

**Matière : UEF3- Les méthodes d'analyse
quantitatives**
Crédits : 5
Coefficient : 2,5

Chapitre I

Problématique de l'analyse

Introduction

La chimie analytique joue un rôle fondamental dans les sciences chimiques, car elle fournit les outils nécessaires pour connaître la composition de la matière. Initialement basée sur des méthodes classiques simples, elle a évolué vers des techniques instrumentales de plus en plus précises et sophistiquées. Aujourd’hui, elle est devenue indispensable dans de nombreux domaines : le contrôle de la qualité des produits, l’analyse environnementale, la santé, l’industrie pharmaceutique et agroalimentaire, ainsi que dans la recherche scientifique. Ainsi, la chimie analytique constitue une discipline clé, reliant la théorie à la pratique et permettant d’assurer la fiabilité et la sécurité des résultats dans divers secteurs.

I. Définition de la chimie analytique :

La chimie analytique est la discipline de la chimie qui développe et applique des méthodes permettant d’identifier (analyse qualitative) et de quantifier (analyse quantitative) les constituants chimiques d’un échantillon, en utilisant aussi bien des techniques classiques que des méthodes instrumentales modernes.

I.1. Classification des méthodes d’analyse

1. Selon l’objectif :

- **Analyse qualitative** : déterminer la nature des constituants (quels éléments ou composés sont présents).
- **Analyse quantitative** : mesurer la quantité de chaque constituant (combien).

2. Selon la technique utilisée :

- **Méthodes classiques (ou chimiques) :**
 - **Volumétrie** (titrages acido-basiques, redox, complexométriques...).
 - **Gravimétrie** (mesure de la masse d’un précipité).
- **Méthodes instrumentales :**
 - **Spectroscopie** (UV-Visible, IR, RMN, spectrométrie d’absorption atomique, etc.).
 - **Chromatographie** (CCM, CPG, HPLC...).
 - **Méthodes électrochimiques** (potentiométrie, conductimétrie, voltampérométrie...).
 - **Spectrométrie de masse**.

Chapitre I

Problématique de l'analyse

3. Selon l'échelle d'application :

- **Analyse globale** : fournit une valeur moyenne (par ex. teneur totale en ions métalliques).
- **Analyse de traces** : détection de très petites quantités (ppm, ppb, ppt).

III. Méthodes quantitative en chimie analytique

L'analyse quantitative vise à déterminer la quantité d'une substance présente dans un échantillon. Avant toute quantification, il est nécessaire d'identifier les constituants du mélange, puis de sélectionner avec précision une méthode de dosage appropriée. Cette analyse peut être réalisée soit par des méthodes chimiques classiques, soit par des techniques instrumentales modernes. En pratique, le calcul des résultats repose généralement sur deux types de mesures : d'une part, la masse ou le volume de l'échantillon analysé, et d'autre part, la mesure d'une grandeur proportionnelle à la quantité d'analyte, telle que la masse, le volume, l'intensité lumineuse ou la charge électrique.

III.1. Méthodes d'analyse chimiques classiques

Ce type d'analyse est basé sur la réaction chimique. Elle est également divisée en deux types :

- **analyse titrimétrique (volumétrique)** : Dans les méthodes volumétriques, on mesure le volume d'une solution qui contient assez de réactif pour réagir complètement avec l'analyte.
- **analyse gravimétrique** : Dans les méthodes gravimétriques, on détermine la masse de l'analyte ou d'un composé qui lui est apparenté chimiquement.

III.2. Méthodes instrumentales

Les méthodes instrumentales reposent sur l'utilisation d'équipements permettant de mesurer une propriété physique ou chimique d'une substance, ou un paramètre corrélé à cette propriété. Elles se divisent en trois grandes catégories :

- **Méthodes electroanalytiques** : basées sur la mesure de grandeurs électriques telles que le potentiel, le courant, la résistance ou la charge électrique.
- **Méthodes spectroscopiques** : fondées sur l'étude de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et les atomes ou molécules de l'analyte.

Chapitre I

Problématique de l'analyse

- **Autres méthodes** : regroupant diverses techniques, comme la spectrométrie de masse (rapport masse/charge), la mesure de la radioactivité, de la chaleur ou de la vitesse de réaction, de la conductivité thermique, de l'activité optique ou encore de l'indice de réfraction.

IV .Les étapes d'une analyse quantitative

Une analyse quantitative suit généralement une série d'opérations successives, présentées dans l'organigramme de la figure 1. Cependant, certaines étapes peuvent être omises selon la nature de l'échantillon. Par exemple, si celui-ci est déjà à l'état liquide, l'étape de dissolution devient inutile. Dans l'étape de mesure, on détermine une des propriétés physiques. Dans l'étape de calcul, on trouve la quantité relative de l'analyte présent dans les échantillons. Lors de l'étape finale, on évalue la qualité des résultats et on estime leur fiabilité.

IV .1.Choix d'une méthode (choisir la méthode)

Comme on le voit sur la figure 1, la première étape essentielle de toute analyse quantitative est la sélection d'une méthode. Ce choix, parfois difficile, nécessite expérience et intuition. Une des premières questions à considérer comme critère de sélection est le niveau d'exactitude souhaité. Malheureusement, une haute fiabilité requiert presque toujours un grand investissement en temps. La méthode retenue représente habituellement un compromis entre l'exactitude souhaitée et le temps et le budget disponibles pour l'analyse.

Un deuxième critère lié à des facteurs économiques est le nombre d'échantillons à analyser. Si ce nombre est élevé, on peut consacrer du temps à des opérations préliminaires de mise au point et d'étalonnage d'instruments et d'équipement ainsi qu'à la préparation de solutions étalons. Pour un seul échantillon, voire quelques-uns, il est préférable de choisir une méthode qui évite ou minimise ces opérations préliminaires. Enfin, la complexité de l'échantillon ainsi que le nombre de ses constituants influencent toujours quelque peu le choix de la méthode.

IV .2.Échantillonnage (récolte de l'échantillon)

La deuxième étape d'une analyse quantitative consiste à prélever un échantillon représentatif. Pour que les résultats soient fiables, l'échantillon doit refléter fidèlement la composition de l'ensemble du matériau, surtout s'il est volumineux et hétérogène.

Chapitre I

Problématique de l'analyse

L'échantillonnage, souvent l'étape la plus délicate, est aussi la principale source d'erreurs. Ainsi, la qualité des résultats analytiques dépend directement de la fiabilité de cette étape.

IV.3. Traitement de l'échantillon

La troisième étape d'une analyse consiste à préparer l'échantillon en vue de la mesure. Dans certains cas, aucun traitement n'est nécessaire : par exemple, l'eau prélevée dans un fleuve, un lac ou un océan peut être directement utilisée pour mesurer le pH. Toutefois, la plupart des analyses exigent diverses opérations préliminaires, dont la première est généralement la préparation d'un échantillon de laboratoire.

IV-3.1. Préparation des échantillons de laboratoire

Si l'échantillon est solide, il est broyé afin de réduire la taille des particules, malaxé pour assurer son homogénéité et stocké pendant une durée variable avant que l'analyse ne commence. Selon le degré d'humidité de l'environnement, de l'eau peut s'absorber ou se désorber au cours de chacune de ces opérations. Comme un gain ou une perte d'eau modifie la composition chimique des solides, il est conseillé de sécher l'échantillon juste avant de commencer une analyse. On peut aussi déterminer le degré d'humidité de l'échantillon au moment de l'analyse par une procédure analytique distincte.

Les échantillons liquides présentent un ensemble de problèmes légèrement différents, quoique liés. Si ces échantillons sont conservés dans des récipients ouverts, le solvant peut s'évaporer et modifier la concentration de l'analyte. Si l'analyte est un gaz dissous dans un liquide, comme dans l'exemple des gaz du sang, le récipient qui le contient doit être conservé dans un second récipient scellé, éventuellement pendant toute la procédure analytique, afin d'empêcher toute contamination par les gaz atmosphériques. Pour préserver l'intégrité de l'échantillon, on peut avoir recours à des moyens exceptionnels comme la manipulation de l'échantillon et la mesure sous atmosphère inerte.

