. Ecrivons l'expression du potentiel E_{eq} en utilisant chacun des deux couples oxydant-réducteur :

$$E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}} \right)$$

Et :

$$E_{eq} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]_{eq}}{[Mn^{2+}]_{eq}} \right)$$

A $pH = 0$ la deuxième relation est multipliée par le nombre d'électrons échangés (=5) puis ajoutée à la première. Ainsi il vient :

$$6 E_{eq} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5 E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq} [MnO_4^-]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq} [Mn^{2+}]_{eq}} \right)$$

Or à l'équivalence $[Fe^{3+}]_{eq} = 5[Mn^{2+}]_{eq}$ et $[Fe^{2+}]_{eq} = 5[MnO_4^-]_{eq}$

$$E_{eq} = 1/6(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5 E_{MnO_4^-/Mn^{2+}})$$

L'allure de $E_{pt} = f(V)$ est dissymétrie au voisinage du point d'équivalence (ceci est dû à la stoechiométrie de la réaction : 5 d'équivalent d'ions Fe^{2+} pour un équivalent d'ions

MnO_4^-). Une détermination du volume équivalent par une méthode type méthode des tangentes n'est pas applicable.

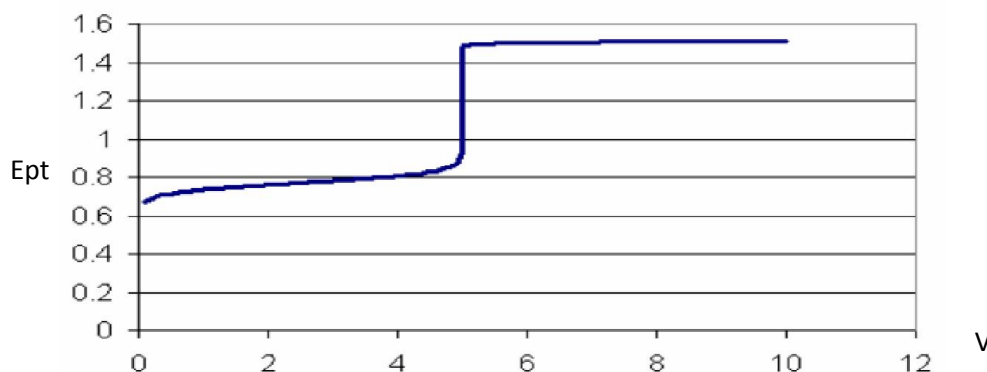


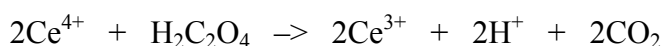
Figure 9 : $E_{pt} = f(V)$

2- La cérimétrie

Les titrages cérimétriques sont très similaires aux titrages manganométriques. Le Ce^{4+} présente certains désavantages majeurs mais aussi certains avantages comparé au MnO_4^- :

- i) il est environ 100 fois plus cher que le MnO_4^- ;
- ii) on a besoin d'un indicateur pour déceler la fin du titrage;
- iii) il est beaucoup plus facile de stocker des solutions de Ce^{4+} ;
- iv) il n'y a que deux degrés d'oxydation qui sont accessibles;
- v) pas de réaction avec Cl^- etc.

Pour le Ce^{4+} le titre primaire peut aussi être l'acide oxalique qui réagit selon l'équation:



Alternativement, on utilise le Fe^{2+} comme titre primaire. Il faut néanmoins faire attention dans ce cas que l'oxydation en Fe^{3+} ne provienne pas de l'oxygène présent dans la solution.

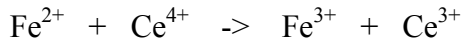
Le sel de Mohr est un sel de Fe^{2+} particulièrement inerte face à l'oxydation et est par conséquent utilisé fréquemment comme titre primaire. Afin d'éviter l'oxydation d'ion ferreux par l'oxygène, on ajoute à la solution acidifiée ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) du NaHCO_3 . Le dégagement de CO_2 désoxygène la solution. On peut aussi purger la solution avec un gaz inerte, tel N_2 ou Ar.

Sel de Mohr:



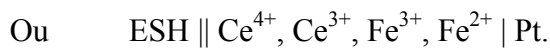
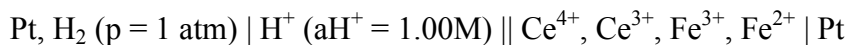
A titre d'exemple, considérons le titrage de Fe^{2+} par Ce^{4+} . Le Ce^{4+} est un puissant oxydant qui est souvent utilisé pour doser le fer dans divers types d'échantillons. On parle de titrage cérimétrique.

L'équation est:



Le transfert d'électron est rapide de manière à ce que l'équilibre soit rapidement établi tout au long du titrage.

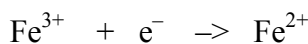
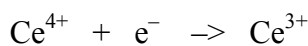
L'évolution du potentiel redox se calcule à partir des valeurs de potentiels standards. Dans le cas présent, on considère la solution comme la partie droite (cathode) d'une pile.