IV.3.2. Préparation des solutions : transformations physiques et chimiques

La plupart des analyses s'effectuent sur des solutions de l'échantillon dans un solvant adéquat. Idéalement, le solvant doit dissoudre rapidement la totalité de l'échantillon, et pas seulement l'analyte. La dissolution doit s'effectuer dans des conditions qui permettent d'éviter toute perte d'analyte. Dans l'organigramme de la figure 1, on demande si l'échantillon est soluble dans le solvant choisi. Malheureusement, beaucoup de matériaux à

Chapitre I

Problématique de l'analyse

analyser sont insolubles dans les solvants usuels. C'est le cas, par exemple, de minéraux silicatés, de polymères à masse molaire élevée ou de certains tissus animaux. Dans ces cas, il faut suivre l'organigramme vers le cadre de droite et mettre en œuvre une chimie plutôt agressive. La mise en solution de l'analyte dans ces types de matériaux est souvent la tâche la plus longue et difficile du processus analytique. Cela peut impliquer le chauffage de l'échantillon dans des solutions aqueuses d'acides forts, de bases fortes, d'oxydants, de réducteurs ou d'une combinaison de ces réactifs. Il peut être nécessaire de faire brûler l'échantillon dans l'air ou dans l'oxygène, ou de le faire fondre à haute température en présence de divers fondants. Lorsque l'analyte est dissous, il faut rechercher si l'échantillon possède une propriété mesurable qui soit proportionnelle à la concentration en analyte. Si ce n'est pas le cas, d'autres étapes chimiques peuvent être nécessaires pour convertir l'analyte en une forme qui convienne à l'étape de mesure, comme on le voit sur la figure 1. Par exemple, pour doser le manganèse dans l'acier, il faut oxyder le manganèse en MnO_4^- avant de mesurer l'absorbance de la solution colorée. À ce stade de l'analyse, il peut être possible de procéder directement à l'étape de mesure, mais le plus souvent, il faut éliminer les interférences dans l'échantillon avant d'effectuer la mesure, comme l'illustre l'organigramme.

IV.4. Élimination des interférences

Lors d'une analyse, les substances autres que l'analyte peuvent modifier le résultat final : ce sont les interférences. Comme les propriétés exploitées ne sont généralement pas spécifiques à une seule substance, il est nécessaire d'isoler l'analyte avant la mesure. L'élimination des interférences, sans méthode universelle, représente souvent l'étape la plus difficile de l'analyse.

IV.5. Étalonnage et mesure de la concentration

Tous les résultats analytiques dépendent de la mesure finale X d'une propriété physique ou chimique de l'analyte, comme le montre la figure 1. Cette propriété doit varier d'une manière connue et reproductible avec la concentration C_A de l'analyte. Idéalement, la grandeur mesurée est directement proportionnelle à la concentration, donc,

$$C_A = K \cdot X$$

où K est un facteur constant. À quelques exceptions près, les méthodes analytiques nécessitent la détermination empirique de K à l'aide d'étalons chimiques pour lesquels C_A est connu. La détermination de K est donc une étape importante dans la plupart des analyses ; on l'appelle un étalonnage.

Chapitre I

Problématique de l'analyse

IV.6. Calcul des résultats

Habituellement, le calcul des concentrations en analyte à partir des données expérimentales est relativement aisé, surtout grâce aux ordinateurs. Cette étape est décrite dans l'avant-dernier cadre de l'organigramme de la figure 1. Ces calculs sont basés sur les données expérimentales brutes rassemblées dans l'étape de mesure, sur les caractéristiques des instruments de mesure et sur la stœchiométrie de la réaction analytique.

IV.6. Évaluation des résultats à partir de l'estimation de leur fiabilité

Comme le montre l'étape finale de la figure 1, les résultats d'une analyse sont incomplets sans une estimation de leur fiabilité. L'expérimentateur doit estimer la valeur des incertitudes associées aux résultats calculés pour que les données expérimentales aient quelque valeur.

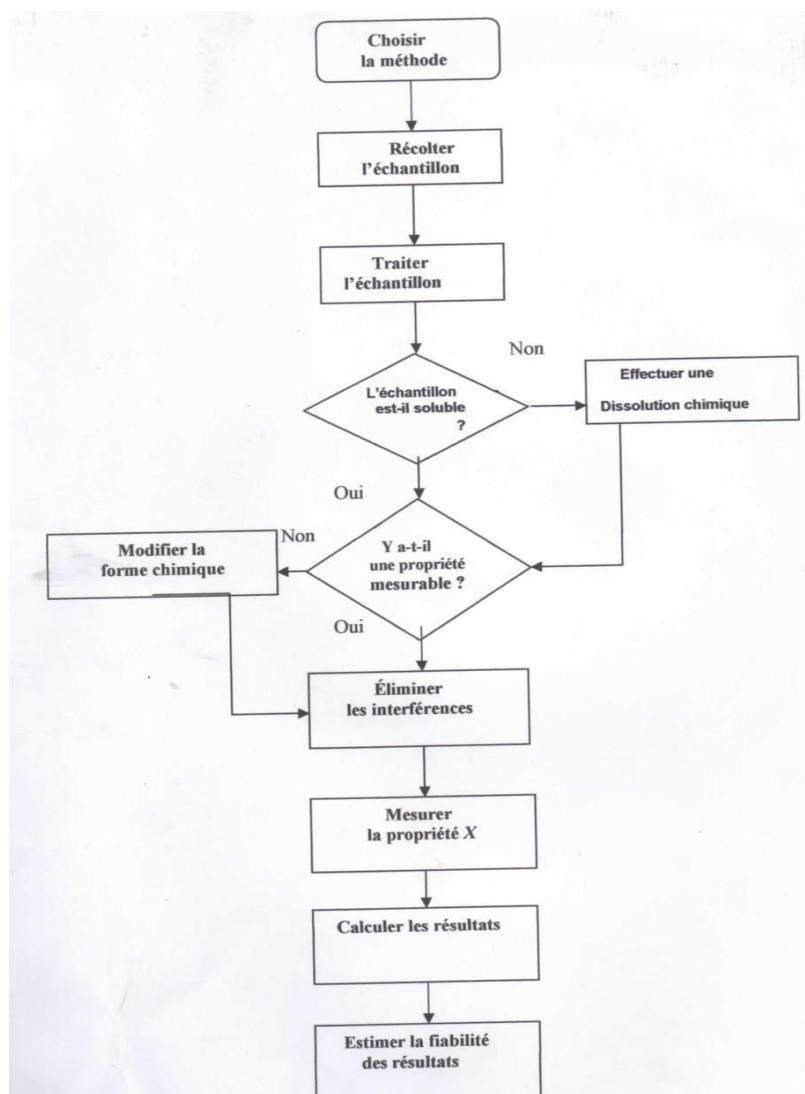


Figure 1. Organigramme montrant les étapes d'une analyse quantitative.

Méthodes officielles d'analyse chimique

I. Méthodes classiques d'analyse chimique

Les méthodes classiques d'analyse en solution, telles que la titrimétrie ou la gravimétrie, jouent encore un rôle important dans la chimie analytique moderne, et il existe de nombreux domaines dans lesquels les méthodes titrimétriques sont d'un apport inestimable. Elles permettent une meilleure précision 0,1% et meilleure que celle de la plupart des méthodes instrumentales, elles nécessitent un appareillage simple.

Les méthodes chimiques de dosage les plus courantes sont généralement réparties dans les grandes classes suivantes :

- Méthodes volumétriques (titrimétriques).
- Dosage par gravimétrie.

I.1. Méthodes volumétriques (titrimétriques) :

La titrimétrie permet de déterminer la concentration d'un composé dans une solution donnée. Elle est basée sur la détermination du volume d'une solution de concentration connue avec précision qui est nécessaire pour réagir quantitativement avec un volume donné d'une solution de substance analysée. Une solution de titre connue avec précision est appelée **solution étalon**. Connaissant l'équation chimique correspondante et les masses moléculaires relatives des réactifs, on calcule la masse de la substance titrée à partir du volume de la solution étalon qui a été utilisée.

Dans les analyses volumétriques, le réactif de concentration connue est appelé substance titrant, et la substance que l'on titre est appelé titrée. La solution étalon est habituellement ajoutée à l'aide d'un long tube gradué, appelé burette. Le processus d'addition de la solution étalon jusqu'à réaction complète est nommé titrage. Le point où cela intervient est appelé point d'équivalence stœchiométrique. La fin de titrage est détectée par un changement physique quelconque, dû à la solution étalon elle-même, ou plus communément, à l'addition d'un agent auxiliaire, connue sous le terme d'indicateur, mais cela peut être toutes autres mesures physiques. Lorsque la réaction est pratiquement complète entre la substance titrée et la solution étalon, l'indicateur doit permettre d'observer visuellement un changement net (Un changement de couleur) de l'état du liquide titré. Le point où cela intervient est appelé point de fin de titrage.