En électrochimie $\text{ESH} = \text{Pt}, \text{H}_2 (p = 1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (a\text{H}^+ = 1.00\text{M})$.

ESH = électrode standard à l'hydrogène.

Le potentiel ainsi mesuré est déterminé par les tendances du couple Fe^{3+} et Ce^{4+} à capter des électrons, c'est-à-dire par les tendances des deux demi-réactions:



On peut établir deux équations redox se basant soit sur le couple $\text{Ce}^{4+/3+}$ soit sur le couple $\text{Fe}^{3+/2+}$ afin de déterminer le potentiel tout au long du titrage. Les deux potentiels qu'on obtient sont égaux en tous points du titrage puisque le système est en équilibre.

On utilise le couple $\text{Fe}^{3+/2+}$ avant le point d'équivalence et le couple $\text{Ce}^{4+/3+}$ après le point d'équivalence car leurs concentrations sont les plus faciles à déterminer.

- Calcul du potentiel redox lors d'un titrage

i) potentiel au point d'équivalence:

Par définition, au point d'équivalence, $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$.

De plus, comme tout au long du titrage, le potentiel dérivé du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ est identique au potentiel dérivé du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Dès lors

$$2 \times E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0.059 \times \log[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}] + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \times \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

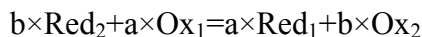
$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log\left(\frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

Puisque $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$ et $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$, l'équation se simplifie à:

$$2E_{eq} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$$

$$E_{eq} = (E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0)/2$$

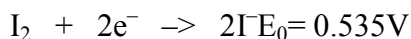
Généralisation:



$$E_{eq} = \frac{a \cdot E_1 + b \cdot E_2}{a + b}$$

3- L'iodométrie

Dans les titrages iodométriques, on utilise les propriétés du couple



Cette réaction redox est parfaitement réversible et possède un potentiel redox nettement inférieur aux couples présentés jusqu'ici.

Cette propriété peut être exploitée de la manière suivante:

- i) si le couple redox du système à titrer est inférieur à celui de $I_2/2I^-$, le iode sera réduit.
- ii) si le couple redox du système est supérieur à celui de $I_2/2I^-$, c'est le iodure qui sera oxydé.

Par conséquent, suivant le potentiel redox du composé à titrer, l'iodométrie permet soit une oxydation soit une réduction!

A cause de la solubilité limitée de l'iode dans l'eau, on ajoute généralement de l'iodure de potassium KI à la solution d'iode pour former l'ion triiodure de qui est très soluble.

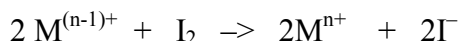
On utilise l'amidon comme indicateur. Ce dernier adsorbe I_3^- résultant en une couleur bleue foncée caractéristique.

Il existe deux méthodes complémentaires qui utilisent la iodométrie comme méthode d'oxydation:

• OXYDATION



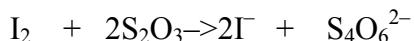
Réaction globale



le iode est l'oxydant.

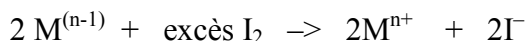
i) Titrage direct : On ajoute goutte à goutte la solution I_3^- à la solution à titrer contenant une solution d'amidon jusqu'à ce que la coloration bleue persiste. Cette méthode est peu utilisée. On préfère utiliser un titrage indirect.

ii) Titrage indirect : Dans le titrage indirect, on utilise la réaction entre le iode et le thiosulfate, qui est rapide et quantitative selon l'équation ci-dessous. Il faut noter qu'en présence d'oxydants trop forts, le thiosulfate est réduit jusqu'au sulfate.



Thiosulfat et étrathionate

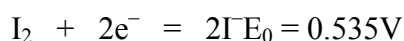
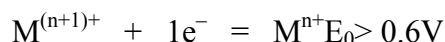
On ajoute un excès d'iode à l'échantillon à titrer et on titre l'excès d'iode à l'aide de $Na_2S_2O_3$ (thiosulfate de sodium) jusqu'à disparition de la coloration bleue due à la présence de l'excès de I_3^- dans la solution:



l'excès d' I_2 est titré avec du thiosulfate jusqu'à disparition de la couleur bleue du complexe iode-amidon.

• REDUCTION

Dans ce cas, on utilise une fois de plus une méthode de titrage indirect. On ajoute un excès d'iodure I^- à la solution à titrer. L'iode est stoechiométriquement oxydé par la substance à titrer. L'iode formé est ensuite titré avec une solution de thiosulfate jusqu'à disparition de la coloration bleue du complexe iode-amidon.



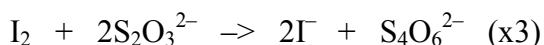
Réaction globale (l'iodure est le réducteur)



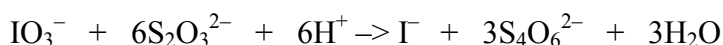
I_2 formé est titré avec thiosulfate jusqu'à disparition de la couleur bleue du complexe iode-amidon.

• Standardisation des solutions

Afin de déterminer le titre des solutions utilisées, on utilise l'iodate de potassium KIO_3 auquel on ajoute un excès d'iodure de potassium en milieu acide. Chaque mole d'iodate IO_3^- consomme six équivalents de thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) ce qui le réduit de l'état d'oxydation I(+V) à l'état d'oxydation I(-I). La réaction est donc:



Reaction globale:



Remarques

1) Contrairement aux autres courbes de titrage, le titrage redox est indépendant de la concentration du soluté et du titrant.

2) Le saut de potentiel, et par conséquent l'exactitude du titrage, est d'autant plus grand que la constante d'équilibre de la réaction redox est grande.

La constante d'équilibre est proportionnelle à la différence des potentiels redox des couples en jeu.

3) Il faut toujours distinguer les aspects cinétiques des aspects thermodynamiques d'une réaction (redox). En effet, bien qu'une réaction soit thermodynamiquement très favorable (c-à-d très grande différence de potentiel redox ΔE) elle peut procéder de manière très lente (cinétiquement inerte).

Tout comme les titrages acido-basiques ou complexométriques, on peut utiliser des indicateurs qui changent de couleur aux environs du point d'équivalence, permettant ainsi un titrage précis avec un équipement limité.

Dans le cas des titrages redox, il arrive que le titrant lui-même puisse être utilisé comme indicateur, car sa forme oxydée diffère en couleur de sa forme réduite. L'exemple classique est la manganométrie. La cériométrie et l'iodométrie sont des méthodes fréquentes qui requièrent un indicateur.

Dans la manganométrie, on utilise le fort pouvoir oxydant du permanganate, ainsi que son intense couleur violette pour sa forme oxydée (Mn(VII)).

Un désavantage majeur du couple $\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+}$ est le fait que plusieurs degrés d'oxydations sont accessibles suivant le pH: (Mn(VII), Mn(IV), Mn(III), Mn(II)).

Afin d'assurer une réduction complète au Mn(II), il est impératif de travailler en solution très acide. En solution faiblement acide, neutre ou basique, le Mn(II) formé se recombine au Mn(VII) pour donner du MnO_2 .

• Les indicateurs redox

Dans la plupart des titrages redox, un indicateur est utilisé pour déterminer le point d'équivalence.

Contrairement aux autres indicateurs de titrage, le nombre d'indicateurs redox est limité. Les plus utilisés sont des dérivés de:

- i) la ferroïne;
- ii) la diphenylamine;

iii) l'amidon.

1- La ferroïne

La ferroïne est un dérivé du type $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2/3+}$ dont la couleur varie en fonction du degré d'oxydation du métal. Le composé ferreux a une couleur bleue très pâle (presque incolore) alors que le composé oxydé est de couleur rouge très prononcée.

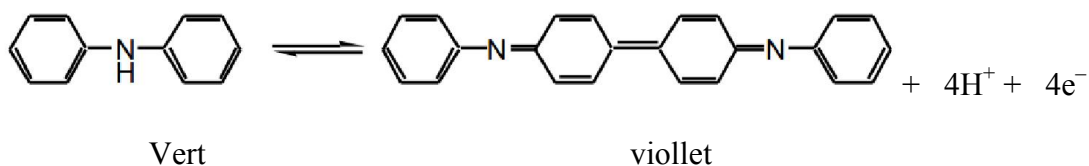


Dès lors, pour des couples redox ayant un $E < 0.8\text{ V}$, on peut utiliser la ferroïne comme indicateur.

Puisque le potentiel d'oxydation du couple redox à étudier est plus petit que le potentiel redox de la ferroïne, ce dernier n'est oxydé que lorsque tout le complexe à titrer est oxydé.

2- La diphenylamine

La diphenylamine est un composé aromatique facilement oxydé par un procédé à 4 électrons pour donner un système conjugué délocalisé sur 4 cycles aromatiques. (La forme sulfonée est plus soluble et est souvent utilisée).



3- L'amidon

L'amidon forme un complexe avec I_3^- . Ce complexe est d'une couleur bleue foncée très prononcée. C'est ce système amidon/ I_3^- qui est le plus souvent utilisé dans les titrages iodométriques.

Chapitre 06 : Dosage par Complexométrie

I- Définition

Un complexe est un atome ou ion métallique central auquel sont liés des espèces chimiques appelées ligands. Ce sont les ligands qui fournissent la paire d'électrons permettant la liaison.

II- Ligands

Les ligands doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants. Ils peuvent être identiques ou non.

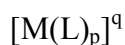
Exemples :

- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ (ion Fe^{3+} lié à 5 ligands H_2O et un ligand HO^-).
- $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (ion Al^{3+} lié à 2 ligands H_2O et 4 ligands HO^-).
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (atome de fer lié à 5 ligands CO).

Le nombre de ligands est appelé indice de coordination.

III- Formule chimique

La formule d'un complexe est habituellement mise entre crochets :



avec M = formule chimique de l'ion central.

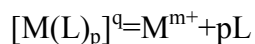
L = formule chimique du ligand.

p = indice de coordination.

q = charge totale du complexe (charge de l'espèce chimique centrale + somme des charges des ligands).