Cette méthode doit satisfaire aux conditions suivantes:

1. Il faut que la réaction de titrage soit complète.
2. La réaction de titrage doit posséder une stœchiométrie parfaitement connue.

3. La réaction doit être relativement rapide (par fois, on fait appel à un catalyseur).
4. Pas d'interférences des différents constituants du mélange (réaction unique).
5. La fin de la réaction doit pouvoir être correctement détectée.

I.1.1.Solutions étalons et solutions titrées

L'étalonnage est dosage préalable à tout titrage demandant une certaine précision. L'objectif de cet étalonnage est donc de déterminer la concentration la plus précise possible du titrant utilisé pour doser la solution de titre inconnu.

Pour étalonner une solution de concentration connue approximativement, on utilise une substance étalon. On distingue les étalons primaires des étalons secondaires.

Solution étalon (titrant) est un réactif de concentration connue utilisée pour mener à bien un titrage volumétrique (exemple Na_2CO_3).

- **Etalons primaires et secondaires**

- ❖ **Les étalons primaires**

Un étalon primaire est un composé extrêmement pur qui sert de matériau de référence dans les titrages et les autres méthodes analytiques. L'exactitude d'une méthode dépend de manière critique de la quantité de l'étalon primaire. Il est important qu'un étalon primaire répondre au critères suivantes :

- Haute pureté
- Stabilité au contact de l'aire
- Absence d'eau d'hydratation afin que la composition du solide ne change pas avec la variation d'humidité
- Faible coût
- Solubilité raisonnable dans le milieu où s'effectuer le titrage
- Masse molaire relativement élevée afin de minimiser l'erreur relative à la pesée de l'étalon.

- ❖ **Etalon secondaire**

Sont des solutions destinées à servir comme des réactifs titrants. Elles ne sont pas préparées à partir des substances étalons, leur concentration est approximative. Elles ne répondent pas aux exigences précédentes. Il faut vérifier leur titre juste avant leur emploi à l'aide d'un étalon convenable.

I.1.2.Classifications des réactions en analyse titrimétrique

Les réactions de l'analyse titrimétrique appartiennent à quatre classes principales.

- 1- Réactions de neutralisation (acido-basique)
- 2- Réaction de formation de complexes

- 3- Réaction de précipitation
- 4- Réaction d'oxydo- réduction

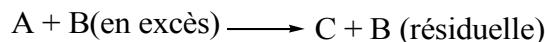
I.1.3. Différentes modalités d'un titrage

Il existe plusieurs modalités d'un titrage. Sont distingués :

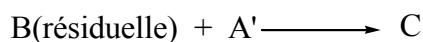
- ❖ **Les titrages directs** : la solution titrante est ajoutée à la solution à titrer.
- ❖ **Les titrages inverses** : la solution à étudier est additionnée à un volume connu de solution titrante.
- ❖ **Les titrages par retour** : Un volume connu et en excès de la solution titrante est additionné à un volume connue de la solution à titrer. L'excès de la solution titrante qui n'a pu réagir avec le composé à doser (car en excès) est appréciée par titrage à l'aide d'une autre solution titrante. Les titrages par retour sont utilisés :
 - lorsque la réaction entre le titrant et le titré est lente puisque la présence d'un excès de réactif augmente la vitesse de réaction.
 - Ce peut être aussi pour des raisons plus pratiques comme par exemple l'appréciation plus aisée du point d'équivalence.

Exemple (titrage par retour) :

A une solution d'un acide A (contenant $n_{éq(A)}$ milliéquivalents), on ajoute un excès d'une base B (contenant $n_{éq(B)}$ milliéquivalents, tel que $n_{éq(B)} > n_{éq(A)}$). La réaction entre A et B a lieu avec consommation totale de A car $n_{éq(B)} > n_{éq(A)}$.



La neutralisation de la quantité résiduelle (restant) de la base B est effectuée par un autre acide A' selon la réaction :

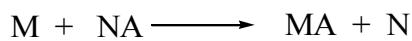


$$n_{éq(B)\text{total}} = n_{éq(B)\text{réagissent}} + n_{éq(B)\text{résiduelle}}$$

$$n_{éq(B)\text{réagissent}} = n_{éq(A)} \text{ et } n_{éq(B)\text{résiduelle}} = n_{éq(A')}$$

$$\text{donc : } n_{éq(A)} = n_{éq(B)\text{total}} - n_{éq(A')}$$

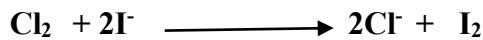
- ❖ **les titrages par déplacement (par substitution)** : le composé à titré est remplacé quantitativement par un autre composé qui ensuite titré. Par exemple, le composé M à titré est mis en présence du réactif NA qui réagit quantitativement avec lui selon la réaction :



Puisque la réaction de déplacement est quantitative, le composé N remplace M mol à mol. N est ensuite titré par une solution adéquate. Ces titrages sont réalisés lorsque le composé M est

difficile à titrer pour des raisons théoriques (absence de réactif réagissant quantitativement avec lui par exemple) ou pour des raisons pratiques (absence d'indication aisée du point équivalent).

Exemple (titrage par remplacement) : A une solution d'oxydant (Cl_2), on ajoute un excès d'un réducteur (I^-) qui assurera la transformation totale de Cl_2 .



On peut titrer l'oxydant naissant (I_2) par une solution d'un réducteur convenable ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

On peut affirmer q'au point d'équivalence de cette deuxième réaction, on aura :

$$n_{\text{éq}}(\text{Cl}_2) = n_{\text{éq}}(\text{I}_2 \text{ naissant}) = n_{\text{éq}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

Neutralisation Acide/Base

I.Généralités

I.1.Définition

Le titrage (neutralisation) Acide Base correspond à la mise en présence, en quantité équivalente, d'un acide (AH) et d'une base (B) afin de déterminer la concentration de l'un ou de l'autre. Au cours du titrage, on ajoute une solution de base dans une solution d'acide(ou inversement) et on génère un sel BHA.



$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+]}{[\text{AH}][\text{B}]}$$



$$K_{\text{AH}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad , \quad K_{\text{B}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

K_{AH} : constante d'acidité du couple AH/A⁻.

K_B : constante d'acidité du couple BH⁺/B.

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+]}{[\text{AH}][\text{B}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \times \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]} = \frac{K_{\text{AH}}}{K_{\text{B}}}$$

$$\log K = \log K_{\text{AH}} - \log K_{\text{B}} = pK_{\text{B}} - pK_{\text{AH}}$$

Pour que la réaction de neutralisation Acide-Base soit totale, il faut que : **pK_B – pK_{AH} ≥ 4**

Cette condition est toujours vérifiée si:

- ✓ Les deux protolytes sont forts (acide fort et base forte).
- ✓ Un des deux protolytes est fort et l'autre faible.
- ✓ Dosage d'un acide faible par une base faible:

Exemple :

- Dosage de l'ammoniaque ($pK_a = 9.2$) par l'acide acétique ($pK_a = 4.8$): $\text{PK}_{\text{AB}} - \text{pka}_{\text{AH}} = 9.2 - 4.8 = 4.4 > 4$ (réaction totale)
- Dosage de l'ammoniaque par l'acide cyanhydrique ($pK_a = 9.25$): $\text{PK}_{\text{AB}} - \text{pka}_{\text{AH}} = -0.05$ (La réaction n'est pas totale).

I.2. Optimisation des conditions opératoires

- ✓ **Choix du réactif titrant:** travailler avec un réactif titrant fort (acide fort ou base forte) dans le solvant considéré.
- ✓ **Choix de la concentration du réactif titrant :** il est préférable d'opérer en solutions relativement concentrées (1M ou 0.1M), (grande précision de dosage).
- ✓ **Choix du solvant:** choisir un solvant dans lequel la substance à doser:
 - Est la plus soluble.
 - Relève mieux de sa force (acidité ou basicité).

II- Courbes de dosages acido-basiques

- **Degré d'avancement d'une réaction**



X : Degré d'avancement de la réaction :

$$X = \frac{\text{Quantité du réactif ajouté}}{\text{Quantité de substance à doser}}$$

Au point d'équivalence : $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B = N_B \cdot V_e$.