IV- Équilibres chimiques

On écrit l'équilibre de dissociation du complexe :



La constante d'équilibre est appelée constante de dissociation K_D :

$$K_D = [\text{M}^{m+}] \times [\text{L}]^p / [[\text{M}(\text{L})_p]^q]$$

La constante d'équilibre de l'équilibre inverse est appelée constante de formation K_F

On définit : $pK_D = -\log K_D$ et $pK_F = -\log K_F$

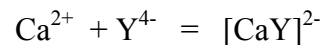
V- Titrage complexométrique :

Un titrage complexométrique est un titrage mettant en jeu une réaction de complexation.

a- principe

Le titrage d'une solution contenant des ions Ca^{2+} par une solution d'EDTA (fournissant le ligand Y^{4-}).

Négligeons dans un premier temps l'existence de phénomènes acido-basiques. La réaction de titrage ayant lieu dans le bécher est la réaction rapide et quantitative :



De constant d'équilibre $K_f = 10^{10.8}$. Nous supposons que le bécher contient une solution d'ions Ca^{2+} (de concentration c_1 et de volume V_1) tandis que la burette contient une solution titrante source d'ions Y^{4-} (à la concentration c_2).

A l'équivalence :

$$(n_{\text{Y}^{4-}})_{\text{ajouté}} = n_{\text{Ca}^{2+}} \text{ ou encore } c_1 V_1 = c_2 V_{\text{eq}}$$

Avec V_{eq} volume d'EDTA versé au point équivalent. Une mesure expérimentale de V_{eq} permet de déterminer la concentration c_1 .

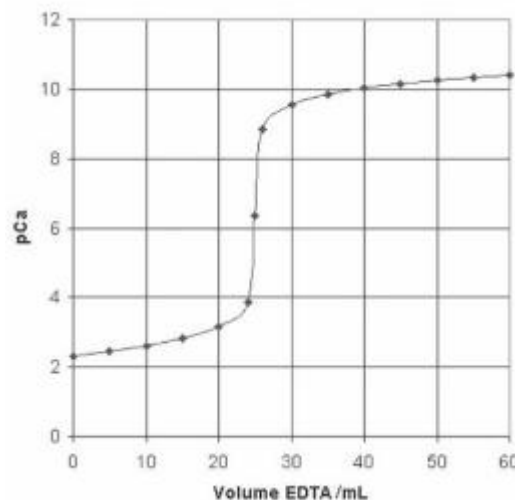


Figure 10: $E=f(V_{\text{EDTA}})$

b- Expression $pY = f(V)$:

$$pY = -\log [\text{ligand}] = -\log [\text{Y}^{4-}]$$

Par analogie avec l'acido- basicité, on se propose de trouver l'évolution de $pY = -\log [\text{Y}^{4-}]$ en fonction de V (V désigne le volume de titrant versé). La grandeur pY n'est pas directement accessible expérimentalement (contrairement au pH). Pour $V = 0$, le pY n'est pas défini.

Lorsque $0 < V < V_{eq}$, le bécher contient un mélange complexe/ cation conjugué. En négligeant la dissociation du complexe, la valeur de $pY = -\log [Y^{4-}]$ est donnée par :

$$pY = pK_d + \log \frac{[Ca^{2+}]}{[CaY]^{2-}}$$

il est possible d'exprimer ces deux concentration par :

$$[CaY]^{2-} = \frac{c_2 V}{V + V_1}$$

Et :

$$[Ca^{2+}] = \frac{c_1 V_1 - c_2 V}{V + V_1} = \frac{c_2 (V_{eq} - V)}{V + V_1}$$

Ainsi :

$$pY = pK_d + \log \frac{[Ca^{2+}]}{[CaY]^{2-}} \quad \text{ou encore} \quad pY = pK_d + \log \frac{1-x}{x}$$

en utilisant la variable réduite $x = V/V_{eq}$. Pour $V > V_{eq}$, l'ion Y^{4-} est versé en excès et :

$$[Y^{4-}] = \frac{c_2 (V - V_{eq})}{V + V_1}$$

en négligeant l'apport d'ions Y^{4-} par dissociation du complexe $[CaY]^{2-}$. Dans cette zone :

$$pY = -\log \frac{c_2 (V - V_{eq})}{V + V_1}$$

pour $V = V_{eq}$, la solution est constituée du complexe $[CaY]^{2-}$ à la concentration :

$$c = \frac{c_2 V_{eq}}{V_{eq} + V_1}$$

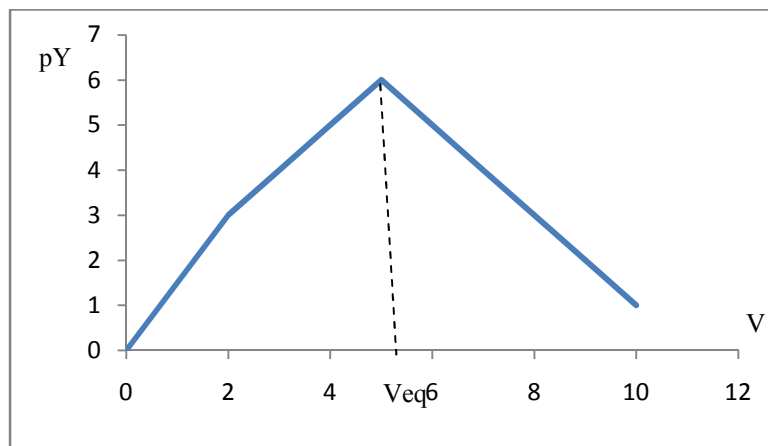
L'équilibre de contrôle est alors la dissociation du complexe selon :