$V_B = V_e$: volume de la base ajouté au point d'équivalence (cas du dosage d'un acide par une base)

II.1. Dosage d'un acide fort par une base forte

Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique «HCl» (V_A , C_A).

On ajoute progressivement un volume V (ml) d'une solution «NaOH» (C_B).

On note au point d'équivalence V_e (ml) le volume de la base nécessaire pour neutraliser la solution acide.

Variation du pH au cours du dosage

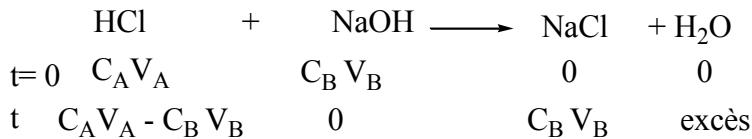
a. **Initialement, $V_B = 0$:**

La solution contient l'acide seul : $\boxed{\text{pH} = -\log C_A}$

b. **Avant le point d'équivalence ($C_A V_A > C_B V_B$; $V_B < V_e$) :**

Solution d'acide fort, une fraction de HCl est neutralisée, il en reste une quantité égale à :

$$C_A V_A - C_B V_B ;$$



$$C'_A = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

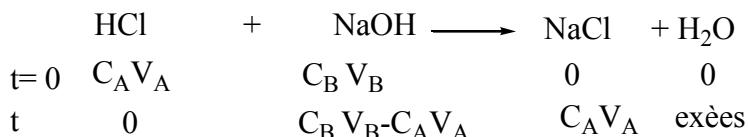
$$pH = -\log C'_A = -\log \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

C. Au point d'équivalence (V_B = V_e) :

Il s'agit d'un milieu neutre, le pH est imposé par l'équilibre de l'autodissociation de l'eau : **pH=7**

d. Au-delà du point d'équivalence (V_B > V_e) :

La solution contient un excès de base, le pH est celui d'une base forte.



$$C'_B = \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

$$pH = 14 + \log C'_B = 14 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Exemple : dosage de 10 ml d'une solution HCl 0.1N par une solution de NaOH 0.1N.

V_e = 10 ml.

- V_B = 0 ⇒ pH = 1
- V_B < 10 ml ⇒ pH = -log [(1-0.1V_B)/(10+V_B)]
- V_B = 10 ml ⇒ pH = 7
- V_B > 10 ml ⇒ pH = 14 + log[(0.1V_B - 0.1)/(10+V_B)]

Allure de la courbe

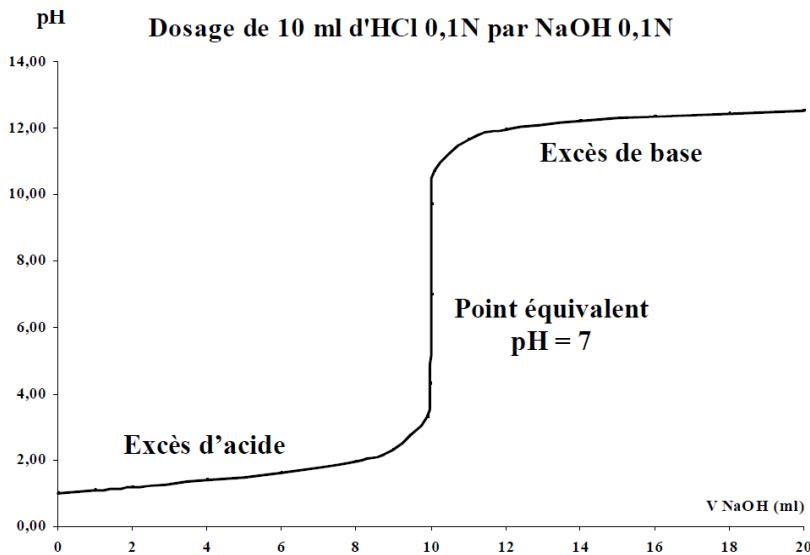
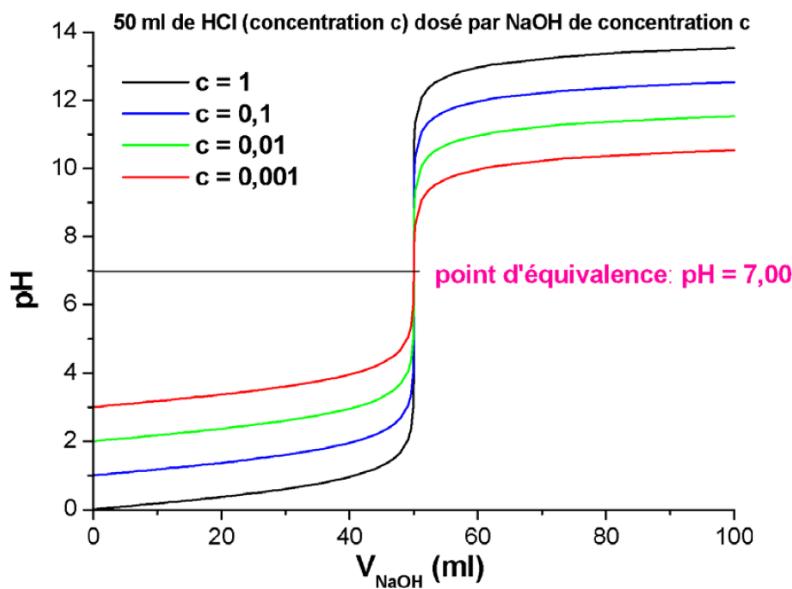


Figure 1: Courbe de dosage de HCl par NAOH

- Le point d'équivalence correspond au point d'inflexion de la courbe de neutralisation.
- Variation brusque de pH au voisinage du point d'équivalence, pour $\pm 0,1\text{ml}$ de solution titrante ajoutée, la variation de pH est grande ($\Delta\text{pH}=7,4$).

Influence de la dilution

- Plus l'acide(ou la base) est diluée, plus le saut de pH est petit.
- La précision du dosage est d'autant plus grande que les solutions sont concentrées (saut de pH est important).



II.2. Dosage d'un acide faible par une base forte

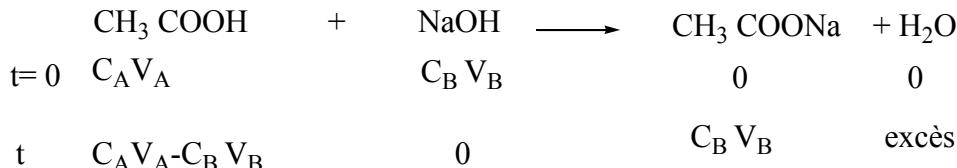
Dosage d'un acide faible CH_3COOH (V_A , C_A) par une base forte NaOH (C_B).

Variation du pH au cours de dosage

a. **Initialement**, la solution contient l'acide seul ($V_B = 0 \text{ ml}$): Solution d'acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pka} - \log C_A)$$

b. Avant le point d'équivalence ($C_A V_A > C_B V_B$, $V_B < V_e$) :



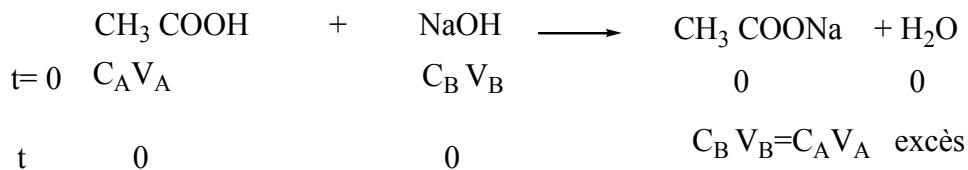
On obtient un mélange de CH_3COOH et CH_3COO^- (solution tampon)

$$\text{pH} = \text{pka} + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} \quad \text{tel que :}$$

$$C'_A = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad C'_B = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

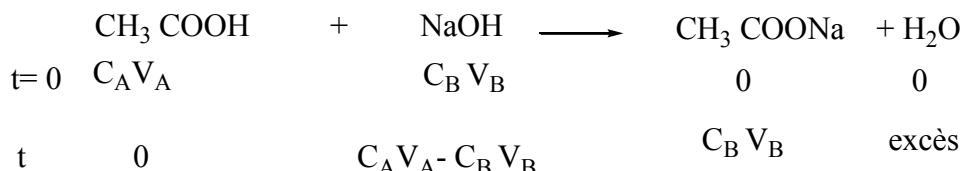
$$\text{pH} = \text{pka} + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B}$$

c. **Au point d'équivalence** ($(C_A V_A = C_B V_B$, $V_B = V_e$): Solution de base faible « CH_3COO^- »