De constante d'équilibre $K_d = 10^{-10.8}$. Réalisons un bilan sur cet équilibre de contrôle puis exprimons la constante d'équilibre (en supposant le complexe peu dissocié) :

	$[\text{CaY}]^{2-}$	=	Ca^{2+}	+ Y^{4-}
EI	c		0	0
EF	$\approx c$		x	x

$$K_d = 10^{-10.8} = \frac{x^2}{c} \text{ d'où } pY = -\log x = \frac{1}{2} \left(10.8 - \log \frac{c_2 V_{eq}}{V_{eq} + V_1} \right)$$

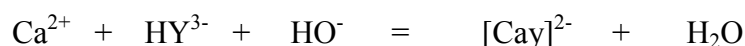
Figure 11 : $pY=f(V)$

Intervention des phénomènes acido-basique :

Le raisonnement simplificateur c'est de négliger la nature exacte de la solution titrante : il s'agit pour des raisons de solubilité d'une solution contenant l'espèce 2Na^+ , H_2Y^{2-} .

L'expérience montre la nécessité de réaliser le titrage en milieu tamponné (à un pH voisin de 10 en pratique). Si nous cherchons à décrire le mieux possible la réaction qui se déroule en solution, il est nécessaire de tenir compte du pH du milieu et des formes acido- basiques majoritaires. Réalisons le diagramme de prédominance figurant à la fois les différentes formes acido- basiques de l'EDTA et les différentes formes pouvant engager le cation Ca^{2+} (l'ion Ca^{2+} forme avec l'ion hydroxyde le complexe $[\text{CaOH}]^+$ avec une constante de formation $\beta=10^{1.3}$).

Une équation de titrage plus adaptée à $\text{pH}=10$ s'écrit :



La nature exacte des réactifs participant au titrage n'influe pas sur l'essentiel : le point équivalent correspond à l'introduction des réactifs dans les proportions stœchiométriques. Notons que si l'expérience est réalisée pour un pH faible, le point de fin de titrage devient moins net parce que la réaction de formation du complexe y est moins complète (le complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ se forme moins totalement en milieu acide). Pour obtenir un point de fin de titrage

correct dans le cas du calcium, un pH supérieur à 8 est nécessaire. L'EDTA permet le dosage d'un grand nombre de cations métalliques.

Existence d'une zone de pH optimal pour le titrage :

Le titrage par l'EDTA n'est envisageable que si la forme basique Y^{4-} est présente en quantité notable, autrement dit si le pH est suffisamment basique. La zone de pH envisageable pour le titrage dépend essentiellement de la nature (et de la stabilité) du complexe formé entre le cation titré et le ligand Y^{4-} .

- **Les indicateurs de complexométrie**

- Le **Noir ériochrome T** (NET) est un indicateur coloré utilisé lors des titrages d'ions métalliques en solution par complexation, par exemple pour déterminer la dureté de l'eau.

Dans sa forme protonée, cet indicateur est bleu. Il passe au rouge quand il forme un complexe avec le calcium, le magnésium ou d'autres ions métalliques.

- La **curcumine** ou diféruloyl-méthane est le pigment principal du curcuma (*Curcuma longa*), aussi appelé safran des Indes. C'est un pigment polyphénolique (curcumoïde) qui donne une couleur jaune (c'est le colorant alimentaire E100(i)).

-

- La **murexide**, appelé aussi **purpurate d'ammonium** ou **MX**, est le sel d'ammonium de l'acide purpurique. Elle est utilisée comme indicateur dans le titrage du calcium et de certains métaux. C'est le produit de la réaction de la murexide, une réaction chimique utilisée dans la détection d'acide urique, de la xanthine et d'autres substances apparentées.

Dans sa forme anhydre, la murexide a l'apparence d'une poudre rouge-violacé, légèrement soluble dans l'eau. En solution, sa couleur varie du jaune, en pH fortement acide, au rouge-violacé dans des solutions faiblement acides, et au bleu-violacé dans des solutions alcalines.

- L'**orange de xylénol** est un colorant de la famille des triarylméthane et des sulfonephtaléines. C'est l'analogue sulfuré du violet de phtaléine. Il est notamment utilisé comme indicateur pour des titrages par complexométrie.

- Le **violet de phtaléine** est un colorant de triarylméthane appartenant au groupe des phtaléines. Comme son analogue sulfuré, l'orange de xylénol, il est utilisé comme indicateur coloré en complexométrie.