$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pka} + \log \frac{C_B V_B}{V_A + V_B})$$

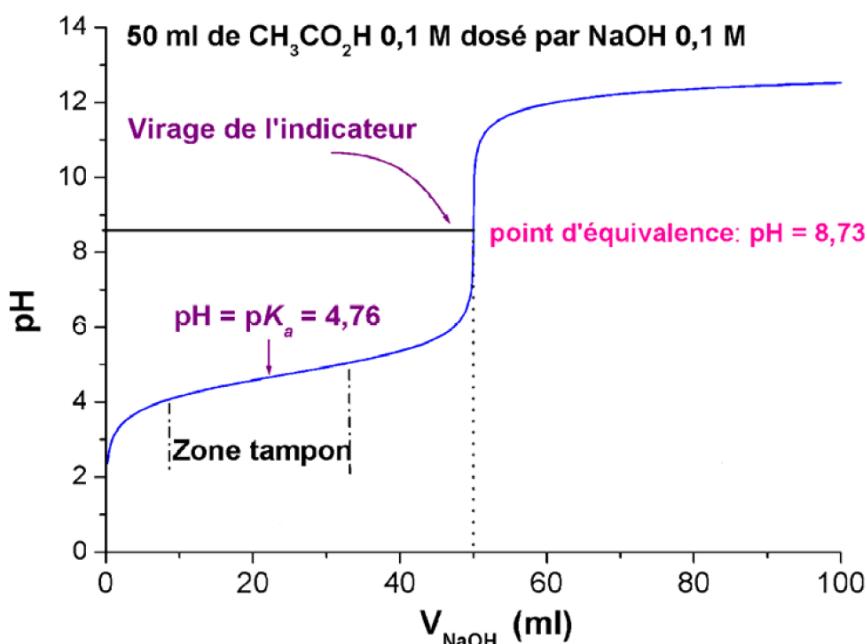
c. Au-delà du point d'équivalence ($V_B > V_A$, $C_B V_B > C_A V_A$)



L'acide faible est totalement neutralisé, on obtient un mélange de base faible et de base forte (CH_3COO^- et NaOH). le pH est imposé par la base forte.

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Allure de la courbe

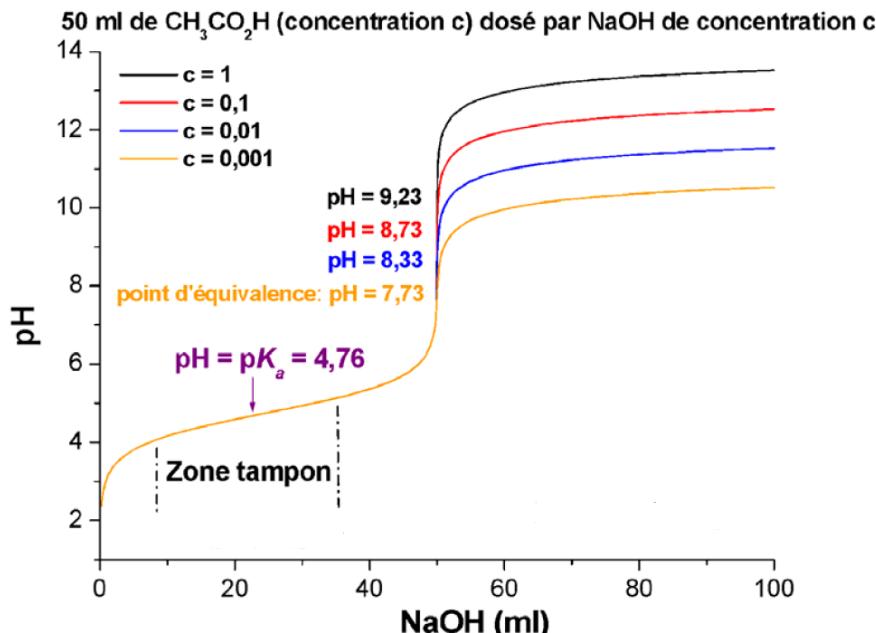


Influence de la concentration

- ✓ Plus la concentration diminue plus le pH au PE diminue
- ✓ Plus la concentration augmente plus le saut du pH est important (dosage plus précis)
- ✓ pH à demi-neutralisation est indépendant de la concentration
- ✓ pH initial dépend de la concentration initiale de l'acide

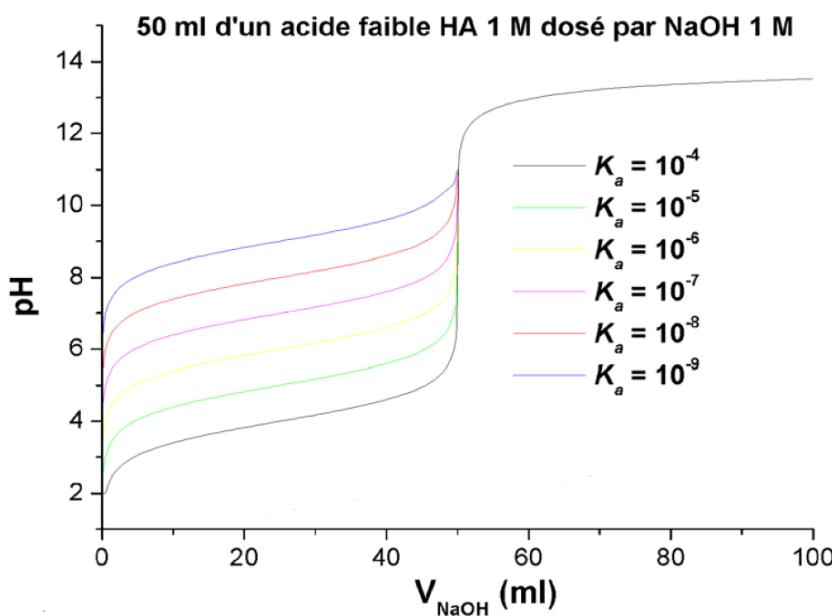
pH à la demi-équivalence

Au moment où l'on titré exactement la moitié de tout l'acide faible, $[Acide] = [Base conjuguée]$ et le pH de la solution sera égale au pK_a de l'acide. La courbe en ce point présente une allure presque horizontale ce qui signifie que l'addition de petites quantités d'acide ou de base à cette solution ne modifie que légèrement le pH de la solution.



Influence de la force de l'acide faible

- ✓ Plus le pK_a est grand (plus l'acide est faible) plus le saut de pH est petit.
- ✓ Plus les acides dont le $pK_a > 7$, le saut de pH disparait complètement et on ne peut pas donc titrer ces acides directement en présence d'un indicateur simple.



II.3. Dosage des polyacides

➤ Les acidités sont fortes

Ex: l'acide sulfurique dont les deux acidités sont fortes (totalement dissociées).

La courbe de neutralisation est identique à celle de dosage d'un monoacide fort.

➤ Les acidités sont faibles

Si la différence de pKa (entre deux acidités successives) est égale ou supérieure à 4, les acidités sont distinguées et dosées séparément.

Sur la courbe de variation de pH comporte au tant que point d'équivalence que de nombre d'acidité.

Dosage de l'acide sulfonique H_2SO_3 ($\text{pK}_{\text{a}1}=3$, $\text{pK}_{\text{a}2}=7$) (V_A , C_A) par une base forte NaOH (C_B).

Variation du pH au cours de dosage

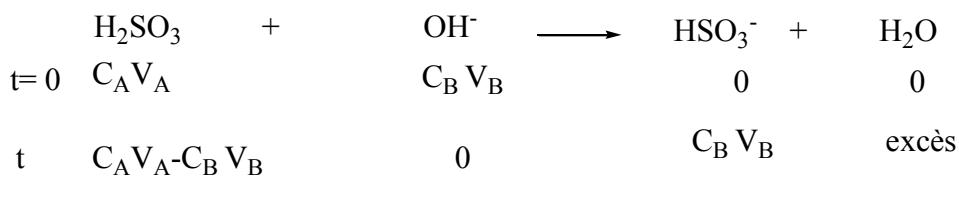
H_2SO_3 est un diacide dont le $\Delta\text{pKa} \geq 4$

a. **Initialement**, la solution contient l'acide seul ($V_B = 0 \text{ ml}$): Solution d'acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pka}_1 - \log C_A)$$

b. Avant le point d'équivalence V_{e1} ($C_A V_A > C_B V_B$, $V_B < V_{e1}$) :

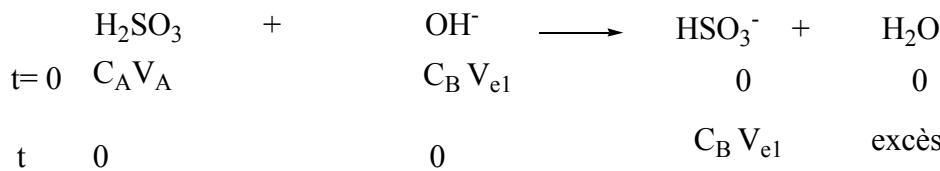
On obtient un mélange de H_2SO_3 et HSO_3^- (solution tampon)

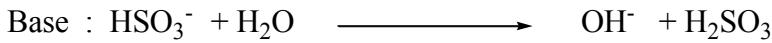
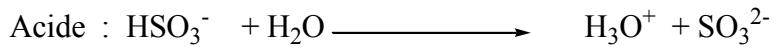


$$\text{pH} = \text{pka}_1 + \log \frac{C'_B}{C'_A} = \text{pka}_1 + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B}$$

$$C'_A = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B} \quad \text{et} \quad C'_B = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

C. Au point d'équivalence V_{e1} ($V_B = V_{e1}$) : HSO_3^- peut être à la fois acide et base, est ampholyte.





$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{a}1} + \text{pK}_{\text{a}2})$$

d . Avant le point d'équivalence Ve_2 ($\text{Ve}_1 < \text{V}_B < \text{Ve}_2$) : On obtient un mélange HSO_3^- et SO_3^{2-} (solution tampon).

	HSO_3^-	+	OH^-	\longrightarrow	SO_3^{2-}	+	H_2O
$t=0$	$C_A V_A$		$C_B (\text{V}_B - \text{Ve}_1)$		0		0
t	$C_A V_A - C_B (\text{V}_B - \text{Ve}_1)$		0		$C_B (\text{V}_B - \text{Ve}_1)$		excès

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}2} + \log \frac{C'_B}{C'_A} = \text{pK}_{\text{a}2} + \log \frac{C_B (\text{V}_B - \text{Ve}_1)}{C_A V_A - C_B (\text{V}_B - \text{Ve}_1)}$$

$$C'_B = \frac{C_B (\text{V}_B - \text{Ve}_1)}{V_A + V_B}, C'_A = \frac{C_A V_A - C_B (\text{V}_B - \text{Ve}_1)}{V_A + V_B}$$

d. Au point d'équivalence Ve_2 ($\text{V}_B = \text{Ve}_2$) : solution de base faible SO_3^{2-} , l'espèce HSO_3^- est totalement neutralisé.

	HSO_3^-	+	OH^-	\longrightarrow	SO_3^{2-}	+	H_2O
$t=0$	$C_A V_A$		$C_B (\text{Ve}_2 - \text{Ve}_1)$		0		0
t	0		0		$C_B (\text{Ve}_2 - \text{Ve}_1)$		excès

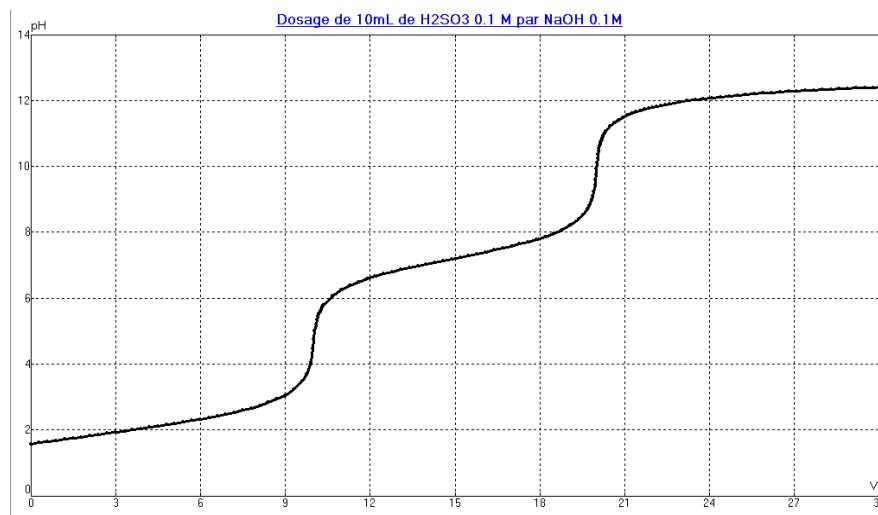
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{a}2} + \log C'_B) = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{a}2} + \log \frac{C_B (\text{Ve}_2 - \text{Ve}_1)}{V_A + V_B})$$

$$C'_B = \frac{C_B (\text{Ve}_2 - \text{Ve}_1)}{V_A + V_B}$$

e. Au-delà du point d'équivalence Ve_2 ($\text{V}_B > \text{Ve}_2$) : le pH est imposé par l'excès de base forte.

$$\text{pH} = 14 + \log C'_B = 14 + \log \frac{C_B V_B - 2 C_A V_A}{V_A + V_B}$$

Allure de la courbe de titrage H_2SO_3 ($\text{pK}_{\text{a}1}=3$, $\text{pK}_{\text{a}2}=7$) (V_A , C_A) par une base forte NaOH (C_B).



II.4. Titrage des solutions de sel :

- a. Le titrage d'une solution de sel à réaction alcaline conduit à la même opération que celle du titrage d'une base faible. Ce titrage est possible si le caractère basique de ce sel est assez important. Les sels alcalins dont le $\text{pK}_a \leq 7$ ne peuvent être titrés directement par cette méthode.

Exemple:

- $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/ \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.75$; donc CH_3COONa ne peut être titré directement par un acide fort.
 - $\text{pK}_a (\text{HCN}/ \text{CN}^-) = 9.15$; donc KCN peut être titré directement par un acide fort.
- b. Le titrage d'un sel à réaction acide conduit à la même opération que celle du titrage d'un acide faible. Pour cette raison, il faut que $\text{pK}_a \leq 7$.

III. Méthodes de détermination du point d'équivalence

- Indicateurs colorés.
- Détection potentiométrique.
- Détermination du PE à partir de la courbe $pH=f(V)$
- Méthode des tangentes.
- Méthode de la dérivée ($d\text{pH} / dV$): la fonction dérivée prend une valeur maximale(ou minimale) au point équivalent, par suite la deuxième fonction dérivée s'annule à ce point.

III.1. Indicateur coloré

Lors d'un titrage nous utilisons un indicateur coloré. Il existe des indicateurs colorés adaptés aux titrages acide-base, oxydo-réducteur ou encore complémentaire. Nous allons observer quelques particularités d'un indicateur acide-base.

III.2. Définition :

- Corps de nature diverses que l'on rajoute à une solution à titrer lors d'une méthode de neutralisation.
- Sa couleur change en fonction du pH de la solution dans lequel il se trouve.
- Il permet la visualisation du point d'équivalence

III.3. THEORIES DES INDICATEURS COLORES

III.3.1. Théorie ionique

Les indicateurs colorés sont des acides faibles ou des bases faibles organiques dont les formes non dissociées (moléculaire) et dissociée (ionisée) ont des colorations différentes.

Tableau 1 : Changement de coloration du Tournesol en fonction de la nature du milieu acido-basique.

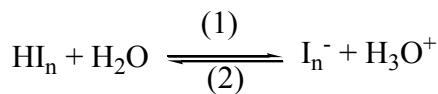


Tableau 1 : Changement de coloration de l'Hélianthine en fonction de la nature acido-basique du milieu.

	Solution HCl	Eau distillée	Solution de NaOH
Sens de la réaction	Sens 2	Équilibre	Sens 1
État de l'indicateur	Molécules non dissociées HI _n	Molécules non dissociées et Ions	Molécules dissociés In ⁻ (Ions)
Couleur de la solution	Coloration Rouge	Coloration intermédiaire (Violette)	Coloration Bleue

Tableau 2 : Changement de coloration de l'Hélianthine en fonction de la nature acido-basique du milieu.