À température ambiante, il se présente sous la forme d'un solide beige inodore.

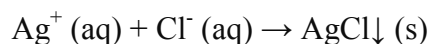
Chapitre 07 : Gravimétrie

I- Introduction :

Les analyses gravimétriques s'appuient sur la précipitation de substances peu solubles que l'on pèsera après filtrage, lavage et séchage. Le choix des réactifs pour obtenir une précipitation quantitative (près de 100 % du composé précipité) nécessite la connaissance des règles de solubilité.

Exemple :

Il est possible de déterminer la concentration en ions chlorure Cl^- dans un échantillon d'eau de mer en les précipitant par addition d'une solution de nitrate d'argent, AgNO_3 , en excès, et pesée de la quantité de chlorure d'argent obtenu suivant la réaction ionique de précipitation :



Supposons que l'on obtienne 0,673 g de AgCl pour 5,00 ml d'un échantillon d'eau de mer. La concentration en Cl^- dans cet échantillon vaudra, avec la masse molaire de AgCl égale à 143,32 g/mol :

$$c_{\text{Cl}^-} = (0,673 \text{ g} / 143,32 \text{ g/mol}) / 5,00 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,939 \text{ mol/L}$$

Le volume minimum de solution de nitrate d'argent, AgNO_3 , à 0,1 mol/L qu'il aura fallu ajouter à ces 5 ml d'eau de mer pour précipiter tous les ions Cl^- présent, vaudra :

$$V (\text{ml}) = (0,939 \text{ mol/l} \times 5,00 \times 10^{-3} \text{ l}) \times 1000 / 0,100 \text{ mol/l} = 46,96 \text{ ml.}$$

II- Principe

La méthode gravimétrique est une méthode ancienne, dont le principe est le suivant: On considère un échantillon liquide, dans lequel des ions Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc. sont en solution. On les fait précipiter, et après filtration, on récupère le précipité et on le pèse. Les constantes de précipitation des différents ions étant connues, on déduit de la masse du précipité la quantité d' Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc.

Le procédé qui utilise la formation d'un composé défini est beaucoup plus employé dans les laboratoires. Comme en volumétrie, la réaction chimique qui est à la base du dosage doit être bien déterminée, totale et pratiquement instantanée. Mais la fin de la réaction n'a pas besoin

d'être discernée avec exactitude, et l'on peut ajouter sans inconvénient un excès de réactif. Par contre, le produit pesé doit être stable à la température la plus élevée à laquelle il est porté, et il ne doit pas réagir sur les constituants de l'air atmosphérique (O_2 , vapeur d'eau, CO_2), lors des opérations de pesée.

Cette méthode est attrayante parce qu'elle est simple, mais elle présente plusieurs inconvénients majeurs:

- Quand on veut doser des quantités de métaux lourds, on s'attend à ce qu'elles soient faibles ce qui implique de réaliser une excellente filtration et une pesée parfaite. Par exemple, il est impossible de mesurer des concentrations de l'ordre de 5 mg par litre.
- D'autre part, il faut que l'échantillon étudié ne soit pas trop complexe: la soude, par exemple, ne précipite pas spécifiquement les ions Cu^{2+} .
- Elle fait précipiter la plupart des métaux lourds, avec des constantes de précipitation différentes, qui plus est. On a donc un problème de spéciation.

- **Avantages**

Ce genre de méthodes chimiques a tout de même un aspect positif, si l'on se place d'un point de vue qualitatif, c'est à dire si l'on veut juste détecter la présence d'un métal lourd particulier. Les précipités sont en effet colorés, et ils permettent de caractériser certains ions. Par exemple, la potasse donne un précipité bleu d'hydroxyde $Cu(OH)_2$ avec le cuivre, qui devient noir à l'ébullition, par suite de sa déshydratation. L'ammoniac donne le même précipité, mais il disparaît s'il y a excès d'ammoniac, la liqueur devenant bleu foncé (eau céleste).

Un autre avantage de cette méthode est son coût peu élevé.

III- Les méthodes de la gravimétrie :

Deux méthodes sont utilisées: les méthodes par volatilisation ou les méthodes par précipitation.

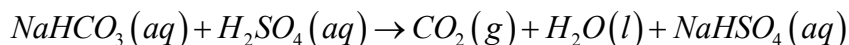
a- Méthodes par volatilisation

Dans les méthodes par volatilisation, l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Soit le produit volatil est recueilli et analysé, soit la perte de masse de l'échantillon est déterminée.

Exemple:

i) Produit volatil analysé: le dosage du bicarbonate de sodium dans les tablettes antacides

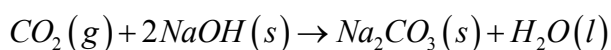
On pèse un échantillon de comprimé finement broyé et on le traite avec de l'acide sulfurique dilué, ce qui décompose l'hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone.