	Solution HCl	Eau distillée	Solution de NaOH
Sens de la réaction	Sens 1	Équilibre	Sens 2
État de l'indicateur	Molécules dissociées In^+	Molécules non dissociées et Ions	Molécules non dissociés InOH
Couleur de la solution	Coloration Rouge	Coloration intermédiaire	Coloration Jaune

Inconvénients de la théorie ionique des indicateurs :

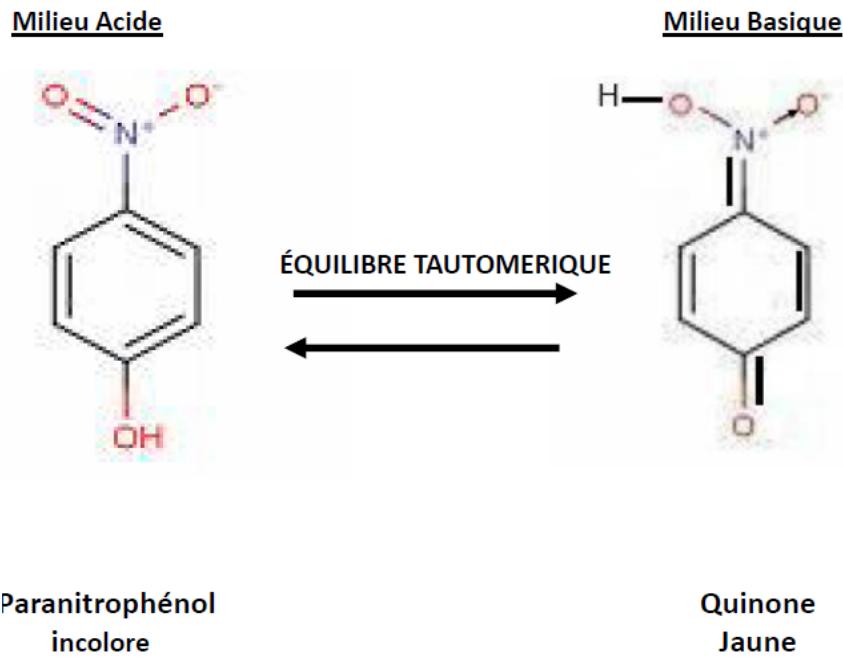
- La réaction de dissociation est presque instantanée.
- Cependant le changement de coloration prend un certain temps, ce qui constitue un paradoxe non expliqué par cette théorie.

III.2- Théorie chromophorique

- Cette coloration ne change qu'à la suite d'un regroupement ou d'un réarrangement intramoléculaire.
- Théorie chromophorique => présence de groupement chromophore responsable de la couleur (groupement chimique insaturé covalent responsable de l'absorption de la lumière).
- La coloration des composés organiques dépend de la structure de leurs molécules.

Groupement chromophore	Transition électronique	Absorption maximale λ_{\max} (nm)
Alcène $\text{C}=\text{C}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	180
Carbonyl $\text{C}=\text{O}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	180
Benzène C_6H_5	$\text{n} \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	277 200 - 255
Azo $\text{N}=\text{N}$	$\text{n} \rightarrow \pi^*$	347
Nitroso $\text{N}=\text{O}$	$\text{n} \rightarrow \pi^*$	665

Figure 1 : Tautomérie du Paranitrophénol en fonction de la nature acido- basique du milieu.



III.3. Théorie ion - chromophorique

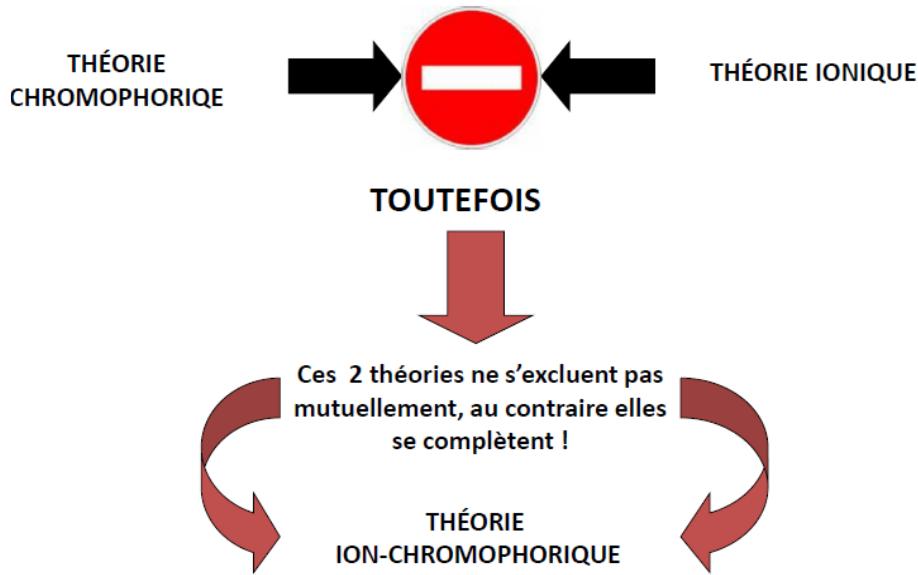
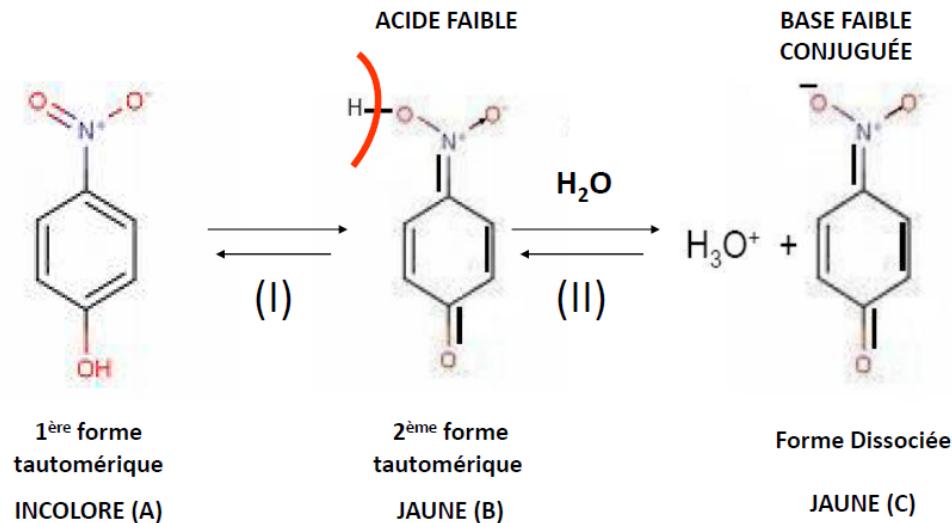


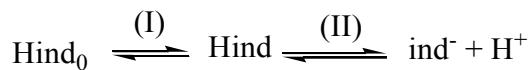
Figure 2 : Les équilibres tautomérique et ionique du P.N.P.

I : Équilibre Tautomérique.

II : Équilibre de Dissociation.

Zone de virage de l'indicateur coloré

- Aucun indicateur ne vire brusquement à un pH donné
- Cela s'explique par la théorie ion-chromophorique.



Hind₀ : 1^{ère} forme tautomère.

Hind : 2^{ème} forme tautomère.

Ind⁻ : Forme anionique.

En appliquant la loi d'action de masse aux équilibres (I) et (II) on obtient les constantes suivantes :

$$\text{Pour l'équilibre I : } K_{\text{taut}} = \frac{[\text{Hind}]}{[\text{Hind}_0]}, \text{ Pour l'équilibre II : } K_{\text{diss}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{ind}^-]}{[\text{Hind}]}$$

De ces équations on obtient une constante globale K :

$$K_{\text{taut}} K_{\text{diss}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{ind}^-] [\text{Hind}]}{[\text{Hind}_0] [\text{Hind}]} = \frac{[\text{H}^+] [\text{ind}^-]}{[\text{Hind}_0]} = K_i$$

Cette constante K peut s'écrire :

$$K_i = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{forme basique}}}{C_{\text{forme acide}}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_i + \frac{\text{[forme basique]}}{\text{[forme acide]}}$$

On aboutit ainsi à la **Relation d'Henderson Hasselback**

$$\text{pH} = \text{pK}_i + \frac{C_{\text{forme basique}}}{C_{\text{forme acide}}}$$

SOLUTION { Couleur A si C forme acide > C forme basique
Couleur B si C forme basique > C forme acide

- Le changement de coloration de l'indicateur doit être perceptible à l'œil humain.
- La forme acide (H_{Ind}) impose sa couleur lorsque les concentrations entre la forme acide et basique obéissent à l'inégalité : $[\text{HInd}] \gg 10 [\text{Ind}^-]$
- Suivant le même raisonnement la forme basique (Ind^-) imposera sa couleur lorsque : $[\text{Ind}^-] \gg 10 [\text{HInd}]$

En remplaçant ces rapports de perception dans la relation d'Henderson- Hasselback → la variation de couleur se situe entre 2 valeurs, dépendant du pH :

$$\text{pK}_i - 1 < \text{pH} < \text{pK}_i + 1$$

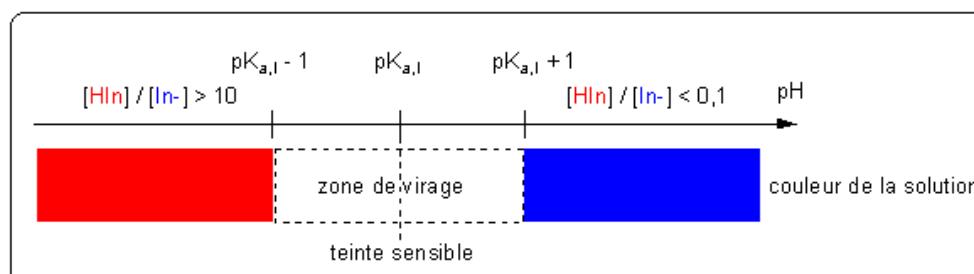


Figure 3 : Zone de virage d'un indicateur coloré.

Entre ces 2 valeurs, l'indicateur prendra des **teintes intermédiaires**.

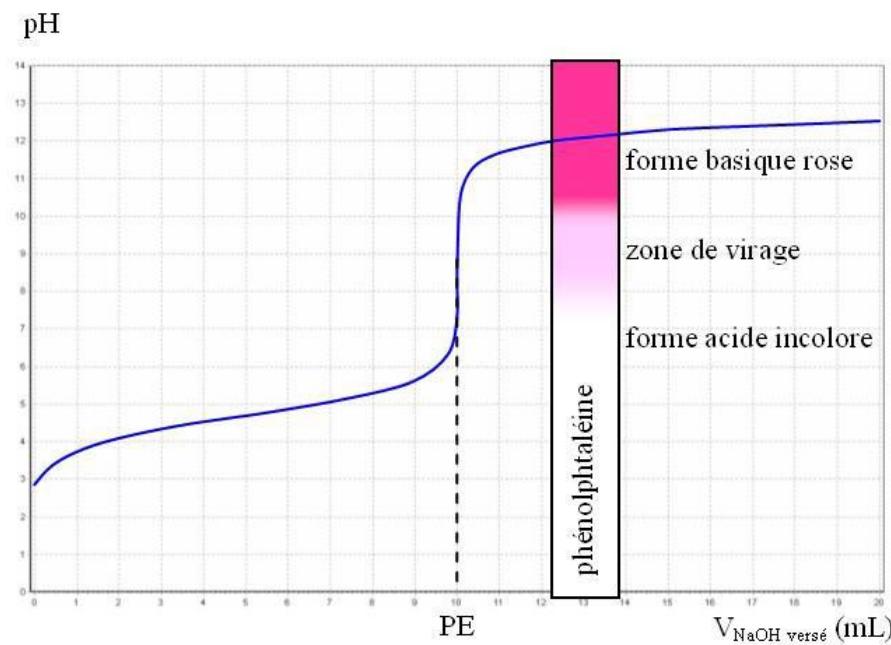


Figure 4 : Neutralisation d'une solution d'acide faible par une base forte en présence d'indicateur coloré, la Phénolphtaléine.

Tableau 4 : Exemples d'indicateurs colorés utilisés en pHmétrie et leurs zones de virage :

Indicateur	p K_A	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle	3,7	rouge	3,2 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	4,7	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de méthyle	5,1	jaune	4,8 – 6,0	rouge
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	7,9	jaune	6,8 – 8,4	rouge
Phénolphtaléine	9,4	incolore	8,2 – 10,0	violet

Choix de l'indicateur coloré :

Le choix est conditionné par :

- 1- Le pH au point d'équivalence de la réaction de neutralisation effectuée.
- 2- La nature des acides et des bases réagissant.

La zone de virage de l'indicateur coloré peut ne pas contenir le pH exact du P.E. mais devra au moins se situer à l'intérieur de la zone de variation brusque de pH (saut de pH).

- **Acide fort + Base forte : $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$**

Sel de force nulle.

Le pH au point d'équivalence est égal à 7.

On pourra utiliser le tournesol (5 et 8)

- **Acide faible + Base forte : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$**

Le sel formé présente un caractère alcalin. Le pH au point d'équivalence sera alors > 7 . On utilisera un indicateur dont la zone de virage se situe dans un milieu faiblement alcalin.

Exemple : La Phénolphtaléine (8.3 – 10).

- **Acide faible + Base faible :**

Le pH au point d'équivalence dépendra non seulement de la force des deux électrolytes mais aussi de leurs concentrations.

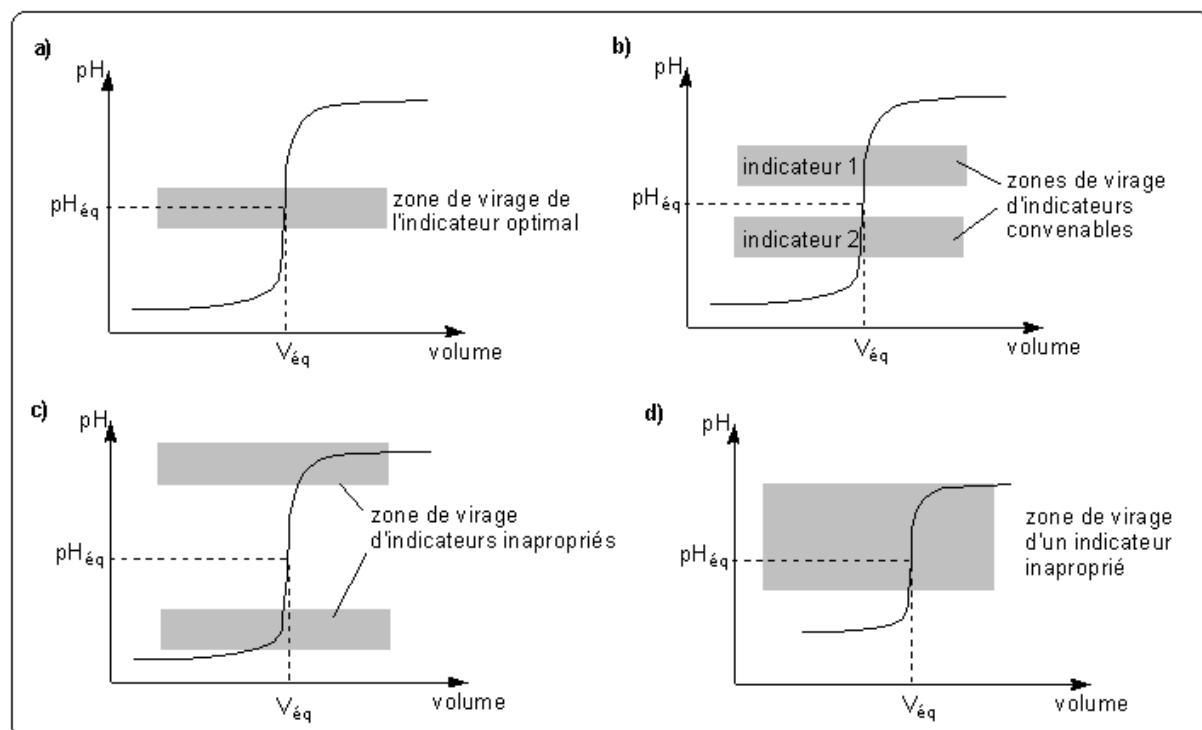


Figure 5 : Bons et mauvais choix d'indicateurs colorés :

- a) La zone de virage coïncide parfaitement avec le point d'équivalence.
- b) Les zones de virage sont incluses dans le saut du pH.
- c) Les zones de virage se situent hors du saut de pH.
- d) La zone de virage s'étale hors du saut de pH.