Bicarbonate de soude (sodium)

Le CO_2 dégagé est ensuite absorbé en réagissant avec NaOH sur silicate contenant $CaSO_4$

(agent dessicant) pour produire de l'eau et du carbonate de sodium



Carbonate de sodium

b- Méthodes par précipitation :

Dans cette technique, la plus fréquente, le corps à doser est isolé par précipitation, sous forme d'un composé insoluble. Ce composé est d'abord filtré et lavé, puis séché ou calciné avant d'être pesé. Parfois, on le transforme en un autre composé plus stable.

Afin que les méthodes gravimétriques par précipitation soient utiles certaines conditions du précipité doivent être assurées:

i) Le réactif précipitant doit réagir idéalement de manière spécifique (dmg/Ni) ou de manière sélective (AgX ; $X = Cl, Br, I, SCN$).

ii) Le précipité devrait être un produit

a) Facile à filtrer (grosses particules, cristaux plutôt que colloïdes).

b) Très peu soluble de manière à pouvoir le laver.

c) Composition stoechiométrique connue et reproductible.

IV- Le facteur gravimétrique

Les résultats d'analyse gravimétrique sont généralement calculés à partir de deux mesures expérimentales:

i) La masse de l'échantillon.

ii) La masse du produit résultant du traitement gravimétrique.

Il est fréquent que le produit isolé par gravimétrie ne corresponde pas au produit à analyser.

Il y est apparenté chimiquement, il possède un ion commun (p.ex. AgCl et KCl).

On introduit le **facteur gravimétrique (FG)** qui permet de mettre en relation la quantité de produit isolé à la quantité de produit à analyser. Il correspond au rapport des masses molaires multiplié par l'inverse des rapports stoechiométriques.

$$\text{FG} = \frac{a}{b} * \frac{M_w(\text{inconnu})}{M_w(\text{isole})}$$

a et b sont des petits nombres entiers choisis de manière à ce que le nombre de moles au numérateur et dénominateur soit équivalent.

Exemple

i) Un mélange de 341mg contenant K_2SO_4 et KCl donnent 284mg de AgCl . Quel est le % de KCl dans le mélange initial?

$$\text{FG} = \frac{0,284}{0,341} * \frac{74,5}{174} = 0,43 (*100) = 43 \%$$

V- Expression de $\text{pAg} = f(V)$:

$$\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+] = f(V)$$

L'évolution de pAg en fonction de volume ajouté ($\text{pAg} = f(V)$) est accessible expérimentalement :

- $V = 0$: en toute rigueur pAg n'est pas défini, mais dès la première goutte versée le précipité apparaît. Lors de l'apparition du précipité $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$
- $0 < V < V_{\text{eq}}$: il y a un excès d'ions de chlorure coexistant avec le précipité AgCl(s) . le produit de solubilité est vérifié, $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$

$$[\text{Cl}^-] = (C_0 V_0 - C_1 V) / (V_0 + V) = [C_1 (V_{\text{eq}} - V)] / [V_0 + V]$$

Ainsi :

$$\text{pAg} = \text{p}K_s + \log [C_1 (V_{\text{eq}} - V)] / (V_0 + V)$$

- $V = V_{eq}$: la solution équivalente n'est formée que du précipité $AgCl(s)$ engagé dans l'équilibre de solubilité :

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \varepsilon = \sqrt{K_s}$$

- $V > V_{eq}$: les ions Ag^+ sont versés en excès (en négligeant la très faible dissociation du précipité), ainsi :

$$[Ag^+] = (C_1(V - V_{eq})) / (V_0 + V)$$

$$pAg = -\log(C_1(V - V_{eq})) / (V_0 + V)$$

V- Propriétés des précipités et des réactifs de précipitation

Idéalement, un réactif précipitant gravimétrique doit réagir avec l'analyte de manière spécifique, ou du moins de manière sélective. Les réactifs spécifiques, qui sont rares, ne réagissent qu'avec une seule espèce chimique. Les réactifs sélectifs, qui sont plus courants, réagissent avec un nombre limité d'espèces. En plus de sa spécificité ou de sa sélectivité, le réactif précipitant idéal doit réagir avec l'analyte pour donner un produit qui soit.

- 1- Facilite à filtrer et à débarrasser de ses contaminants.
- 2- Suffisamment peu soluble pour qu'aucune perte significative de l'analyte ne se produise au cours des opérations de filtration et de lavage.
- 3- Inerte vis-à-vis des constituants de l'atmosphère.
- 4- De composition bien définie après avoir été séché ou, calciné.

Très peu de réactifs forment des précipités qui remplissent toute ces conditions.

VI- Mécanisme de formation des précipités :

L'effet de la sursaturation relative sur la taille particulaire peut s'expliquer si l'on admet que les précipités se forment selon deux mécanismes : par **nucléation** et par **croissance particulaire**. La taille particulaire d'un précipité nouvellement formé est déterminée par le mécanisme dominant.

Lors de la nucléation, un petit nombre d'ions, d'atomes ou de molécules (peut-être seulement quatre ou cinq) s'assemblent pour former un solide stable. Ces noyaux se forment souvent à la surface de contaminants solides en suspension, comme des particules de poussière. La précipitation ultérieure implique donc une compétition continue entre une

nouvelle nucléation et la croissance des noyaux existants (croissance particulaire). Si la nucléation prédomine, le précipité contiendra un grand nombre de petites particules, si la croissance l'emporte. Il se formera un plus petit nombre de plus grosses particules.

La vitesse de nucléation augmente considérablement avec la sursaturation relative.

Par contre, la vitesse de croissance particulaire ne croît que modérément dans ces mêmes conditions. Ainsi, lorsque la sursaturation relative est élevée et lors de la formation du précipité, la nucléation est le mécanisme de précipitation dominant, ce qui entraîne la formation d'un grand nombre de petites particules. Par contre, lorsque la sursaturation relative est faible, la vitesse de croissance particulaire a tendance à l'emporter et le solide se dépose sur des particules préexistantes à l'exclusion de toute nouvelle nucléation. Il en résulte des suspensions cristallines.

VII- Traitement des précipités colloïdaux

Les particules colloïdales individuelles sont tellement petites que les filtres ordinaires ne peuvent pas les retenir. De plus, le mouvement brownien empêche leur sédimentation sous l'action de la gravité. Toutefois, il est possible de coaguler, ou d'agglomérer, les particules colloïdales individuelles de la plupart des colloïdes pour former une masse amorphe qui se sépare de la solution et peut être filtrée.

La précipitation des colloïdes s'effectue au mieux à chaud, sous agitation et avec des solutions qui contiennent assez d'électrolyte pour assurer la coagulation. Un colloïde coagulé se filtre souvent mieux s'il est maintenu à haute température pendant plus d'une heure dans la solution ou il s'est formé. Au cours de ce processus, appelé mûrissement ou maturation, le précipité perd son eau faiblement liée, et il en résulte une masse plus dense et plus facile à filtrer.

VIII- Séchage et calcination des précipités

Après l'avoir filtré, on chauffe le précipité gravimétrique jusqu'à ce que sa masse devienne constante. Le chauffage élimine le solvant et toutes les espèces volatiles éventuellement fixées sur le précipité. Certains précipités sont également calcinés pour décomposer le solide et former un composé de composition connue qui constitue la forme de pesage.

Le chauffage des précipités entraîne simplement l'élimination de l'eau et des contaminants volatils éventuels.

Exemple : le chauffage de trois précipités chlorure d'argent, sulfate de baryum, et oxyde d'aluminium entraîne l'élimination de l'eau. Notez les températures extrêmement différentes requises pour obtenir un précipité anhydre de masse constante. L'humidité est complètement éliminée du chlorure d'argent au-dessus de 110°C, alors que la déshydratation de l'oxyde d'aluminium n'est complète que si la température dépasse 1000°C. L'oxyde d'aluminium obtenu par précipitation homogène à l'urée peut être complètement déshydraté dès 650°C.

IX- Réactifs organiques de précipitation

On a conçu de nombreux réactifs organiques pour le dosage gravimétrique d'espèces inorganiques. Certains de ces réactifs sont beaucoup plus sélectifs que la plupart des réactifs inorganiques. Il y a deux types de réactifs organiques. Les uns forment des produits non ioniques, très peu solubles, appelés composés de coordination, les autres forment des produits dans lesquels la liaison entre l'espèce inorganique et le réactif est essentiellement ionique.

En générale les réactifs organiques qui forment des composés de coordination très peu soluble contiennent au moins deux groupement fonctionnels. Chacun de ces groupements est capable de se lier à un cation par mise en commun d'une paire d'électrons. La position des groupements fonctionnels dans la molécule est telle qu'il se forme des cycles à cinq ou à six au cours de la réaction. Les réactifs qui forment ce type de composés sont appelés des agents chélatants et leurs produits des chélates.

Les chélates métalliques sont relativement non polaires et, par conséquent, leur solubilité est faible dans l'eau mais très élevée dans les liquides organiques. Ces composés ont généralement des densités faibles et sont souvent vivement colorés. Comme les composés de coordination sont hydrophobes il est facile de les débarrasser de toute humidité à température peu élevée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes (6^e édition). Francis Rouessac, Annick Rouessac avec la collaboration de Daniel Cruché.

Analyse Chimique Quantitative de Vogel (6^e édition). MENDHAM, DENNEY, BARNES, THOMAS, traduction de Jean Tonllec, Monique Mattet.

Chimie Analytique (3rd EDIT). Skoog, West, Holler, Crouch, traduction de C Buess-Herman, J Dauchot, T Donex.

Chimie Analytique. Tome 1. Chimie des Solutions (2^{ème} EDIT). M Guernet, M Hamon.

Chimie Générale en 30 fiches. Richard MAUDUIT, Éric WENNER, 2008, Dunod, Paris.

Cours de Statistique de Base. Anne Philippe, Marie-Claude Viano.

Statistics for Analytical Chemistry (3rd EDIT). J.C.Miller & J.N.Miller, 1993, Ellis Horwood PTR Prentice Hall.

www.physagreg.fr 22avril2016